

5. Селезнев Б.Л., Легин А.В., Власов Ю.Г. Халькогенидные сенсоры в пресной воде: особенности поведения халькогенидных стеклянных электродов для определения меди, свинца, кадмия // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. - №8. – С. 882 – 887.
6. Аналізатор іонів Al – 123. Керівництво з експлуатації ДЕСК 21455064.002 КЕ. (З паспортом). – К.: ПБФ “ДЕСКК”, 2000. – 39 с.
7. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Легин А.В. Свинцеселективные халькогенидные стеклянные электроды // Журн. аналит. химии. – 1985.–Т. 40.– №10. – С. 1839 – 1847.
8. Нінова Т.С., Циба О.О. Дослідження складу ґрунтів агробіостанції ЧДУ на вміст рухомих ферум (III)-іонів // Вісник Черкаського університету. –Черкаси. –2002. – Випуск 30. – С.124-127.
9. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. –С. 95.

УДК 547.525.5+541.138.3

В.О. Мінаєва, В. Є. Федоров, І.І. Осипенкова

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Ni(II), Cu(II) ТА Cd(II) МЕТОДОМ РМЗ

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
18000 м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81
Черкаський державний технологічний університет
18000 м. Черкаси, бульвар Шевченка, 460

Методом самоузгодженого поля в наближенні РМЗ проведені дослідження електронної будови та геометрії діетилдитіокарбаматних комплексів $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ і $[Cd(DEDTK)_2]$. Показано, що зміни у геометрії та електронній будові при утворенні комплексів відбуваються в основному в дітїокарбаматній групі ліганду. Природа комплексоутворювача дуже впливає на геометрію комплексу й перерозподіл електронної густини при комплексоутворенні.

В рамках метода самосогласованного поля в приближении РМЗ проведены исследования электронного строения и геометрии диэтилдитиокарбаматных комплексов $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ и $[Cd(DEDTK)_2]$. Показано, что изменения в геометрии и электронном строении при образовании комплексов происходят в основном в дитиокарбаматной группе лиганда. Природа комплексообразователя оказывает большое влияние на геометрию комплекса и перераспределение электронной плотности при комплексообразовании.

The research works of the electronic structure and geometry of diethyldithiocarbamate complexes $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ and $[Cd(DEDTK)_2]$ were carried in the limits of method of self-consisted field with РМЗ approximation. It was demonstrated that the changes in geometry and in the electronic structure in the formation complexes take place mainly in ditiocarbamatical group of lihand. The nature of the complex former has a great influence for the geometry of the complex and for the redistribution of electronic density in complex formation.

Ключові слова: метод молекулярних орбіталей, порядок зв'язку, електронна густина, діетилдитіокарбамат-йон, комплексоутворювач, внутрішньокомплексна сполука.

Діетилдитіокарбамати лужних металів – широко розповсюджені органічні реагенти, які містять атоми Сульфуру. Вони використовуються в аналітичній хімії для групового концентрування *p*- і *d*-елементів, вибіркового визначення окремих іонів екстракційно-фотометричними, електрохімічними та іншими методами, а також в інших областях [1,2].

Склад, будова та хіміко-аналітичні властивості сполук метал-йонів з дітїокарбаматами узагальнені в монографії В. М. Бирько [1]. Великі

можливості для вивчення будови та хіміко-аналітичних властивостей органічних реагентів та утворених ними внутрішньокмлексних сполук, мають квантовохімічні методи дослідження. Дослідженню електронної структури діетилдитіокарбаматного комплексу Ni(II) напівемпіричним методом МО ЛКАО у наближенні Малікена-Вольфсберга-Гельмгольца присвячена робота [3], при цьому атоми Гідрогену в явному вигляді не враховувались. З розвитком методів квантовохімічних досліджень і вдосконаленням обчислювальної техніки відкриваються можливості врахування всіх атомів при розрахунку і повній оптимізації геометрії молекул. У даній статті наведені результати дослідження геометрії і електронної будови діетилдитіокарбамат-йону (DEDTK¹⁻) та його комплексів з Ni(II), Cu(II), Cd(II) напівемпіричним методом молекулярних орбіталей (МО) [4] в наближенні РМЗ [5], який дозволяє провести повну оптимізацію геометрії досліджуваних молекул. Вибір комплексів для дослідження обумовлений різницею електронної будови йонів-комплексоутворювачів. Йон Ni²⁺ має дві частково незаповнені 3d-атомні орбіталі (АО), Cu²⁺-йон – одну частково незаповнену 3d-АО, а Cd²⁺-йон – повністю заповнені 4d-АО.

Враховуючи, що дітїокарбамати є головним чином бідентатні ліганди й утворюють внутрішньокмлексні сполуки з чотирьохланцюговими хелатними циклами [1], системи, які розраховуються, мають такий вигляд:

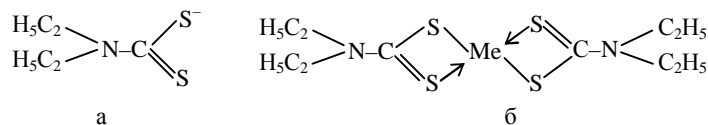


Рис. 1. Структурні формули діетилдитіокарбамат-йону (а) і внутрішньокмлексних сполук з Ni(II)-, Cu(II)-, Cd(II)-йонами (б)

Досліджувані системи, за виключенням комплексу [Cu(DDEDTK)₂], мають парне число валентних електронів (комплекс [Ni(DDEDTK)₂] діаманітний [3]), отже основний їх стан є синглетним. Комплекс [Cu(DDEDTK)₂] має 105 валентних електронів, які за принципом Паулі розміщуються на 52 МО по два електрона на кожній молекулярній орбіталі, а 53-МО буде зайнята одним електроном. Сумарний spin молекули [Cu(DDEDTK)₂] буде дорівнювати одиниці, а мультиплетність – двом, тобто основний стан молекули [Cu(DDEDTK)₂] буде дублетним. Розрахунки виконані з використанням комплексу комп'ютерних програм HypeChem 6.0.

Оптимізована структура DEDTK¹⁻-йону та нумерація атомів представлені на рис. 2, оптимізовані структури комплексів [Ni(DDEDTK)₂], [Cu(DDEDTK)₂], [Cd(DDEDTK)₂] – на рис. 3.

Розраховані значення валентних та двоградних кутів, довжин та порядків зв'язків, зарядів на атомах наводяться й аналізуються тільки для однієї половини молекули комплексу, оскільки вони однакові для обох лігандів.

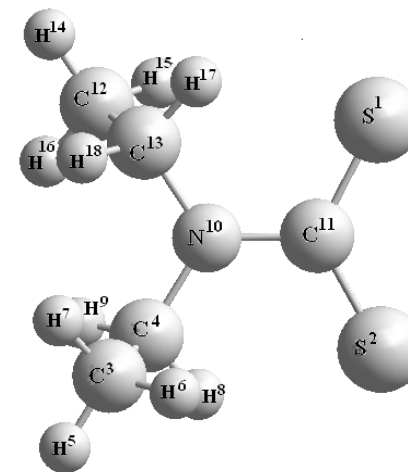


Рис. 2. Оптимізована структура діетилдитіокарбамат-йону та нумерація атомів

Таблиця 1
Значення двоградних кутів у діетилдитіокарбамат-йоні та в комплексах [Ni(DDEDTK)₂], [Cu(DDEDTK)₂] і [Cd(DDEDTK)₂], які розраховані методом РМЗ

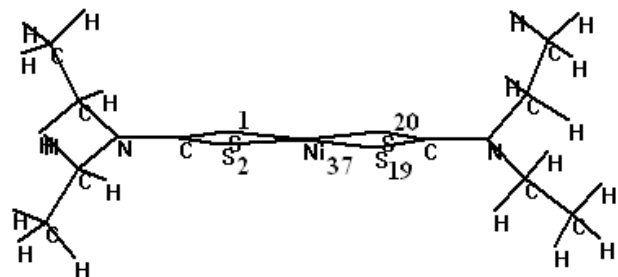
Назва кута	Значення кута, град			
	DEDTK ¹⁻	[Ni(DDEDTK) ₂]	[Cu(DDEDTK) ₂]	[Cd(DDEDTK) ₂]
∠S ¹ S ² C ¹¹ N ¹⁰	179,95	179,45	178,00	179,98
∠S ¹ C ¹¹ N ¹⁰ C ¹³	0,95	-2,13	15,73	0,64
∠S ² C ¹¹ N ¹⁰ C ⁴	1,41	0,59	-7,26	0,74
∠S ² C ¹¹ S ¹ Me ³⁷	–	-0,11	-0,24	-0,11
∠S ¹ S ² Me ³⁷ S ¹⁹	–	-179,60	-170,22	127,75

Значення двоградних кутів*, які оптимізовані в розрахунку, та рис. 2, 3 показують, що у йоні DEDTK¹⁻ та в комплексі [Cd(DDEDTK)₂] карбодітіоова група, атом Нітрогену N¹⁰, а також атоми Карбону C⁴ та C¹³ фрагмента CNC знаходяться майже в одній площині. При утворенні комплексу [Ni(DDEDTK)₂] і, особливо, [Cu(DDEDTK)₂] атоми C⁴ та C¹³ фрагмента CNC вже відхиляються від площини, в якій знаходяться атоми S¹, S², C¹¹, N¹⁰. Чотирьохланцюгові цикли SCSMe плоскі; у комплексі [Cu(DDEDTK)₂] вони повернуті один відносно другого приблизно на 10°, а у комплексі [Cd(DDEDTK)₂] – повернуті у протилежну сторону приблизно на 52° (табл. 1, рис.3). Розраховані нами значення кутів між зв'язками в аніоні DEDTK¹⁻

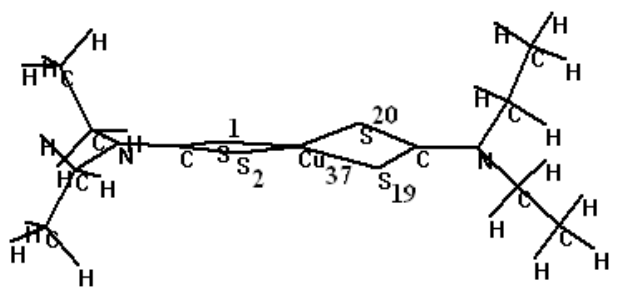
* У даній таблиці наведені лише деякі значення двоградних кутів.

свідчать про те, що атоми Карбону C³, C⁴, C¹², C¹³ знаходяться в *sp*³-гібридизації (значення кутів між зв'язками близькі до тетраедричного), а атоми N¹⁰ та C¹¹ мають *sp*²-гібридизацію (табл. 2).

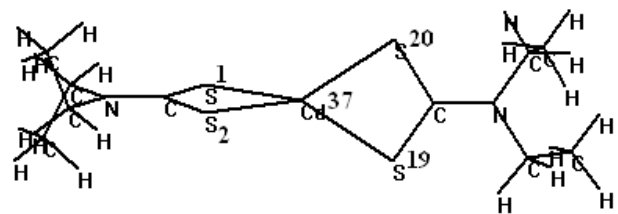
Як видно з даних табл. 2, кут між зв'язками карбодитіової групи при утворенні комплексів зменшується, а кути між зв'язками S–C–N збільшуються. Зміни інших кутів в межах 1°.



a)



б)



в)

Рис. 3. Оптимізовані структури комплексів [Ni(DEDTK)₂] (а), [Cu(DEDTK)₂] (б) і [Cd(DEDTK)₂] (в)

Таблиця 2

Значення кутів між зв'язками в діетилдитіокарбамат-іоні та комплексах [Ni(DEDTK)₂], [Cu(DEDTK)₂] і [Cd(DEDTK)₂], які розраховані методом РМЗ

Назва кута	Значення кута, град			
	DEDTK ¹⁻	[Ni(DEDTK) ₂]	[Cu(DEDTK) ₂]	[Cd(DEDTK) ₂]
∠S ¹ C ¹¹ S ²	123,96	112,18	107,73	113,76
∠S ¹ C ¹¹ N ¹⁰	118,02	123,84	126,45	123,13
∠S ² C ¹¹ N ¹⁰	118,02	123,97	125,72	123,11
∠C ¹¹ N ¹⁰ C ⁴	122,20	122,08	120,74	121,96
∠C ¹¹ N ¹⁰ C ¹³	122,21	122,03	120,73	121,98
∠C ¹¹ S ¹ Me ³⁷	–	85,96	84,55	89,30
∠C ¹¹ S ² Me ³⁷	–	86,21	84,56	89,28
∠S ¹ Me ³⁷ S ²	–	79,07	83,13	67,60
∠C ⁴ C ³ H ⁵	110,27	110,29	110,10	109,78
∠C ¹³ C ¹² H ¹⁴	110,28	109,86	110,58	109,78
∠N ¹⁰ C ⁴ C ³	113,15	111,90	113,77	112,63

Довжини зв'язків C–S при утворенні комплексу зростають, а довжина зв'язку C–N в дитіокарбамідній* групі (дитіокарбаматній) зменшується (табл. 3). Довжини зв'язків N¹⁰–C⁴ та N¹⁰–C¹³ фрагмента CNC також дещо зростають, інші довжини зв'язків залишаються без істотних змін.

Таблиця 3

Довжини зв'язків в діетилдитіокарбамат-іоні та у комплексах [Ni(DEDTK)₂], [Cu(DEDTK)₂], [Cd(DEDTK)₂]

Зв'язок	Довжина зв'язку, А			
	DEDTK ¹⁻	[Ni(DEDTK) ₂]	[Cu(DEDTK) ₂]	[Cd(DEDTK) ₂]
S ¹ –C ¹¹	1,693	1,744	1,751	1,729
S ² –C ¹¹	1,693	1,745	1,751	1,729
C ¹¹ –N ¹⁰	1,416	1,360	1,376	1,360
N ¹⁰ –C ⁴	1,483	1,490	1,487	1,491
N ¹⁰ –C ¹³	1,482	1,489	1,485	1,491
C ⁴ –C ³	1,518	1,517	1,518	1,516
C ¹³ –C ¹²	1,518	1,516	1,518	1,516
S ¹ –Me ³⁷	–	2,202	2,127	2,603
S ² –Me ³⁷	–	2,203	2,127	2,604

* Номенклатура сполук, які утворюються при взаємодії карбондисульфиду з нітрогенісними речовинами, викликає труднощі та протиріччя. У вітчизняній та зарубіжній літературі повні назви реагентів рекомендується утворювати, приймаючи за основу нітрогенісну речовину, або дитіокарбамідова кислота розглядається як основна сполука, у якій атоми Гідрогену при Нітрогені можуть бути заміщені різними залишками. Застосовують і більш короткі назви: для кислот – дитіокарбамові і солей – дитіокарбамати [1],

Для дослідження розподілу електронної густини в діетилдитіокарбамат-йоні та у комплексах розраховані заряди на атомах й порядки зв'язків. Величини зарядів на атомах у напівемпіричних розрахунках дуже залежать від вибору метода розрахунку й можуть відрізнитись у різних методах в 1,5-2 рази, але якісні результати залишаються схожими [6]. Порядки зв'язків дозволяють судити про частку π -зв'язування між атомами у молекулі.

Таблиця 4

Сумарні заряди на атомах в діетилдитіокарбамат-йоні та у комплексах $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ і $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$

Символ та номер атома	Заряд, од. зар. електрона			
	DEDTK ¹⁻	[Ni(DEDTK) ₂]	[Cu(DEDTK) ₂]	[Cd(DEDTK) ₂]
S ¹	-0,533	0,082	0,144	-0,468
S ²	-0,533	0,075	0,144	-0,468
C ³	-0,120	-0,131	-0,121	-0,124
C ⁴	-0,115	-0,122	-0,121	-0,134
N ¹⁰	0,044	0,211	0,221	0,256
C ¹¹	-0,040	-0,231	-0,432	-0,165
C ¹²	-0,119	-0,124	-0,136	-0,124
C ¹³	-0,116	-0,129	-0,112	-0,134
H ⁹	0,038	0,070	0,070	0,072
H ⁵	0,023	0,057	0,049	0,056
H ⁶	0,059	0,062	0,058	0,063
H ⁷	0,024	0,048	0,043	0,044
H ⁸	0,122	0,113	0,095	0,121
H ¹⁴	0,023	0,055	0,055	0,056
H ¹⁵	0,058	0,062	0,058	0,063
H ¹⁶	0,025	0,044	0,048	0,044
H ¹⁷	0,122	0,109	0,097	0,122
H ¹⁸	0,038	0,076	0,067	0,072
M ³⁷	–	-0,654	-0,442	1,300

Розрахунки, які проведені нами, показують, що при утворенні аніону DEDTK¹⁻ з діетилдитіокарбамінової кислоти (DEDTKH) або натрій діетилдитіокарбамату (DEDTKNa) сумарні заряди на атомах Сульфуру вирівнюються (-0,533e), у той же час як в DEDTKH заряд на атомі S¹, який зв'язаний з атомом Гідрогену, дорівнює 0,057e, а на атомі S² – -0,291e. Однак розподіл електронної густини на 3p-АО атомів Сульфуру в аніоні різний (на s-, p_x-, p_y-, p_z-АО атома S¹ в DEDTK⁻ йоні знаходиться 1,950; 1,323; 1,587; 1,673e, а на АО атома S² – 1,950; 1,818; 1,802; 0,963e відповідно). На атомі Карбону C¹¹, безпосередньо зв'язаному з атомами Сульфуру та Нітрогену, також спостерігається невеликий негативний заряд (-0,040e). На атомі Нітрогену N¹⁰ знаходиться невеликий позитивний заряд

(0,044e), а на атомах Карбону етильних груп – негативні заряди ($\approx -0,120e$). Відмітимо, що заряди на атомах Карбону та Гідрогену етильних груп майже не змінюються при комплексоутворенні (табл. 4), тому надалі не аналізуються.

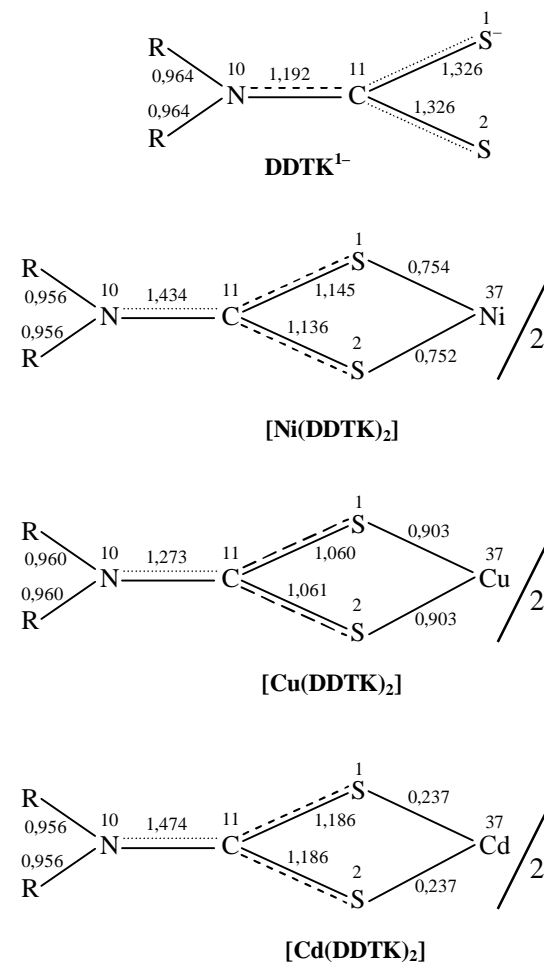
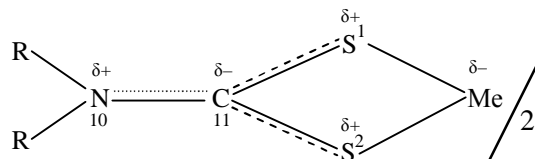


Рис. 4. Порядки зв'язків в діетилдитіокарбамат-йоні (DEDTK¹⁻) та у комплексах $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$, $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$.

При утворенні комплексів Ni(II) та Cu(II) з двома DEDTK¹⁻ йонами відбувається істотна зміна зарядів на атомах Сульфуру, які беруть участь у комплексоутворенні (табл. 4). Зміщення електронної густини від негативно заряджених лігандів (DEDTK¹⁻) до комплексоутворювача настільки значне,

що на комплексоутворювачі утворюється негативний заряд ($-0,654e$ на атомі Ni та $-0,442e$ на атомі Cu). Також значно змінюються заряди на атомах Карбону карбодитіових груп (з $-0,040e$ у DEDTK^+ до $-0,231e$ у комплексі $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ і до $-0,432e$ у комплексі $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$). Позитивний заряд на атомах Нітрогену збільшується (табл. 4). Порядок зв'язку C–S зменшився з 1,326 (в аніоні) до 1,145 у комплексі з Ni(II) і до 1,060 у комплексі з Cu(II) (рис. 4), тобто зв'язки C–S близькі до класичних σ -зв'язків, хоча невелика частка π -електронної густини між зв'язками C–S присутня. Порядок зв'язку $\text{C}^{11}\text{--N}^{10}$, навпаки, збільшився у комплексах з Ni(II) та Cu(II) в порівнянні з аніоном (рис. 4).

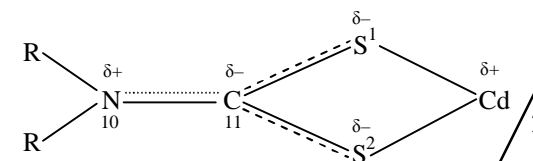
Аналізуючи зміну порядків зв'язків та зарядів на атомах при комплексоутворенні, можна відмітити, що π -зв'язок в ліганді при утворенні комплексів $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ перерозподіляється і локалізується в основному між атомами C^{11} і N^{10} , що можна відобразити наступною структурою комплексу з поляризованими зв'язками:



Порівняння зарядів на атомах Сульфуру в аніоні та комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ (табл. 4) показує, що зміна сумарного негативного заряду незначна (зменшився на $0,065e$), однак комплексоутворення привело до збільшення позитивного заряду на атомі Нітрогену (з $0,044e$ до $0,256e$) та збільшенню негативного заряду на атомі Карбону C^{11} (з $-0,040e$ до $-0,165e$). Заряд на атомі Cd в нейтральному комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]^0$ скомпенсований лише частково, що узгоджується з невеликою зміною зарядів на кінцевих атомах Сульфуру. У порівнянні з комплексами $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ зв'язок ліганду із комплексоутворювачем у комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ слабший (порядок зв'язку Cd–S дорівнює 0,237, у той же час як порядок зв'язку Ni–S дорівнює 0,752, а Cu–S – 0,903; довжина зв'язку Cd–S дорівнює 2,603Å, Ni–S – 2,202Å, Cu–S – 2,127Å (рис. 4, табл. 3)). При утворенні комплексу $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ відбулось лише незначне відтягування електронної густини на комплексоутворювач, оскільки у Cd^{2+} -йону 4d-орбіталі заповнені повністю й при комплексоутворенні електронна густина з ліганду може переходити лише на атомні орбіталі п'ятого енергетичного рівня ($0,65e$ – на 5s-АО, $0,03e$ – на p_x - й по $0,01e$ – на p_y - й p_z -АО, у той час як Ni^{2+} - та Cu^{2+} -йони мають частково незаповнені 3d-АО. При утворенні комплексу $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ відбувається перенесення $1,25e$ на 3d-АО атома Ніколу, $0,55e$ – на 4s-АО, $0,33e$ – на $4p_x$ -АО, $0,34e$ – на $4p_y$ -АО й $0,18e$ – на $4p_z$ -АО. При утворенні комплексу $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ перенесення електронної густини з лігандів на 3d-АО комплексоутворювача складає $0,47e$; на 4s-АО розподіляється $0,62e$ й $1,35e$ – на 4p-АО ($0,57e$ – на p_x -, $0,51e$ – на p_y - й $0,27e$ – на p_z -АО).

Порядки зв'язків C–S у комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ більші, ніж в комплексах з Ni(II) та Cu(II) (рис. 4), а довжини зв'язків – зменшуються

(табл. 3). Порядки зв'язку $\text{C}^{11}\text{--N}^{10}$ у комплексах $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ близькі (1,474 та 1,434, відповідно) й однакові значення довжин зв'язку (1,360Å). Виходячи з отриманих даних, розподіл π -зв'язку і зарядів у комплексі $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ можна представити наступною структурою:



Проведені дослідження вказують на те, що при утворенні комплексів Ni(II), Cu(II), Cd(II) з діетилдітіокарбаматом складу $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}]_2\text{Me}$ зміни в геометрії та електронній будові проходять в основному в дітіокарбамідній групі ліганду. Природа комплексоутворювача має дуже великий вплив на геометрію комплексу та перерозподіл електронної густини при комплексоутворенні. Розподіл електронної густини у чотирьохланцюгових хелатних циклах комплексу $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ (близькі значення порядків зв'язків $\text{S}^1\text{--C}^{11}$ (1,060), $\text{S}^2\text{--C}^{11}$ (1,061), $\text{S}^1\text{--Cu}^{37}$ та $\text{S}^2\text{--Cu}^{37}$ (0,903), зарядів на атомах C^{11} ($-0,432e$) і Cu^{37} ($-0,442e$), S^1 (0,144e) і S^2 (0,144e)), геометрія цих циклів (табл. 2,3), а також розраховані нами теплоти утворення комплексів ($\Delta H_{\text{утв}}[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2] = -529,899$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{утв}}[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2] = -409,970$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{утв}}[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2] = -10,383$ кДж/моль), дозволяють припустити, що комплекс $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ буде більш стійким, ніж комплекси $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ і $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$. Порівнюючи аналогічно розподіл електронної густини і геометрію хелатних циклів у комплексах $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ та $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ (табл. 2-4, рис. 4), можна припустити, що комплекс $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ більш стійкий, ніж $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$. Ці припущення підтверджуються експериментальними даними авторів [7, 8], згідно яким стійкість діетилдітіокарбаматів (розчинник хлороформ або чотирьоххлористий вуглець) зменшується в ряду: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Ag}^{+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Tl}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Tl}^{+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Te}(\text{IV}) > \text{Mn}^{2+}$.

Відмітимо, що розчинність діетилдітіокарбаматів у воді згідно [9] зменшується в ряду $\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cu}$, що корелює з полярністю зв'язків Me–S у досліджуваних системах.

На основі отриманих даних можна зробити висновок, що для зображення взаємодії між лігандами і йонами металів у комплексах $[\text{Me}(\text{DEDTK})_2]$ не підходить модель координаційних зв'язків, згідно якої атоми ліганду при утворенні зв'язку надають неподілені пари електронів комплексоутворювачу. Модель 100% йонного зв'язку (на основі простої електростатичної взаємодії без перенесення електронної густини) і 100% ковалентного зв'язку, згідно якій від кожного атома ліганду, який бере участь в утворенні зв'язку з комплексоутворювачем, переноситься до центрального йону по одиниці заряду електрона, також не підходить. Перерозподіл електронної густини, який спостерігається при утворенні комплексів, відповідає ситуації, проміжній між граничними випадками повністю ковалентного і повністю йонного зв'язку між йоном металу й

лігандом, з великою часткою ковалентної складової у $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$ й $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$ і більшою часткою йонної складової у комплексах $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$. Ці висновки корелюють із стійкістю цих комплексів й розчинністю їх у воді.

Таким чином, проведені розрахунки дають багато додаткової інформації про будову внутрішньокмплесних сполук йонів перехідних елементів з діетилдітіокарбаматами й дозволяють пояснити деякі властивості цих сполук.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бьрько В. М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 342с.
2. Кораблев М. В. Производные дитиокарбаминовых кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение. Минск: Беларусь, 1971. – 152с.
3. Сокольский Д. В., Берсукер И. Б., Будников С. С. Курашвили Л. М., Заворохина И. А. // Теор. и эксп. химия. – 1972. – Т.8. – №3. – С. 374-380.
4. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V.99. – P.4899-4906.
5. Stewart J. J. P. // J. Comp. Chem. – 1989. – №10. – P. 209-215.
6. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. – М.: Наука, 1989. – С. 23.
7. Bode H., Tusche K. J. // Z. Analyt. Chem. – 1967. – V.157. – P.414-420.
8. Eckert Y. // Z. Analyt. Chem. – 1955. – V.148. – P.14-19; 1957. – V.155. – P.23-28.
9. Подчайнова В. Н. В кн. Труды Комиссии по аналит. химии. – М.: АН СССР, 1960. – Т.11. – С.146.

УДК 541.128.12

В.В. Кукуєва, О.Ю. Федоришин

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ІНГІБУЮЧОЇ ДІЇ ФОСФОРМІСНИХ ВОГНЕГАСНИХ РЕЧОВИН

Черкаський Інститут Пожежної Безпеки
Україна, 18034, Черкаси, вул. Онопрієнка, 8

Проведено напівемпіричний розрахунок методом МНДП елементарних реакцій взаємодії продуктів розкладу диметил-метил-фосфонату з радикалами, що беруть участь у ланцюговому поширенні полум'я. Показано, що імовірний шлях інгібування полягає у взаємодії радикалів PO^\bullet , PO_2^\bullet , HPO^\bullet із атомом гідрогену. Результати узгоджуються з експериментальними роботами.

Проведен полуэмпирический расчет методом МПДП элементарных реакций взаимодействия продуктов разложения диметил-метил-фосфоната с радикалами, которые принимают участие в цепном распространении огня. Показано, что вероятный путь ингибирования состоит во взаимодействии радикалов PO^\bullet , PO_2^\bullet , HPO^\bullet с атомом водорода. Результаты согласуются с экспериментальными работами.

The elementary reactions of dimethyl-methyl-phosphonate destruction products with active flame radicals have been calculated by MNDO semiempirical method. It was shown that the probable inhibition way is the interaction of PO^\bullet , PO_2^\bullet , HPO^\bullet radicals with atomic hydrogen. The results are in good agreement with experimental papers.

Ключові слова: інгібування полум'я, комплекс зіткнення, вогнегасні порошки, механізм дії, реакції радикальної рекомбінації.

Одним з найефективніших методів знищення отруйних речовин (ОР) є технологія спалювання, що була запропонована в США для знищення хімічної зброї. Не зважаючи на появу альтернативних методів знищення хімічної зброї метод спалювання залишається найбільш перспективним. Однак, є можливість цей процес покращити, якщо досконально вивчити процеси, що відбуваються в печах. Зокрема, при спалюванні фосфорорганічних сполук.

Вивчення структури полум'я з додаванням сполук, що містять фосфор, викликає великий інтерес у зв'язку з їх інгібуючою або промотуючою дією на процеси горіння. Триметилфосфат (ТМФ) є інгібітором горіння [1], диметилметилфосфонат (ДММФ) використовується як антипірен в полімерних матеріалах [2], а також як агент вогнеприпинення [3]. Нещодавно, в роботі [4] повідомлялось, що введення добавок фосфіну в камеру згоряння авіаційних двигунів із надзвуковим горінням сприяє збільшенню повноти згоряння, температури горіння воднево-кисневих палив за рахунок каталізу оксидами фосфору реакції рекомбінації атомів гідрогену