

ратурний інтервал 560–680 °С), що супроводжується сильним ендоефектом з піком при 650 °С. Загальна втрата маси складає 25,0 %. За даними порошкової рентгенографії кінцевим продуктом розкладу  $Ti(PO_3)_3$  є дифосфат титану (IV). Таким чином окиснення та термічний розклад на повітрі  $Ti(PO_3)_3$  супроводжується сублімацією  $P_2O_5$  та відповідає схемі:

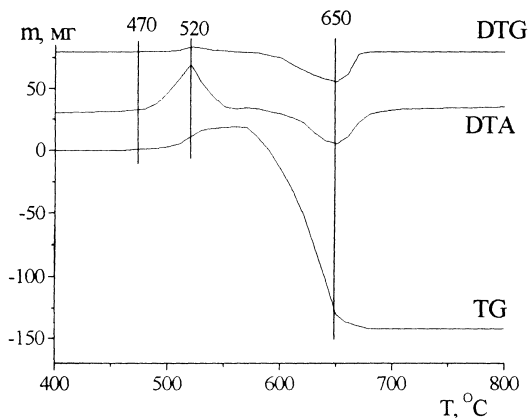
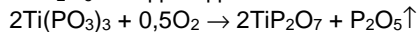


Рис. Результати диференціально-термічного аналізу для  $Ti(PO_3)_3$  (маса навашки 665 мг; швидкість нагрівання 5 °С/хв.)

УДК 546.28: 546.31'26

Р. Дорошук, канд. хім. наук, О. Хаврюченко, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук

## ОЦІНКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ П'ЯТИЧЛЕННИХ С-ГЕТЕРИЛНІТРОНІВ ТА ЇХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК З $Cu^{2+}$ МЕТОДОМ КВАНТОВОХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

За допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови вперше проведено оцінку реакційної здатності нітронів, що містять п'ятичленні та шестичленні гетероцикли, та їх координаційних сполук з  $Cu^{2+}$  у реакціях 1,3-дипольного циклоприєднання. Передбачається вища реакційна здатність комплексів металів з п'ятичленними С-гетерилнітроннами у порівнянні з некоординованими лігандами.

*Reactivity of nitrones, containing 5- and 6-membered heterocycles and their  $Cu^{2+}$  complexes in 1,3-dipolar addition reactions has been estimated for the first time by quantum chemical simulation of space and electronic structure. Higher reactivity of the metal complexes of 5-membered C-heterylnitrones in comparison with non-coordinated ligands is prognosed.*

**Вступ.** Одним із перспективних напрямків розвитку сучасної координаційної хімії є синтез нових лігандів та комплексних сполук на їх основі з каталітичними та фармакологічними властивостями. В цьому плані перспективним вбачається вивчення координаційно-хімічної поведінки нітронів, які завдяки наявності високої електронної густини на атомі кисню нітронної групи здатні координуватися іонами металів. Інтерес до синтезу та дослідження координаційних сполук на основі нітронів обумовлюється, перш за все тим, що нітрони вступають в реакції 1,3-дипольного циклоприєднання з багатьма олефінами. При цьому йони деяких металів виступають як каталізатори. В результаті таких реакцій за участю некоординованих нітронів утворюється суміш регіо- та стереоізомерів ізоксазолідинів, і їх розділення є досить складним та трудомістким процесом [4]. Самі ж ізоксазолідини цікаві з точки зору їх біологічно-активних властивостей і є вихідними для синтезу різноманітних органічних сполук, зокрема, 1,3-аміноспиртів та  $\alpha$ -ненасичених кетонів. Одним із шляхів вирішення проблеми регіо- та стереоселективності може бути проведення реакцій 1,3-дипольного циклоприєднання на матриці металу. При цьому, вихід того чи іншого ізомеру очевидно пов'язаний з будовою

**Висновки.** Досліджено закономірності утворення конденсованих фосфатів титану в розплавах поліфосфорних кислот типу  $Ti-P_2O_5-H_2O$ ,  $Ti_2O_3-P_2O_5-H_2O$ ,  $TiN-P_2O_5-H_2O$  та у наведених системах в присутності фосфатів лужних металів (літій, натрій, калій). Виявлено області та умови утворення сполук двох типів:  $Ti(PO_3)_3$  та  $TiP_2O_7$ . Встановлено високу стабільність тривалентного титану в розплавах поліфосфорних кислот за температур 350–600 °С. Введення у розплав оксидів лужних металів розширює температурні рамки утворення  $Ti(PO_3)_3$ . Охарактеризовано електронні та ЕПР-спектри для метафосфату титану (III) та з'ясовано схему його термічного розкладу на повітрі.

1. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. / Под ред. И.В. Тананаева – М., 1981.
2. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М., 1966.
3. Ливер.Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М., 1987.
4. Руководство по препаративной неорганической химии. / Под ред. Г. Брауера – М., 1956.
5. Тананаев И.В., Грунце Х., Чудинова Н.Н. Основные направления и результаты исследований в области химии конденсированных фосфатов // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. – 1984. – Т.20, №6. – С. 887–900.
6. Фосфаты четырехвалентных элементов. / Под ред. Тананаева И.В. – М., 1972.
7. Чудинова Н.Н. Синтез конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в расплавах полифосфорных кислот // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. – 1979. – Т.19, №6. – С. 931–941.
8. Якубович О.В., Димитрова О.В., Савина Г.В. Синтез и кристаллическая структура полифосфата хрома  $Cr(PO_3)_3$  // Кристаллография. – 1991. – Т.36, №2. – С. 486–489.
9. Van der Meer H. Synthesis and crystal structure of  $Al(PO_3)_3$  // Acta cryst. B. – 1976. – Vol.32, №8. – P. 2423.

Надійшла до редколегії 11.03.08

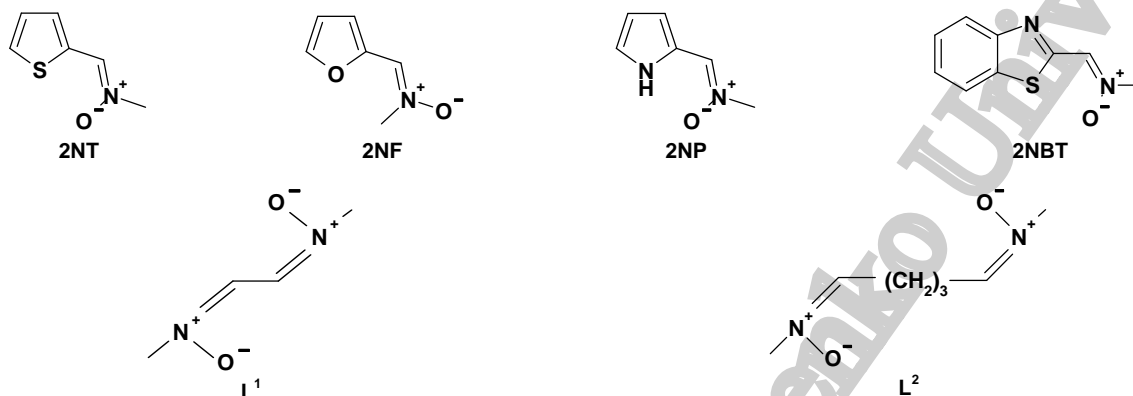
використаної комплексної сполуки, що обумовлює необхідність детального вивчення координаційних сполук на основі нітронів. Координаційні сполуки з нітроннами можна розглядати також як моделі часток в процесах циклоприєднання, коли каталізатором виступає іон металу.

В літературі описані координаційні сполуки металів з аліфатичними, шестичленними ароматичними та деякими гетероциклічними нітроннами [2]. Однак такі публікації мають поодинокий характер і несистематизовані. Наступним логічним кроком у цьому напрямку вбачається синтез та дослідження координаційної поведінки п'ятичленних та подальшого детального вивчення шестичленних гетерилнітронів. Крім того, перспективність синтезу та дослідження таких координаційних сполук викликана можливістю їх дизайну за рахунок зміни природи гетероатому та положення нітронної групи в гетероциклічному ядрі. Для проведення напрямленого синтезу доцільно попередньо дослідити властивості даних сполук теоретично. Тому у роботі за допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови синтезованих нітронів та координаційних сполук на їх основі було оцінено реакційну здатність нітронів на основі тіофену, фурану, піролу, бензтіазолу та піри-

дину, а також їх координаційних сполук з  $\text{Cu}^{2+}$  в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання.

**Об'єкти та методи дослідження.** Для вивчення кореляцій між електронною будовою нітронів і комплексів та їх здатністю до вступу в реакції 1,3-диполярного циклоприєднання було проведено квантовохімічне моделювання просторової та електронної будови нітронів 2NT, *syn*-2NF, *anti*-2NF, 2NP та 2NBT, а також

координаційних сполук  $\text{Cu}(2\text{NT})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}(2\text{NF})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Zn}(2\text{NBT})\text{Cl}_2$ . Для порівняння було також проведено квантовохімічне моделювання просторової та електронної будови гліоксалевого ( $L^1$ ), глутарового ( $L^2$ ) динітронів і комплексу міді з  $L^1$ , поведінка яких в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання досліджувалася раніше [1].



Розрахунки проводились за допомогою неемпіричного (*ab initio*) методу в базисі MIDI [3] в рамках програмного комплексу GAMESS [5]. Метою квантовохімічного моделювання було виявлення критеріїв, які б характеризували здатність нітронів і комплексів на їх

основі до вступу в реакції 1,3-циклоприєднання. В таблиці наведено величини, що виявилися характеристичними: заряди на атомах вуглецю азометинової групи, азоту та кисню нітронної групи, а також розраховані довжини та порядки зв'язків N–O і C=N.

Квантовохімічно розраховані характеристики нітронів та комплексів на їх основі

Таблиця

Сполука	Заряд на атомі			$d(\text{C}=\text{N})$ , Å	Кратність	$d(\text{N}-\text{O})$ , Å	Кратність
	C	N	O				
$L^1$	-0,085	-0,103	-0,330	1,375	1,092	1,247	1,405
$L^2$	-0,099	0,032	-0,504	1,274	1,649	1,266	1,180
$\text{Cu}L^1\text{Cl}_2$	-0,066	0,027	-0,560	1,337	1,234	1,286	1,167
2NT	-0,061	0,031	-0,480	1,279	1,595	1,260	1,193
$\text{Cu}(2\text{NT})_2\text{Cl}_2$	-0,005	0,013	-0,535	1,320	1,324	1,282	1,178
<i>syn</i> -2NF	-0,108	0,045	-0,460	1,283	1,568	1,247	1,240
<i>anti</i> -2NF	-0,087	0,033	-0,483	1,280	1,573	1,258	1,203
$\text{Cu}(2\text{NF})_2\text{Cl}_2$	-0,034	0,024	-0,510	1,325	1,289	1,273	1,212
2NP	-0,040	0,006	-0,526	1,277	1,617	1,283	1,125
$\text{Cu}(2\text{NP})_2\text{Cl}_2$	-0,019	0,012	-0,550	1,307	1,383	1,283	1,136
2NBT	-0,107	0,055	-0,455	1,281	1,573	1,249	1,237
$\text{Zn}(\text{NBT})\text{Cl}_2$	-0,049	0,059	-0,524	1,270	1,672	1,276	1,124

**Результати та їх обговорення.** Порівняння розрахованих довжин зв'язків з експериментально визначеними за даними рентгеноструктурного аналізу вказує, що вони відрізняються в межах  $\approx 0,03$  Å, тобто відтворення розрахунковими методами експериментальних даних можна вважати задовільним.

З [1] відомо, що  $L^1$  вступає в реакцію 1,3-диполярного циклоприєднання з 2-вінілпіридином, а  $L^2$  та  $\text{Cu}(L^1)\text{Cl}_2$  – ні. Аналіз даних таблиці 4.15 показує, що ці властивості вищевказаних сполук гарно корелюють з порядками та довжинами зв'язків N–O і C=N в нітронній та азометинових групах. Зв'язок C=N в  $L^2$  можна формально вважати подвійним, а зв'язок N–O – одинарним, в той час як в  $L^1$  зв'язок C=N є подовженим та фактично одинарним, а зв'язок N–O – скороченим, що можна пояснити кон'югацією між нітронними групами. Таким чином, результати квантовохімічного моделювання показують, що зв'язки N–O і C=N в  $L^1$  є активованими, що сприяє реакції  $L^1$  з 2-вінілпіридином. З іншої сторони, координація  $L^1$  центральним атомом в комплексі  $\text{Cu}(L^1)\text{Cl}_2$

пасивує ці зв'язки, що призводить до зниження реакційної здатності координаційної сполуки в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання. Слід зазначити, що заряди на атомах кисню в  $L^2$  та  $\text{Cu}(L^1)\text{Cl}_2$  практично в 1,5–2 рази вище, ніж у сполуці  $L^1$ , що також може бути використаним для передбачення реакційної здатності нітронів в реакції 1,3-диполярного циклоприєднання.

Як видно з таблиці 4.15, зв'язки N–O і C=N в синтезованих нітронах 2NT, 2NF, 2NP та 2NBT є пасивованими, оскільки порядки та довжини зв'язків C=N ( $\approx 1,28$  Å) близькі до таких, що відповідають подвійним (стандартна довжина ковалентного зв'язку C=N 1,28 Å). Розраховані довжини зв'язків N–O ( $\approx 1,25$ – $1,28$  Å) займають проміжне значення між одинарним N–O (1,4 Å) та подвійним (1,22 Å). Таким чином, з урахуванням отриманих даних можна прогнозувати низьку реакційну здатність синтезованих нітронів в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання.

При координації нітронів 2NT, 2NF, 2NP центральним атомом відбувається активація зв'язків азометинової гру-

пи. Так, зв'язки C=N подовжуються до 1,32 Å, а довжини зв'язків N–O практично не змінюються. Такі результати дають підстави для прогнозування вищої реакційної здатності комплексів металів з п'ятичленними C-гетерилнітронами у порівнянні з некоординованими лігандами. Однак довжини зв'язків в синтезованих комплексах дещо менші за відповідні параметри в нітроні L<sup>1</sup>.

Дещо інші результати були отримані при квантово-хімічному моделюванні просторової та електронної будови Zn(2NBT)Cl<sub>2</sub>. Як видно з таблиці 4.15, координація нітрону 2NBT іоном цинку призводить до пасивації зв'язків азометинової групи у комплексній сполуці (скорочення C=N зв'язку до 1,27 Å), що очевидно викликано бідентатно-хелатною координацією нітрону до центрального атому з утворенням шестичленного циклу. Цей фактор, поряд зі стеричними ускладненнями для вступу в реакції 1,3-дипольного циклоприєднання, що виникають при координації нітрону іоном металу, може призводити до пасивації комплексів на основі 2NBT в реакціях з дипольарофілами.

**Висновки.** За допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови синтезованих нітронів та координаційних сполук на їх основі встановле-

но, що зв'язки N–O і C=N в синтезованих нітронах 2NT, 2NF, 2NP та 2NBT є пасивованими, що може обумовлювати низьку реакційну здатність синтезованих нітронів в реакціях 1,3-дипольного циклоприєднання. При координації нітронів 2NT, 2NF, 2NP центральним атомом відбувається активація зв'язків азометинової групи. Так, зв'язки C=N подовжуються до 1,32 Å, а довжини зв'язків N–O практично не змінюються. Такі результати дають підстави для прогнозування вищої реакційної здатності комплексів металів з п'ятичленними C-гетерилнітронами у порівнянні з некоординованими лігандами.

1. *Распертова И.В.* // Автореф. дис... канд. хім. наук. Київ: Київський національний університет, 2003. 18 с. 2. *Распертова, И.В., Лампка, Р.Д.* Синтез та дослідження координаційних сполук на основі α-феніл-N-метилнітрону // Вісник КУ ім. Шевченка. Серія Хімія. – 2003. – Т. 39–40. – С. 31–32. 3. *Davidson E.R., Feller D.* Basis Set Selection for Molecular Calculations // Chem. Rev. – 1986. – Vol.86. – P. 681–696. 4. *Patai S., Rappaport Z.* Nitrones, nitronates and nitroxides. Chichester: J. Wiley, 1989. – P. 245. 5. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. Jr.* General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14. – P. 1347–1363.

Надійшла до редколегії 27.02.08

УДК 543.3, 542.61, 611.185.10

О. Федорчук, канд. хім. наук

## МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ФЕРУМУ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ПРИСУТНОСТІ ІНДУКУЮЧИХ ДОБАВОК

*Досліджено міцелярно-екстракційне концентрування міцелярними фазами неіонних ПАР алюмінію та феруму у вигляді комплексів з індукуючими фазоутворення добавками. З'ясовано вплив концентраційних умов, катіонної ПАР та фенолу на параметри міжфазового розподілу алюмінію та феруму.*

*The micellar extraction of the aluminium and ferrum complexes with the phase formation induced addition by micellar phases of the non-ionic surfactants OP-10 and Triton X-100 was investigated. The influence of the concentration conditions, cationic surfactant and phenol on the phase separation parameter of aluminium and ferrum was established.*

**Вступ.** Перспективним методом концентрування та виділення мікродомішок на сьогоднішній день виступає міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР). Міцелярно-екстракційне концентрування мікрокомпонентів базується на фазовому розшаруванні водних розчинів НПАР при температурі помутніння (Тп) [2; 3]. Перевагами міцелярної екстракції є високі коефіцієнти абсолютного концентрування, використання для аналізу малих об'ємів проби, можливість екстрагувати заряджені форми субстратів, легкість поєднання з фізичними та фізико-хімічними методами аналізу. Однак необхідність нагрівання розчинів НПАР при традиційній міцелярній екстракції внаслідок перебігу реакцій гідролізу та денатурації дещо звужує асортимент субстратів, що концентруються. У зв'язку з цим виникла необхідність зниження температури помутніння. Останнім часом інтенсивно розвивається низькотемпературна (індукована) міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин для концентрування та виділення мікродомішок. Загалом, перевагою низькотемпературних варіантів міцелярної екстракції є зниження імовірності реакцій гідролізу, розширення асортименту придатних до концентрування легких органічних токсикантів, а також можливість концентрування та розділення лабільних субстратів з біологічних рідин. Для зниження температури помутніння розчинів НПАР використовують декілька способів, одним з яких є введення у систему індукуючих добавок [4–6; 8; 9; 12; 13; 16]. Оптимальний індукуючий агент

повинен ефективно знижувати температуру помутніння, достатньо розчинятись у воді, мати невелику токсичність та леткість, та по можливості, бути здатним до комплексоутворення. Останній аспект дозволяє використання модифікуючих агентів в якості лігандів при концентруванні іонів металів. Найчастіше для зниження температури помутніння в якості індукуючої добавки використовують фенол [9; 13].

У роботі дослідили вплив основних факторів на ступінь вилучення катіонів алюмінію та феруму у вигляді їх комплексів з пірокатехіновим фіолетовим (ПКФ) та з індукуючими добавками модифікованими міцелярними фазами неіонних ПАР ОП–10 та Triton X-100. Вибір НПАР був зумовлений їх доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною сольобілізаційною ємністю, здатністю до швидкого формування компактних міцелярних фаз. Вибір модифікуючих реагентів базувався на наявних у літературі даних, аналіз яких показав доцільність використання фенолу та органічних ароматичних кислот [7; 10; 11; 14; 15].

**Реагенти та апаратура.** У роботі використали неіонні ПАР поліоксietильовані алкілфеноли ОП–10 та Triton X-100 ("Merck"). Як катіонні ПАР у роботі використовували тетрадецилпіридиній хлорид (ТДПХ, "Merck", з вмістом основної речовини > 99,5%). Робочі розчини ПАР, ПКФ (ч.д.а.), фенолу (ч.) та саліцилової кислоти (HSal) готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді. Робочі розчини феруму та