УДК 541.49:621.892.273:577.15/17 **© 2000**

Протизношувальні та біологічні властивості органодитіофосфатів металів

В. В. Суховєєв, О. В. Москаленко, Г. О. Ковтун

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Узагальнено дослідження протизношувальної ефективності *біс*(органо-дитіофосфатів)металів у складі базових олив і пластичних мастил. Зроблено висновки щодо характеру впливу природи центрального атома M, стереохімії і електронних властивостей замісників у ацидоліганді L, спряжених і координаційним вузлом комплексу $M[X, Y]_2$ (X, Y = O, S, Se , P), на їх протизношувальну ефективність. Для комплексів ML_2 є храктерною біоцидна, фунгіцидна та рістрегулююча дія. Виявлено основні емпіричні фактори, які визначають взаємозв'язок будова ML_2 – біологічні властивості

Зношування деталей та механізмів призводить до збитків у народному господарстві, які сягають 10 % сукупного національного прибутку різних країн світу [1]. Пріоритетним напрямком підвищення протизношувальних властивостей мастильних матеріалів (олив, пластичних мастил) є використання у їх складі протизношувальних присадок [2].

Аналіз публікацій за останні 20 років доводить про те, що серед різноманітних класів протизношувальних присадок до мастильних матеріалів все більшого значення набувають саме металовмісні (металокомплексні) сполуки. Відомими присадками такого типу є діалкілдитіофосфати, діарилдитіофосфати, діалкілдитіокарбамати та тіоалкілфеноляти металів [3, 4].

Результати, одержані провідними хімотологічними центрами світу, свідчать про те, що технічні вимоги до мастильних матеріалів можуть задовольнити присадки нового покоління – металокомплексні сполуки на основі перехідних і неперехідних металів з органічними хелатоутворюючими лігандами (ML_m) [4]. Найдослідженішими серед них є сполуки цинку (II) та молібдену (III,VI) із сульфуровмісними хелатоутворюючими ацидолігандами (діорганодитіо-фосфатами, діорганодитіокарбаматами). Введення до складу мастил цих присадок дозволяє забезпечити експлуатацію зростаючого парку машин та механізмів без значного збільшення обсягу використання мастил.

Наведені у роботах [3, 4] огляди дозволили виділити два основних напрямки синтезу та підбору ефективних протизношувальних присадок на основі металокомплексів MLm до нафтопродуктів (мастил, пластичних мастил, палив, технологічних рідин тощо): хелатні комплекси перехідних металів (молібдену (IV), ніколу (II), кобальту (II, III), купруму (II), мангану (II) тощо); - композиції на основі комплексів металів (перехідних, постперехідних) та органічних сполук.

У першому напрямку досліджень як ліганди використовують: ацидоаніони, що містять у своєму складі такі центри координації, як фосфор, сульфур, нітроген та оксиген (наприклад, основи Манніха та Шиффа, 0,0'-діалкіл(діарил)дитіофосфати, N,N'-дитіокарбамати, β-дикетонати). Вибір такого типу органічних ацидолігандів зумовлений їх доступністю у промислових масштабах, а також термічною стабільністю комплексів на їх основі при 180─250 °C.

У другому напрямку ефективними виявились композиції, що складаються з комплексів міді (II), ніколу (II), молібдену (IV), кобальту (II, III). Координаційним вузлом у цих сполуках можуть бути діалкілдитіофосфати, тіо- та дитіофосфати, діалкілдитіокарбамати, карбоксилати, β –дикетонати тощо. Як компоненти композицій використовують традиційні органічні присадки до нафтопродуктів (наприклад, сульфіди, фосфіти, ароматичні аміни, феноли).

Провідне місце у створенні присадок на основі ML_m належить зарубіжним фірмам: "Vanderbildt" (США), "Optimol" (ФРН), CRC (Бельгія), "Monsanto" (Англія), "ВНИИ НП" (Росія) [2─4]. Але більшість досліджень у цій галузі нафтохімії проводиться на емпіричному рівні і в основному, грунтується на досвіді та інтуїції хімотологів-практиків, а не на теоретичних засадах. Роботи, присвячені створенню наукових основ синтезу та спрямованому підбору протизношувальних присадок на основі комплексів металів, мають тривалий (десятки років), проте епізодичний характер.

Крім хімотологічних властивостей комплекси ML_m виявляють також біологічну дію (біоцидну, фунгіцидну, фармакологічну тощо) [5─8]. Вони включають до себе, як правило, іони біометалів і біологічно активні ацидоліганди. Перспективними серед цього класу ацидолігандів можуть бути п'ятичленні циклічні сульфони та широка гама їх похідних [9]. Вони поєднують у собі біонестійкість, низьку токсичність та здатність до координації з іонами металів. Так, 3-тіолен-1,1-діоксид

(сульфолен-3) і його відомі похідні привертають все більшу увагу дослідників як напівпродукти для нафтохімічного та органічного синтезів [9].

За останній час виконано цикл систематичних досліджень протизношувальної та біологічної активності *біс*(органодитіофосфатів) металів, викладених у роботах [10─20]. Систематизація цього експериментального матеріалу є метою даної статті.

Методологія та методи досліджень. Об'єктами дослідження у вищеназваних роботах [10─20] є як відомі з літератури, так і вперше синтезовані авторами *біс*(органодитіофосфати)металів за загальною схемою [2]:

$$4ROH + P_2S_5 \rightarrow 2\,(RO)_2P(S)SH + H_2S\,,$$
$$(RO)_2P(S)SH + KOH \rightarrow (RO)_2P(S)SK + H_2O,$$
$$2\,(RO)_2P(S)SK + MX_2 \rightarrow [(RO)_2P(S)S]_2M + 2KX\,,$$

де R: C_2H_5(I), *ізо*-C_3H_7 (II), *трет*-C_4H_9 (III), *цикло*-C_6H_{11}(IV), феніл(V); *о*-крезил (VI); 1,1-діоксотіолан-3-*іл*-(VII) та 1,1-діоксотіолен-2-*іл*-4-(VIII), CH_3(IX), *н*-$C3H_7$ (X), *н* -C_4H_9 (XI); а M: Ba (а); Ca (б); Cu (в); Zn (г); Ni (д); Co (е); Cd (ж); Pb (з); Sn (и); Mn (к). Комплекси металів (VII) (а – к) та (VIII) (а – к) було синтезовано авторами [13, 16] вперше.

Звернімо увагу, що для цих сполук характерні: різна природа центрального атома M при його ізолігандному оточенні L; різна природа хелатного вузла у комплексах загальної формули CuL_2; різна просторова будова замісників у ліганді, розташованих поряд з хелатним вузлом комплексів ML_2; різні електронні властивості замісників у ліганді, спряжено зв'язаних з центральним атомом координаційного вузла в молекулах ML_2;

Протизношувальні властивості комплексів ML_2 оцінювалися за стандартною методикою на чотирикульковій машині тертя (ЧКМТ) (крапковий фрикційний контакт), трибометрі "Тімкен" (лінійний фрикційний контакт), трибометрі SRV ("Optimol", ФРН) (площинний фрикційний контакт) у складі базових мінеральних олив І–5А, І–12А і синтетичних олив на основі естерів пентаеритриту та СЖК фракції C_5-C_9 [10─12].

Рентгеноелектронні спектри (РЕС) поверхонь тертя (сталь ШХ-15) та вихідних комплексів ML_2 одержані на приладі "Escalab–5" (анод-Al, зовнішній стандарт E_{3B} (C1s = 285 еВ) за відомими дослідними методиками [21].

Дослідження біоцидної активності ML_2 проведено у складі дизельного палива Л – 0,2─40 та авіаційного гасу ТС–1 згідно із спрощеною методикою Міжнародної женевської електрохімічної комісії [22]. Як тест-об'єкт використано штам пліснявого гриба Cladosporium resinae ("гасовий гриб"). Інші види біологічної активності ML_2 вивчались у водних розчинах. Як тест-об'єкти використано проростки пшениці (ріст-регулююча активність) та міцелій грибів Fusarium oxysporum і Helminthosporium sativum (фунгіцидна активність) [13─20].

Протизношувальні властивості. Аналіз результатів, що характеризують зношування пар тертя [10─12], дозволив нам виявити основні емпіричні фактори, які впливають на протизношувальну ефективність досліджуваних комплексів ML_2 у складі базових олив.

1. *Природа центрального атома*. Для комплексів металів ML_2, які мають однакове лігандне оточення L, але відрізняються природою центрального атому M, їх протизношувальна ефективність змінюється (в основному) за такою послідовністю M (див. характерний приклад в табл. 1) [11]: Mo > Cu ≥ Sn > Mn > Co ≥ Ni >Zn > Fe > Cd > Ba > Ca.

Таблиця 1. **Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули $[(изо\text{–}C_3H_7O)_2P(S)S_2]M$ (параметр D_3) від природи центрального атома M (базова мінеральна олива І–12 А, $[ML_2]_0 = 6{,}9\cdot10^{-2}$ моль /л, 20 °С, ЧКМТ) [11]**

M	MoO_2	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Cd	Ba	Ca
D_3, мм	0,27	0,36	0,39	0,40	0,42	0,56	0,59	0,65	0,79

Примітка: D_3 = 1,1 (олива без присадок); 0,80 мм (LH).

Таким чином, найефективнішими є комплекси перехідних металів: молібдену, купруму, кобальту та нікелю. Характерно, що ці комплекси цих металів більш ефективні, ніж вільний ліганд LH. Так, для LH та його комплексу з іоном купруму (табл. 1) величини діаметрів плям зносу стальних кульок D_3 = 0,80 та 0,36 мм відповідно. Комплекси неперехідних металів (барію та кальцію) не є ефективними. Величини D_3 для них близькі до величин D_3 вільного ліганду LH. Отже, при виборі протизношувальних присадок до нафтопродуктів на основі диорганодитіофосфатів металів представляють інтерес сполуки перехідних металів. Важливою особливістю для них є те, що ці властивості можна суттєво регулювати за рахунок зміни природи центрального атома M у сполуках ML_2.

2. *Стеричні властивості замісників у складі ацидоліганду*. Автори [10] провели дослідження на прикладі комплексів загальної формули

$$[(RO)_2P(S)S]_2Cu,$$

де R = *ізо*–C_3H_7 (II), *трет*–C_4H_9 (III), *цикло*–C_6H_{11} (IV), CH_3 (IX), *н*–C_3H_7 (X) і *н*–C_4H_9 (XI) у складі базової мінеральної оливи І–5А (табл. 2).

Таблиця 2. **Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули $[(RO)_2P(S)S]_2Cu$ від стеричних властивостей замісників R у лігандах (константа V_R,) (базова олива І–5А, $[CuL_2]_0 = 1{,}0\cdot10^{-2}$ моль /л, 20 °С, ЧКМТ)**

Замісник R	D_3, мм	V_R, нм [24]
CH_3 (IX)	0,26	0,052
н-C_3H_7 (X)	0,31	0,068
Ізо-C_3H_7 (II)	0,36	0,076
Цикло- C_6H_{11} (IV)	0,54	0,087
н-C_4H_9 (XI)	0,67	0,100
трет.-C_4H_9 (III)	0,82	0,124

Підкреслимо, що характерними особливостями будови цих комплексів є те, що вони мають близькі полярні характеристики замісників R, але суттєво відрізняються за своїм обсягами, внаслідок їх різної просторової будови.

Згідно з даними табл. 2, протизношувальна ефективність присадок суттєво залежить від стеричних властивостей замісника R і змінюється у ряду: IX > X > II > IV > XI > III, який збігається з рядом зменшення просторового обсягу замісників R у лігандах молекул CuL_2 (охарактеризованих відомими з літератури стеричними константами Чартона V_R [23]).

3. *Електронна природа замісників у координованих лігандах.* Вплив на протизношувальну ефективність комплексів ML_2 електронної природи замісників у координованих лігандах, спряжено по зв'язаних з центральним атомом (хелатним вузлом), проведено на прикладі комплексів загальної формули $[2–(CH{=}NC_6H_4–4–R_I)C_6H_4O]_2Ni$ (табл.3). Згідно з одержаними даними, протизношувальна ефективність комплексів цих NiL2 змінюється в ряду замісників R_I: $NO_2 > CN > CF_3 > Cl > H > C_6H_5 > CH_3 > OCH_3 > OC_6H_5$.

Таблиця 3. **Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули – $[2–(CH = NC_6H_4–4–RI)C_6H_4O]_2Ni$ від електронних властивостей замісників R_I у ліганді (естери пентаеритриту, $[NiL_2]_0 = 5{,}8•10^{-2}$ моль /л, 20 °С, ЧКМТ) [12]**

Замісник R_I	D_3, мм	Константа Гаммета σ
NO_2	0,39	0,66
CN	0,42	0,46
CF_3	0,45	0,45
Cl	0,51	0,227
H	0,66	0
C_6H_5	0,75	– 0,01
CH_3	0,8	– 0,17
OCH_3	0,9	– 0,268
OC_6H_5	0,93	– 0,32

Цей ряд збігається з рядом зменшення електронно–донорних властивостей замісників R_I (охарактеризованих класичними константами Гаммета σ

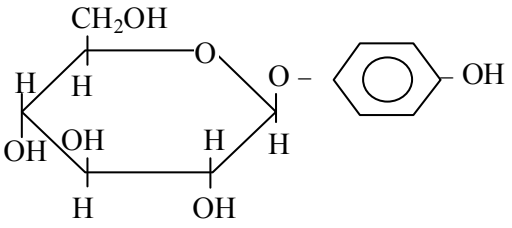
4. *Ступінь окиснення центрального атома*. Для цих досліджень нами був обраний ряд відомих за будовою комплексів іонів молібдену: $[MoCl_3{\cdot}2LH]$ (XII), $[MoCl_4{\cdot}2LH]$ (XIII), $[MoCl_5{\cdot}2LH]$ (XIV), $[MoO_2Cl_2{\cdot}2LH]$ (XV), (LH – алкенілсукцинімід діетилентриаміну (алкеніл–$C_{12}H_{23}$), для яких ступінь окиснення іону молібдену змінюється від 3^+ до 6^+ (за даними РЕС [21]). Величини параметра D_3 для металокомплексів (XII–XV) наведено в табл. 4.

Згідно з даними табл. 4, чим вищий ступінь окиснення центрального атома, тим вища і протизношувальна ефективність металокомплексної присадки. Очевидно, чим більший дефіцит електронів центрального атома, тим легше він координується (хемосорбується) на ювенільній поверхні тертя, створюючи захисну від зношування плівку.

Таблиця 4. **Залежність протизношувальної ефективності комплексів (XII) – (XV) від ступеня окиснення центрального атома (базова олива І–12А,початкова концентрація присадки – $6{,}0•10^{-2}$ моль /л, 20 °С, ЧКМТ)**

Присадка	XII	XIII	XIV	XV
D_3, мм	0,75	0,54	0,46	0,38
Ступінь окиснення Mo^{n+}	3+	4+	5+	6+

У процесі дослідження протизношувальної ефективності комплексів ML_2 було додатково виявлено та оцінено антифрикційні [24], антиокиснювальні [25–33] та антирадіаційні [34] властивості *біс*(діалкілдитіофосфатів) металів у складі базових олив і пластичних мастил на основі синтетичних естерів пентаеритриту. Аналіз цих даних дозволяє зробити висновки щодо характеру впливу природи центрального атома і координованого ліганду. Їх ефективність порівняно з відомими товарними присадками до нафтопродуктів. Зокрема, для визначення рівня антиокиснювальних властивостей цих металокомплексів запропоновано тест – присадку: природний фенілглюкозид (арбутин) [35]:



Таким чином, металокомплекси, які досліджувалися, характеризуються поліфункціональними властивостями у складі олив і пластичних мастил. Одержана сукупність експериментальних результатів щодо рівня хімотологічних властивостей комплексів ML_2 стала основою для розробки та синтезу дослідних партій присадок на базі Mo (VI) і Cu (II) з промисловою діалкілдитіофосфорною кислотою (присадки ДФ-МОЛ і ДФ-М відповідно). Ці присадки використано під час розробки та виготовлення дослідних партій олив для вузлів тертя гідрооб'ємних передач автотракторної техніки, а також технологічних мастильних рідин для відновлення прецизійних пар тертя циліндропоршневих груп карбюраторних двигунів автомобілів [36]. Нижче наведено приклад результатів, які характеризують рівень мастильних властивостей одержаних присадок ДФ-М і ДФ-МОЛ у складі базової мінеральної оливи М – 11 (стандартний метод на базі ЧКМТ, концентрація присадки – 0,4 м.ч.) порівнянно з відомою промисловою присадкою Фосан (діалкілдитіофосфат цинку) (табл. 5) [36].

Дійсно, одержані результати мастильних властивостей присадок ДФ-М і ДФ-МОЛ кращі, ніж відомої присадки Фосан.

Таблиця 5. **Порівняння мастильних властивостей одержаних присадок ДФ-М і ДФ-МОЛ з промисловою присадкою Фосан [36]**

Показники	Фосан	ДФ-М	ДФ-МОЛ
Критичне навантаження P_K, Н•10^{-1}	79	82	100
Навантаження зварювання P_3, Н•10-1	170	240	225
Діаметр плями зношування D_3, мм *	0,45	0,40	0,35
Індекс задиру (I_3)**	39,8	-	45,0

* D_3 = 0,90 мм.
** I_3 = 25,2 (олива М–11 без присадок).

Поверхні тертя. Протизношувальні властивості комплексів металів часто пов'язують з уявленнями про утворення на ювенільній поверхні тертя адсорбційного (хемосорбційного) шару молекул присадки [1]. Як наслідок, протизношувальна ефективність, наприклад, *біс*(діалкілдитіофосфатів) металів (II, III, IV, IX, X, XI), буде позв'язана зі зменшенням здатності до адсорбції сполук ML_2 на поверхні тертя внаслідок збільшення просторового екранування замісниками R центру адсорбції – хелатного вузла $M[S,S]_2$. Ці загальні уявлення [1] підтверджують експерементальні результати, одержані при дослідженні поверхонь тертя стальних кульок трибометра після завершення дослідів у розчинах комплексів купруму (II), (III), (IX) [10─12]. Методом растрової електронної мікроскопії у поєднанні з рентгеноспектральним мікрозондовим аналізом (методика [1]) у слідах тертя знайдено елементи (сульфур, купрум, фосфор), які входять до складу цих присадок. При цьому ряд зменшення концентрації сульфуру в слідах тертя є симбатним ряду зменшення протизношувальної ефективності досліджених присадок. Характерно також, що співвідношення складових елементів присадки $[(н\text{-}C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$ на поверхні тертя і у вихідній сполуці майже постійні [11].

Дані *р*-рентгеноелектронного спектра комплексу CuL_2 та елементів цього комплексу наведено у табл. 6.

Таблиця 6. **Енергія зв'язку ($E_{зв}$, еВ) елементів у вихідному комплексі $[(ізо\text{-}C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$ та елементів цієї сполуки на поверхні тертя (мастильне середовище – тетрадекан) [36]**

$[(ізо\text{-}C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$	Cu $2p_{3/2}$	P $2p$	S $2p$	Інші лінії
У вихідному CuL_2	932,8	133,6	162,7	–
На поверхні тертя	933,3	133,6	162,8	932,5 (Cu^0) 933,0 (Cu^{1+})

Згідно з цими даними значення $E_{зв}$ = 932,5 еВ відповідає стану Cu^0 ; $E_{зв}$ = 933,0 – Cu^{1+}; величина $E_{зв}$ = 933,3 еВ перевищує значення $E_{зв}$ для стану Cu^{2+} у вихідному комплексі. Величина $\Delta E_{зв}$ відповідає формальному збільшенню ступеня окиснення купруму на 0,4─0,5 од., тобто на поверхні тертя ступінь окиснення купруму близький до $2,5^+$.

З використанням відомого методу пошарового травлення поверхні тертя іоном аргону (методика [22]) встановлено товщину шару, який містить сполуки купруму. Він становить 0,05 мкм з глибиною проникнення у сталевий зразок тертя до 0,1 мкм [11, 12]. Аналогічні закономірності характерні і для комплексів інших металів, наприклад, ніколу, кобальту, цинку та барію (табл. 7) [36]. Формальний ступінь окиснення цих іонів металів на поверхні тертя такий: 2,8+ (Ni), 2,3+ (Zn), 2,8+ (Co), 2,1+ (Ba).

Таблиця 7**. Енергії зв'язку ($E_{зв}$, еВ) іонів металів у вихідних комплексах $[(ізо\text{-}C_3H_7O)_2\text{-}P(S)S]_2M$ (M = Zn, Ni, Ba, Co) та іонів металів на поверхні тертя (мастильне середовище – тетрадекан)**

Лінія	Zn $2p_{3/2}$	Ni $2p_{3/2}$*	Ba $4p_{3/2}$	Co$2p_{3/2}$**
$E_{зв}$, еВ (вихідний)	1022,0	855,0	133,7	779,4
$E_{зв}$, еВ (на поверхні тертя)	1022,3	855,8	133,8	780,2

* Інші лінії у спектрі: P$2p$ = 133,7еВ; S$2p$ = 162,9еВ.
** Інші лінії у спектрі: P$2p$ = 133,1 еВ S$2p$ = 162, 6 еВ.

Одержані величини у зміні $E_{зв}$ пояснюємо тим, що іон металу в складі комплексу ML_2 має здатність частково передавати свої електрони під час координації на ювенільній поверхні тертя феруму: $L_2M \rightarrow Fe$. При цьому, зрозуміло, частково збільшується і ефективний заряд іона металу М та формально підвищується ступінь його окиснення від 2,0 до (2,1÷2,8).

Біологічна активність. Показано [13-20], що у разі контакту з дизельним паливом Л-0,2─40 та з авіаційним паливом ТС-1 міцелій Cladosporium resinae суттєво погіршує такі важливі експлуатаційні показники палив, як в'язкість, кислотність, вміст фактичних смол тощо (див. характерний приклад у табл. 8).

Таблиця 8. **Вплив гриба Cladosporium resinae на фізико-хімічні властивості палив.**

Показник	Авіаційне паливо марки ТС–1		Дизельне пальне марки Л–0,2–40	
	а	*б*	*а*	*б*
В'язкість кінематична при 20 °С, $мм^2/с$	1,25	1,46	4,1	5,2
Кислотність, мг КОН/100 $см^3$	0,35	10,8	1,4	2,3
Вміст фактичних смол, мг/100 $см^3$	2,4	5,9	18,1	20,4

Примітка: а – до враження, *б* – після враження

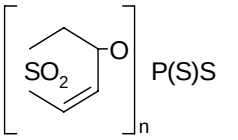
Відомі комерційні органічні антиоксиданти, диспергатори та депресори не виявили біоцидної дії (концентрация – 0,5 м.ч.). Лише протизадирні та миючі присадки (ЛЗ-23к, ІХП-14А, С-300, МАСК) виявляють слаб-

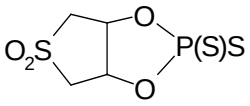
ку біоцидну дію (концентрація – 0,5─3,0 м.ч.). Ці результати, як і відомі з літератури [2, 7, 8], свідчать про доцільність синтезу та пошуку біоцидних присадок до нафтопродуктів.

Високу біоцидну дію на міцелій Cladosporium resinae у складі авіаційного палива ТС–1 виявляють комплекси VIII в–к. Так, *біс*-(1,1-діоксотіолен-2-*іл*-4-дитіофосфат) купруму VIII в повністю пригнічує ріст міцелію гриба. Помірну активність виявляють сполуки, які в ліганді містять аліфатичний замісник I а–к, IV а–к.

На біоцидну активність впливає також просторова будова алкільного замісника. Так, сполуки, що містять алкільний замісник нерозгалуженої будови (I г – ж), виявляють більшу біоцидну дію порівняно з комплексами (II, III г – ж), яких замісник у ліганді розгалужений. Наявність у ліганді ароматичної групи (Va – к, VI а – к) суттєво не підвищує біоцидну дію металокомплексів. Найефективнішими серед них виявилися сполуки купруму Vв, VI в.

Біоцидна активність сполук купруму на міцелій Cladosporium resinae змінюється в такому ряду лігандів [19, 36]:



≥


>

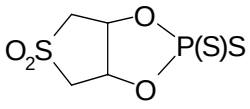
n=2

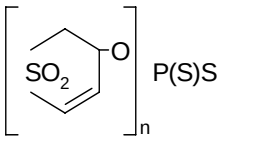
> $(C_2H_5O)_2P(S)S$ > (*орто*-$CH_3C_6H_4O)_2P(S)S$ >

> (*трет*-$C_4H_9O)_2P(S)S$ > (*цикло*-$C_6H_{11}O)_2P(S)S$

Вплив природи М на біоцидну активність приблизно однаковий при різних лігандах, що вивчалися. Так, ефективність сполук (VIII а – к) для міцелію Cladosporium resinae змінюється у ряду М: Cu > Ni > Cd > Co > Zn > Pb = Sn = Mn > Ca > Ba.

Щодо міцелію Fusarium oxysporum та Helminthosporium sativum ефективними виявилися сполуки (VII а – к, VIII а – к), що у ліганді містять 1,1-діоксотіоланову або 1,1-тіоленову групу. Найбільшу фунгіцидну дію серед сполук (VII а – к) на міцелій Fusarium oxysporum мають комплекси ніколу (VII д) (40 %) та кадмію (VII ж) 38 %. Заміна у ліганді комплексів ніколу 1,1-діоксотіоланової групи (VII д) на 1,1-діоксотіоленову (VIII д), призводить до зменшення фунгіцидної активності на міцелії Helminthosporium sativum з 28 до 11 % і до повної її відсутності щодо міцелію Fusarium oxysporum. Для комплексів кадмію (VII ж, VIII ж) така заміна замісників у ліганді приводить до протилежного ефекту: збільшення фунгіцидної дії стосовно міцелію Helminthosporium sativum з 19 (VII ж) до 52 % (VIII ж) і зменшення для Fusarium oxysporum з 38 (VII ж) до 28 % (VIII ж). Це явище ми пов'язуємо з вибірковою чутливістю міцелію грибів до дії цих сполук. Серед сполук (I а – к, IV а – к), в яких ліганд містить аліфатичний замісник , наприклад, R = *ізо*-C_3H_7, ефективну фунгіцидну дію виявляють сполуки кадмію (II ж) та ніколу (II д). Так, сполука (II ж) на 33 % пригнічує ріст міцелію Helminthosporium sativum. Вивчення активності металокомплексів (III а – к, IV а – к) щодо міцелію Fusarium oxysporum показало, що вони виявляють фунгіцидну дію на рівні контролю. Таким чином, виявлено залежність фунгіцидної активності металокомплексів на міцелії Fusarium oxysporum від природи ліганду [13─15, 36]. Для сполук ніколу вона змінюється у такій послідовності лігандів:



>


>

n=2

> (*ізо*-$C_3H_7O)_2P(S)S$ > (*цикло*-$C_6H_{11}O)_2P(S)S$ >

> $(C_2H_5O)_2P(S)S$ > (*орто*-$CH_3C_6H_4O)_2P(S)S$ >

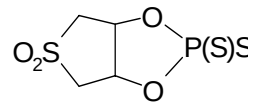
> (*трет*-$C_4H_9O)_2P(S)S$

Зменшення фунгіцидної активності комплексів ML_2 від природи центрального атома М на міцелії Fusarium oxysporum для сполук (VII а – к) відбувається в наступній послідовності центрального атома М [14, 36]: Ni > Cd > Cu > Co > Zn > Mn > Ca = Pb > Sn > Ba.

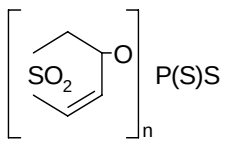
Досліджено також можливість застосування органодитіофосфатів металів як регуляторів росту рослин. Більшість синтезованих сполук виявляє інгібуючу дію на ріст проростків одно- та дводольних рослин. Простежується залежність фізіологічної активності від природи центрального атома, ліганду та початкової концентрації металокомплексу. Так, для сполук купруму вона змінюється у такий послідовності лігандів [14]:

(*ізо*-$C_3H_7O)_2P(S)S$ > (*трет*-$C_4H_9O)_2P(S)S$ >

> $(C_6H_5O)_2P(S)S$ > (*цикло*-$C_6H_{11}O)_2P(S)S$ >

>


> (*орто*-$CH_3C_6H_4O)_2P(S)S$ >

>


> $(C_2H_5O)_2P(S)S$

n=2

Порівнюючи вплив природи ліганду на рістрегулюючу дію металокомплексів (II а – к,V а – к), можна зробити висновок, що сполуки (II в – е), які містять у ліганді ізопропільну групу, виявляють вищий інгібуючий ефект, ніж інші металокомплекси, що досліджувалися. Найбільш сильним інгібітором є сполука купруму (II в). За інгібуючою дією вона перевищує відомий

інгібітор росту гідразид малеїнової кислоти.

Наявність у ліганді 1,1-діоксотіоланової або 1,1-діоксотіоленової групи (VII а – к, VIII а – к) приводить до стимуляції росту проростків пшениці.

Комплекси купруму (V в, VI в), що містять у ліганді ароматичну групу в концентрації 0,0001 %, незначною мірою стимулюють ріст кореневої системи, тоді як сира маса рослин суттєво збільшується.

Вплив природи центрального атома на рістрегулюючу активність можна простежити на комплексах (VI а – к), в яких у складі ліганду є ортокрезильна група. Найефективнішим є комплекс ніколу (VI д): при концентрації 0,001 % (мас.) він збільшує сиру масу кореня на 32 %. У тій же концентрації комплекс цинку (VI г) є ефективним стимулятором лінійного росту рослин (22 %). Найменш ефективними є сполуки мангану в концентраціях 0,01 і 0,001 % (мас.). Вони практично не впливають на лінійний ріст рослин, що досліджувались. Інгібуюча активність металів на проростки пшениці за наявності ізопропільного замісника у ліганді змінюється в ряді [14]: Cu > Cd > Ni = Pb > Zn = Sn = Mn = Co > Ca > Ba.

Рістрегулююча активність металокомплексів залежить також і від їх початкової концентрації. Так, при збільшенні концентрації металокомплексу ніколу (II д) з 0,001 до 0,01 %, стимулююча активність щодо кореня пшениці (8 %) змінюється на інгібуючу (74 %). Зменшення початкової концентрації цього ж комплексу з 0,001 до 0,0001 % приводить до збільшення сирої маси кореня та стебла пшениці. Оптимальною концентрацією комплексу для стимуляції росту є 0,001 %, для інгібування – 0,01 %.

Отже, узагальнені емпіричні фактори щодо протизношувальних і біологічних властивостей *біс*(органодитіофосфатів)металів залежно від їх будови мають як науковий, так і практичний інтерес при синтезі та спрямованому виборі присадок до нафтопродуктів, а також біологічноактивних речовин.

Література

1. Заславский Ю. С., Заславский А. Н., *Механизм действия противоизносных присадок к маслам*, Москва, Химия, 1978.

2. Кулиев А. М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1972.

3. Ковтун Г. А., Моисеев И. И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

4. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

5. Суховєєв В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., *Металокомплекси: фармакологічні властивості,* Київ, ІБОНХ НАН України, 1999.

6. Суховєєв В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., *Металокомплексні сполуки – дирігенти фотосинтезу*, Київ, ІБОНХ НАН України, 1999.

7. Суховєєв В. В., *Наук. зап. НДПІ ім. М. Гоголя. Природничі та фізико-математичні науки*, 1998, 85─100.

8. Суховєєв В. В., *Наук. зап. Серія: хімія*, Тернопільський педуніверситет., 1997, (7), 24─29.

9. Безменова Т. Э., *Химия тиолен-1,1-диоксида*, Киев, Наук. думка, 1981.

10. Москаленко О. В., Суховєєв В. В., Пілявський В. С., Ковтун Г. О., *Катализ и нефтехимия*, 1995, (1), 25–28.

11. Ковтун Г. О., Москаленко О. В., Суховєєв В. В., Пілявський В. С., *Там же*, 1996, (2), 35–36.

12. Суховеев В. В., Москаленко О. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А., *Там же*, 1999, (3), 18-19.

13. Суховєєв В. В., Ковтун Г. О., Москаленко О. В. та ін.., *Пр. конф. "Досягнення сучасної фармації в медичну практику"*, Харків, 1997, 76.

14. Суховєєв В. В., Ковтун Г. О., Сенченко С. Г., Москаленко О. В., Наук. зап. НДПІ ім. М. Гоголя, 1996, Т. XVI (1), 31─34.

15. Сенченко Г. Г., Суховєєв В. В., Ковтун Г. О., та ін. *Актуальні питання природознавства, НДПІ ім. М. Гоголя,* 1995, 151–155.

16. Суховєєв В. В., Сенченко С. Г., Борейко В. К.,та ін., *Пр. XVII Укр. конф. з орг. хімії*, Харків, 1995, 560.

17. Суховєєв В. В., Сенченко С. Г., Сенченко Г. Г. та ін., *Там же*, 614.

18. Суховєєв В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., та ін., *Актуальні питання природознавства*, Ніжин, 1995, 151–155.

19. Москаленко О. В., Суховєєв В. В., Ковтун Г. О., Сенченко Г. Г., *Пр. кон.мол. вчених-ботаніків України "Актуальні питання ботаніки та екології",* Ніжин, 1999, 118─119.

20. Суховєєв В. В., Сенченко Г. Г., Сенченко С. Г., *Пр. XVIII Укр. конф. з орг. хімії*, Дніпропетровськ, 1998, 428.

21. Нефедов В. И., *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник*, Москва, Химия, 1984.

22. Бирштехер Э., *Нефтяная микробиология*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1967.

23. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc*, 1975, 97 (6), 1552.

24. Суховеев В. В., Кратко Г. А., Ковтун Г. А. *Тр. Всесоюз. конф. "Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья*", Харьков, 1991, 68.

25. Ковтун Г. А., Майфет Ю. П., Суховеев В. В. и др., *Износостойкость машин*, Брянск, БТИ, 1991, Ч. II,. 61.

26. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Кратко Г. А., Суховеев В. В., *Доп. АН УРСР*, 1991, (4),105─107.

27. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Суховєєв В. В., Кратко Г. А., Тр. V конф. *"Синтез, технология и применение присадок к нефтепродуктам*", Дрогобыч,

1992,. 52─53.

28. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Кратко Г. А., *Нефтепереработка и нефтехимия,* 1992, (43), 39─41.

29. Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б., Ковтун Г. А., Доп. АН України, 1992, (11), 140─143.

30. Ковтун Г. А., Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б., *Теорет. и эксперим. химия,* 1992, **28** (3), 236─238.

31. Кратко Г. А., Суховєєв В. В., Ковтун Г. А., *Тр. IX Междунар. симп. по химии фосфатов*, С-Петербург, 1993, 53.

32. Суховєєв В. В., Москаленко О. В., Ковтун Г. О., Сенченко Г. Г., *Наук. зап. НДПІ ім. М. Гоголя. Природничі та фізико-математичні науки*, 1998, 101-104.

33. Суховеев В. В., Москаленко О. В., Ковтун Г. А., Сенченко Г. Г., *Катализ и нефтехимия*, 2000 (4), 80─82.

34. Суховеев В. В., Москаленко О. В., Ковтун Г. А. та ін., *Катализ та нефтехимия*, 2000 (4), 78─82

35. Ковтун Г. А., Плужников В. А., Пилявский В. С. та ін., *Доп. НАН України*, 1995, (4), 88–90.

36. Москаленко О. В., *Дис. канд. хім. наук*, ІБОНХ НАНУ, Київ, 2000.

Надійшла до редакції10 лютого 2000 р.

Противоизносные и биологические свойства органодитиофосфатов металлов

В. В. Суховеев, О. В. Москаленко, Г. А. Ковтун

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1;. Факс: (044) 573-25-52

Обобщены исследования противоизносной эффективности *бис*(органодитиофосфатов) металлов в составе базовых и пластичных смазок. Сделаны выводы относительно характера влияния природы центрального атома M, стереохимии и электронных свойств заместителей в ацидолиганде L, сопряжённых с координационным узлом комплекса $M[X, Y]_2$ (X, Y = O, S, N, Se) на их противоизносную эффективность. Для комплексов ML_2 характерно биоцидное, фунгицидное и рострегулирующее действияе. Обнаружены основные эмпирические факторы, определяющие взаимосвязь строение ML_2 – биологические свойства.

Antiwear and biological properties of organodithiophosphates metals

V. V. Sukhoveev, O. V. Moskalenko, G. A. Kovtun

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry,National Academy of Science of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

Investigations of the antiwearing efficiency of bis-(organodithiophosphates) metals in base and plastic lubricants compositions have been generalised. Conclusions about the nature of the central atom M, stereochemistry and electronic properties substituents of acydoligand L, connected with coordinative knot of the complex $M[X,Y]_2$ (X,Y= O, S, N, Se), on their antiwearing effectiveness, have been made. It has been shown that biocide, fungicide and growth-regulating actions are inherent to ML2 complexes. Basic empirical factors determining the correlation between ML_2 structure and biological properties have been discovered.