

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Березюк Ольги Сергіївни

**Координаційні властивості деяких гербіцидів в якості лігандів з
3d-металами**

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Екологічна хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
К. х. н., доц. Губіна К. Є.

Допустити до захисту:

Проф. Слободяник М.С.

“ ___ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ЗМІСТ	2
СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. <u>РОЛЬ ПЕСТИЦИДІВ В ЕКОЛОГІЇ</u>	7
1.2. <u>ФОСФОРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ. ГЛІФОСАТ</u>	8
1.2.1. <u>Загальний опис</u>	9
1.2.2. <u>Розклад гліфосату в навколишньому середовищі</u>	10
1.2.3. <u>Фізичні та хімічні властивості гліфосату</u>	12
1.2.4. <u>Поведінка гліфосату, як ліганду</u>	13
1.3. <u>СУЛЬФУРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ. МЕЗОТРІОН</u>	14
1.3.1. <u>Загальний опис</u>	14
1.3.2. <u>Токсична дія мезотріону</u>	15
1.3.4. <u>Розклад мезотріону у навколишньому середовищі</u>	16
1.3.5. <u>Промисловий синтез мезотріону</u>	19
1.3.6. <u>Фізичні та хімічні властивості мезотріону</u>	21
1.3.7. <u>Поведінка мезотріону, як ліганду</u>	22
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	24
2.1. <u>Вихідні речовини та методи дослідження синтезованих сполук</u>	24
2.2. <u>Синтез сполук з гліфосатом</u>	25
2.2.1. <u>Сполуки складу $CuHL$, $CoHL$, $ZnHL$</u>	25
2.2.1.1. <u>Метод прямого синтезу</u>	25
2.2.1.2. <u>Взаємодія за реакцією обміну</u>	25
2.2.2. <u>Сполуки складу $CuH_2L(SCN)$, $CoH_2L(SCN)$, $ZnH_2L(SCN)$</u>	26
2.3. <u>Виділення ліганду HL^1 з комерційного препарату Mezogrin</u>	26
2.4. <u>Синтез сполук з мезотріоном</u>	27
2.4.1. <u>Синтез натрієвої, амонійної та триетиламінної солей мезотріону</u>	27
2.4.2. <u>Метод прямого синтезу</u>	28
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	30
3.1. <u>Дослідження синтезованих сполук методом ІЧ-спектроскопії</u>	30
3.1.1. <u>Синтезовані сполуки з гліфосатом</u>	30

3.1.2.	<i>Синтезовані сполуки з мезотріоном.....</i>	32
3.2.	<i>Термогравіметричні дослідження синтезованих сполук</i>	36
3.2.1.	<i>Синтезовані сполуки з гліфосатом.....</i>	37
3.2.2.	<i>Синтезовані сполуки з мезотріоном.....</i>	41
3.3.	<i>Дослідження синтезованих сполук методом ПМР - спектроскопії .</i>	43
3.4.	<i>Дослідження натрієвої солі на основі мезотріону методом рентгеноструктурного аналізу.....</i>	45
ВИСНОВКИ	49
ДОДАТКИ	50
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	55

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ФОС – фосфорорганічні сполуки

H₃L – гліфосат (N-фосфонометилглїцин)

EPSPS – фермент 5-енолпірувіл-шікімат-3-фосфат-синтаза

AMPA – амінометилфосфонова кислота

THFA – тетрагідрофолієва кислота

HL¹ (MES) – мезотріон ([2-(4-метил-2-нітробензоїл)циклогексан-1,3-діон])

HPPD – фермент 4-гідроксифенілпіруват діоксигеназа

AMBA – 2-аміно-4-метилсульфонілбензойна кислота

MNBA – 4-метилсульфоніл-2-нітробензойна кислота

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ТГА – термогравіметричний аналіз

ЯМР – спектроскопія ядерно-магнітного резонансу

ПМР – протонний магнітний резонанс

КЧ – координаційне число

ЗЗР – засоби захисту рослин

ІСР – спектроскопія індуктивно-зв'язаної плазми

РСтА – рентгеноструктурний аналіз

ВСТУП

Актуальність теми

Проблема раціонального використання природних ресурсів та зменшення антропогенного впливу на навколишнє середовище є однією з найважливіших на сьогоднішній день.

Найвагоміший вплив на природні комплекси Землі створює сільське господарство.

Це одна із головних галузей економіки нашої країни. Аграрна діяльність є важливим джерелом забезпечення населення продовольством, переробної промисловості – сировиною і є потужним фактором впливу на навколишнє середовище. За рівнем антропогенного впливу дана галузь знаходиться серед лідерів [1]. Для збільшення продуктивності і економічної вигоди при виробництві сільськогосподарських культур використовують добрива та хімічні засоби захисту рослин. Причому, збільшення врожайності за рахунок використання добрив почалося із початком землеробства, тисячі років тому, а використання ЗЗР – останні 100 років. Тому актуальність проблеми забруднення пестицидами довкілля не викликає жодних сумнівів. Саме тому одним із основних завдань екологічної хімії є пошук методів мінімізації впливу пестицидів на навколишнє середовище, спрямований на те, щоб їх розклад в ґрунтах та водах відбувався з утворенням не токсичних, біонейтральних сполук. Спираючись на це, було б доцільно дослідити найсучасніші, найрозповсюдженіші агрохімікати, такі як гліфосат та мезотріон. Вивчити їх хімічні та координаційні властивості.

Гліфосат, був обраний, як найбільш досліджувана фосфорорганічна сполука, що має широке застосування. Він досліджувався нами з точки зору координаційних властивостей - шляхом прямого синтезу. З усіх, раніше відомих літературних даних, синтез синтезованих сполук для визначення лігандної активності гліфосату, завжди відбувався шляхом або гідротермального, або звичайного синтезу з використанням різних сольвентів. Вивчаючи результати, попередніх досліджень, було б цікаво простежити їх із використанням умов прямого синтезу.

Мезотріон був обраний, як представник сульфурвмісних органічних речовин, які використовуються в аграрній промисловості, як гербіциди. Ця сполука цікава своєю новітністю та мінімальною кількістю інформації, що описує його координаційні. З попередніх досліджень та літературних даних було з'ясовано, що добути синтезовані сполуки мезотріону у водних розчинах отримували методом гідротермального синтезу, а інформація щодо прямого синтезу – відсутня. Що дає нам підставу на можливість отримання цікавих результатів.

Традиційні методи синтезу синтезованих сполук, як правило, побудовані на використанні солей металів. При цьому, металокомплекси утворюються в результаті безпосередньої взаємодії лігандів з іонами металів.

В даній роботі був використаний метод прямого синтезу – одностадійного синтезу координаційної сполуки з елементного металу. Саме в таких незвичних умовах формування координаційної сфери металу при комплексоутворенні, виникає можливість отримати ряд нових сполук, що не утворюються в умовах синтезу за обмінною реакцією. Також ці умови є наближеними до природних. Адже саме метали та їх оксиди часто зустрічаються в природі та входять в склад багатьох мінералів [2].

Метою даної роботи було:

- порівняти та дослідити координаційні властивості - гліфосату та мезотріону в якості лігандів, використовуючи умови прямого синтезу із *3d*-металами;
- з'ясувати тип координації та будови утворених комплексних сполук методами ІЧ-, ЯМР-, термогравіметрії та рентгеноструктурного аналізу.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. РОЛЬ ПЕСТИЦИДІВ В ЕКОЛОГІЇ

Пестициди – це токсичні речовини або суміші речовин хімічного чи біологічного походження, призначені для знищення, регуляції та припинення розвитку, популяції шкідливих організмів [3].

За своїм походженням пестициди можна поділити на три групи:

- 1) Препарати рослинного, грибкового та бактеріального походження;
- 2) Неорганічні препарати міді, заліза та інші;
- 3) Препарати промислового органічного синтезу (органічні сполуки хлору, фосфору, ртуті та інших металів).

В Україні використовують пестициди всіх трьох груп. Пестициди першої групи здійснюють мінімальний вплив на довкілля, оскільки не є чужорідними. А пестициди другої та третьої груп – це надзвичайно небезпечні *отрутохімікати* які повинні використовуватися лише у суворо контрольованій кількості.

За призначенням усі пестициди поділяються на такі групи:

- інсектициди — для знищення шкідливих комах,
- акарициди — для знищення рослиноїдних кліщів,
- інсектоакарициди — для одночасного знищення шкідливих комах і рослиноїдних кліщів;
- афіциди — для знищення попелиць;
- нематоциди — для знищення фітопатогенних нематод;
- лімациди — для знищення слимаків;
- родентициди — для знищення гризунів;
- фунгіциди — для знищення збудників грибних захворювань;
- бактерициди — для знищення збудників бактеріальних хвороб;
- гербіциди — для знищення небажаної трав'яної рослинності (бур'янів);
- арборициди — для знищення небажаної деревної та чагарникової рослинності;
- альгіциди — для знищення водоростей [4].

Агрохімікати забруднюють ґрунти, повітря, водні ресурси, у тому числі підземні води (Рис. 1.1).



Рис. 1.1. Схема поширення забруднення пестицидів в довкіллі

Виділяють два основних джерела надходження пестицидів в атмосферу: розсіювання з допомогою вітру при обробці сільськогосподарських культур, лісових насаджень і наступне їх випаровування з поверхні об'єктів. Частина пестицидів, які залишаються в повітрі, під дією ультрафіолетового світла та атмосферного кисню поступово розкладаються, а інша частина разом з атмосферними опадами потрапляють в ґрунт та воду.

Потрапляючи в водне середовище, пестициди можуть відразу взаємодіяти з екосистемою води, накопичуючись мулом та донними відкладеннями. Також вони можуть проникати в ґрунтові води.

Ґрунт, та його мікросвіт є біологічним адсорбентом та нейтралізатором забруднень, мінералізатором різних органічних речовин. Накопичення пестицидів в земельних ділянках залежить від сорбційних властивостей ґрунту та стійкості самого препарату, його періодом напіврозпаду [5].

Застосування пестицидів призводить до негативних наслідків, таких як, зменшення біоти, порушення функціонування ґрунтових мікробіоценозів, накопичення пестицидів та їхніх похідних в поверхневих водних джерелах і ґрунтових водах, перешкоджання відновленню родючості, зменшення харчової цінності сільськогосподарської продукції тощо [1].

1.2. ФОСФОРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ. ГЛІФОСАТ

Пестициди на основі фосфорорганічних сполук (ФОС) є найпоширенішими класом пестицидів в наші дні. Вони мають достатньо широке застосування в якості інсекто-акарацидів, фунгіцидів, нематоцидів та

гербицидів. В сільському господарстві використовується більше 220 фосфорорганічних сполук. Важливими властивостями ФОС, як гербициди є:

- Швидкий розклад в ґрунті;
- Мала витрата препарату;
- Швидка дія;
- Помірна токсичність на риби;
- Селективні гербицидні властивості.

Яскравим представником фосфорорганічних гербицидів являється гліфосат [6].

1.2.1. Загальний опис

Гліфосат (H_3L , *N*-(фосфометил)гліцин) (Рис. 1.2.1) молекулярна маса якого - 169,1 г/моль є похідною фосфонової кислоти.

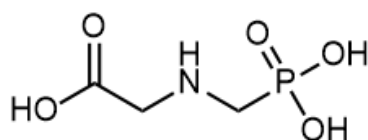


Рис.1.2.1. Структура гліфосату

Він є діючою речовиною найвідомішого в світі системного, вискоєфективного, малотоксичного гербициду під назвою «Roundup». Цей препарат використовується для боротьби з одно- та багаторічними бур'янами та належить до 3-го класу небезпеки для людей та бджіл [7]. Абсорбція гліфосату відбувається за рахунок зв'язування фосфорильної групи з присутніми у ґрунті іонами металів, виключно листям або корінням рослини і не блокує проростання насіння [8].

Важливим екологічним фактором є те, що утворені сполуки з гліфосату погано розчинні і тому застосування гербициду не призводить до забруднення підземних вод шляхом просочування крізь ґрунт [9].

Гліфосат діє на рослину пригнічуючи синтез ферменту 5-енол-пірувілшикімат-3-фосфат-синтазу (EPSPS). EPSPS – це фермент який знаходиться у хлоропластах і є важливим для нормального проходження шикіматного циклу рослин (Рис. 1.2.2)

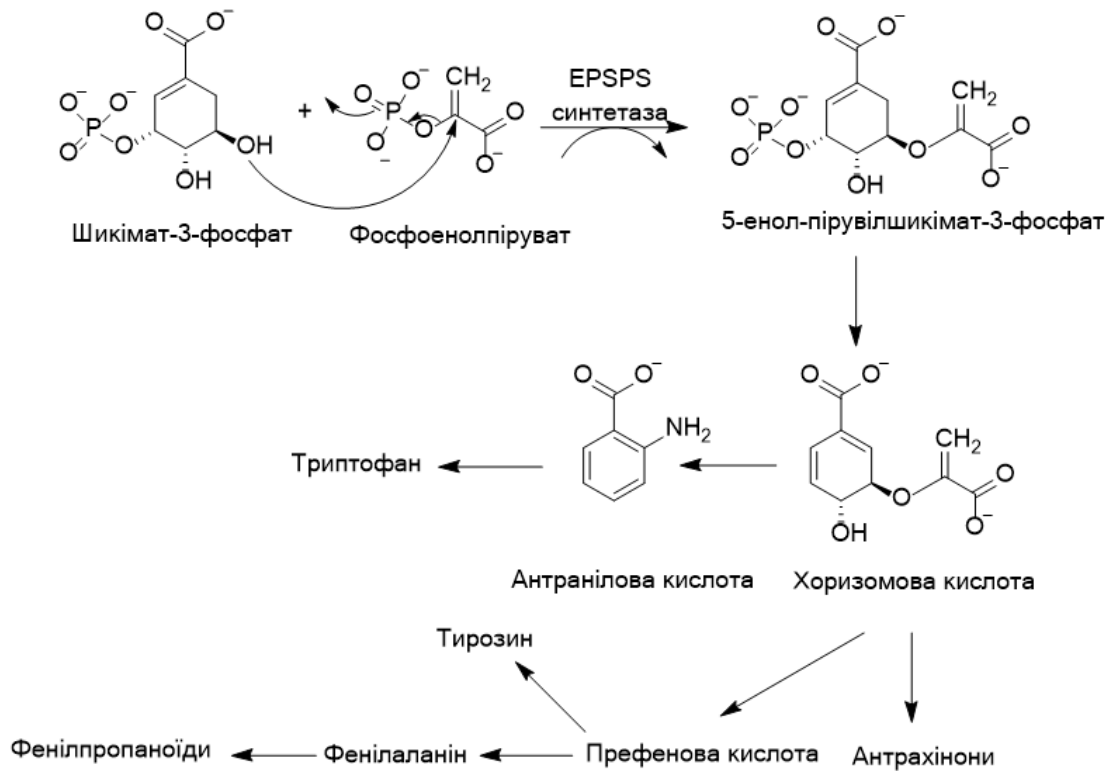


Рис. 1.2.2. Шикіма́тний цикл у рослині

У процесі синтезу хоризмової кислоти, з якої далі утворюються такі важливі речовини як триптофан, фенілаланін, антрахінони та інші, EPSPS є каталізатором процесу дефосфорилування. Утворені амінокислоти використовуються для синтезу білка та для отримання вторинних метаболітів, таких як фолати, убіхінони та нафтохінон [10]. В результаті у рослини розвивається дефіцит важливих для росту речовин і протягом декількох годин процеси росту та розвитку припиняються, через кілька діб в'яне надземна частина, а коренева система перестає функціонувати, після цього рослина гине [11].

1.2.2. Розклад гліфосату в навколишньому середовищі

Гліфосат має високий показник розчинності у воді (12 г/л при 25 °С) [12], але низьку рухливість у ґрунті і дуже слабку тенденцію до вилугування, через адсорбцію до мінеральних або органічних речовин [13]. Після потрапляння в природні води та ґрунт його кількість зменшується, оскільки відбувається процес розкладання мікроорганізмами. Швидкість розкладання гліфосата в воді зазвичай менша, ніж в ґрунтах, адже в водному середовищі мікроорганізмів значно менше, ніж в більшості типів ґрунтів [14].

Виділяють два шляхи руйнування гліфосата у воді, водних осадах та ґрунтах за допомогою мікроорганізмів:

- а) Основним шляхом є розщеплення С-N-зв'язку з утворенням вихідного метаболіту - амінометилфосфонової кислоти (АМРА), яка в свою чергу під дією мікроорганізмів повільно руйнується до вуглекислого газу та інших простих неорганічних речовин (Рис. 1.2.3).

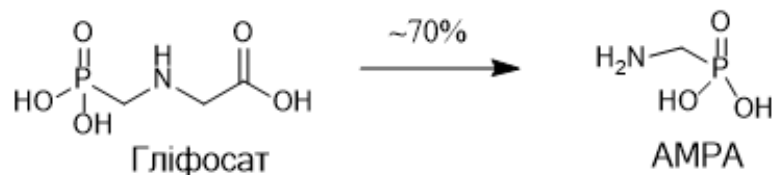


Рис. 1.2.3. Схема розкладу гліфосата до амінометилфосфонової кислоти (АМРА)

- б) Другий шлях руйнування відбувається через розщеплення С-Р зв'язку кінцевим продуктом якого є саркозин (Рис. 1.2.4). Такий розклад здійснюється за допомогою С-Р-ліаз [15].

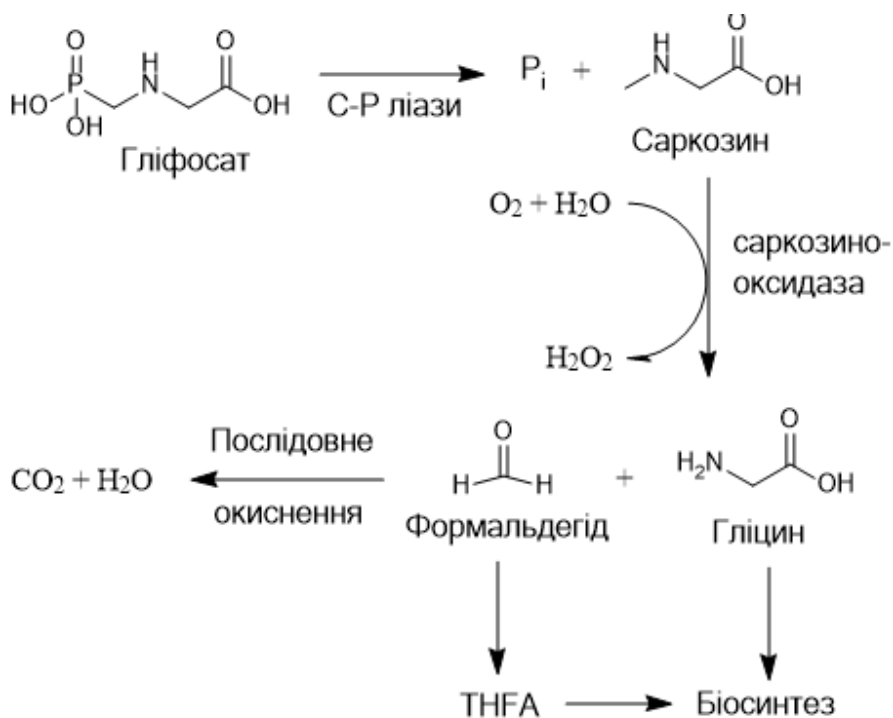


Рис. 1.2.4. Схема деструкції гліфосата через С-Р зв'язок (P_i- неорганічний фосфор, THFA-тетрагідрофолієва кислота)

Коефіцієнт K_{oc} гліфосата, який характеризує тенденцію адсорбування ґрунтом, дорівнює 24000. Гліфосат та його продукт деградації амінометилфосфонова кислота, вважаються менш небезпечними токсикологічно та екологічно, ніж більшість інших гербіцидів. (Рис. 1.2.5)

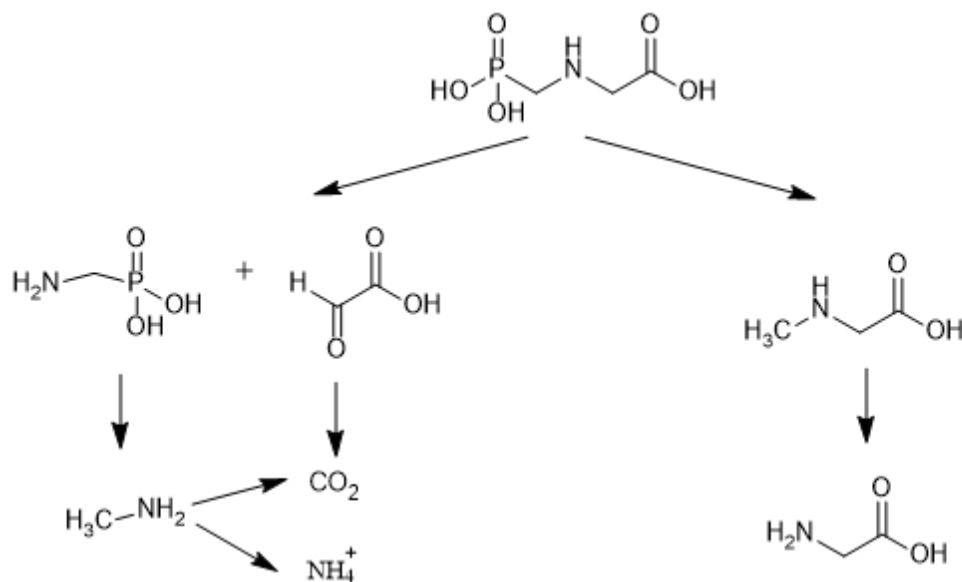


Рис. 1.2.5. Схема деградації гліфосату в ґрунті

1.2.3. Фізичні та хімічні властивості гліфосату

В таблиці 1.1 наведені основні фізичні характеристики *N*-(фосфометил)гліцину [16].

Таблиця 1.1. Основні фізичні характеристики H_3L

Параметр	Значення
Колір	Білий
Фізичний стан	Кристалічний порошок
Запах	Немає
Молекулярна маса	169,07 г/моль
Температура плавлення	189,5 °С
Температура розкладання	200 °С
Питома щільність	1,71 г/мл
Тиск парів при 25 °С	0,0131 МПа
Константа дисоціації	$pK_1 = 2,27$
	$pK_2 = 5,58$
	$pK_3 = 10,25$
Константа Генрі	$1,44 \cdot 10^{-12}$

В таблиці 1.2 наведені основні значення розчинності *N*-(фосфометил)гліцин в різних сольвентах [16].

Таблиця 1.2. Розчинність гліфосату

Розчинник	Значення, (мг/л при 20 °С)
Вода	10500
Ацетон	78
Етилацетат	12
Метанол	231
Гексан	26

1.2.4. Поведінка гліфосату, як ліганду

Гліфосат – похідна сполука від найпростішої амінокислоти гліцину, відповідно, він може утворювати цвіттер-іони. (Рис. 1.2.6)

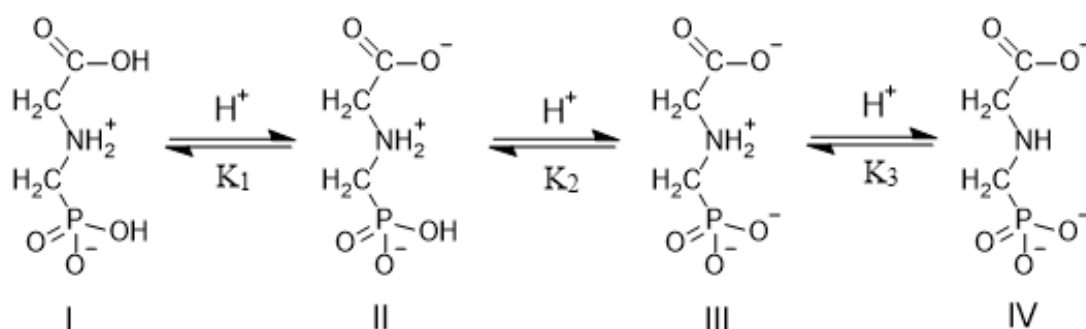


Рис. 1.2.6. Схема депротонування гліфосату при підвищенні рН I-цвіттер-іон, II -*моно*-аніон (рН=4), III- *ді*-аніон (рН=8), IV- *три*-аніон (рН=12)

Дана властивість дає змогу припустити різноманітне поведіння молекули гліфосату в ролі ліганду.

Гліфосат містить три функціональні групи (амінну, карбоксильну і фосфорильну) і в залежності від рН середовища, ступеню депротонування, ліганд може координувати йон металу тридентатно (Рис. 1.2.7) через нітроген амінної групи, через карбоксильний кисень і через фосфатний кисень або тетрадентатно, якщо координація по фосфатній групі відбувається через два атоми кисню [17].

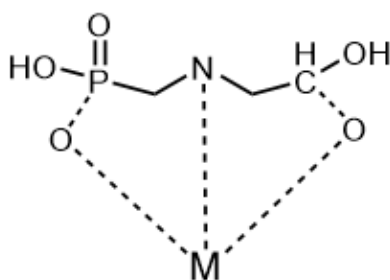


Рис. 1.2.7. Координація гліфосата

1.3. СУЛЬФУРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ. МЕЗОТРІОН

Найпоширенішими пестицидами на основі сірки є фунгіциди та акарициди [18].

Гербіцидні властивості також проявляють солі різних сульфонових кислот. Існує велика кількість дослідницьких робіт, яка присвячена вивченню гербіцидних властивостей і регулюючій функції росту, похідних ароматичних сульфонових кислот, що містять різні замісники в ефірній та кислотній частинах молекули. Цікавим представником сульфур вмісних пестицидів є сучасний гербіцид – мезотріон [Помилка! Закладку не визначено.].

1.3.1. Загальний опис

Мезотріон [2-(4-метилсульфоніл-2-нітробензоїл)циклогексан-1,3-діон] (Рис. 1.3.1) – це ароматичний кетон, циклогексен-1,3-діон, у якому атом водню в другому положенні заміщений на 4-(метилсульфоніл)-2-нітробензоїльну групу. Ця сполука являється трикетонним гербіцидом.

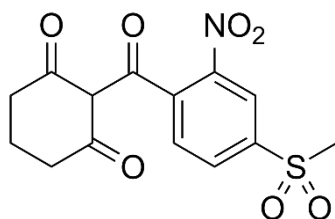


Рис. 1.3.1. Структура мезотріону

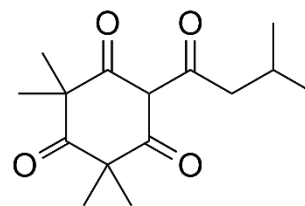


Рис. 1.3.2. Структура лептоспермону

Вперше він був синтезований вченими компанії Syngenta в 2001 році під торговою назвою “Callisto”, з природного фітотоксину, який в свою чергу, був добутий з каліфорнійської рослини *Callistemon citrinus* [19]. Мезотріон є синтетичним аналогом лептоспермону (1-гідрокси-2-ізовалорил-4,4,6,6-тетраметилциклогексен-3,5-діон) (Рис. 1.3.2). Лептоспермон - це хімічна сполука яка виробляється рослинами, як інгібітор ферменту 4-гідрофенілпіруват діоксигенази (HPPD).

Мезотріон був запатентований, для боротьби із широким спектром однорічних та деяких багаторічних широколистих бур'янів, які є стійкими до гліфосату та інших гербіцидів. Він поглинається корінням рослини в міру її зросту та через листя при обробці після сходів [20].

1.3.2. Токсична дія мезотріону

Мезотріон має сприятливий токсичний та екологічний вплив на навколишнє середовище. Препарати на його основі відносяться до 3-го класу небезпеки для людей та бджіл.

Великий огляд доступної наукової літератури показує, що після довгострокової дії мезотріону на гризунів, а саме щурів та мишей достатньо сильно погіршується їх метаболізм, оскільки молекула добре адсорбується організмами. Проте вона легко виводиться із сечею, тому небезпека біоаккумуляції у ссавців вважається низькою. Смертельна доза MES при прийомі всередину у ссавців, включаючи людину, становить більше 5000 мг/кг [20].

Дослідження, які описують вплив мезотріону на людину, показали мінімальні та тимчасові значення впливу. Це свідчить про те, що в разі системного впливу, що виникає під час професійного використання, ризик виникнення клінічного ефекту є мінімальним [21].

В таблиці 1.1 представлені напівлетальні дози та концентрації для істот, що можуть бути уражені мезотріоном [20].

Таблиця 1.1. Напівлетальні дози та концентрації MES для деяких тип істот

Тип істоти	Значення
Птахи	LD ₅₀ > 2000 мг / кг
Бджоли	LD ₅₀ > 11 мкг / бджолу
Риб	LC ₅₀ > 120 мг / л
Ракоподібні	LC ₅₀ > 900 мг / л

Мезотріон швидко розкладається та вимивається з ґрунту за допомогою дощової води і потрапляє у поверхневі води. Не зважаючи на те, що MES є мало токсичною речовиною, його метаболіти MNBA (4-метилсульфоніл-2-нітробензойна кислота) (Рис. 1.3.4), AMBA (2-аміно-4-метилсульфонілбензойна кислота) (Рис. 1.3.3) мають високу токсичну дію [26].

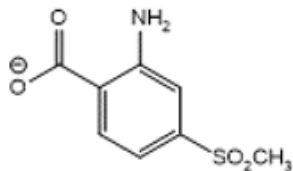


Рис. 1.3.3. Структура АМВА

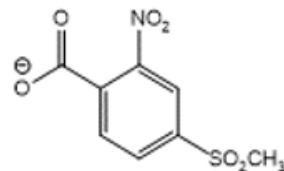


Рис. 1.3.4. Структура МНВА

В ракоподібних і молюсках, які мешкають в зараженій гербіцидом воді виявляються залишки трикетону та спостерігається збільшення пошкоджень у ДНК і окисно-відновних реакціях в рибі [22].

Токсичність мезотріону для мікрободоростей низька і вимагає великих концентрацій речовини, щоб викликати ефекти зі значеннями IC_{50} (концентрація напівмаксимального інгібування) [20].

1.3.3. Розклад мезотріону у навколишньому середовищі

Молекули ди-, трикетонів, які є інгібіторами HPPD, у водних розчинах існують у вигляді кількох таутомерних форм (Рис. 1.3.5).

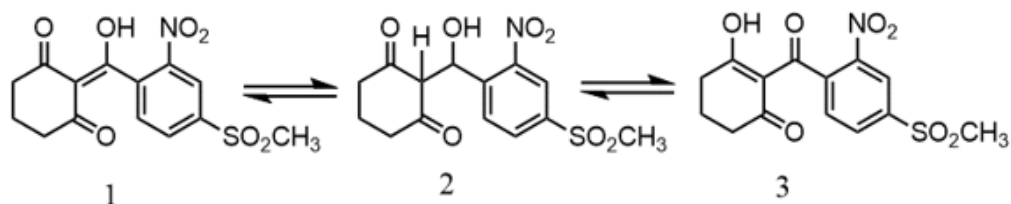


Рис. 1.3.5. Таутомерні форми мезотріону в водних розчинах

За даними досліджень рентгеноструктурного аналізу та ядерно-магнітного резонансу, у водних розчинах переважають форми 1 та 3 [Помилка! Закладку не визначено.].

Мезотріон є хімічно не стійким, тому швидко розкладається на два основні метаболіти MNBA (4-метилсульфоніл-2-нітробензойна кислота) і АМВА (2-аміно-4-метилсульфонілбензойна кислота) та вимивається, за допомогою дощової води із ґрунту у поверхневі води. Для повного видалення мезотріону з водних середовищ використовують процес окиснення за реакцією Фентона (Рис. 1.3.6) .

Механізм розкладу мезотріону по Фентону починається з розриву молекули трикетону на похідні циклогексанону, такі як циклогексан-1,3-діон та 2-нітро-4-метилсульфонілбензойна кислота (MNBA) через атаку OH^\bullet радикалів на аліфатичну кетонну групу. MNBA швидко перетворюється в бензойну, 2-

нітробензойну і 4-метилсульфонілбензойну кислоти за рахунок вивільнення сульфонільних і нітрогруп. Ці проміжні продукти легко перетворюються в полігидроксибензойні кислоти, а саме в 2,4-дигідроксибензойну кислоту, шляхом гідроксилування. Полігидроксильовані бензойні кислоти і похідні циклогексанона піддаються розкриттю бензольного кільця з окисненням в аліфатичні карбонові кислоти, такі як щавлева, гліколева, оцтова і пірвіноградна. Карбонові кислоти повільно перетворюються в CO_2 , H_2O на заключних стадіях [23].

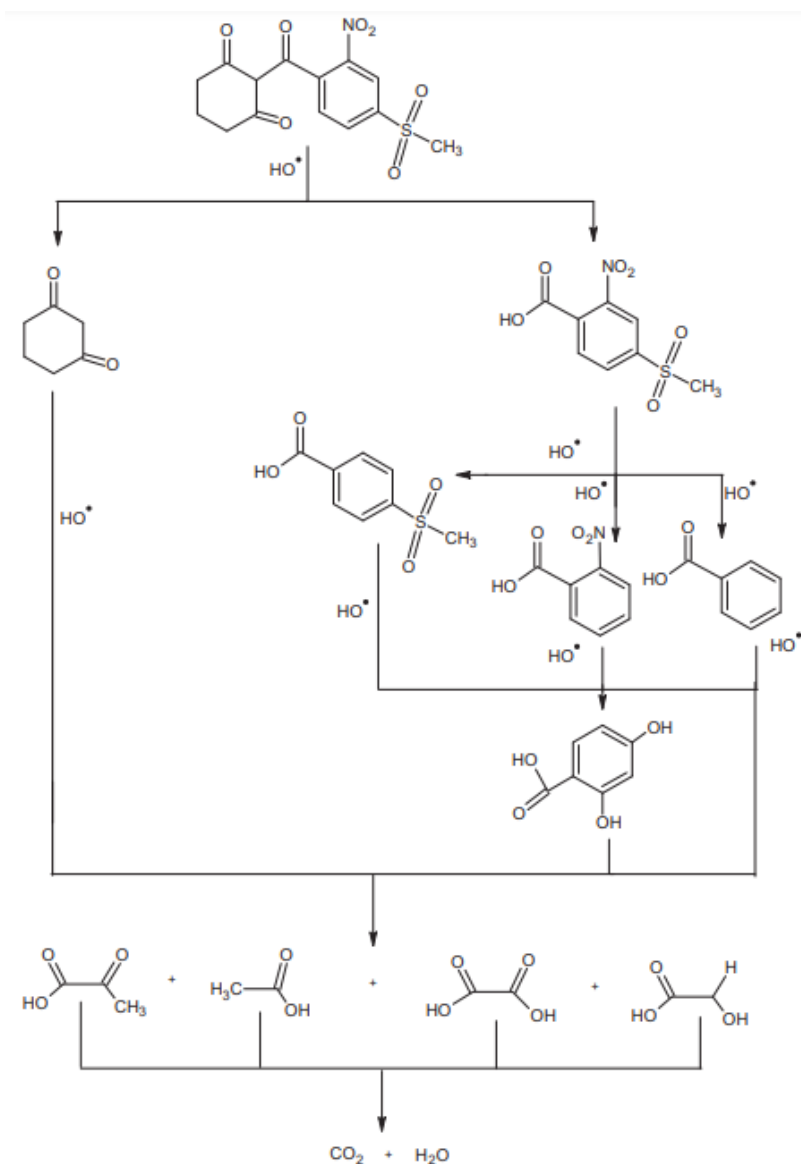


Рис. 1.3.6. Схема розкладу мезотріону по механізму Фентона

Мезотріон, як зазначалося раніше, - це слабка кислота (зі значенням pK_a - 3,1), яка при підвищенні рН дисоціює від молекулярної до аніонної форми, що являється більш стійкою до процесів гідролізу і фотолізу (Рис. 1.3.7) [24].

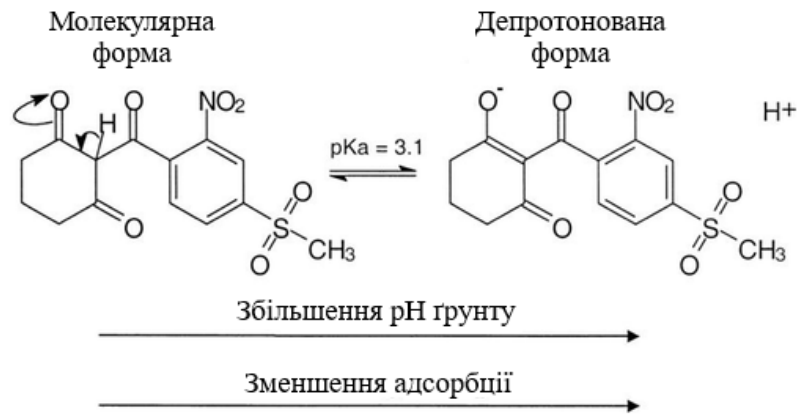


Рис. 1.3.7. Схема депротонування мезотріону при підвищенні рН

У випадку обробки ґрунтів органічними добривами і маючи структуру супесі або суглинку, адсорбція мезотріону буде найвищою, що пояснює більш низьку рухливість та високу стійкість мезотріону в цих ґрунтах.

Низька рухливість та не глибоке проникнення, пов'язані зі швидкістю деградації речовини в ґрунті. Швидкість розкладу мезотріону в ґрунті зростає із підвищенням температури, вологості та рН ґрунту, вмісту суспензії біогазу, впливу сонячного проміння та зменшується при збільшенні вмісту органіки та початкової концентрації гербіциду. Період напіврозпаду (DT_{50}) HL^1 в ґрунтах під дією світла становить 5 днів, в темряві - 9. Також важливу роль в цьому процесі відіграють мікроорганізми. Вони розкладають органічну сполуку дуже швидко і тим самим зменшують можливість потрапляння MES в ґрунтові води.

Великий огляд доступної наукової літератури показує, що мезотріон в ґрунті розкладається на два основних продукти: 2-аміно-4-метилсульфонілбензойну кислоту (AMBA) і 4-метилсульфоніл-2-нітробензойну кислоту (MNBA) (Рис. 1.3.8) [25].

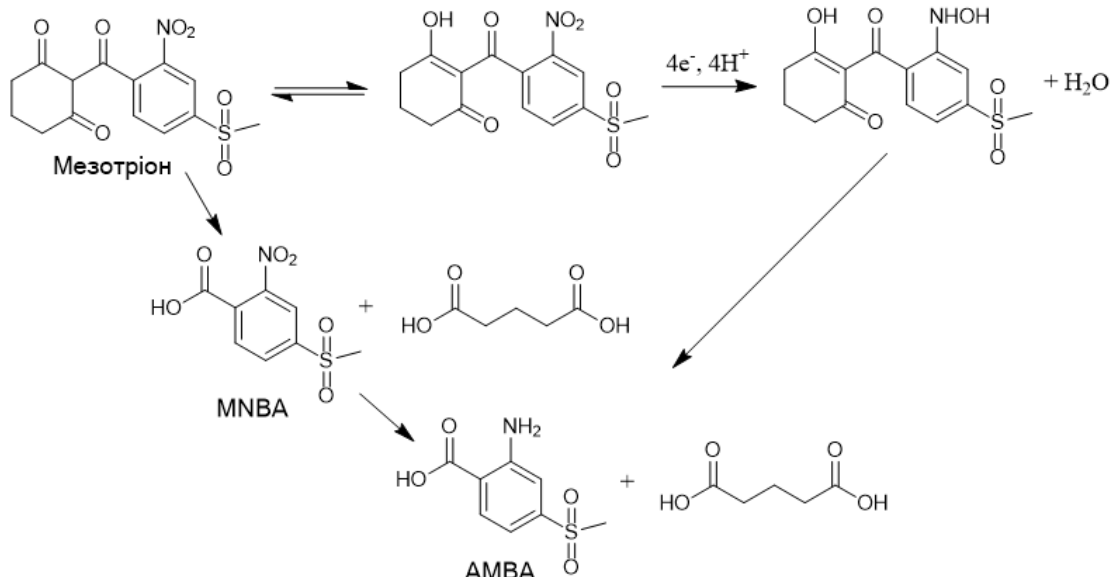


Рис. 1.3.8. Схема розкладу мезотріону до 2-аміно-4-метилсульфонілбензойної кислоти (АМВА)

MNBA досить швидко відновлюється до АМВА, що є досить стійкою (DT_{50} 4 днів на сонячному світлі, 12 днів в темряві) в ґрунті. Це дає можливість утворення комплексів між АМВА та неорганічною фракцією сорбенту.

АМВА і MNBA дуже схожі за структурою. Однак MNBA містить в орто-положенні електронно - акцепторний замісник (дезактивуюча група $-NO_2$), а АМВА має в орто-положенні замісник електронно - донорної групи ($-NH_2$), який може утворювати іонні пари. Ця структурна різниця може бути сприятливою для утворення комплексу з мінеральними сполуками в ґрунті, що призводить до збільшення стійкості АМВА в сорбентах. За умови потрапляння на ділянку ґрунту - сонячного світла, спостерігається така ж сама залежність розкладу, але стабільність всіх сполук знижується через активну дію мікроорганізмів [26].

1.3.4. Промисловий синтез мезотріону

Найбільш поширеним промисловим методом синтезу мезотріону є одержання його в 6 стадії. Цей метод одержання є швидким дешевим екологічно безпечним та з великим відсотком виходу продукту. (Рис. 1.3.9)

На першій стадії 4-метилсульфоніл толуол нітрують використовуючи суміш сульфатної кислоти (олеум 24 %) та нітруючого агента (HNO_3 або нітрат лужного металу) отримуючи 2-нітро-4-метилсульфонілтолуол.

На другій стадії відбувається окиснення 2-нітро-4-метилсульфоніл толуолу до 2-нітро-4-метилсульфоніл бензойної кислоти з використанням каталізатора. Окиснення відбувається з застосуванням будь-якої речовини з переліку: сірчана кислота, пероксид водню, гіпохлорид натрію чи нітратна кислота. В якості каталізатора використовують оксид ванадію(V).

Третя стадія – це ацелювання 2-нітро-4-метилсульфоніл бензойної кислоти з ацилюючим агентом (тіоніл хлорид чи фосген); в якості каталізатора використовують диметилформамід (DMF). Як розчинник використовують 1,2-дихлороетан чи дихлорометан. Температурний режим даної стадії становить 10-70 °C.

На четвертій стадії 2-нітро-4-метилсульфоніл бензоїл галогенід взаємодіє з сіллю лужного металу 1,3-циклогексادیону (до 1,3-циклогексادیону додають неорганічну основу, наприклад NaOH), утворюючи 3-(2-нітро-4-метилсульфонілбензоїлокси) циклогексан-1-он. Дана стадія відбувається при температурі 0-15 °C, в 1,2-дихлороетані з використанням будь-якого каталізатора - тетра-н-бутиламоній бромід, тетраметиламоній хлорид, триетилбензиламоній хлорид чи трифенілфосфоній бромід.

На п'ятій стадії відбувається перегрупування. 3-(2-нітро-4-метилсульфонілбензоїлокси) циклогексан-1-он реагує з основою (триетиламін, чи гідрид натрію, або 1,2,4-триазол) та джерелом ціанід йонів (ацетон ціаногідрин або ціанід лужного металу чи синильна кислота) в результаті чого утворюється аморфний мезотріон з чистотою близько 99 %.

На шостій стадії відбувається отримання кристалічного продукту. Для цього неочищений попередньо добутий реакційний розчин нейтралізують за допомогою кислоти. Відбувається процес осадження мезотріону [27].

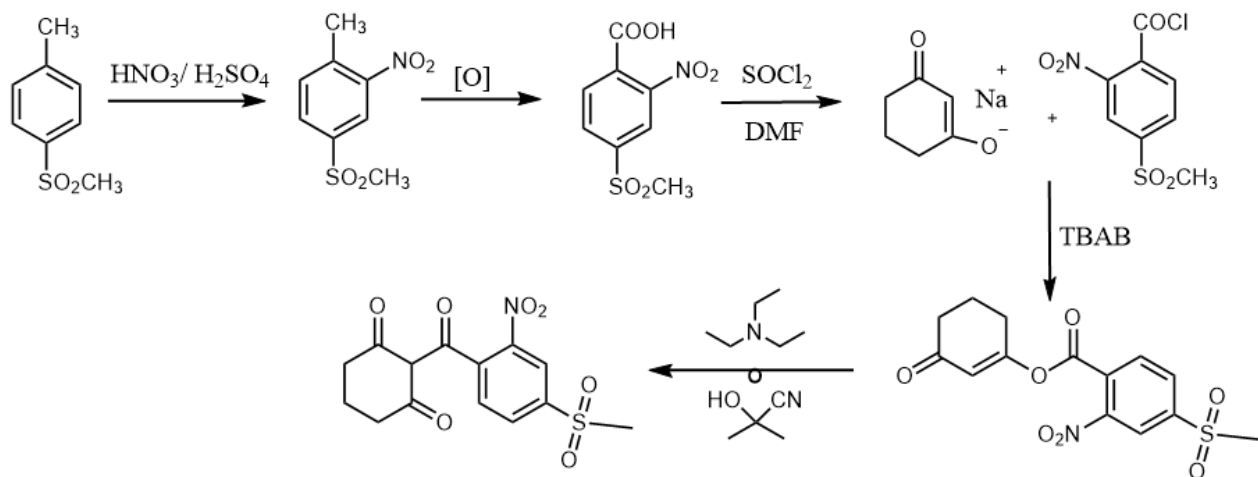


Рис. 1.3.9. Схема синтезу мезотріону

1.3.5. Фізичні та хімічні властивості мезотріону

Мезотріон представляє собою блідо-жовтий порошок без запаху. Його молекулярна маса складає 339,32 г/моль [28].

В таблиці 1.2 наведені основні фізичні характеристики 2-(4-метилсульфоніл-2-нітробензоїл)циклогексан-1,3-діону [29,32,30].

Таблиця 1.2. Основні фізичні характеристики НМ

Параметр	Значення
Температура плавлення	165 °С
Температура кипіння	643,3 °С
Питома густина	1.474±0.06 г/мл
Тиск парів при 20 °С	0,00569 мПа
Константа Генрі	1.2·10 ⁻¹⁰
Константа швидкості реакції гідроксильного радикалу	7.3·10 ⁻¹²
Стійкість до гідролізу	Стійкий (рН 4-9)
Константа дисоціації	рКа= 3.12 при 20 °С
Стійкість до фотолізу	Стійкий

В таблиці 1.3 наведені основні значення розчинності 2-(4-метилсульфоніл-2-нітробензоїл)циклогексан-1,3-діону в різних сольвентах [31,32].

Таблиця 1.3. Розчинність мезотріону

Розчинник	Значення, (г/л при 20 °С)
Вода	
pH= 4.8	2.2
pH= 6.9	15.0
pH = 9.0	22.0
Ацетонітрил	117.0
Ацетон	93.3
1,2- дихлоретан	66.3
Етилацетат	18.6
Метанол	4.6
Толуол	3.1
Н-Гептан	<0.5
Етанол	*д/р
Ізопропанол	*сл/р
ДМСО	*д/р

д/р – добре розчинний

сл/р – слабо розчинний

*- власні експериментальні дані

1.3.6. Поведінка мезотріону, як ліганду

Мезотріон – це органічна сполука із протонованими функціональними групами, яка може виступати в ролі бідентатного ліганду, що проявляє хелатуючі властивості. Він може утворювати хелатні сполуки (Рис. 1.3.10) з іонами дво- чи тривалентних металів, таких як Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{3+} та Fe^{3+} [33].

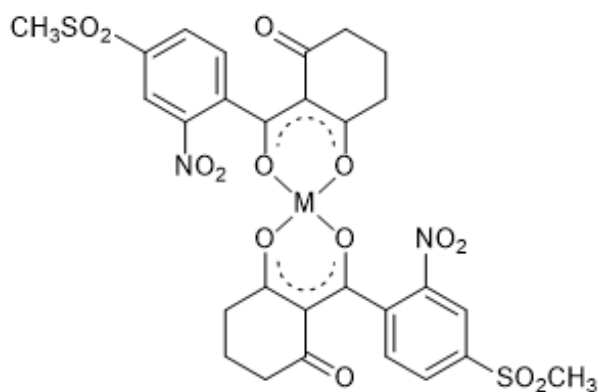


Рис. 1.3.10. Можливий спосіб координації мезотріону з двовалентним металом

Ці комплекси вирогідно будуть утворюватися через бідентатні зв'язки атомів оксигену O1 та O7 (Рис. 1.3.11). Також трикетон може утворювати бідентатні зв'язки через нітро- та/чи сульфонільну групи [34].

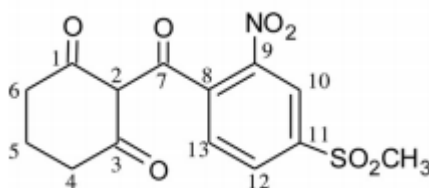


Рис. 1.3.11. Структурна формула мезотріону

Стабільність хелатів великою мірою залежить від рН, адже мезотріон - це слабка кислота, яка при підвищенні рН дисоціює від молекулярної до аніонної форми, що являється більш стійкою до процесів гідролізу і фотолізу (Рис. 1.3.7) [25]. Із літературних даних відомо, що для комплексів з Cu^{2+} краще підходить рН 4 - 6; для Co^{2+} від 3 до 5, а Zn^{2+} та Ni^{2+} показник кислотності повинен бути близько 5. Надлишок іона металу в кінцевому складі може підвищити хімічну стабільність отриманого хелату. Для утворення комплексу з іоном двовалентного металу, молярна кількість вихідних реагентів повинна бути у співвідношенні 2:1 ($\text{MES}:\text{M}^{2+}$), однак при співвідношенні 2:3- стійкість утвореного хелату зростає [34].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вихідні речовини та методи дослідження синтезованих сполук

Вихідні речовини, які використовувались для синтезу сполук, отримували з комерційних джерел. Гліфосат, який використовувався в якості ліганду, було отримано з комерційного препарату.

Для синтезу комплексів в якості розчинників були використані дистильована вода та абсолютвані органічні розчинники: ацетон, ізопропіловий, етиловий та метиловий спирти, триетиламін, 25 %-й розчин аміаку кваліфікацій “х.ч.” Зневоднення та очистку було виконано за допомогою стандартних препаративних методів.

В ході експериментальної роботи нами були використані наступні порошки елементних металів: Cu^0 , Co^0 , Zn^0 та солі металів: CaCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а.” без попередньої очистки та зневоднення. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного аналізу на метал. Для синтезу комплексів, в якості додаткових джерел протонів, також застосовувались NEt_3 , NH_4SCN та $\text{En} \cdot 2\text{HCl}$. При синтезі метилату натрію використовували металічний Na.

Склад, будову і властивості синтезованих сполук вивчали методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, термогравіметрії, РСт та методом ІСР спектроскопії.

ІЧ-спектри комплексів записували в діапазоні від 4000 до 400 cm^{-1} на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Термогравіметричне дослідження з синхронною детекцією ТГА і ДТА кривих дрібнокристалічних порошків синтезованих сполук обох лігандів Co (II), Cu (II), Ca (II), Zn (II) було проведено на аналізаторі Shimadzu DTG-60H. Нагрівання відбувалося в платиновому тиглі в атмосфері повітря починаючи від 25 $^{\circ}\text{C}$ і до 500 $^{\circ}\text{C}$ з кроком у 10 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ було використано як стандартний зразок порівняння).

Зйомку спектрів ЯМР ^1H (розчини у DMSO-d_6) здійснювали на приладі VANCE 400 Bruker NMR spectrometer за кімнатної температури.

ICP аналіз синтезованих сполук був здійснений на приладі Thermo Scientific iCAP 6300 Duo.

Рентгеноструктурний аналіз був здійснений за допомогою дифрактометра Xcalibur-3.

2.2. Синтез сполук з гліфосатом

2.2.1. Сполуки складу CuHL, CoHL, ZnHL

У роботі, спрямованій на синтез синтезованих сполук Cu, Co, Zn на основі гліфосату, було застосовано два підходи:

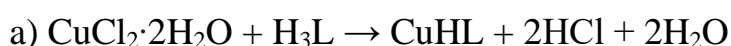
2.2.1.1. Метод прямого синтезу



Синтез сполук проводили з розрахунку на 2 ммоль гліфосату. В колби об'ємом 25 мл помістили розраховані наважки ліганду та порошок металів. В якості розчинника використали: для порошку міді та цинку – дистильовану воду, а для порошку кобальту – водно - метанольний розчин. Суміш вихідних речовин помістили на магнітну мішалку з підігрівом (~60 °C). Розчинення металу і утворення прозорого розчину відбувалось для міді протягом 5-6 годин, для кобальту та цинку – 4-5 годин.

Спостерігали утворення прозорих кольорових розчинів. Одержані розчини відфільтрували від незначної кількості завислих часточок і залишили на повітрі на тиждень при температурі 20 °C. Через тиждень спостерігали утворення білого дрібнокристалічного порошкоподібного осаду для сполуки з цинком. Через два тижні було зафіксовано, що осад синтезованих сполук Cu, Co на основі гліфосату набули скловидного полімероподібного стану. Колір комплексу при цьому залишився незмінним. У випадку комплексу з цинком – утворився безбарвний кристалічний осад. Забарвлення скловидних осадів: блакитний та фіолетовий для порошоків Cu і Co відповідно.

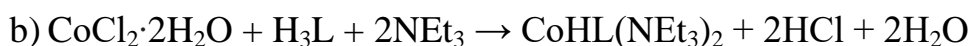
2.2.1.2. Взаємодія за реакцією обміну



Синтез сполук проводили з розрахунку на 2 ммоль гліфосату, який розчинили у 5 мл дистильованої води при нагріванні. Розраховану кількість

солі міді, також розчинили у 5 мл дистильованої води при нагріванні. Після охолодження розчин солі профільтрували.

До розчинів солі прилили розчин ліганду, розчиненого в дистилаті. Одержаний блакитний розчин відфільтрували від незначної кількості завислих часточок і залишили на повітрі на тиждень при температурі 20 °С. Через тиждень спостерігали утворення дрібнокристалічного порошкоподібного осаду, що мав блакитний колір.



Синтез проводили за методикою, описаною вище. При зливанні розчинів солей та ліганду було додано розраховану кількість триетиламіну.

Одержаний синій розчин відфільтрували від незначної кількості завислих часточок і залишили на повітрі на тиждень при температурі 20 °С. Через два тижні спостерігали утворення дрібнокристалічного осаду, що мав синій колір.

2.2.2. *Сполуки складу $\text{CuH}_2\text{L}(\text{SCN})$, $\text{CoH}_2\text{L}(\text{SCN})$, $\text{ZnH}_2\text{L}(\text{SCN})$*



Синтез сполук проводили з розрахунку на 2 ммоль гліфосату. В колби об'ємом 25 мл помістили розраховані наважки гліфосату, порошок металів та тіоціанату амонію. В якості розчинника використали 10 мл дистильованої води. Суміш вихідних речовин перемішувалась з підігрівом (~80 °С). Розчинення металу і утворення прозорого розчину відбувалось для міді протягом 6-7 годин, для кобальту та цинку – 5-6 годин. Спостерігали утворення прозорого рожевого розчину з кобальтом. У випадку з міддю та цинку додавали аміак до утворення прозорих темно-зелених та безбарвних відповідно розчинів.

Через два тижні було зафіксовано, що осади синтезованих сполук Cu, Co, Zn на основі гліфосату втратили свою кристалічність і речовина набула більш скловидного полімероподібного стану. Колір комплексу при цьому залишився незмінним.

2.3. *Виділення ліганду HL^1 з комерційного препарату Mezogrin*

Ліганд мезотріон [2-(4-метилсульфоніл-2-нітробензоіл)циклогексан-1,3-діон], на основі якого відбувався синтез сполук виділяли з препарату Mezogrin

(Виробник Китай, Шанхай). Для виділення мезотріону концентрований розчин препарату висушують досуха для повного видалення води. Наступним кроком було розчинення висушеної суміші в киплячому диметилформаміді, для того, щоб позбутися всіх емульгаторів, антифризів та силікагелю. Киплячий розчин відфільтровується та охолоджується. Під час охолодження випадає осад з вкрапленнями кристалів мезотріону.

Ідентифікацію одержаного ліганду встановлювали методом ЯМР-спектроскопії: розчиненням у дейтерованому DMSO (Рис. 3.24). Також було знято ІЧ-спектр виділеного ліганду (Рис. 3.2).

Очистка осажденного мезотріону відбувалась наступним чином: з делікатним підігрівом (55 °С) порошкоподібний осад отриманого ліганду розчинили в 25 %-му розчині аміаку. Після чого відфільтрували та знову осадили за допомогою концентрованої соляної кислоти. Чистоту переосажденного HL¹ було підтверджено за допомогою ІЧ та ПМР-спектрів. Вихід ~ 90 % (T_{пл} = 170 -172 °С).

HL¹: ІЧ (см⁻¹): 1534 (ν^{as}(NO₂)), 1354 (ν^s(NO₂)), 1324 (ν^{as}(SO₂)), 1150 (ν^s(SO₂)), 1602 (ν^{as}(C=O)_{енольна}), 1560 (ν^s(C=O)_{енольна}), 1662 (ν^{as}(C=O)_{кетанольна}). ¹H-ПМР: (400 MHz, ДМСО-d₆, 25°C) δ (м.ч.): 1.91-1.94 (2H^a), 2.57 (4H^b), 15.74 (1H^c), 7.73- 7.76 (1H_α), 8.37- 8.39 (1H_β), 8.64 (1H_γ), 3.42 (3H, CH₃).

2.4. Синтез сполук з мезотріоном

2.4.1. Синтез натрієвої, амонійної та триетиламінної солей мезотріону

Амонійну сіль ліганду - NH₄L¹ отримували взаємодією мезотріону з надлишковою кількістю 25 %-го розчину амоніаку. З розчину випадав кристалічний осад бежевого кольору.

NH₄L¹: ІЧ (см⁻¹): 1520 (ν^{as}(NO₂)), 1326 (ν^s(NO₂)), 1304 (ν^{as}(SO₂)), 1146 (ν^s(SO₂)), 1566 (ν^s(C=O)_{енол}), 1636 (ν^{as}(C=O)_{кетон}). ¹H-ПМР (400 MHz, ДМСО-d₆, 25°C) δ (м.ч.): 1.72-1.75 (2H^a), 2.16 (4H^b), 7.29- 7.31 (1H_α), 8.08- 8.09 (1H_β), 8.42 (1H_γ), 3.37 (3H, CH₃), 7.31 (4H, NH₄).

Триетиламонійну сіль ліганду - NEt_3L^1 отримували взаємодією даного ліганду з триетиламонієм у метанолі. Розчин відфільтровували та випаровували розчинник під вакуумом. Був одержаний жовтий кристалічний порошок.

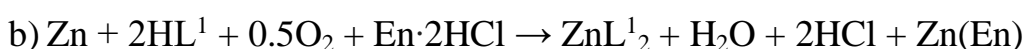
NEt_3L^1 : ІЧ (cm^{-1}): 1528 ($\nu^{\text{as}}(\text{NO}_2)$), 1354 ($\nu^{\text{s}}(\text{NO}_2)$), 1312 ($\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$), 1146 ($\nu^{\text{s}}(\text{SO}_2)$), 1584 ($\nu^{\text{s}}(\text{C}=\text{O})_{\text{енол}}$), 1644 ($\nu^{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{кетон}}$). ^1H -ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6 , 25°C) δ (м.ч.): 1.72-1.75 (2H^a), 2.15 (4H^b), 7.29- 7.31 (1H _{α}), 8.08- 8.09 (1H _{β}), 8.42 (1H _{γ}), 3.33 (3H, CH₃), 1.15 (9H, CH₃), 3.09 (6H, CH₂), 3.16 (3H, CH₃), 4.23 (1H, OH).

Натрієву сіль ліганду - $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1]\cdot\text{EtOH}$ отримували взаємодією MES з метилатом натрію у метанолі. Розчин відфільтровували та випаровували під вакуумом. Жовтуватий кристалічний порошок перекристалізовували з суміші етанолу та метанолу. Вихід 90 % ($T_{\text{пл}} = 149\text{--}151$ °C).

$[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1]\cdot\text{EtOH}$: ІЧ (cm^{-1}): 1524 ($\nu^{\text{as}}(\text{NO}_2)$), 1356 ($\nu^{\text{s}}(\text{NO}_2)$), 1312 ($\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$), 1148 ($\nu^{\text{s}}(\text{SO}_2)$), 1582 ($\nu^{\text{s}}(\text{C}=\text{O})_{\text{енол}}$), 1642 ($\nu^{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{кетон}}$). ^1H -ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6 , 25 °C) δ (м.ч.): 1.75 (2H^a), 2.17 (4H^b), 7.29- 7.31 (1H _{α}), 8.11- 8.12 (1H _{β}), 8.45 (1H _{γ}), 3.39 (3H, CH₃), 4.39 (2H, OH), 1.05 (6H, CH₃), 3.43 (4H, CH₂).

У роботі, спрямованій на синтез сполук Cu, Co, Zn та Ca на основі мезотріону, було застосовано два підходи:

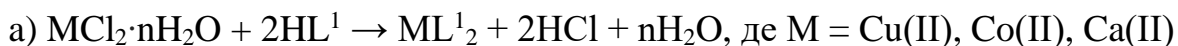
2.4.2. Метод прямого синтезу



Синтез сполук проводили з розрахунку на 1,5 ммоль мезотріону. В колбу об'ємом 25 мл помістили розраховані наважки мезотріону та порошок металів. В якості розчинника використали: для порошку міді – оцтову кислоту, для порошку кобальту – метанол, а для порошку цинку – дистильовану воду. Суміш вихідних речовин перемішувалась з підігрівом (~90 °C). Розчинення металу і утворення прозорого розчину відбувалось для міді протягом 6-7 годин, для кобальту – 5-6 годин. У випадку цинку – через 30 хв перемішування на магнітній мішалці утворюється яскраво-жовтий осад.

Спостерігали утворення розчинів з кольоровими осадами. Одержані розчини відфільтрували і утворені дрібнокристалічні порошкоподібні осади для всіх зазначених випадків були досліджені. Комплекс з цинком мав яскраво-жовте забарвлення, для міді та кобальту спостерігались синьо-зелені та блідо-рожеві, відповідно, синтезовані сполуки.

2.4.3. Взаємодія за реакцією обміну

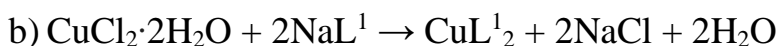


Приготування серії сполук проводили шляхом депротонування MES оцтовою кислотою та подальшою взаємодією депротонованої форми ліганду з водним розчином солі у зазначеному мольному співвідношенні.

Синтез сполук проводили з розрахунку на 1 ммоль мезотріону. Для одержання депротонованої форми ліганду порошок мезотріону розчиняли у 5 мл оцтової кислоти.

Розраховані кількості солей $CuCl_2$, $CoCl_2$, $CaCl_2$, розчинили у 5 мл дистильованої води при нагріванні. Після охолодження розчини солей профільтрували.

До розчинів солей прилили розчин мезотріону, розчиненого в CH_3COOH . Одержані кольорові розчини відфільтрували від незначної кількості завислих часточок і залишили на повітрі на тиждень при температурі $20^\circ C$. Через тиждень спостерігали утворення дрібнокристалічних порошкоподібних осадів для всіх зазначених випадків. Забарвлення осадів: зелено-блакитний, червоно-оранжевий та темно жовтий для $CuCl_2$, $CoCl_2$, $CaCl_2$ відповідно.



У 5 мл дистильованої води з невеликою кількістю аміачного розчину розчинили 1,5 ммоль мезотріону; у такому ж об'ємі дистильованої води розчинили 0,056 г солі $Cu(II)$. До розчину солі додали розчин мезотріону. Спостерігали утворення об'ємного осаду блакитного кольору. Використовуючи метанол у якості розчинника компонентів був отриманий ідентичний комплекс.

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

3.1. Дослідження синтезованих сполук методом ІЧ-спектроскопії

Синтезовані сполуки обох лігандів було досліджено за допомогою ІЧ-спектроскопії. Проаналізувавши ІЧ спектри отриманих сполук обох лігандів було встановлено, що вони мають однакові типи для кожного металу в незалежності від співвідношенні вихідних речовин (порошкоподібного елементного металу, солі металу та лігандів).

3.1.1. Синтезовані сполуки з гліфосатом

В ІЧ-спектрі гліфосату відсутня смуга поглинання при 3350-3320 cm^{-1} (Дод. А), що відповідає валентному коливанню =NH-групи, але присутня лінія при 1560 cm^{-1} , що відповідає деформаційним коливанням даної групи, яка присутня в структурі цвіттер-іону [35]. В ІЧ-спектрах синтезованих сполук з'являється пік в області коливань 1420-1300 cm^{-1} , що відповідає $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, який був відсутній в спектрі вільного ліганду.

В Табл. 3.1 наведено значення основних смуг поглинання в ІЧ спектрах гліфосату та синтезованих сполук на його основі.

Таблиця 3.1 Основні частоти коливань в ІЧ-спектрах синтезованих сполук $\text{CuHL}(\text{SCN})$, $\text{CoHL}(\text{SCN})$, $\text{ZnHL}(\text{SCN})$, CoHL , ZnHL , CuHL , cm^{-1}

Сполука		$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$	$\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$	$\nu(\text{SCN})$
H_3L	теор. [36]	1732	-	1031	1093	1558	-
	практ.	1734	-	1030	1092	1560	-
M^0HL	Cu^0	1632	1400	994	1041	1487	-
	Co^0	1621	1424	985	1036	1448	-
	Zn^0	1630	1388	990	1088	1478	-
M^{2+}HL	Cu^{2+}	1631	1415	998	1046	1431	-
	Co^{2+}	1613	1399	953	1004	1453	-
$\text{M}^0\text{HL}(\text{SCN})$	Cu^0	1614	1399	994	1040	1462	2070
	Co^0	1620	1386	974	1042	1442	2086
	Zn^0	1631	1402	994	1042	1430	2066

В ІЧ-спектрах одержаних сполук на основі гліфосату (Додатки А, Б та В) спостерігається зсув спектральних піків обох валентних коливань $\nu(\text{P-O})$ фосфатної групи в низькочастотну область в порівнянні з піками $\nu(\text{P-O})$ вільного ліганду (Табл. 3.2).

Таблиця 3.2 Частоти коливань груп C=O , N^+H_2 та P-O синтезованих сполук та їх зміщення відносно вільного ліганду, cm^{-1}

Сполука		$\Delta\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	$\Delta\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$	$\Delta\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\Delta\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$
H_3L		1734	1030	1092	1560
M^0HL	Cu^0	102	36	51	73
	Co^0	113	45	56	112
	Zn^0	104	40	10	82
M^{2+}HL	Cu^{2+}	102	34	47	130
	Co^{2+}	121	77	88	107
$\text{M}^0\text{HL}(\text{SCN})$	Cu^0	120	36	52	98
	Co^0	114	66	50	118
	Zn^0	103	36	50	130

Згідно з теоретичними даними про дослідження положення смуг поглинання коливань фосфатної групи $\nu(\text{P-O})$ моно-, ди- та тридепротонованої форм гліфосату [37], було визначено ступінь депротонування ліганду H_3L у синтезованих комплексах. Було виявлено, що гліфосат утворює досить кінетично і термодинамічно стійкі синтезовані сполуки з солями металів у формі двічі депротонованого йону HL^{2-} . Оскільки з елементними метали утворилися координаційні сполуки з таким же типом комплексу, як і з солями, то можна зробити висновок, що координація ліганду відбувається в такій же формі двічі депротонованого йону.

Отже, ІЧ-спектроскопічне дослідження показало, що координація ліганду навколо катіонів Co(II) , Co(II) Zn^0 , Co^0 і Cu^0 у випадку синтезованих сполук $\text{CuH}_2\text{L}(\text{SCN})$, $\text{CoH}_2\text{L}(\text{SCN})$, $\text{ZnH}_2\text{L}(\text{SCN})$, CoHL , ZnHL , CuHL відбувається через атом нітрогену аміної групи та атоми кисню карбоксильної та фосфатної

груп. Таким чином, гліфосат випуває, як тридентатний ліганд (Рис. 3.1) у випадку синтезованих сполук.



Рис. 3.1 Способи координації гліфосату з *d*-металами

3.1.2. Синтезовані сполуки з мезотріоном

Проаналізувавши отримані ІЧ спектри комплексних сполук з мезотріоном, було помічено певні закономірності у зсувах характеристичних смуг поглинання та, з достатньо високим ступенем ймовірності, визначено спосіб координації ліганду.

Ліганд може існувати у трьох таутомерних формах - кето та енольній, пов'язаних із циклогександіоновим кільцем (Рис. 1.3.5). В ІЧ спектрі лінії поглинання при 1602 та 1560 см^{-1} пов'язані з валентними коливаннями карбонілу. Карбонільні групи взаємодіють з ОН з енольної форми іншої молекули мезотріону, утворюючи кето-енол-димери [38].

Данні ІЧ-спектрів ліганду, його солей та отриманих синтезованих сполук наведені у таблиці 3.3. Значення зсувів смуг поглинання $\text{C}=\text{O}$ синтезованих сполук відносно лігандів в ІЧ-спектрах наведені у таблиці 3.4.

ІЧ-спектри ліганду та його комплексних сполук (CoL_2 , CuL_2 , CaL_2 , ZnL_2) наведені на Рис. 3.2, Рис. 3.3, Рис. 3.4, Рис. 3.5 та Рис. 3.6 відповідно. ІЧ-спектри сполук NaL , NH_4L та NEt_3L наведені в додатку Г.

Інші інтенсивні піки поглинання спостерігалися при 1662 см^{-1} , які відповідають за утворення π -зв'язування в ароматичному кільці, яке впливає на положення піку карбонільної групи кетону. Смуги поглинання при 1532 та 1355 см^{-1} відповідають асиметричним та симетричним коливанням груп NO_2 відповідно. Піки при 1321 і 1156 см^{-1} , пов'язані з валентними коливаннями групи SO_2 [38].

Таблиця 3.3 Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук, см⁻¹

Сполука		$\nu_s(\text{NO})$	$\nu_{as}(\text{NO})$	$\nu_{as}(\text{SO})$	$\nu_s(\text{SO})$	$\nu_s(\text{CO})$ енол	$\nu_{as}(\text{CO})$ енол	$\nu_{as}(\text{CO})$ кето
HL ¹	теор.[38]	1355	1532	1321	1156	1560	1606	1657
	практ.	1354	1534	1324	1150	1560	1602	1662
NaL ¹		1328	1520	1308	1138	-	1578	1642
NH ₄ L ¹		1326	1520	1304	1146	-	1566	1636
NEt ₃ L ¹		1354	1528	1312	1146	-	1584	1644
M ⁰ L ₂ ¹	Cu ⁰	1348	1534	1318	1144	-	1560	1642
	Co ⁰	1354	1534	1309	1146	-	1568	1638
	Zn ⁰	1346	1510	1316	1146	-	1558	1628
M ²⁺ L ₂ ¹	Cu ²⁺	1356	1540	1308	1146	-	1564	1655
	Co ²⁺	1344	1496	1318	1150	-	1550	1622
	Ca ²⁺	1350	1528	1316	1146	-	1560	1638

Таблиця 3.4. Частоти коливань групи С=О енольної на кетонній формі синтезованих сполук та їх зміщення відносно вільного ліганду, см⁻¹

Сполука		$\Delta\nu_{as}(\text{S=O})$	$\Delta\nu(\text{C=O})_{\text{енол}}$	$\Delta\nu(\text{C=O})_{\text{кето}}$
HL ¹		1324	1602	1662
NaL ¹		12	24	20
NH ₄ L ¹		20	36	26
NEt ₃ L ¹		12	18	18
M ⁰ L ₂ ¹	Cu ⁰	6	42	20
	Co ⁰	15	34	24
	Zn ⁰	8	44	34
M ²⁺ L ₂ ¹	Cu ²⁺	16	38	7
	Co ²⁺	6	52	40
	Ca ²⁺	8	42	24

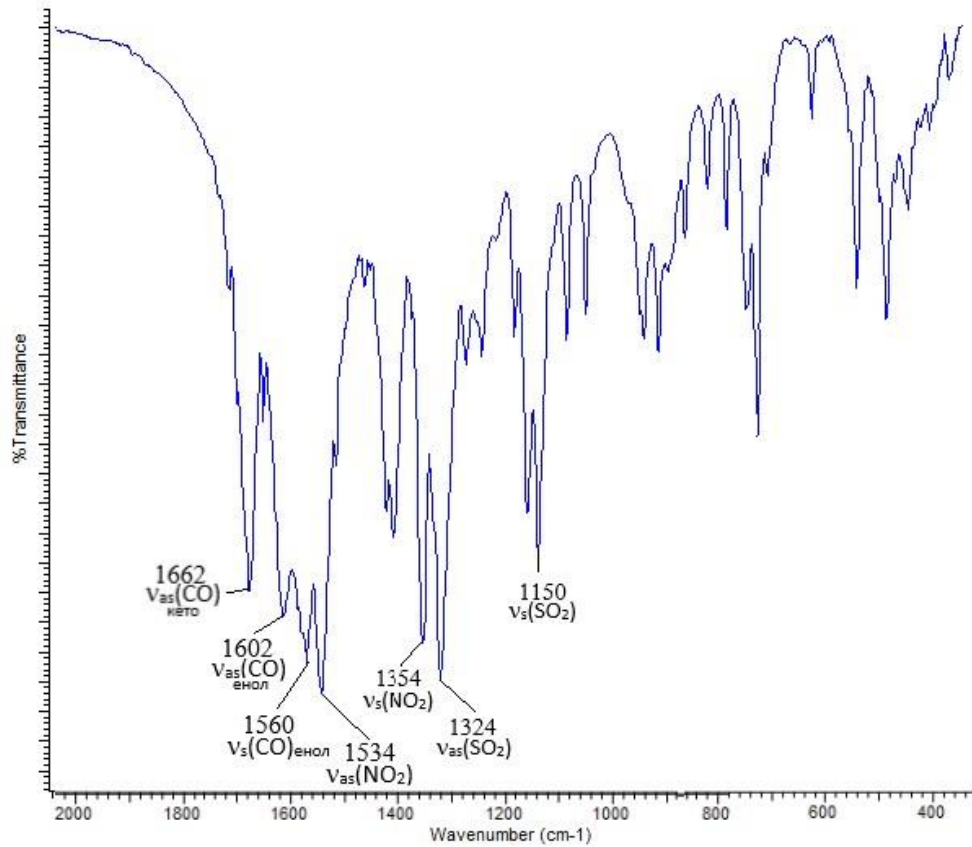


Рис. 3.2. ІЧ-спектр мезотріону HL¹

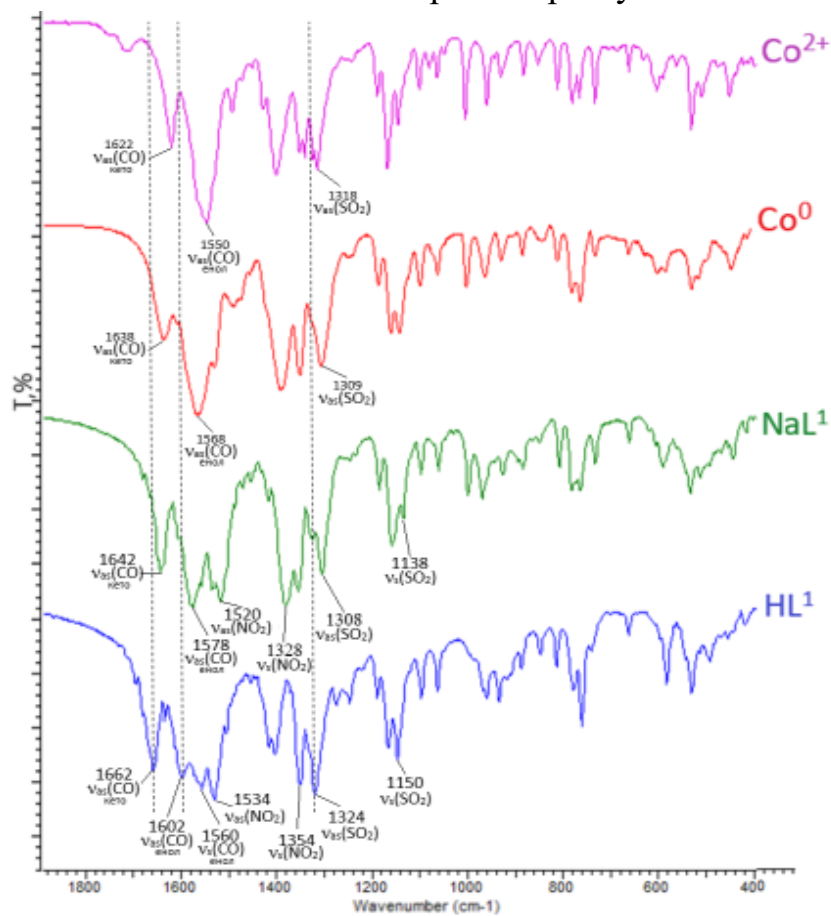


Рис. 3.3. ІЧ-спектри синтезованих сполук з сіллю кобальту та металічним кобальтом

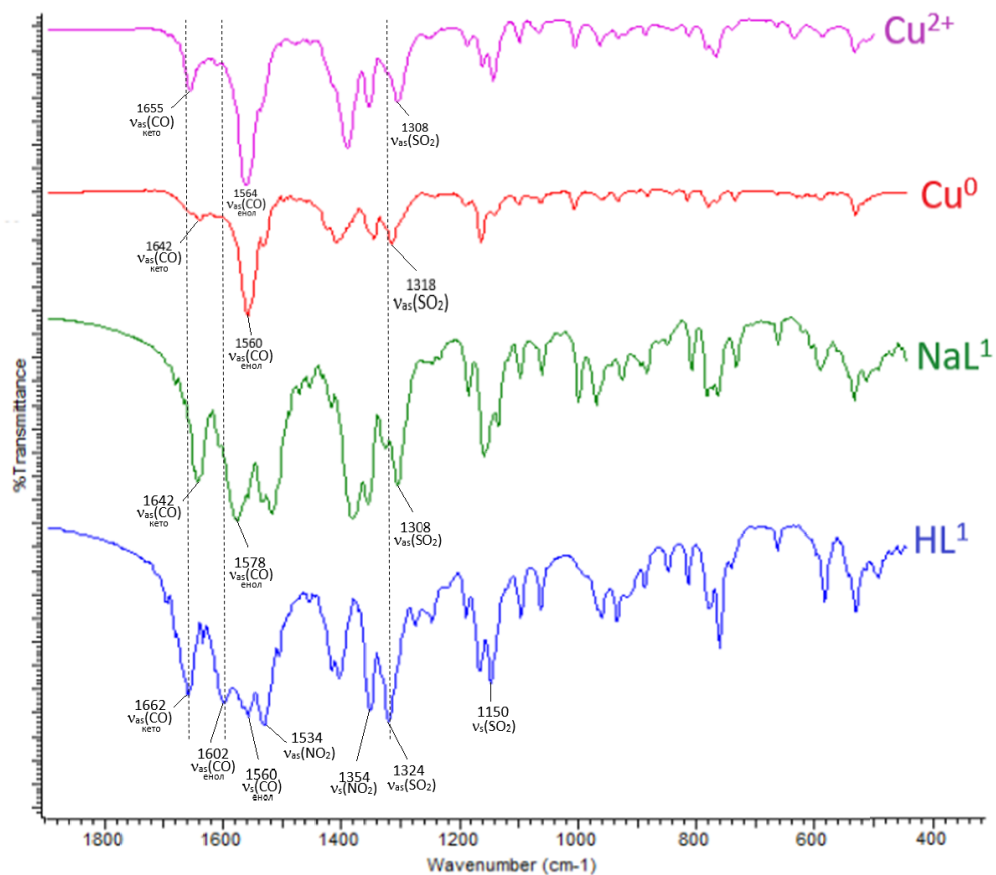


Рис. 3.4. ІЧ-спектри сполук з сіллю міді та металічною міддю

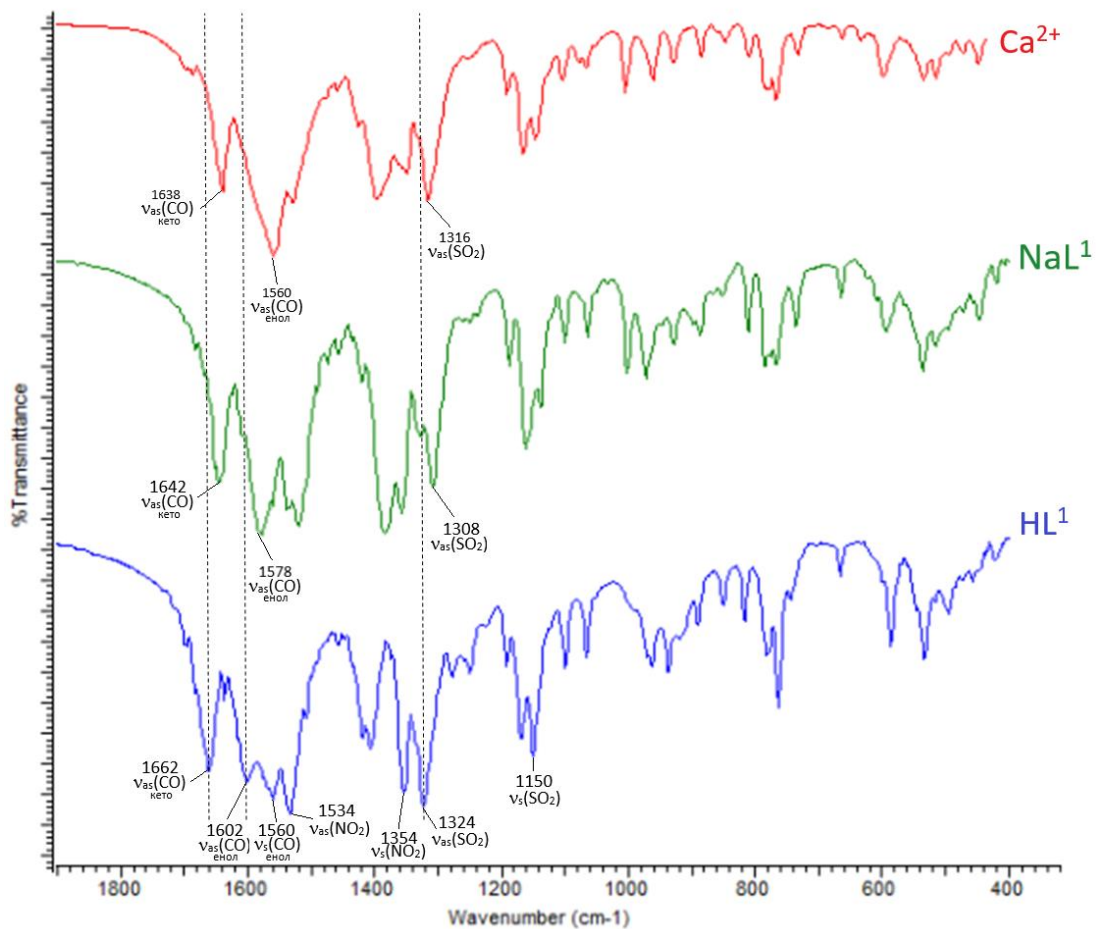


Рис. 3.5. ІЧ-спектри комплексу з CaCl_2 на основі мезотріону

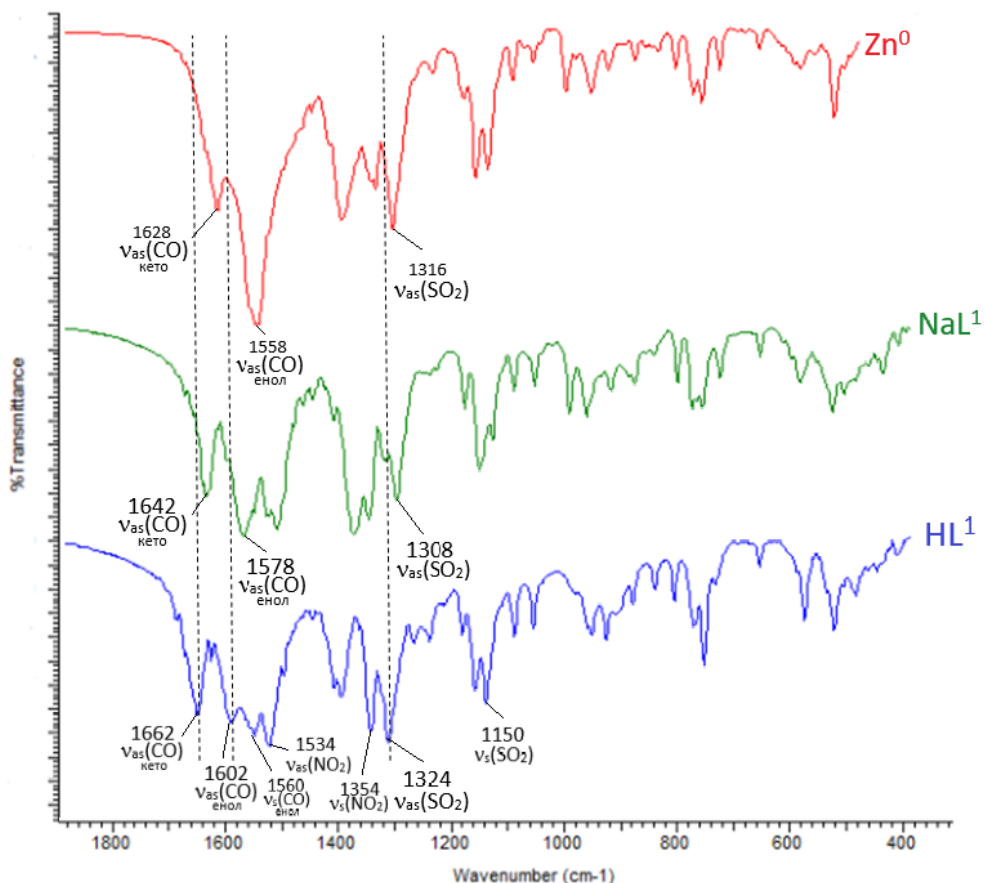


Рис. 3.6. ІЧ-спектри комплексу з металічним цинком на основі мезотріону

Смуги поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ для синтезованих сполук зміщені в більш низькочастотну область в порівнянні з вільним лігандом та його солями, оскільки при координації відбувається пониження порядку зв'язку. $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ NaL^1 та синтезованих сполук становить $7\text{-}50\text{ см}^{-1}$, а $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ NaL^1 та синтезованих сполук становить приблизно $6\text{-}20\text{ см}^{-1}$.

Можна зробити висновок, що ліганд координований до металів полідентатно через атоми оксигенів метилсульфонільної та карбонільної груп (Рис. 3.30).

3.2. Термогравіметричні дослідження синтезованих сполук

Коли йдеться про застосування синтезованих сполук дуже важливо знати їх термічну стійкість. Тому синтезовані сполуки 3-d металів обох лігандів було досліджено термогравіметричним аналізом.

3.2.1. Синтезовані сполуки з гліфосатом

Таблиця 3.5. Результати термогравіметричного аналізу синтезованих сполук Cu (II), Zn (II) та Co (II) на основі гліфосату

Комплекс	Стадія	T, °C	Термічний ефект	-Δm, %
Cu ⁰ HL	I	62-135	Ендо	7.05
	II	200-245	Ендо	15.61
	III	245-360	Екзо	5.34
Cu ⁰ (H ₂ L) ₂	I	79-121	Ендо	5.07
	II	172-270	Ендо	20.48
	III	270-379	Ендо	10.53
	IV	379-500	Екзо	6.34
CuHL	I	25-78	Ендо	4.31
	II	200-279	Ендо	19.93
	III	279-500	Екзо	7.59
Zn ⁰ HL	I	165-250	Ендо	24.11
	II	296-365	Екзо	13.79
	III	440-500	Екзо	7.92
Co ⁰ HL	I	120-203	Ендо	7.55
	II	203-244	Ендо	8.10
	III	244-500	Екзо	17.45
Co ⁰ H ₂ L(SCN)	I	25-126	Ендо	29.68
	II	224-362	Ендо	9.54
	III	362-500	Екзо	7.24
Zn ⁰ H ₂ L(SCN)	I	95-144	Ендо	4.47
	II	144-292	Ендо	21.54
	III	292-380	Ендо	11.16
	IV	420-500	Екзо	5.61
CoHL(NEt ₃) ₂	I	25-208	Ендо	30.66
	II	208-260	Ендо	12.63
	III	260-500	Екзо	21.36

Проаналізувавши термограми синтезованих сполук M^nHL (де, $M^n=Cu^0$, Co^0 , Zn^0 , Cu^{2+} ; $HL=$ гліфосат) (Рис. 3.8, Рис. 3.11, Рис. 3.12 та Рис. 3.9), було з'ясовано що їхній розклад відбувається майже однаково (Табл. 3.5).

Втрата маси відбувається в три стадії, виключенням став комплекс складу $Cu^0(H_2L)_2$ (Рис. 3.7) – чотири етапи. В області температур 80-170 °C спостерігається втрата маси, яка супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих ДТА. Вона відповідає випаровуванню води або втраті домішок. На другій стадії втрата маси відбувається в області температур 200-270°C і супроводжується поглинанням енергії. Це може свідчити про декарбоксилювання хелатів. Для комплексу з цинком температурний діапазон першої та другої стадій має трошки вищі значення і це можна пояснити тим, що комплекс не має додаткових молекул розчинника і при нагрівання відбувається відразу декарбоксилювання. Наступний, інтенсивний пік на кривій ДТА – екзотермічний - припадає на 300 °C і до 500 °C. Ця втрата характеризується утворенням поліфосфатів, що підтверджуються ІЧ-спектрами зразків після ТГА (Рис. 3.10 та Рис. 3.13).

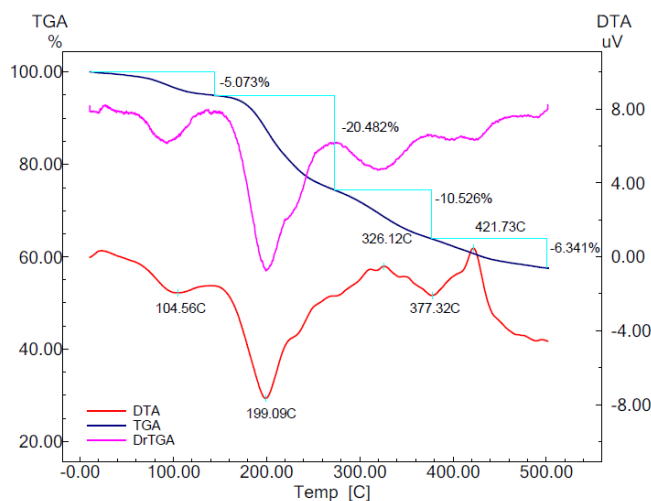


Рис. 3.7. Дериватограма координаційної сполуки $Cu^0(H_2L)_2$

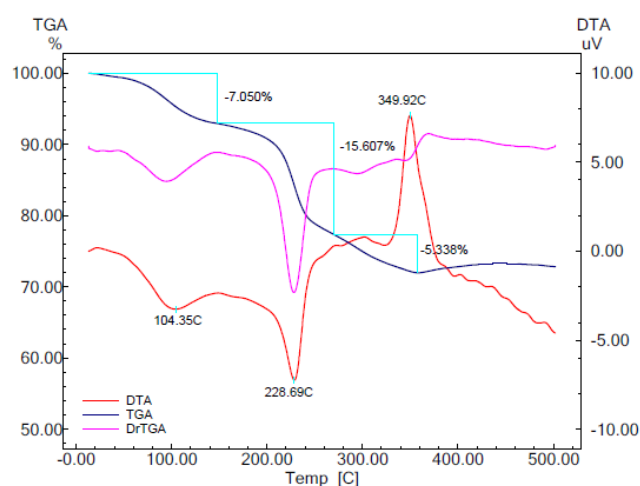


Рис. 3.8. Дериватограма координаційної сполуки Cu^0HL

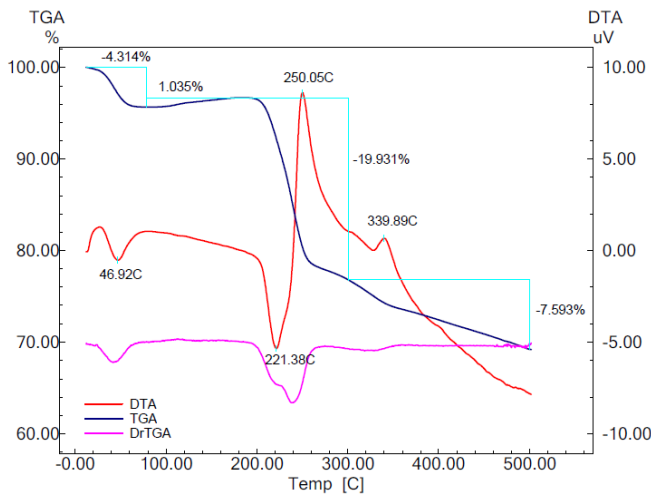


Рис. 3.9. Дериватограма координаційної сполуки CuHL

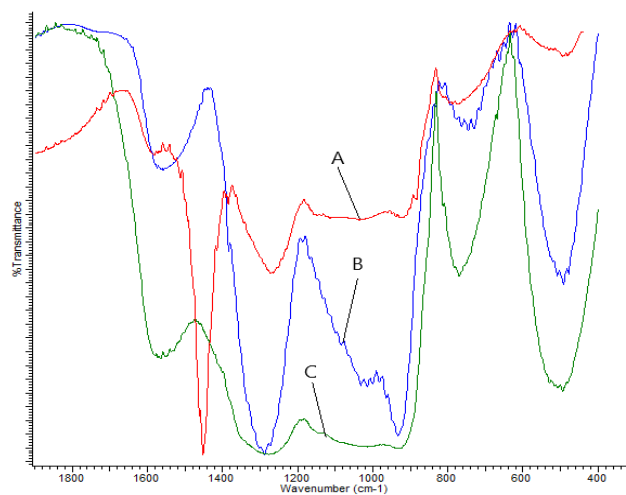


Рис. 3.10. ІЧ-спектри кінцевих продуктів ТГА синтезованих сполук Cu⁰(H₂L)₂(A), Cu⁰HL (B), CuHL (C)

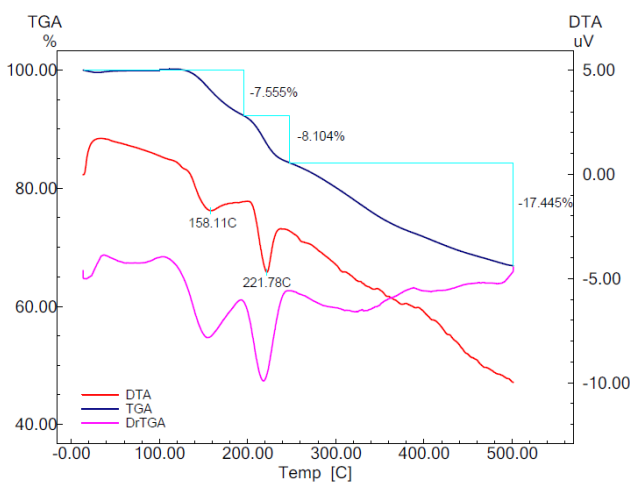


Рис. 3.11. Дериватограма комплексу Co⁰HL

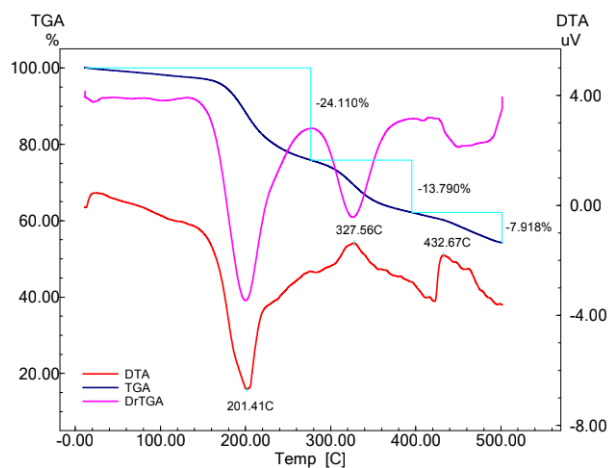


Рис. 3.12. Дериватограма комплексу Zn⁰HL

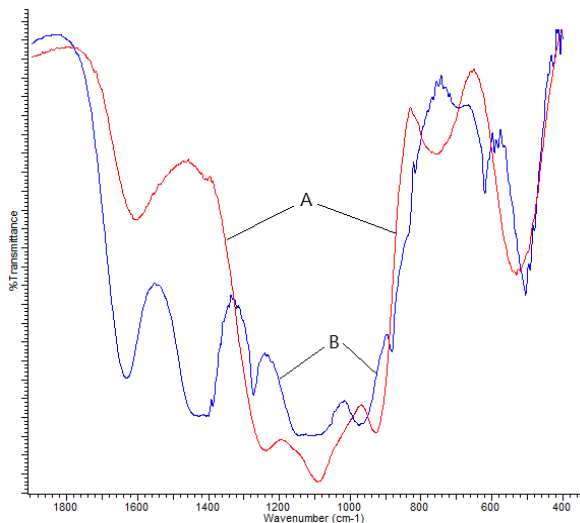


Рис. 3.13. ІЧ-спектри кінцевих продуктів ТГА синтезованих сполук Co⁰HL(A), Zn⁰HL (B)

Термогравіметричний аналіз комплексу, що має склад $Zn^0H_2L(SCN)$ та (де HL= гліфосат) показав (Рис. 3.14), що в складі синтезованих сполук є ~6% розчинника. В області температур 145-290⁰C спостерігається друга втрата маса ~21%, що супроводжується поглинанням енергії. Вона відповідає декарбоксілюванню. На третьому етапі розкладу відбулася втрата роданітного (SCN) вмісту комплексу (~13%). Останній екзотермічний пік на кривій ДТА, який спостерігається в діапазоні температур 380-500⁰C є останньою стадією розкладу хелатного комплексу і за результатами ІЧ-спектру свідчить про утворення поліфосфатів (Рис. 3.17 (B)).

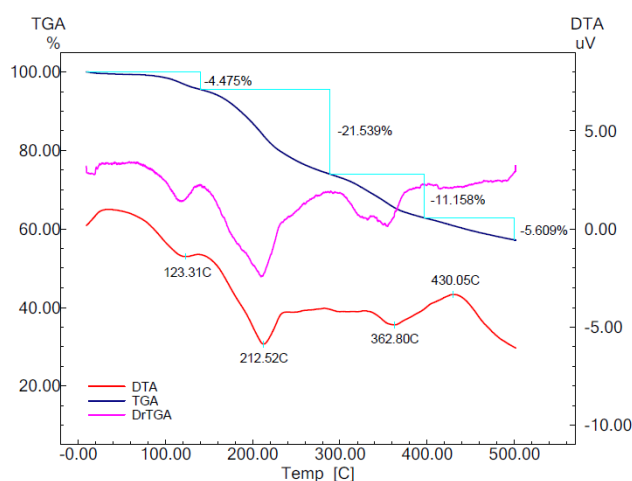


Рис. 3.14. Дериватограма комплексу $Zn^0H_2L(SCN)$

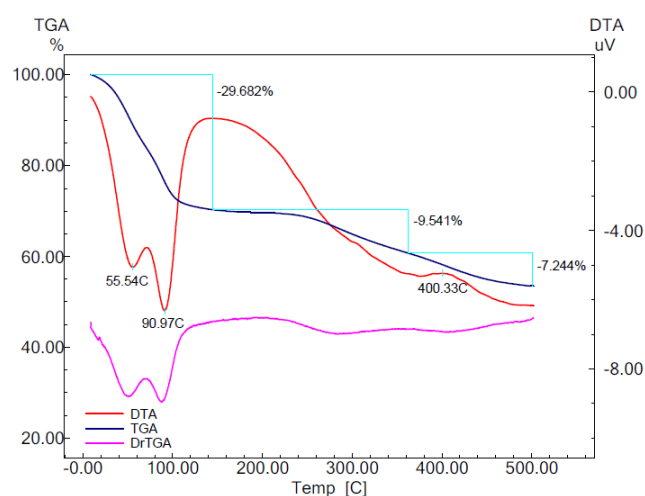


Рис. 3.15. Дериватограма комплексу $Co^0H_2L(SCN)$

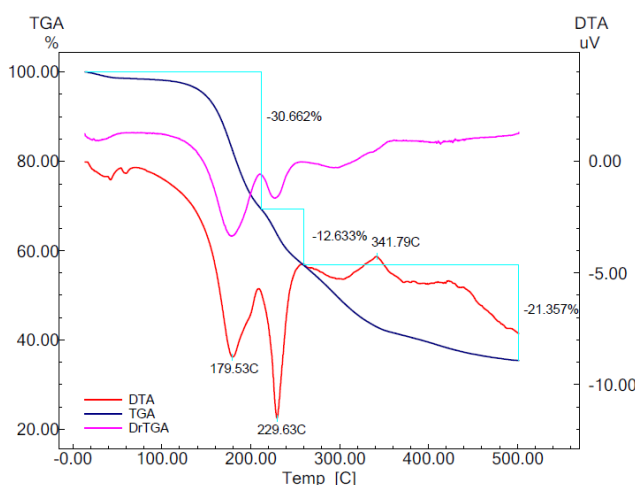


Рис. 3.16. Дериватограма комплексу $Co^0HL(NEt_3)_2$

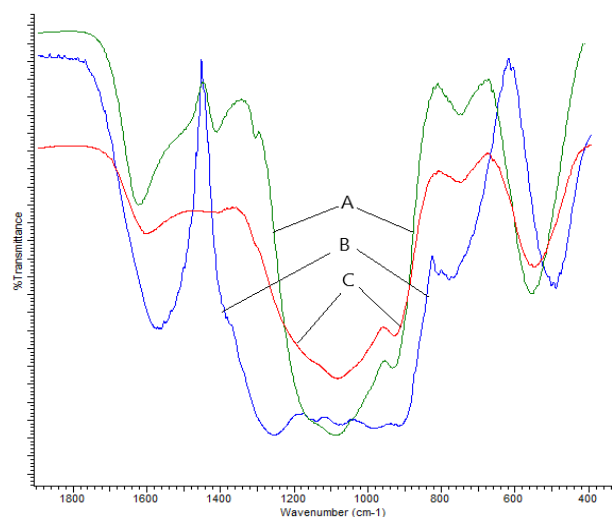


Рис. 3.17. ІЧ-спектри кінцевих продуктів ТГА синтезованих сполук $Co^0H_2L(SCN)$ (A), $Zn^0H_2L(SCN)$ (B), $CoHL(NEt_3)_2$ (C)

Розклад комплексу $\text{Co}^0\text{H}_2\text{L}(\text{SCN})$ (Рис. 3.15) є схожим із хелатом цинку, проте має нижчі значення температурного діапазону стадії розкладу. Деструкція цього комплексу відбувається в три етапи. На першому, що супроводжується ендотермічним ефектом, відбувається повна деструкція органічної складової комплексу (~30%). Другий етап втрати маси відповідає згоранню роданітної складової комплексу. Наступний, інтенсивний пік на кривій ДТА – екзотермічний - припадає на 362 °С і до 500 °С. Ця втрата може характеризуватись утворенням поліфосфатів, що підтверджуються ІЧ-спектром (Рис. 3.17 (А)) зразку після термогравіметричного аналізу.

Термогравіметричний аналіз показав (Рис. 3.16), що втрата маси комплексу $\text{CoHL}(\text{NEt}_3)_2$ відбувається в три етапи. В області температур 25-208 °С спостерігається перша втрата. Вона відповідає втраті двох молекул триетиламіну. На кривій ДТА другий ендотермічний пік комплексу спостерігається в точці плавлення гліфосата (230 °С) при 229 °С. Це є першим етапом розкладу, що дорівнює 13% від молекулярної маси зразка комплексу. Втрата маси близько 21% при 341 °С є третім етапом, який супроводжується виділенням енергії і за результатами ІЧ-спектру свідчить про утворення поліфосфатів (Рис. 3.17 (С)) .

3.2.2. Синтезовані сполуки з мезотріоном

Таблиця 3.6. Результати термогравіметричного аналізу мезотріону, його натрієвої солі та синтезованих сполук Cu (II), Zn (II) та Co (III) на основі мезотріону

Комплекс	Стадія	T, °C	Термічний ефект	$-\Delta m, \%$
HL^1	I	160-218		15.78
	II	218-360	Екзо	24.37
	III	360-500		25.21
NaL^1	I	25-182	Екзо	11.55
	II	182-281	Ендо	10.76
	III	281-358	Ендо	8.48
	IV	358-500	Екзо	21.91
CuL_2^1	I	191-263		7.95
	II	263-424	Екзо	74.15

Термогравіметричні дані розкладу синтезованих сполук наведені в таблиці 3.6.

Під час термічного розкладу молекули HL^1 (Рис. 3.18), за рахунок сильної окисної групи $-\text{NO}_2$, відбувається повне згорання.

Згідно з проведеними термічними дослідженнями останній етап розкладу натрієвої солі включає перетворення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ на Na_2SO_4 , що підтверджується результатами ІЧ спектроскопії (Рис. 3.20) .

ІЧ-спектр твердого продукту термічного розкладання зразку комплексу CuL^1_2 (Рис. 3.22) свідчить про те, що кінцевий продукт розкладання – оксид міді.

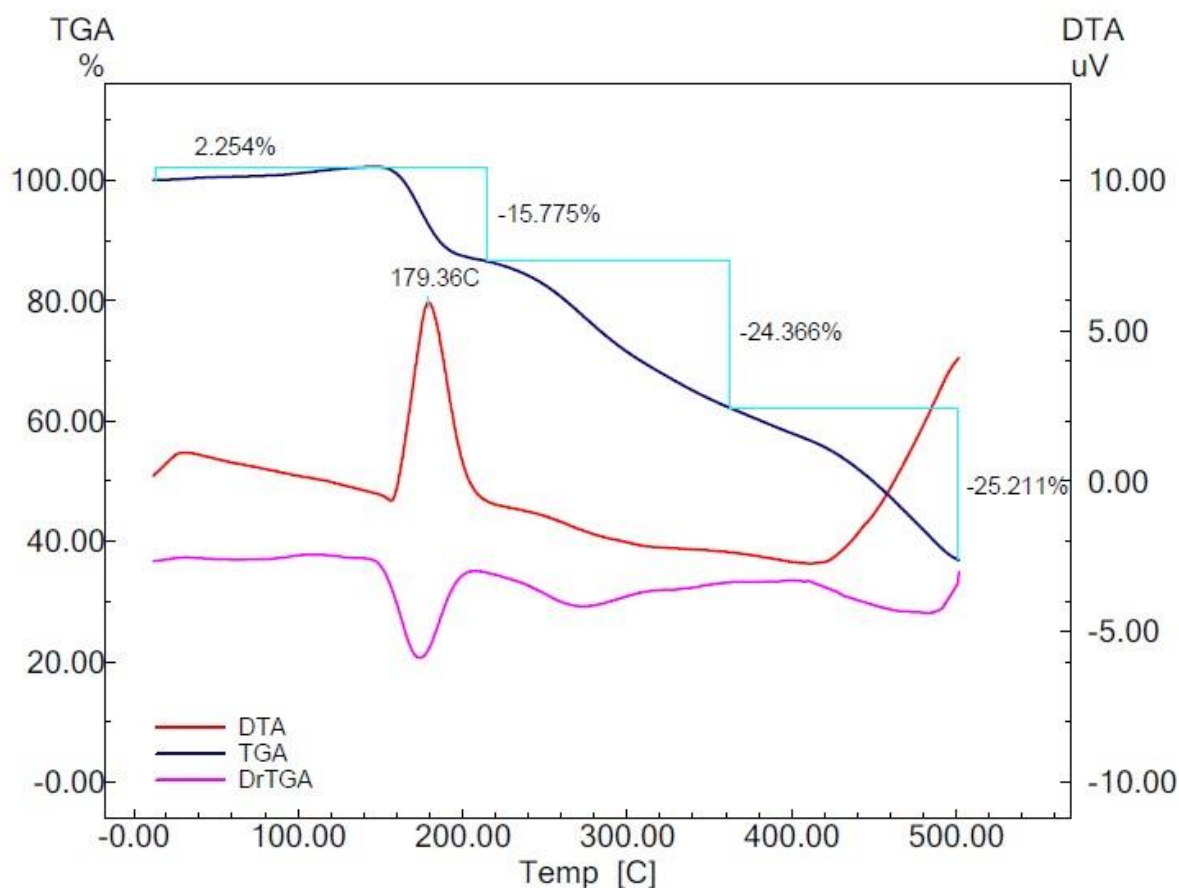


Рис. 3.18. Дериватограма мезотріону

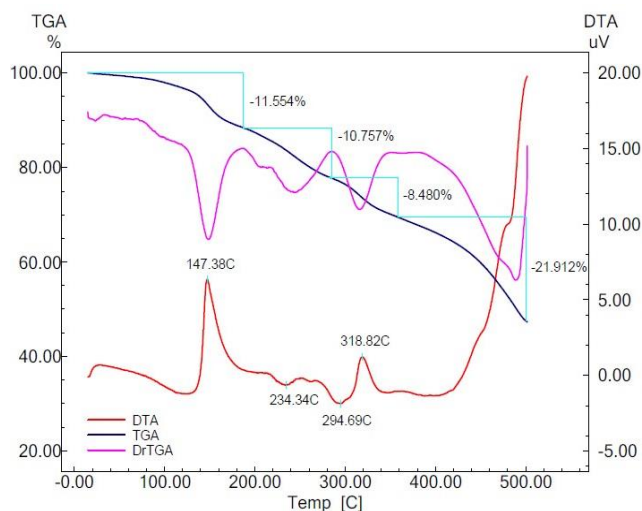


Рис. 3.19. Дериватограма NaL^1

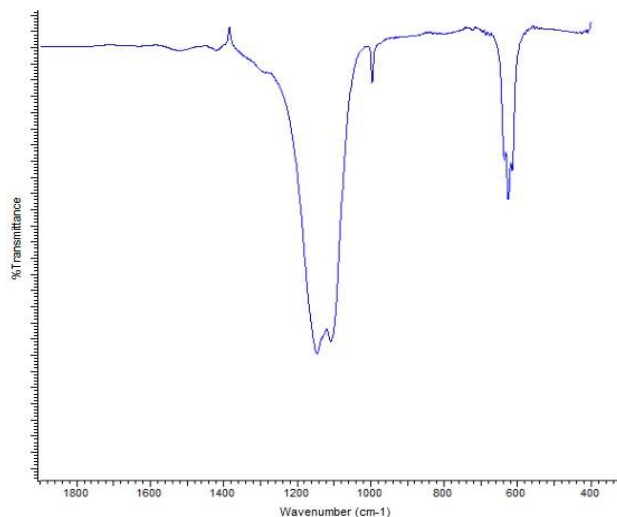


Рис. 3.20. ІЧ-спектр кінцевого продукту термічного розкладу NaL^1

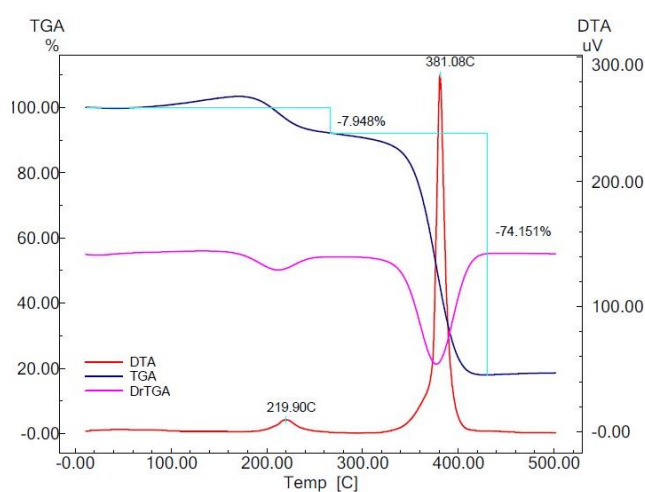


Рис. 3.21. Дериватограма координаційної сполуки CuL^2

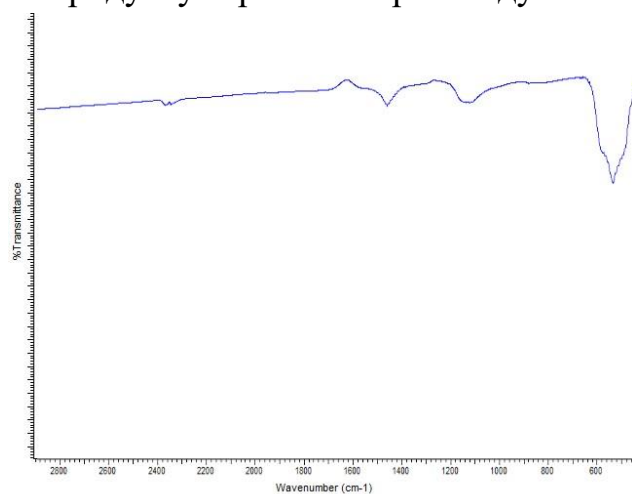


Рис. 3.22. ІЧ-спектр кінцевого продукту термічного розкладу CuL^2

3.3. Дослідження синтезованих сполук методом ПМР - спектроскопії

З метою вивчення змін в електронній будові синтезованих сполук CaL^2 , ZnL^2 та $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1] \cdot \text{EtOH}$ ми вивчали та порівнювали спектри ЯМР ^1H вільного ліганду, його амонійної, триетиламонійної солей та відповідних синтезованих сполук (Табл. 3.7).

Таблиця 3.7. Значення хімічних зсувів (δ) в ^1H ЯМР спектрах ліганду HL^1 , його натрієвої, амонійної, триетиламонійної солі та діамангнітних синтезованих сполук 3d- металів з лігандом, м. ч

Сполука	2H ^a	4H ^b	1H ^c	1H _{α}	1H _{β}	1H _{γ}	3H, CH ₃	Додаткові протонні групи
HL^1	1.91-1.94	2.67	15.74	7.73-7.76	8.37-8.39	8.64	3.42	-
NH_4L^1	1.72-1.75	2.16	-	7.29-7.31	8.08-8.09	8.42	3.37	7.31 (4H, NH ₄)
NEt_3L^1	1.72-1.75	2.15	-	7.29-7.31	8.08-8.09	8.42	3.33	1.15 (9H, CH ₃), 3.09 (6H, CH ₂), 3.16 (3H, CH ₃), 4.23 (1H, OH)
$[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1] \cdot \text{EtOH}$	1.75	2.17	-	7.29-7.31	8.11-8.12	8.45	3.39	4.39 (2H, OH), 1.05 (6H, CH ₃), 3.43 (4H, CH ₂)
ZnL^1_2	1.76	2.31	-	7.26-7.28	8.13-8.14	8.48	3.34	-
CaL^1_2	1.76-1.75	2.22	-	7.26-7.27	8.12-8.13	8.47	3.34	-

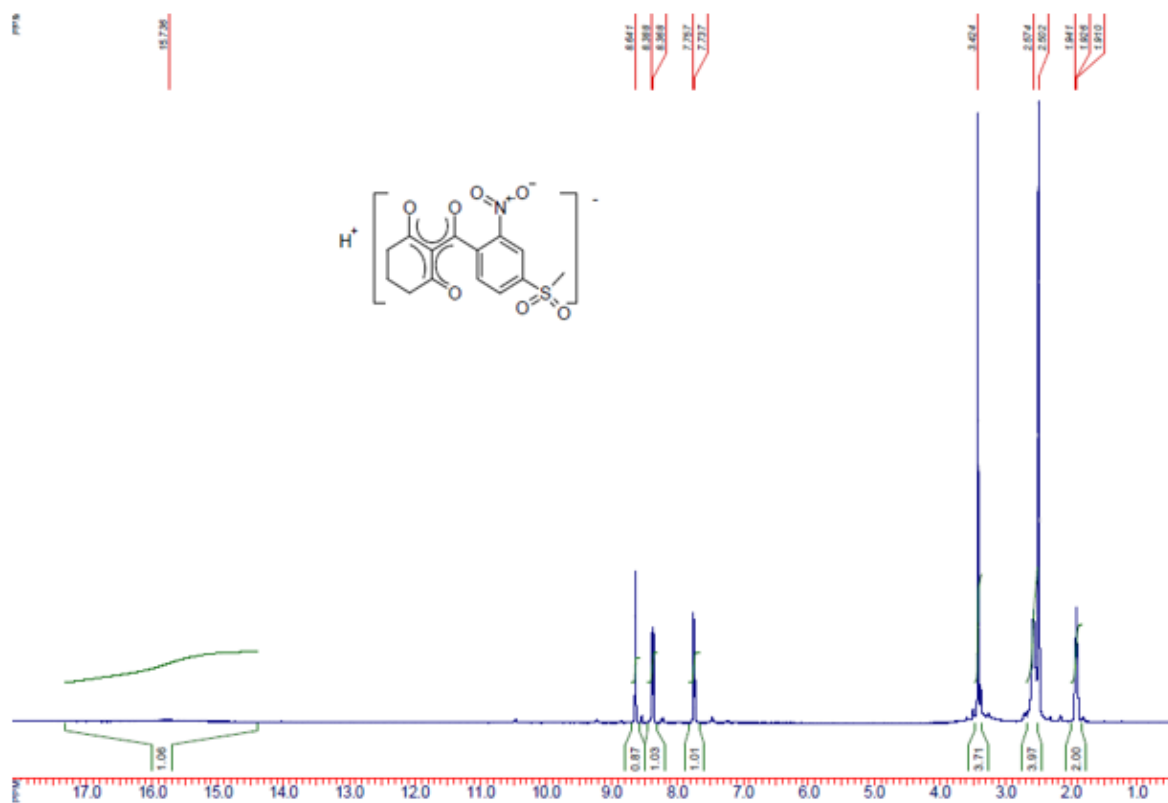


Рис. 3.23. ПМР-спектр мезотріону (HL^1)

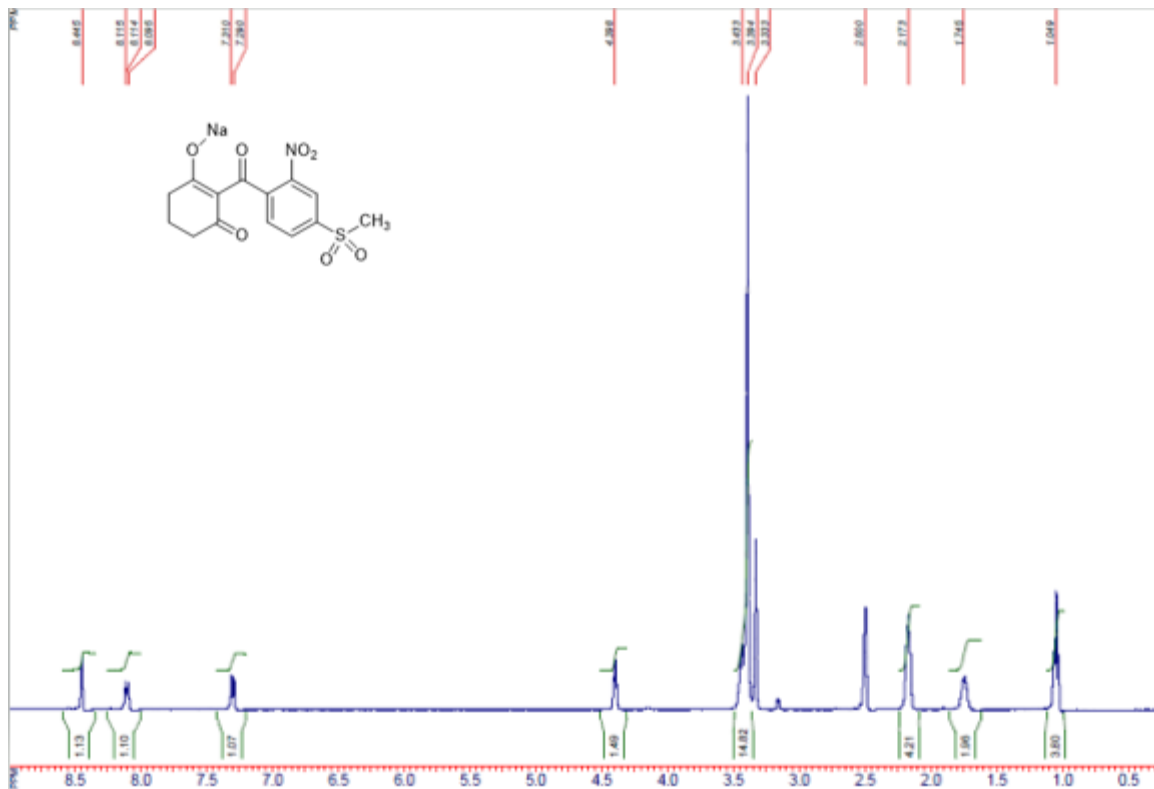


Рис. 3.24. ПМР-спектр натрієвої солі мезотріону $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1] \cdot \text{EtOH}$

Рисунки ПМР-спектрів амонійної, триетиламінної солей та синтезованих сполук цинку і кальцію на основі мезотріону наведені в додатках: Додаток А, Додаток Б, Додаток В та Додаток Г відповідно.

3.4. Дослідження натрієвої солі на основі мезотріону методом рентгеноструктурного аналізу

Монокристали $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1] \cdot \text{EtOH}$ придатні до зйомки були отримані при поступовому випаровуванні етанольного розчину. Кристали NaL^1 мають жовте забарвлення, триклінну сингонію, характеризуються наступними параметрами елементарної комірки: $a = 9.901 \text{ \AA}$; $b = 10.721 \text{ \AA}$; $c = 11.940 \text{ \AA}$; $\alpha = 69.789^\circ$; $\beta = 71.074^\circ$; $\gamma = 66.439^\circ$; $\rho = 1.415 \text{ г/см}^3$; $V = 1064.45 \text{ \AA}^3$; $M_r = 453/43 \text{ г/моль}$; $Z = 2$. Фрагмент структури комплексу наведений на Рис. 3.25, а його геометричні характеристики приведені у додатку Л.

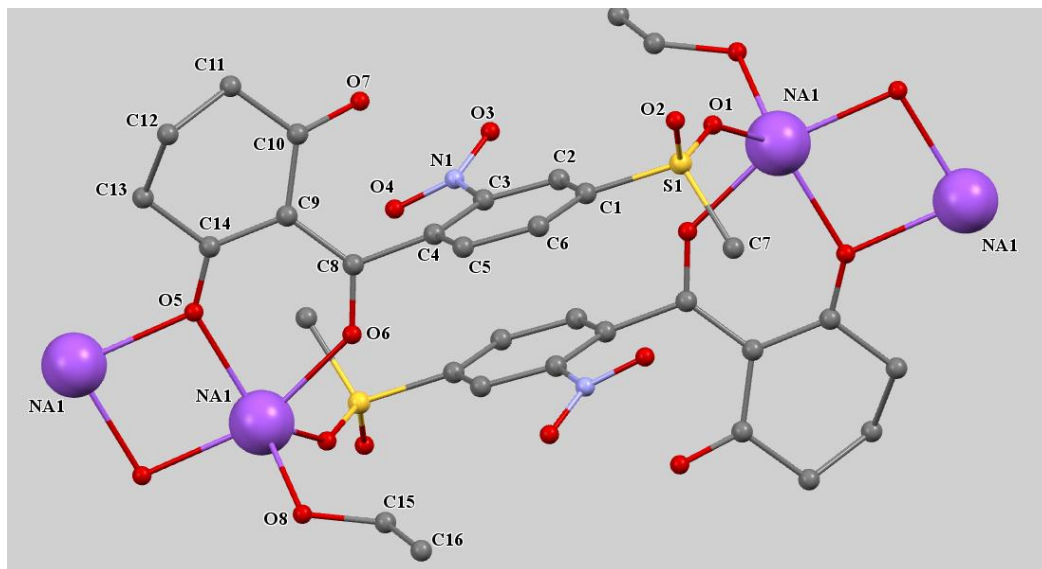


Рис. 3.25. Фрагмент будови сполуки $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1] \cdot \text{EtOH}$

Ліганд проявляє амполідентатну функцію. Координація до йону натрію відбувається через утворення хелату із залучення двох атомів кисню бензоїльної та циклогексанової груп. Хелатний фрагмент наближається до площинної будови. Водночас, атом кисню циклогексанового фрагменту проявляє місткову функцію до сусіднього йону натрію, таким чином, що утворюється плоский чотирикутник $\text{Na1-O5-Na1}''\text{-O5}''$ (Рис. 3.26) Операція симетрії у атомів однакова (1-x; 1-y; -z).

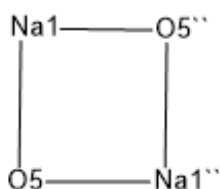


Рис. 3.26. Структурний фрагмент атомів Na та O

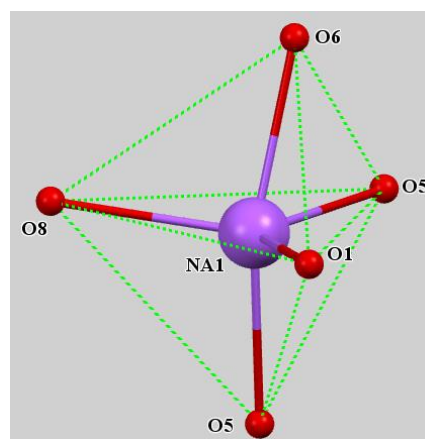


Рис. 3.27. Координаційний поліедр атома натрію

Координаційне оточення йону натрію ($\text{KЧ}=5$) (Рис. 3.27) має нерегулярну будову. Координаційна сфера формується атомами кисню O5 та O6 хелату, містковим атомом кисню O5'', атомом кисню O8 координованої молекули етанолу і атомом кисню O1''' (''' -x, 1-y, 1-z) метилсульфонільної групи сусідньої молекули. В результаті утворюється своєрідний димер (Na_2MES_2)

(Рис. 3.25), який стабілізується внаслідок π - π стекінгових взаємодій між ароматичними циклами. 2D полімер утворюється за рахунок водневих зв'язків, що виникають між некоординованими атомами кисню циклогексаніла і протону координованого етанолу сусіднього ланцюга (1D) (Рис. 3.28). Таким чином, мезотріоніл аніон виступає в ролі ліганду скорпіонатного типу [39].

1D полімер утворюється за рахунок місткової функції кисню O5 циклогексанового фрагменту в хелаті та йону натрію сусідньої молекули (Рис. 3.25). Нітрогрупи розташовані над ароматичними фрагментами саме по типу голова до хвосту - «вальтом».

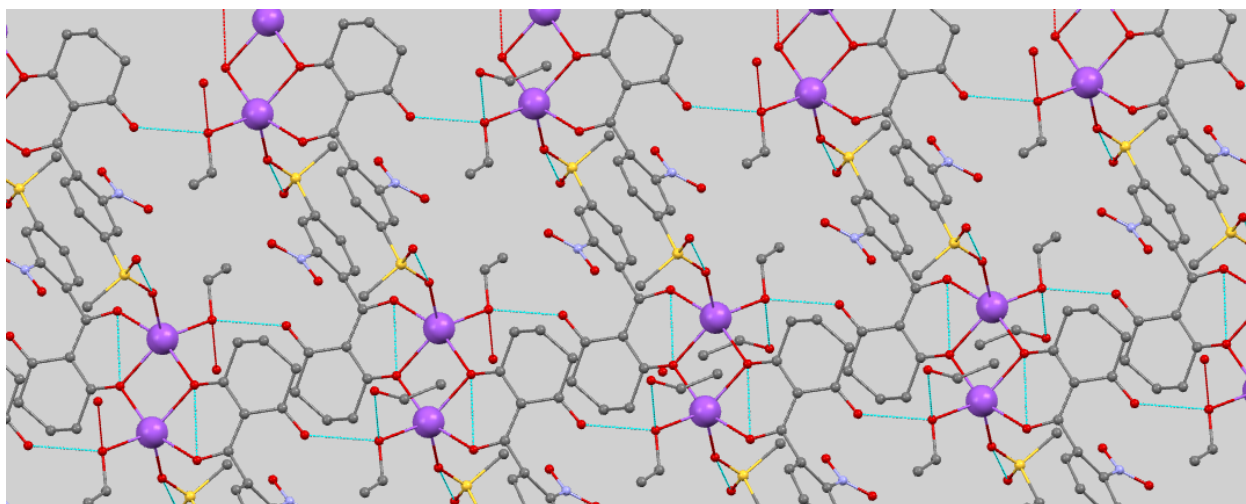


Рис. 3.28. Водневі зв'язки в сполуці NaL^1 (виділені блакитним кольором)

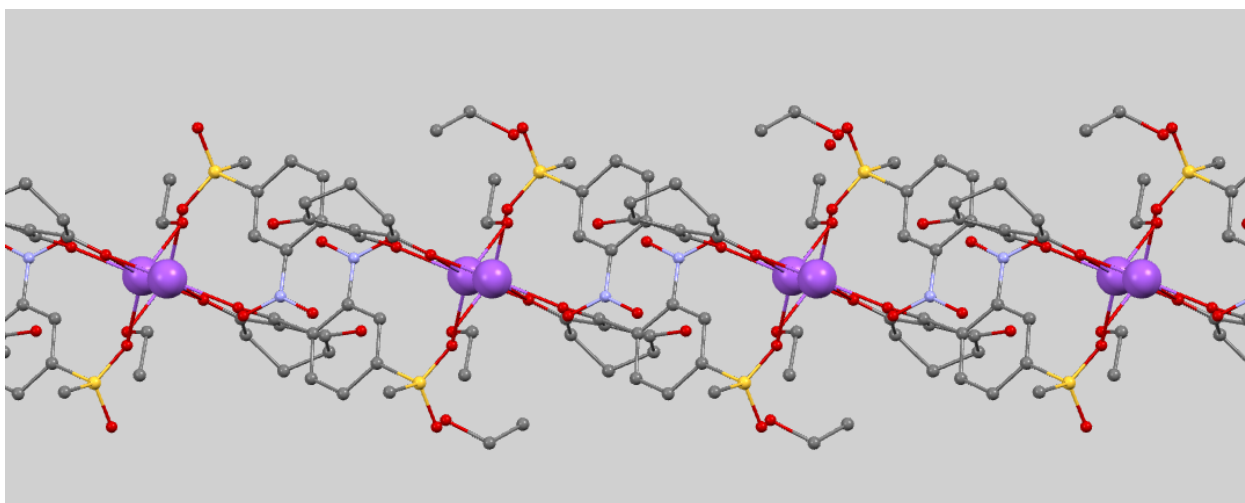


Рис. 3.29. 2D полімер сполуки $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1] \cdot \text{EtOH}$

2D полімер зверху та знизу екранований некоординованою молекулою етанолу. (Рис. 3.29)

В сполучці $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1]\cdot\text{EtOH}$ було виявлено два типи водневих зв'язків (Рис. 3.28):

- Перший - між атомом кисню некоординованої молекули етанолу та атомом кисню (O8) координованої молекули етанолу.
- Другий - між атомом кисню (O8) координованої молекули етанолу та вільним атомом кисню (O7) ліганда сусідньої молекули.

Основні геометричні характеристики водневих зв'язків сполуки $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1]\cdot\text{EtOH}$ приведені у таблиці 3.8.

Таблиця 3.8. Основні геометричні параметри водневих зв'язків

D-H...A			
O9-H9...O8		O8-H8...O7	
Зв'язок	Å	Зв'язок	Å
O9-H9	2.861	O8-H8	2.681
H9...O8	2.031	H8...O7	1.911
Кут	°	Кут	°
O9-H9...O8	149.43	O8-H8...O7	171.53

На основі проведених досліджень, а також порівнюючи результати ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та РСТА було запропоновано способи координації мезотріону з двовалентними *d*-металами (Рис. 3.30 та Рис. 1.22)

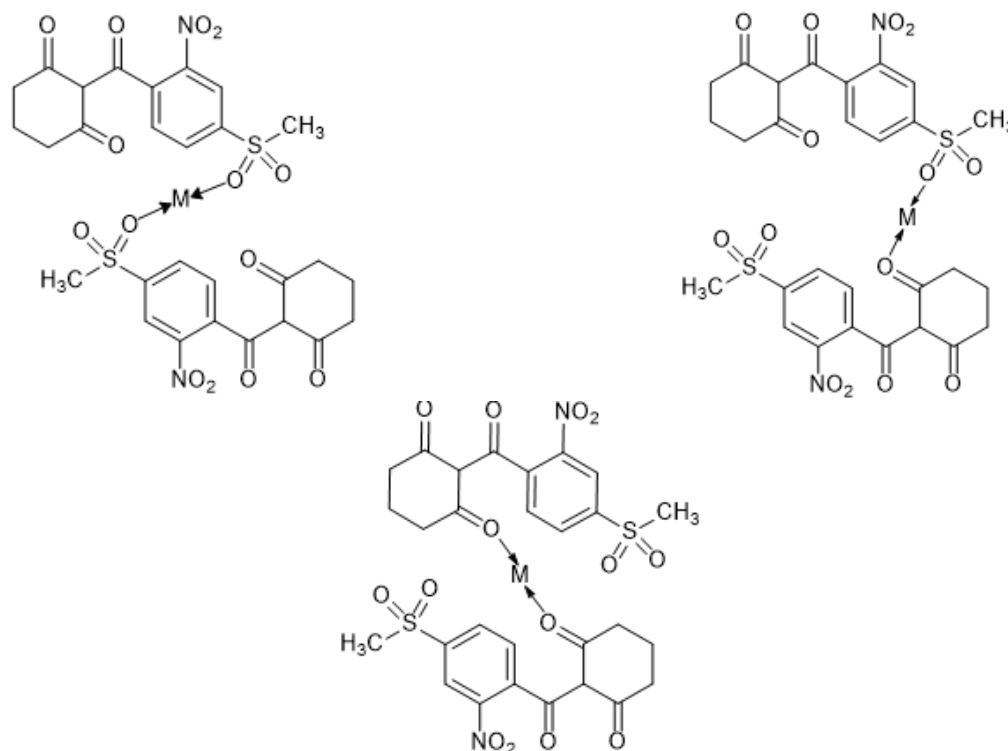


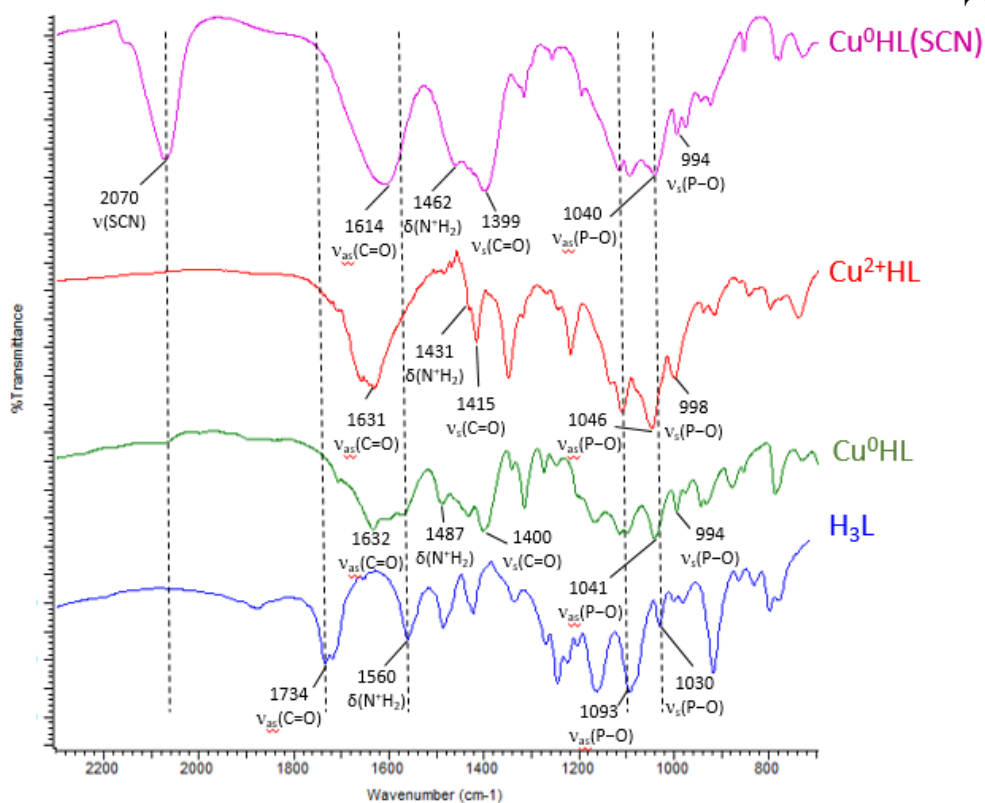
Рис. 3.30. Способи координації HL^1 з двовалентними *d*-металами

ВИСНОВКИ

1. У результаті роботи було синтезовано та досліджено синтезовані сполуки на основі гліфосату $\text{CuHL}(\text{SCN})$, $\text{CoHL}(\text{SCN})$, $\text{ZnHL}(\text{SCN})$, CoHL , ZnHL , CuHL та мезотріону $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{L}^1]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ZnL^1_2 , CaL^1_2 , CuL^1_2 .
2. На основі літературних даних і результатів ІЧ-спектроскопії було передбачено і запропоновано способи координації з двовалентними *d*-металами.
3. Полідентатна координація лігандів запропонована на основі даних ІЧ-спектроскопії. У випадку гліфосату спостерігається зміщення ліній поглинання $\text{C}=\text{O}$ карбоксильної, $\text{N}-\text{H}$ аміної та $\text{P}-\text{O}$ фосфатної груп. Для мезотріону синтезовані сполуки формуються при утворенні зв'язків атомів кисню карбоксильних та сульфонільної груп.
4. За допомогою термічного аналізу було показано, що вільний ліганд HL^1 згорає повністю до CO_2 та H_2O при $600\text{ }^\circ\text{C}$.
5. На підставі ТГА було встановлено, що кінцевими продуктами термічного розкладу синтезованих сполук на основі гліфосату є поліфосфати відповідних металів. За результатами ІЧ-спектроскопії термічний розклад комплексу міді на основі ліганду MES показав утворення оксиду міді, як кінцевого продукту; для натрієвої солі – сульфат натрію.
6. За результатами РСтА встановлено структуру натрієвої солі на основі мезотріону складу $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{L}^1]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Для йону натрію реалізується $\text{KЧ}=5$; сполука має полімерну будову.

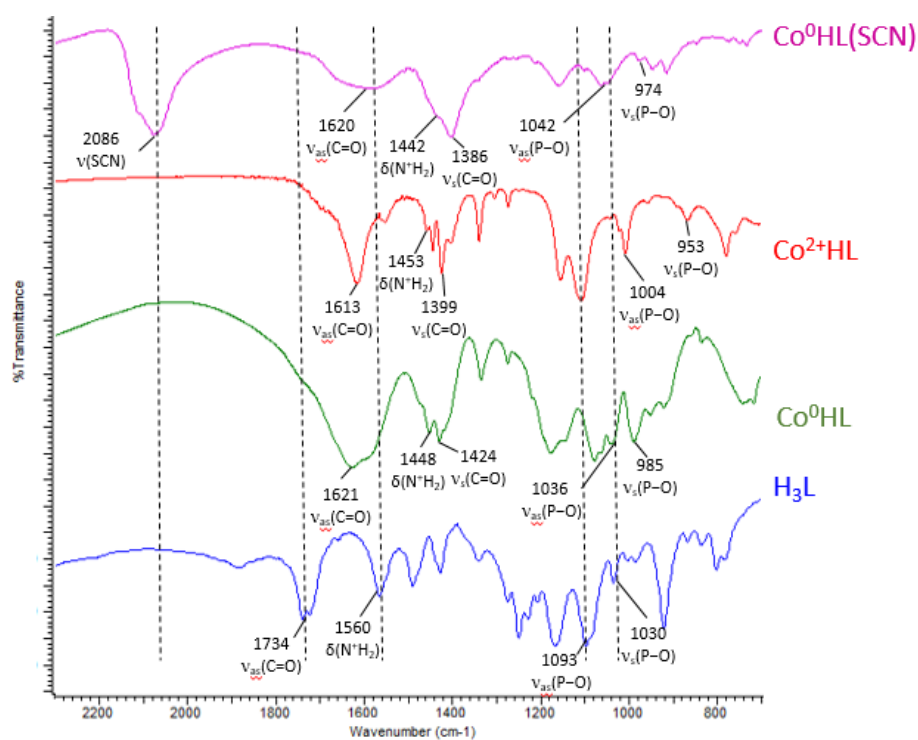
ДОДАТКИ

Додаток А

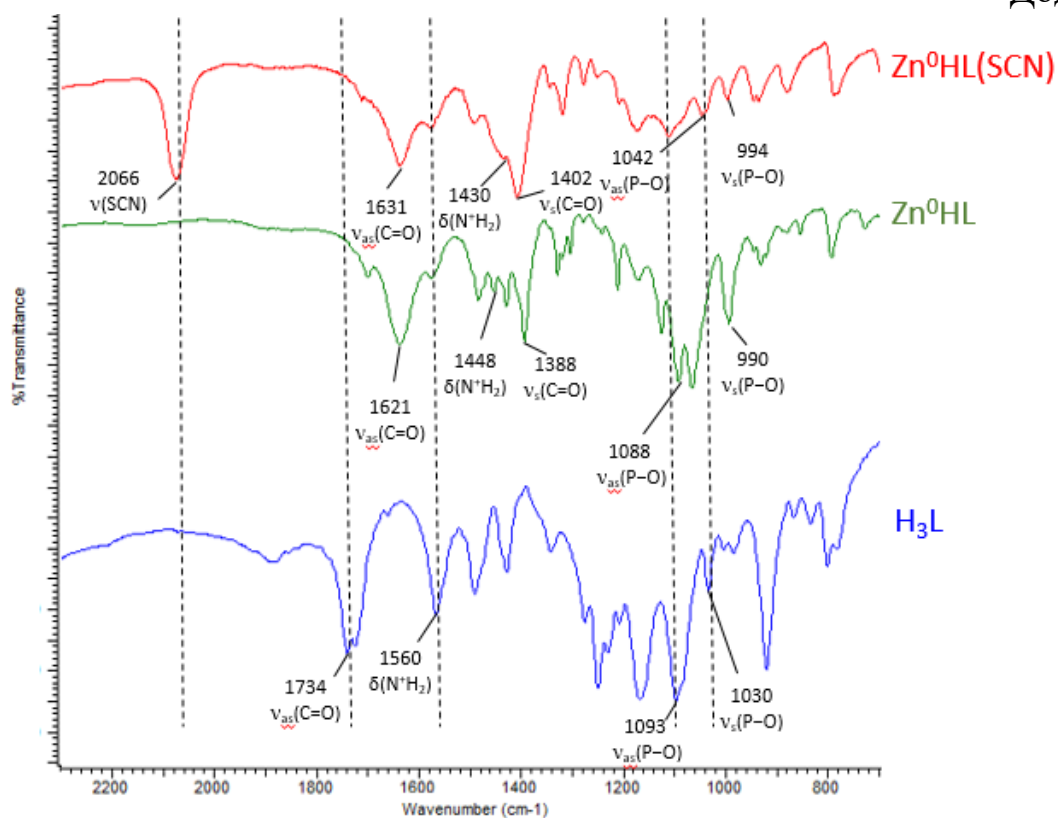


ІЧ-спектри синтезованих сполук з сіллю міді та металічною міддю на основі гліфосату

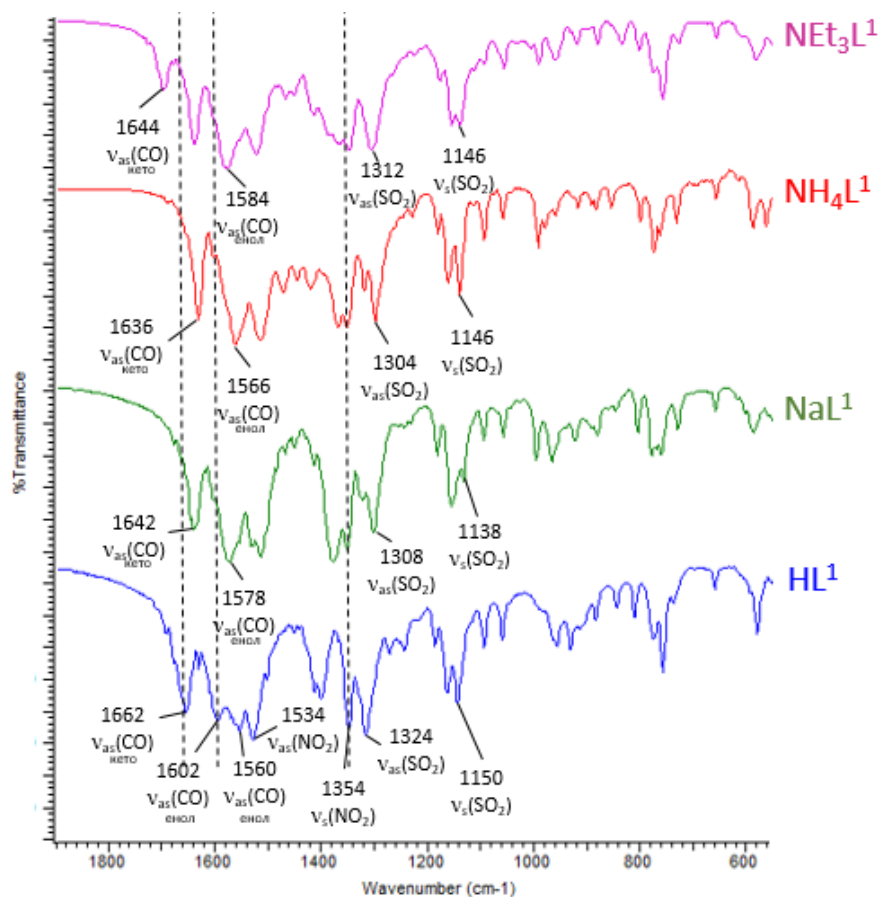
Додаток Б



ІЧ-спектри синтезованих сполук з сіллю кобальту та металічним кобальтом на основі гліфосату

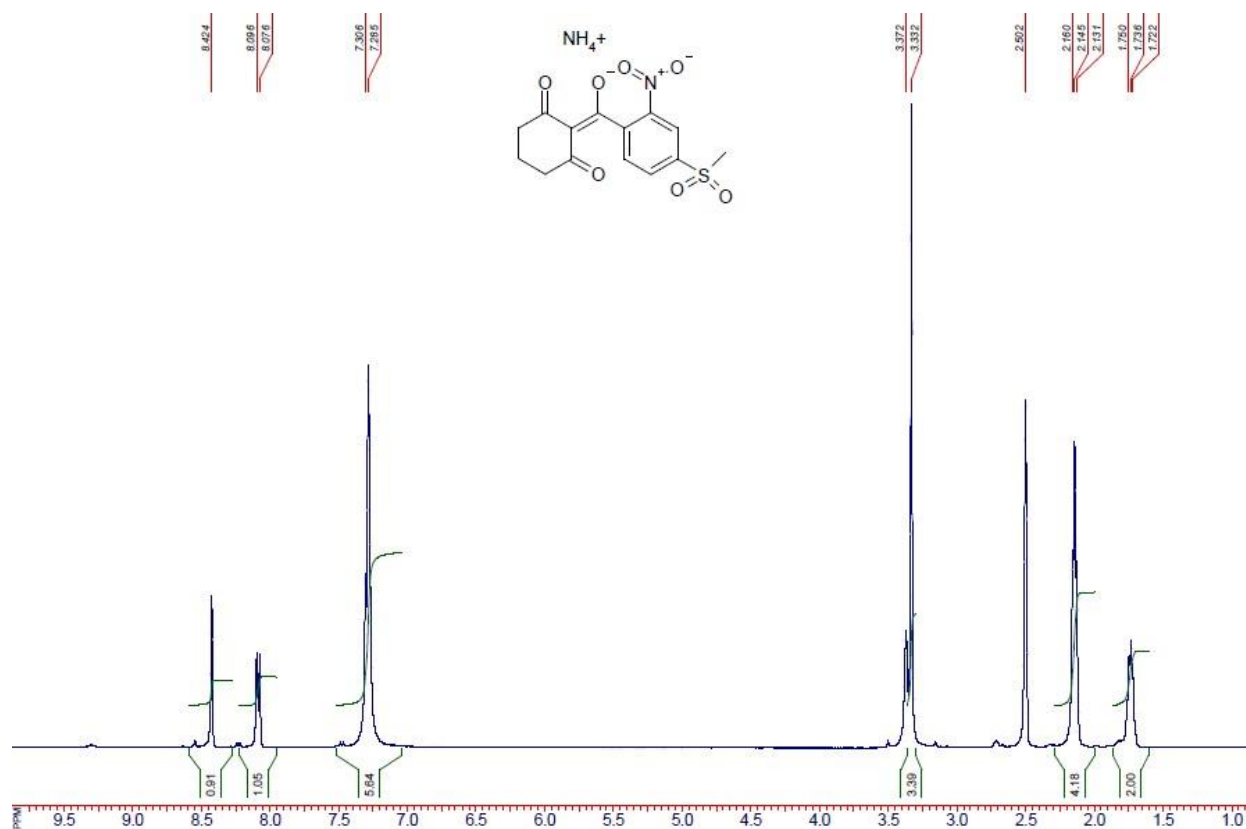


ІЧ-спектри синтезованих сполук з металічним цинком на основі гліфосату



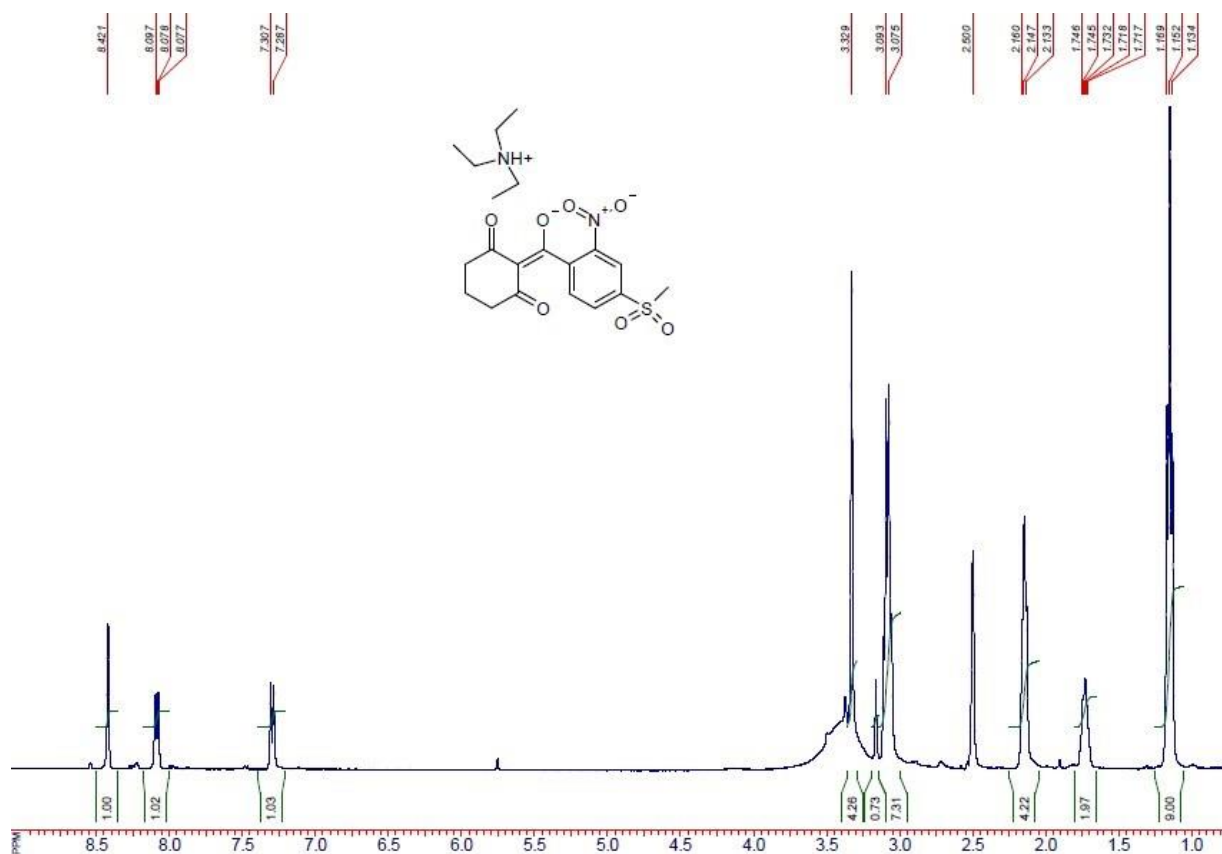
ІЧ-спектри синтезованих солей на основі мезотріону

Додаток Е

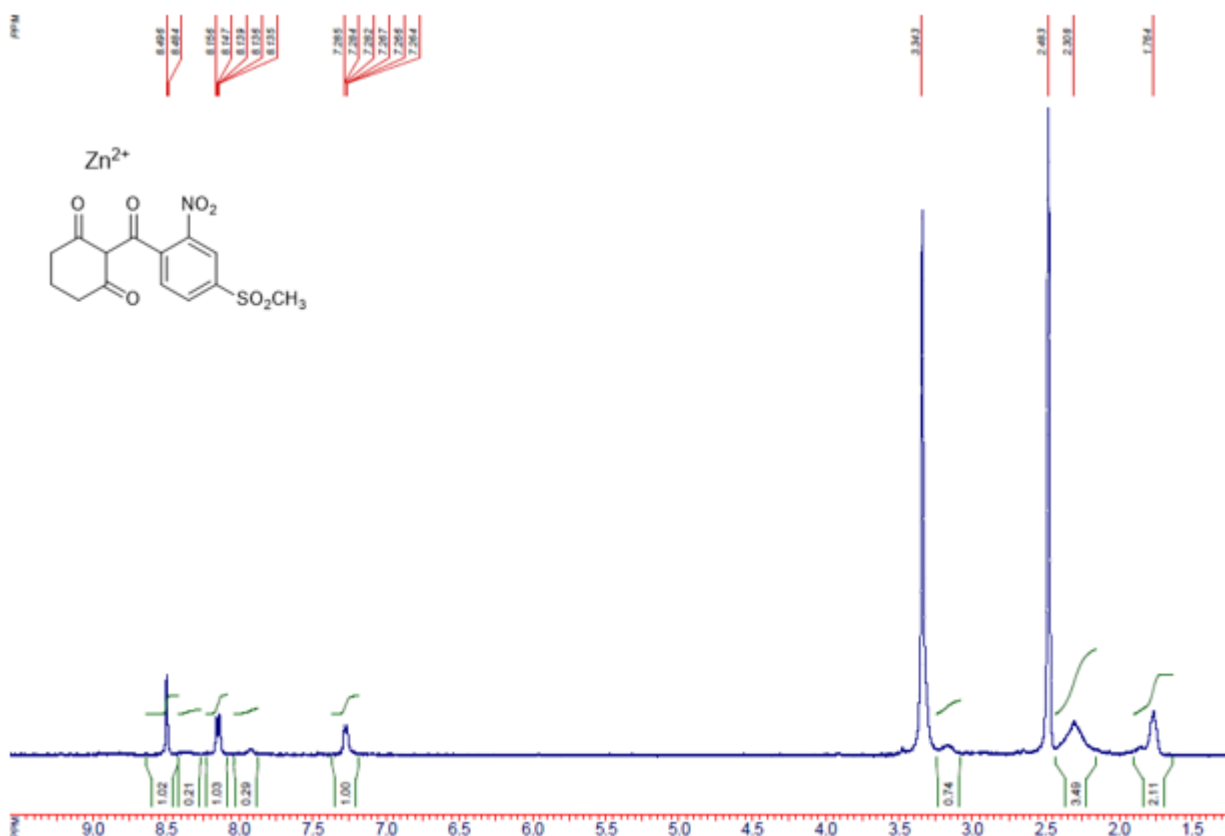


ПМР- спектр амонійної солі мезотріону

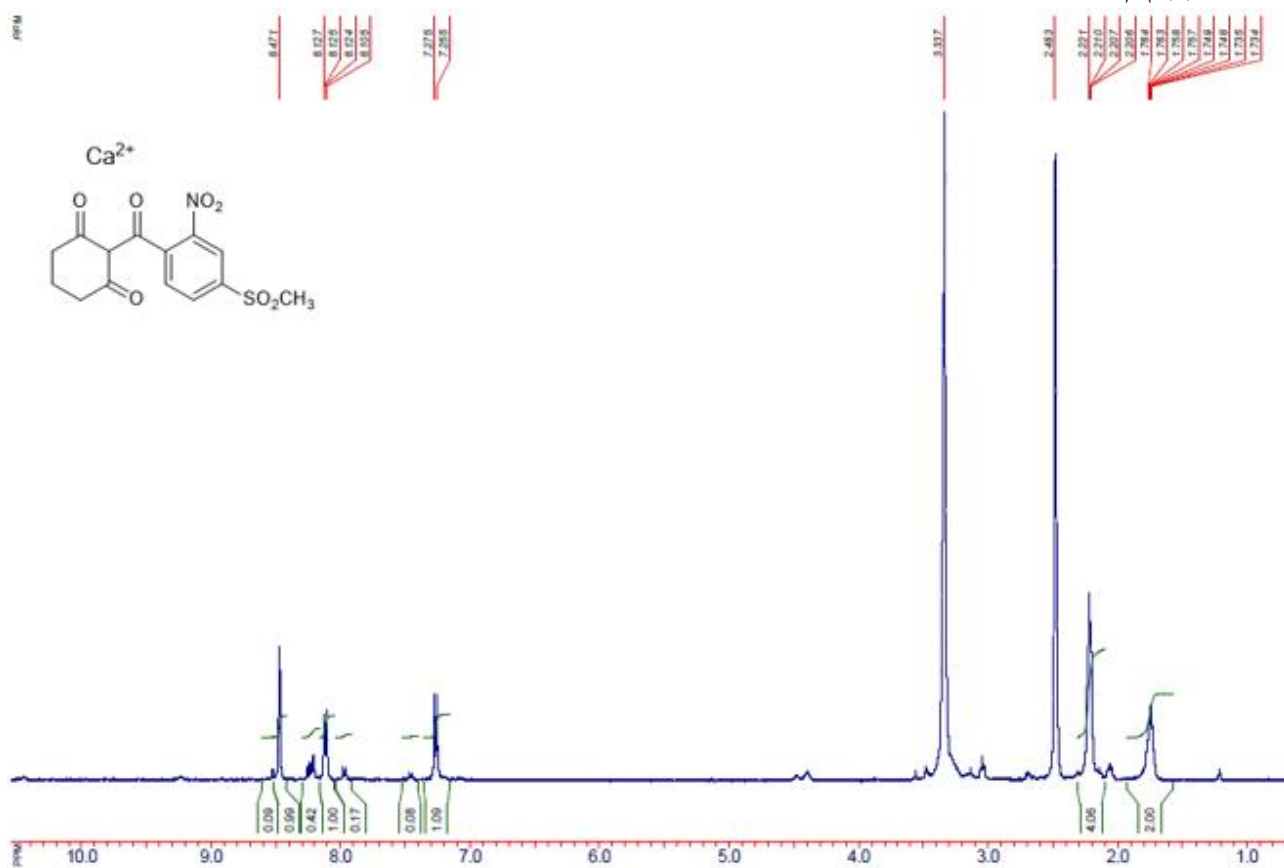
Додаток Ж



ПМР-спектр триетиламініної солі мезотріону



ПМР- спектр координаційної сполуки ZnM_2



ПМР- спектр координаційної сполуки CaM_2

Основні геометричні параметри сполуки $[\text{Na}(\text{EtOH})\text{L}^1]\cdot\text{EtOH}$

Зв'язок	Å	Зв'язок	Å	Зв'язок	Å
Na1-Na1	3.393	O5-C14	1.252	C8-C9	1.440
Na1-O6	2.281	O6-C8	1.237	C9-C10	1.448
Na1-O5	2.322	O7-C10	1.245	C9-C14	1.442
Na1-O5	2.319	O8-C15	1.443	C10-C11	1.506
Na1-O8	2.347	N1-C3	1.467	C11-C12	1.521
Na1-O1	2.370	C1-C2	1.377	C12-C13	1.521
S1-O2	1.439	C1-C6	1.386	C13-C14	1.514
S1-O1	1.444	C2-C3	1.384	C15-C16	1.462
S1-C7	1.756	C3-C4	1.391	O9A-C17A	1.421
S1-C1	1.774	C4-C5	1.392	C17A-C18A	1.461
O3-N1	1.218	C4-C8	1.528	O9B-C17B	1.32
O4-N1	1.218	C5-C6	1.393	C17B-C18B	1.51
Кут	°	Кут	°	Кут	°
O6-Na1-O5	73.84	C7-S1-C1	105.83	C4-C5-C6	121.1
O6-Na1-O5	159.87	S1-O1-Na1	144.83	C1-C6-C5	119.5
O5-Na1-O5	86.03	C14-O5-Na1	136.71	C6-C8-C9	126.09
O6-Na1-O8	93.09	C14-O5-Na1	129.28	O6-C8-C4	113.39
O5-Na1-O8	122.94	Na1-O5-Na1	93.97	C9-C8-C4	119.93
O5-Na1-O8	98.52	C8-O6-Na1	136.57	C8-C9-C14	120.89
O6-Na1-O1	90.74	C15-O8-Na1	109.37	C8-C9-C10	119.81
O5-Na1-O1	124.60	O4-N1-O3	123.5	C14-C9-C10	119.28
O5-Na1-O1	100.43	O4-N1-C3	118.29	O7-C10-C9	121.8
O8-Na1-O1	110.48	O3-N1-C3	118.14	O7-C10-C11	118.46
O6-Na1-Na1	116.90	C2-C1-C6	120.9	C9-C10-C11	119.64
O5-Na1-Na1	43.05	C2-C1-S1	119.18	C10-C11-C12	112.78
O5-Na1-Na1	42.98	C6-C1-S1	119.79	C11-C12-C13	108.70
O8-Na1-Na1	118.23	C1-C2-C3	118.48	C14-C13-C12	113.36
O1-Na1-Na1	120.79	C2-C3-C4	122.8	O5-C14-C9	123.8
O2-S1-O1	118.30	C2-C3-N1	117.48	O5-C14-C13	117.50
O2-S1-C7	108.75	C4-C3-N1	119.62	C9-C14-C13	118.72
O1-S1-C7	108.42	C3-C4-C5	117.3	O8-C15-C16	114.3
O2-S1-C1	107.71	C3-C4-C8	125.2	O9A-C17A-C18A	112
O1-S1-C1	107.14	C5-C4-C8	117.31	O9B-C17B-C18B	115

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Рогозин М.Ю.; Бекетова Е.А. Экологические последствия применения пестицидов в сельском хозяйстве. Молодой ученый. 2018, 25 (211), 39-43
2. Скопенко В.В., Гарновський А.Д., Кокозей В.Н., Кужаров А.С., Гохон-Зорилла Г., Бурлов А.С., Васильева О.Ю., Павленко В.А., Харисов Б.И., Херен Б.М., Бланко М.Л., Гарновський Д.А. Прямой синтез координационных соединений: Монография – К.: Вентур, 1997, 176.
3. Mahmood, I.; Imadi, S. R.; Shazadi, K.; Gul, A.; & Nakeem, K. R. Effects of Pesticides on Environment. Plant, Soil and Microbes. 2016, 253-269
4. Євтушенко М. Д. та ін. Фітофармакологія: Підручник / за ред. проф. М. Д. Євтушенка, Ф. М. Марютіна. — К. : Вища освіта, 2004. — 432 с.
5. Юданова Л.А. Пестициды в окружающей среде.- Новосибирск, 1989, С. 25-44, 141
6. Мельников Н.Н. Пестициды химия и технология применения. М.: Химия, 1987. 712 с.
7. Кузнецова Е. М.; Чмиль В. Д.; д.биол.н. Глифосат: поведение в окружающей среде и уровни остатков. Современные проблемы токсикологии.1/2010, 87-95
8. Hance RJ Pestic Sci 7: 1976; P. 363
9. Ott k., Aranibar N., Singh B., Stockton G. W. phytochem. - 2003. - v. 62.-n6.- p.971
10. Purdue University, Department of Horticulture and Landscape Architecture, Metabolic Plant Physiology Lecture notes, Aromatic amino acid biosynthesis, The shikimate pathway – synthesis of chorismate; 2001, pp. 156-167
11. Carlisle s.m. glyphosate in the environment / s.m. carlisle, j.t. trevors // water air soil pollut. — 1988. — vol. 39. — p. 409-420.
12. Glyphosate and ampa in drinking-water. — background document for development of who guidelines for drinking-water quality. Who. — 2005. — 10 p.
13. Nomura n. S. The adsorption and degradation of glyphosate in five hawaiian sugarcane soils / n.s. nomura, h.w. hilton // weed research. — 1977. — vol. 17. — p. 113-121.

-
14. Bronstad j.o. behaviour of glyphosate in the aquatic environment / j.o. bronstad, h.o. friestad // the herbicide glyphosate. Grossbard e. And atkinson d. (eds.). — butterworths : london, u.k. — 1985. —p. 206.
 15. Dick, R. E., & Quinn, J. P. (1995). Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation.
 16. Agrochemicals handbook 1993;dpr pestchem database(kollmanandsegawa, 1995)
 17. Лагунов а.г. пестициды в сельском хозяйстве. - м.: мир. - 1985. - с. 3.
 18. Массалимов И. А., Удовенко И. Ф., Киреева М. С., Вихарева И. Н. Применение водных серосодержащих композиций в качестве средств защиты растений. Башкирский химический журнал. 2006. Том 13. №4. 97-100
 19. Christopher G. Knudsen. Certain substituted bis (2-benzoyl-3-охо-cyclohexenyl) thioglycols. US patent 5152826A. 1992. Syngenta Group Co. Ltd
 20. Carles, L., Joly, M., & Joly, P. Mesotrione Herbicide: Efficiency, Effects, and Fate in the Environment after 15 Years of Agricultural Use. CLEAN - Soil, Air, Water, 2017. 45(9), 1700011.
 21. Mesotrione First draft prepared by K. Low and M. Tasheva, 2014, 241–305
 22. Piancini, L. D. S., Guiloski, I. C., de Assis, H. C. S., & Cestari, M. M., Mesotrione herbicide promotes biochemical changes and DNA damage in two fish species., Toxicology Reports, 2015. 2, 1157–1163.
 23. Bensalah, N., Khodary, A., & Abdel-Wahab, A. Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process. Journal of Hazardous Materials, 2011. 189 (1-2), 479–485.
 24. Dyson, J. S., Beulke, S., Brown, C. D., & Lane, M. C. G. Adsorption and Degradation of the Weak Acid Mesotrione in Soil and Environmental Fate Implications. Implications. Journal of Environment Quality, 2002. 31(2), 613.
 25. Alferness, P., & Wiebe, L. Determination of Mesotrione Residues and Metabolites in Crops, Soil, and Water by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002 50(14), 3926–3934.

-
26. Barchanska, H., Kluza, A., Krajczewska, K., & Maj, J. Degradation study of mesotrione and other triketone herbicides on soils and sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 2015. 16(1), 125–133.
 27. Keki H. G., Suchet S. M., Nandkumar J. J., Shekhar V. S., Pragnesh D. D., Synthesis Of Mesotrione, US patent 2020031767A1. current assignee Gharda Chemicals Ltd, 2017
 28. O'Neil, M.J. (ed.). *The Merck Index -An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013., p. 1097
 29. US EPA; Estimation Program Interface (EPI) Suite. V. 4.11.,2012. Available from, as of April 11, 2014
 30. Tomlin CDS, ed. Mesotrione (104206-82-8). In: *The e Pesticide Manual*, V. 2.2. 2002. Surrey UK, British Crop Protection Council.
 31. MacBean C, ed; *e-Pesticide Manual*. 15th ed., v. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Mesotrione (104206-82-8).2008-2010
 32. European Commission; Health & Consumer Protection Directorate General. Mesotrione - SANCO/1416/2001 - Final. 14 April 2003. Available, as of April 11, 2014
 33. Johnny D. Reynolds, Greensboro,; John R. James, Greensboro,; Andrew M. Pearson, Greensboro, Stabilized Pesticidal Granules, US patent 20070207929 A1, assigned to Syngenta Crop Protection, Inc., Greensboro, Nc (US), 2007
 34. Le Person, A., Siampiringue, M., Sarakha, M., Moncomble, A., & Cornard, J.-P. The photo-degradation of mesotrione, a triketone herbicide, in the presence of Cu II ions *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016. 315, 76–86.
 35. Krawczyk H, Bartczak TJ *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 82: 1993; p.117
 36. Kobylecka, J., Ptaszyński, B., & Zwolinńska, A. Synthesis and Properties of Complexes of Lead(II), Cadmium(II), and Zinc(II) with N-Phosphonomethylglycine. *Monatshefte Fuer Chemie/Chemical Monthly*, 2000. 131(1), 0001–0011.
 37. Julia Sheals, Per Persson, Britt Hedman IR and EXAFS Spectroscopic Studies of Glyphosate Protonation and Copper (II) Complexes of Glyphosate in Aqueous Solution; 2000; 32-48

-
38. Mariadel Carmen Galán-Jiménez, Esmeralda Morillo, Frédérique Bonnemoy, Clarisse Mallet, Tomás Undabeytia, A sepiolite-based formulation for slow release of the herbicide mesotrione, *Applied Clay Science*. 189, 2020, 105503
39. Olyshevets, I., Ovchynnikov, V., Kariaka, N., Dyakonenko, V., Shishkina, S., Sliva, T., Ostrowska M., Jedynczuk. A, Gumienna-Kontecka E., and Amirkhanov. V. Lanthanide complexes based on a new bis-chelating carbacylamidophosphate (CAPH) scorpionate-like ligand. *RSC Advances*, 2020. 10(42), 24808–24816.