

На правах рукописи

НУРИАЗДАНОВА Гульнара Хакимзяновна

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ, ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И
ИОНОФОРНЫЕ СВОЙСТВА АМИНОФОСФОРИЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.02- аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань-2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического института им. А.М. Бутлерова государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина"

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Гарифзянов Айрат Ризванович
Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Черкасов Рафаэль Асхатович
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Сальников Юрий Иванович
	доктор химических наук, профессор Михайлов Олег Васильевич

Ведущая организация: Институт органической и физической химии им.
А.Е. Арбузова КНЦ РАН

Защита состоится « » декабря 2004 г. в 14 ч. на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: ул. Кремлевская 18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан « » октября 2004 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

Л.Г. Шайдарова

Актуальность темы. Отмечающееся в последние годы интенсивное развитие химии аминоксфорильных соединений связано, в первую очередь, с широкими возможностями их практического применения. Как биологически активные вещества с высокой эффективностью и широким диапазоном действия они привлекают внимание химиков-синтетиков, разрабатывающих новые типы полифункциональных веществ, содержащих аминоксфорильный остов, так и специалистов в смежных областях, занятых созданием и изучением свойств новых веществ с фармакологическими, пестицидными, ролрегулирующими и иными свойствами, основанными на физиологическом действии этого типа веществ.

Наряду с биологической активностью, установлены и другие области прикладной химии этого типа соединений фосфора. Среди аминоксфорильных соединений (АФС) найдены высокоэффективные экстрагенты, комплексоны, мембранные переносчики, ионофоры и другие реагенты подобного действия, которое основано на их комплексообразующей способности.

Исследования экстракционных свойств этих соединений представляют несомненный интерес для поиска новых высокоэффективных аналитических и транспортных реагентов. Возможность широкой вариации природы заместителей у реакционных центров аминоксфорильного остова этих соединений - атомов фосфора, α -углерода и азота открывает также и широкие перспективы изучения влияния структурных факторов на экстракционные и другие важные их свойства.

Значительный интерес среди АФС представляют азаподанды с концевыми фосфорильными группами. Их комплексообразующие свойства дают основание предполагать, что эти производные окажутся эффективными экстракционными реагентами, а также могут представить интерес как электродноактивные соединения в ионселективных электродах.

Вместе с тем, для изучения механизмов жидкостной и мембранной экстракции, при разработке технологии очистки АФС, а также прогнозирования их биологической активности большое значение имеет получение количественных данных о поведении АФС в двухфазных системах вода – органический растворитель.

Цель работы состоит в исследовании кислотно-основных свойств ряда водорастворимых α - и β -аминоксфорильных соединений с различными заместителями у атомов фосфора и азота, изучении двухфазных равновесий с участием этих соединений и определении их констант распределения между водой и рядом органических растворителей, а также возможности применения данных соединений и фосфорилированных азаподандов в качестве ионофоров в жидкостных мембранных ионселективных электродах.

Научная новизна. Определены константы ионизации ряда водорастворимых α - и β -аминоксфорильных соединений и установлены основные закономерности влияния структурных факторов на кислотно-основные свойства.

Впервые дана количественная оценка распределению данных соединений между водой и рядом органических растворителей (хлороформ, четыреххлористый углерод, толуол, *о*-ксилол, октанол, октан, нитробензол). Выявлены основные закономерности, связывающие строение АФС и их константы распределения.

Показано, что количественное описание влияния природы органического растворителя на распределение АФС в двухфазных системах может быть проведено в рамках теории регулярных растворов Гильдебранда.

Установлена возможность использования азаподандов с концевыми фосфорильными группами и α -аминофосфиноксидов в качестве электродноактивных соединений в жидкостных мембранных ионселективных электродах.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные о константах распределения и константах ионизации АФС имеют важное значение для различных областей практического использования соединений этого класса - таких как экстракционные процессы, прогнозирование биологической активности, разработки технологий очистки самих АФС и т.д.

Установленные в работе зависимости, связывающие структуру АФС и их поведение в двухфазных системах, создают возможность для прогнозирования и обоснованного подхода к выбору соединений с заданным набором практически полезных свойств.

На основе фосфорилированного азаподанда изготовлен ряд жидкостных мембранных электродов, чувствительных к катиону Hg^{2+} и иодид-иону. Определены метрологические характеристики разработанных электродов.

На защиту выносятся:

Экспериментальные данные определения констант ионизации α - и β -аминофосфорильных соединений в водных растворах.

Данные о константах распределения АФС между водой и рядом органических соединений. Результаты изучения влияния структуры АФС и природы органического растворителя на константу распределения.

Результаты применения фосфорилсодержащих азаподандов в качестве ионофоров в жидкостных мембранных ионселективных электродах.

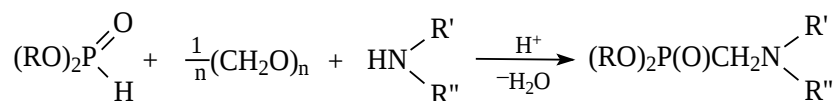
Методика определения иодид - иона с использованием ИСЭ, изготовленных на основе фосфорилированного азаподанда.

Апробация работы и публикации. Результаты работы доложены и обсуждены на XII Российской конференции по экстракции (Москва, 2001), Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001), итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2002), Международной конференции по супрамолекулярной химии (Казань, 2002), III Научной конференции молодых ученых, аспирантов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2003). Материалы диссертации опубликованы в сб. научных трудов, посвященный юбилею профессора В.Ф. Тороповой "Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии" (Казань, 2000), а также в Журнале общей химии.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 114 страницах, содержит 23 таблицы, 23 рисунка и библиографию из 108 наименований.

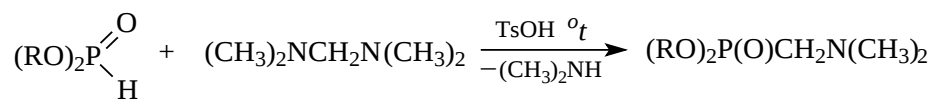
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диалкил- α -аминометилфосфонаты были синтезированы по реакции Кабачника-Филдса одnoreакторным методом в трёхкомпонентной системе диалкилфосфит-формальдегид-амин.

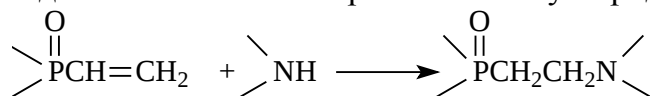


R = Alk (C₁–C₆), *цикло*-C₆H₁₁; R' = H; R' + R'' = (CH₂)₅, (CH₂)₂O(CH₂)₂, Alk (C₁–C₄).

N,N-Диметиламинометилфосфонаты были получены по реакции Манниха:



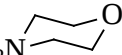
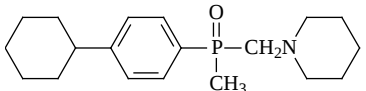
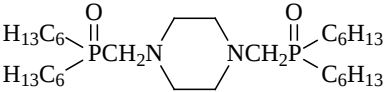
O,O-Диэтил-β-аминоэтилфосфонаты (XVI-XIX) были синтезированы путем присоединения аминов по кратной связи углерод-углерод винилфосфонатов:



Полученные аминфосфорильные соединения были охарактеризованы с помощью методов спектроскопии ЯМР ³¹P, ¹H, а также элементного анализа. Чистота веществ дополнительно контролировалась методом тонкослойной хроматографии. Характеристики полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Формула вещества	Т.кип., °C (р, мм рт. ст.) или т.пл., °C	n _D ²⁰ (n _D ^t)	d ₄ ²⁰ (d ₄ ^t)	δ _{p,м.} д. а)	pK _a ±0.02
I	(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)CH ₂ N(CH ₃) ₂	91-92(0.45)	1.4324	0.9982	21	6.14
II	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)CH ₂ N(CH ₃) ₂	109- 110(0.42)	1.4322	0.9612	23	6.15
III	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	66- 66.5(0.15)	1.4343	0.9865	26	6.61
IV	(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	98(0.5)	1.4355	0.9722	24	6.66
V	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	117- 118(0.41)	1.4395	0.9521	23	6.48
VI	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)CH ₂ NHCH(CH ₃) ₂	78–79(0.45)	1.4315 ²⁵	1.0196 ²⁵	24	6.94
VII	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)CH ₂ N 	96(0.38)	1.4570 ¹⁵	1.0436 ¹⁵	23	6.52
VIII	(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)CH ₂ N 	105- 106(0.35)	1.4484	0.9848	23	6.56
IX	(i-C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)CH ₂ N 	99- 100(0.38)	1.4498	1.0005	23	6.73

X	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N$ 	112- 112.5(0.14)	1.4578 ¹⁵	0.9834 ¹⁵	23	6.37
XI	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2N$ 	140- 143(0.23)	1.4601 ¹⁵	0.9816 ¹⁵	21	5.98
XII	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2N$ 	108- 109(0.37)	1.4572 ¹⁵	1.1317 ¹⁵	19	3.89
XIII	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	117(0.35)	1.4558	0.9930	23	3.93
XIV	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	106(0.38)	1.4516	1.0246	24	4.09
XV	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N$ 	126(0.23)	1.4589 ¹⁵	1.0433 ¹⁵	22	3.62
XVI	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	72(0.8)	1.4400			8.54
XVII	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH_2N$ 	97(0.8)	1.4640			5.67
XVIII	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH_2NHC_4H_9$	84-86(0.8)	1.4422			6.91
XIX	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH_2N$ 	169- 170(0.8)	1.4504			7.12
XX		67-68	-	-	52	5.45
XXI		61-62	-	-	42	4.00
XXII	$Oct_2P(O)CH_2N$  $NCH_2P(O)Oct_2$		1.4648		48	3.76

Определение констант ионизации и констант распределения аминофосфорильных соединений осуществляли методом потенциометрического титрования при помощи иономера И-130 в термостатируемой электрохимической ячейке с двумя индикаторными электродами и электродом сравнения. При определении констант распределения были использованы толуол, *o*-ксилол, 1-октанол, хлороформ, четыреххлористый углерод, нитробензол, циклогексан, октан и 2-пропанол марки “х.ч.” Математическая обработка данных проводилась методом линеаризации кривых титрования по методу Грана.

Потенциометрические измерения проводили в полиэтиленовой ячейке, заполняемой растворами исследуемых солей различной концентрации, в которые погружается хлорсеребряный электрод сравнения и ИСЭ. Индикаторные ионселективные электроды с жидкими мембранами представляют собой полиэтиленовый наконечник дозатора, выходное отверстие которого заполняется тетрафторопластовой пленкой, пропитанной жидкой мембраной. Мембрана представляет собой раствор реагента в нитробензоле, в который для подавления анионной функции электрода дополнительно вводили тетрафенилборат натрия в эквимольном соотношении к переносчику. Разность потенциалов между ионселективным электродом и электродом сравнения измеряли при помощи цифрового рН-метра-милливольтметра И-130. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-ИМЗ. Растворы, исследуемых ионов, готовили из соответствующих солей марки "ч.д.а." или пользовались растворами с известной концентрацией, разбавляя их до необходимой концентрации. В случае необходимости концентрацию веществ уточняли титриметрическим методом.

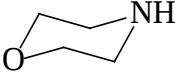
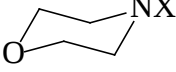
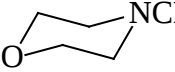
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кислотно–основные свойства α -и β -аминофосфорильных соединений.

Для изучения кислотно-основных свойств водорастворимых АФС мы использовали метод потенциометрического титрования в водной среде. Из полученных результатов определения pK_a (табл.1) можно вывести ряд наиболее общих закономерностей, связывающих строение и основность изученных аминофосфорильных соединений.

Прежде всего следует отметить, что все изученные α - и β -аминофосфорильные соединения уступают по основности соответствующим нефосфорилированным аминам. Как следует из данных таблицы 2, β -АФС по основности превосходят α -АФС и уступают нефосфорилированным аминам. При этом окружение атома фосфора слабо влияет на величины pK_a .

Таблица 2

Амин	pK_a	α -АФС ^{а)}	$pK_a (\Delta pK_a)$	β -АФС ^{а)}	$pK_a (\Delta pK_a)$
$(C_2H_5)_2NH$	10.93	$(C_2H_5)_2NX$	6.61(4.32)	$(C_2H_5)_2NCH_2X$	8.54(2.39)
	8.36		3.89(4.47)		5.67(2.69)

а) $X = (C_2H_5O)_2P(O)CH_2$;

Замена пиперидинового фрагмента на морфолиновый понижает значения pK_a в более чем на 2 логарифмические единицы.

Возможно, отмеченный феномен связан с внутримолекулярными гидрофобными взаимодействиями между липофильными частями молекулы аминофосфорильного соединения, которые, наряду с эффектом стабилизации протонированной формы посредством водородной связи, осуществляют контроль над кислотно-основными свойствами молекулы в целом. При этом увеличение длины алкильных групп при фосфорильном центре, начиная с пропильной, приводит к понижению pK_a .

2. Двухфазные равновесия с участием аминфосфорильных соединений.

С целью определения констант распределения изучаемых АФС мы применяли метод потенциометрического титрования в двухфазных системах вода - органический растворитель, в качестве которых были выбраны хлороформ, четыреххлористый углерод, толуол, октан, 1-октанол, *o*-ксилол. Полученные значения представлены в таблице 3.

Таблица 3.

АФС	Константы распределения, $\lg P_0$						
	CHCl_3	CCl_4	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	C_8H_{18}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
I	2.43	0.84	1.33 1.94*	0.72	0.81	0.42	0.83
II	3.71	2.00	2.29 2.74*	1.68	1.84	0.89	1.68
III	2.28	0.74	1.02 1.69*			0.48	
IV	3.52	1.86	2.10 2.63*	1.51	1.67	0.73	1.63
V		2.97	2.92 3.42*	2.59	2.71	1.66	
VI	1.66	0.48	0.91 1.40*	0.35	0.38	0.31	
VII	2.56	1.12	1.59 1.73*	1.08	1.19		0.94
VIII	3.69	2.18	2.25 2.67*	1.75	1.88	0.88	1.89
IX	3.27	1.84	2.19 2.56*				
XVI	1.72	0.56	0.92 1.37*	0.55	0.64		
XVII	1.28	0.33	0.11 0.53*	0.41	0.44		
XX		2.72	3.67 4.01*	2.17	2.32		

*- значения констант распределения между водой и октанолом ($\lg P_{\text{теор}}$), рассчитанные по программе, входящей в пакет программ Chem Offic.

Для оценки правильности полученных результатов нами были также определены константы распределения ряда алифатических и ароматических аминов в выбранных условиях. Их величины хорошо согласуются с литературными данными; небольшие отклонения значений констант распределения для указанных выше аминов, в некоторых случаях, скорее всего, объясняются несовпадением условий эксперимента.

При сопоставлении структуры исследуемых АФС и констант их распределения прослеживается ряд общих закономерностей. Так, увеличение длины углеводородных радикалов у атомов фосфора и азота приводит к росту констант распределения, очевидно, вследствие проявления гидрофобного взаимодействия; с уменьшением числа углеродных атомов в алкильных группах, естественно, наблюдается обратный эффект (табл. 4).

Таблица 4.

	α -АФС	Константа распределения, $\lg P_0$	
		CCl_4	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$
III	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0.74	1.02
IV	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1.86	2.10
V	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2.97	2.92

При этом в ряду АФС, не содержащих гетероатомы в заместителях, наблюдается линейная корреляция между $\lg P_0$ и числом атомов углерода в молекулах.

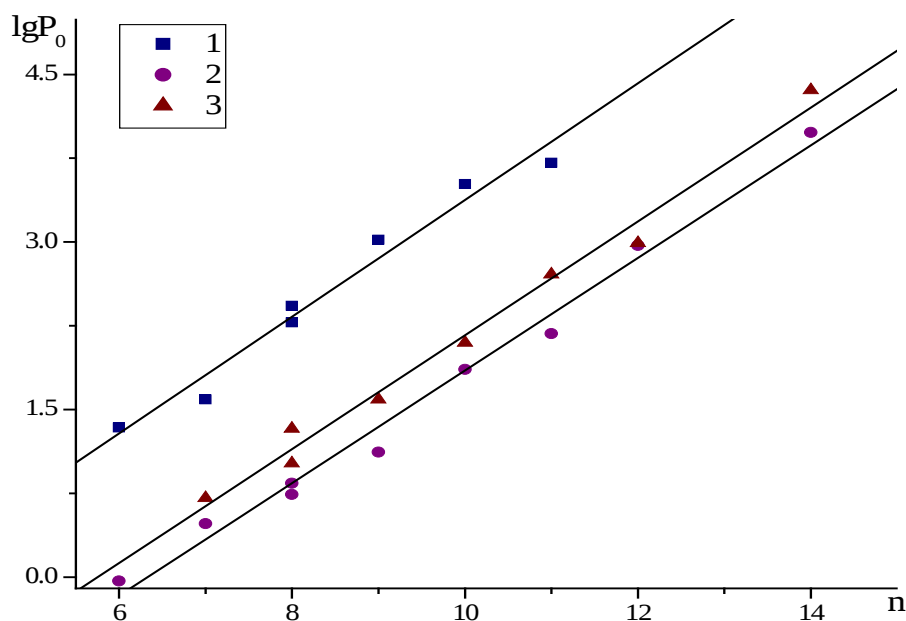


Рис. 2. Зависимости константы распределения от числа атомов углерода в системе вода – органический растворитель (1-хлороформ, 2-тетрахлорметан, 3-н-октанол).

Установленные нами корреляции высокого качества свидетельствуют о том, что при изменении длины алкильных групп у атомов азота и фосфора в исследованных рядах α - аминоксфонатов гомологическая разность остается практически постоянной. Среднее значение вклада группы CH_2 в логарифм константы распределения $\lg P_0$ в различных растворителях для исследуемых соединений близко к значению 0.5 логарифмических единиц.

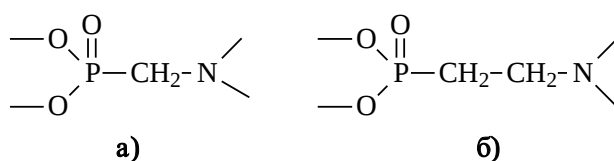
Известно, что константы распределения многих органических соединений между водой и н-октанолом могут быть рассчитаны в рамках принципа линейности свободных энергий по аддитивной схеме Лео-Ханча с использованием гидрофобных констант функциональных групп, присутствующих в молекуле. С использованием данного метода нами были рассчитаны теоретические значения логарифмов константы распределения для системы вода – октанол, которые приведены в табл.3. Можно видеть, что рассчитанные значения на 0,5 логарифмических единиц выше, чем экспериментальные. Это, очевидно, обусловлено сильным взаимодействием влияния близко расположенных amino- и фосфорильных групп, что приводит к заметным

погрешностям при использовании аддитивного метода для расчёта теоретических значений $\lg P_0$.

2.1. Оценка вклада аминфосфорильной группы в константу распределения по принципу аддитивности.

Нами была предпринята попытка, вычислить вклад аминфосфорильной группы в константу распределения ($\lg P_0$), что, по нашему мнению, может представлять немалую ценность для предсказания $\lg P_0$ новых АФС в целях оптимизации процессов их выделения и очистки, а также прогнозирования биологической активности. Важно при этом отметить, что в литературе практически отсутствует информация по этому вопросу. Для нахождения констант распределения входящих в структуру АФС радикалов, мы воспользовались методом Лео – Ханча.

За аминфосфорильный остов мы приняли следующие группы атомов а) - для α -АФС; б) – для β -АФС



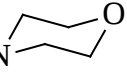
Рассчитанные результаты представлены в таблицах 5, 6.

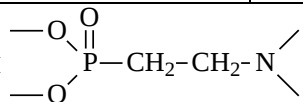
Таблица 5.

	Соединение	$\lg P_0(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})$	$\pi_X^{\text{a)}$
I	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1.33	-2.75
II	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.29	-2.79
III	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1.02	-3.06
IV	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2.1	-2.98
V	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2.92	-3.16
VII	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagup \diagdown \end{array}$	1.59	-2.86
VIII	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagup \diagdown \end{array}$	2.25	-3.2
IX	$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagup \diagdown \end{array}$	2.19	-2.86
XI	$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagup \diagdown \end{array}$	3.97	-3.2
XIII	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagup \diagdown \end{array}$	1.05	-2.92

а) π_X – инкремент аминфосфонатной группы $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$

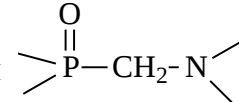
Таблица 6.

	Соединение	$\lg P_0(C_8H_{17}OH)$	$\pi_y^{(6)}$
XVI	$(EtO)_2P(O)CH_2CH_2Net_2$	0.92	-3.16
XVII	$(EtO)_2P(O)CH_2CH_2N$ 	0.109	-2.86

б) π_y - инкремент аминофосфонатной группой 

Как и ожидалось, величины π_x и π_y оказались меньше нуля, что свидетельствует о гидрофильности групп X и Y. Параметры π для α - и β -аминофосфорильных соединений имеют близкие значения, несмотря на то что β – АФС имеют на одну гидрофобную CH_2 группу больше. Вероятно, это связано с тем, что при увеличении расстояния между атомом азота и фосфорильной группой их взаимное влияние ослабевает.

Для оценки влияния заместителей у атомов фосфора на константы распределения, нами была определена константа распределения α -аминофосфиноксида (XX) между водой и 1-октанолом, $\lg P_0$ оказался равным 3.67, а

величина инкремента группы  составляет -4.18. Следовательно α -аминофосфиноксидный фрагмент является заметно более гидрофильным чем α -аминофосфонатный.

2.2. Количественная оценка влияния природы органической фазы на константы распределения аминофосфонатов в рамках теории регулярных растворов.

Природа органического растворителя оказывает значительное влияние на значения констант распределения, поскольку (при малой взаимной смешиваемости фаз) величина $\lg P_0$ определяется величиной свободной энергии пересольватации. Нами была предпринята попытка количественно оценить влияние природы органического растворителя на сольватацию исследуемых АФС.

Мы рассмотрели разные подходы к оценке влияния растворителя на константы распределения. Наилучшие результаты получены в рамках теории регулярных растворов, дающей адекватное описание влияния природы органических растворителей на константы распределения. Для описания влияния мы воспользовались уравнением Скетчерда – Гильдебранда для двухфазных систем вода – органический растворитель. Для расчета параметров растворимости было использовано следующее уравнение:

$$\frac{RT \ln(PV_S)}{V_{АФС}} + \delta_s^2 = \left(\frac{A}{V_{АФС}} - \delta_{АФС}^2 \right) + 2\delta_{АФС}\delta_s$$

Зависимость левой части уравнения от δ_s представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $2\delta_{АФС}$ (рис.3).

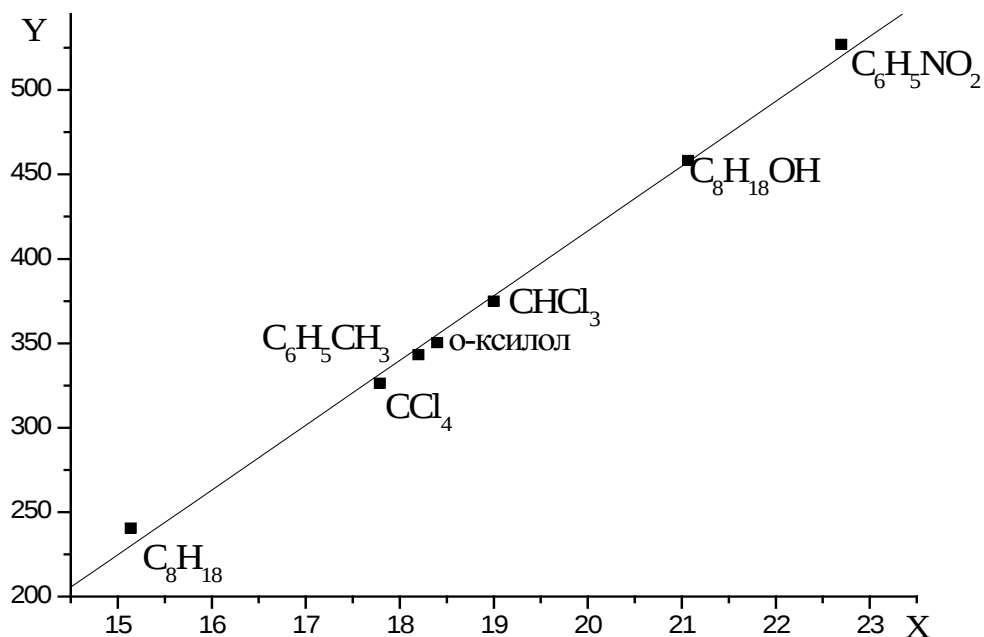


Рис.3. Графическая зависимость для АФС (III), где $X=\delta_S$, $Y=\frac{RT\ln(PV_S)}{V_{АФС}}+\delta_S^2$

Этим способом по методу наименьших квадратов нами были найдены значения параметров растворимости для некоторых α -аминофосфонатов (табл. 7). Это дает возможность рассчитать константы распределения аминофосфорильных соединений в различных растворителях, в тех случаях, если имеются данные о значении $\lg P_0$ в одном из них.

Таблица 7.

	Соединение	$\delta \pm 0.05$	R	$\left(\frac{A}{V_{АФС}} - \delta_{АФС}^2\right)$
I	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N(CH_3)_2$	20.4	0.9998	-399.5
II	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N(CH_3)_2$	19.35	0.9999	-359.4
III	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	18.25	0.9989	-317.5
IV	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	19.15	0.9999	-349.5
V	$(C_4H_9O)_2P(O)CH_2N(C_2H_5)_2$	19.2	0.9997	-355.2
VII	$(C_2H_5O)_2P(O)CH_2N$ 	20.25	0.9999	-392.4
VIII	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	19.9	0.9999	-380.7
IX	$(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	19.75	0.9998	-374.8
X	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2N$ 	18.25	0.9989	-315.3

XII	$(C_3H_7O)_2P(O)CH_2N$ 	19.2	0.9998	-357.1
XVI	$(EtO)_2P(O)CH_2CH_2N(Et)_2$	19.9	0.9999	-382.6
XVII	$(EtO)_2P(O)CH_2CH_2N$ 	19.3	0.9999	-363.5

3. Жидкостные ионселективные электроды на основе фосфорилированных азаподандов.

Изучение ионофорных свойств АФС мы начали с исследования относительно простых по структуре соединений, число углеродных атомов в которых не менее 20-24. Эти соединения были выбраны, исходя из того, что коэффициенты распределения ионофоров должны быть не менее $10^4 - 10^6$. При этом оказалось, что жидкостные ионселективные электроды, содержащие α -АФС, не представляют заметного практического интереса, поскольку, нам не удалось получить хорошего воспроизводимого потенциометрического отклика на такие субстраты, как щелочные, щелочно-земельные металлы, а также анионы ряда неорганических и органических кислот.

Ранее на нашей кафедре были изучены ионофорные свойства фосфорилированного азаподанда с концевыми фосфонатными группами, который проявил высокую селективность к катиону меди и нитрат-иону.

Полученные при этом результаты стимулировали наш интерес к изучению ионофорных свойств бис-азаподандов с концевыми фосфиноксидными группами. В отличие от аминфосфонатов, аминфосфиноксиды являются более химически устойчивыми соединениями, в частности, менее склонны к гидролизу, что важно для продления срока службы и улучшения эксплуатационных характеристик ионселективных электродов.

Для исследования были выбраны азаподанды (XXI) и (XXII) и изучены их ионофорные свойства по отношению к ионам меди, ртути и иодид - ионам. Предварительно для этих соединений были рассчитаны логарифмы констант распределения, которые оказались равными 5.72 для (XXI) и 12.76 для (XXII). Эти значения соответствуют требованиям, предъявляемым к ионофорам по липофильности, т.е. исключают возможность сокращения срока службы электродов за счет вымывания ионофора из мембранной фазы.

Медьселективный электрод. Для изучения ионофорных свойств данных соединений по отношению к ионам меди был изготовлен электрод, мембрана которого представляла собой фторопластовую пленку, пропитанную 0.1 М раствором реагента в нитробензоле. Электрод (1) содержал в качестве ионофора азаподанд (XXI), электрод (2) – азаподанд (XXII). Внутренний раствор электрода содержал нитрат меди с концентрацией 10^{-2} М. Основные характеристики ИСЭ и электродные функции по отношению к катиону меди представлены в таблице 8 и на рисунке 4:

Таблица 8.

Ионофор	Область линейности, моль/л	Наклон, $\Delta E/pC_{Cu}$, мВ	Предел обнаружения, моль/л
XXI	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	29.30	$1 \cdot 10^{-5}$
XXII	$1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$	29.61	$3 \cdot 10^{-5}$

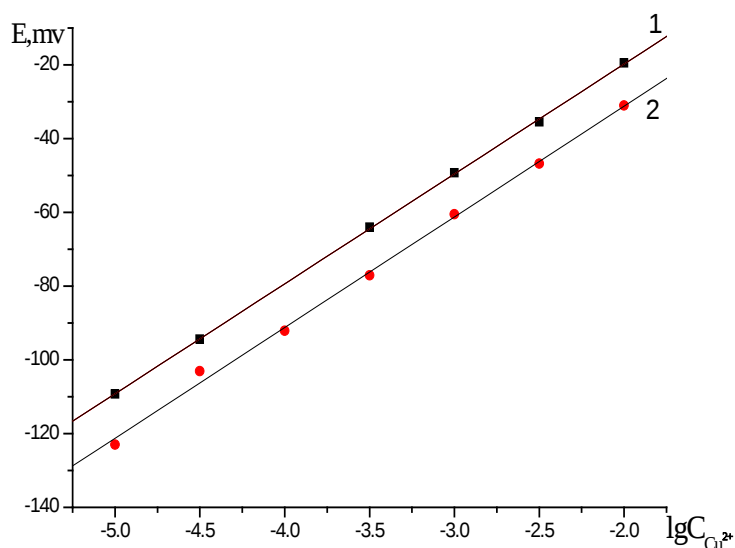


Рис. 4. Электродные функции электродов(1) и (2) по отношению к катиону меди.

Оказалось, что электроду (2) присущ один недостаток – медленное установление потенциала, поэтому его свойства детально не исследовались. Азаподанд(XXI), вероятно, образует менее прочные комплексы, поскольку атомы азота входят в состав пиперазинового, а не этилендиаминового фрагмента, как в (XXII); электрод (1) обладал лучшими кинетическими параметрами.

С целью изучения анионного отклика электрода (1) были приготовлены растворы KBr, KNO₃, KCl, Na₂SO₄, CH₃COONa, NaClO₄ с концентрацией 10⁻³М и измерены потенциалы данного электрода по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения. Оказалось, что электрод(1) обладает выраженным откликом на ClO₄⁻ион (рис.5).

Коэффициенты селективности данного электрода по отношению к анионам, определены методом раздельных растворов (табл.9).

Таблица 9.

Анион (C=10 ⁻³ М)	lg K _{ClO₄⁻}
SO ₄ ²⁻	-6.02
NO ₃ ⁻	-2.19
Br ⁻	-1.43
CH ₃ COO ⁻	-2.72
Cl ⁻	-2.55

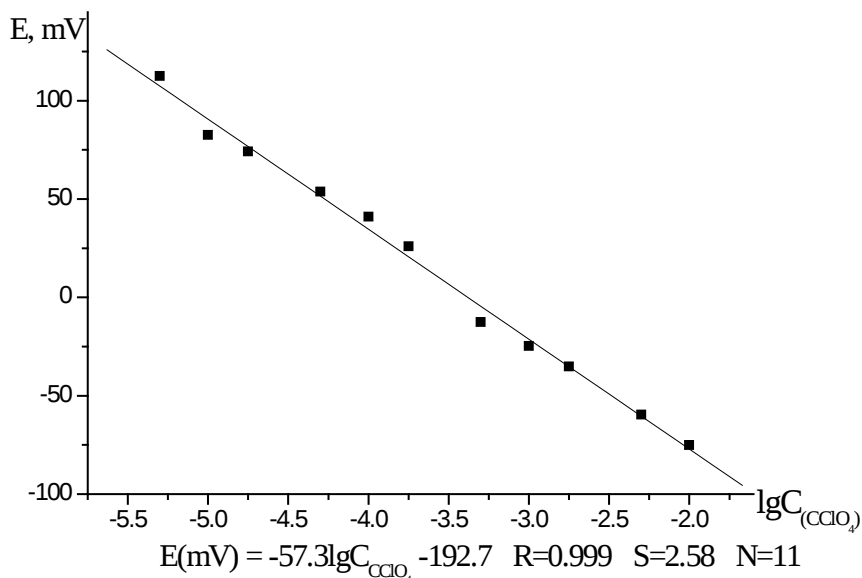


Рис. 5. Электродная функция медькомплексного электрода на основе азаподанда(XXI) по отношению к перхлорат-иону.

Таким образом, медькомплексный электрод на основе азаподанда (XXI) обладает наилучшим откликом к слабогидратированному и практически не образующему внутрисферные комплексы перхлорат-иону. При этом какими-либо преимуществами перед существующими перхлоратселективными электродами на основе тетраалкиламмониевых солей этот электрод не обладает.

Ртутьселективный электрод. Результаты, приведенные выше, однозначно свидетельствуют о том, что отклик медькомплексных электродов с анионной функцией обусловлен образованием внешнесферных комплексов в мембранной фазе. Такие электроды не могут представлять большого практического значения, поскольку найденные для них ряды селективности те же, что и для известных электродов на основе тетраалкиламмониевых солей.

Отсюда следует, что для получения отклика по внутрисферному механизму в мембрану следует вводить ион металла, образующий более прочные комплексы. Несомненный интерес в этом отношении представляют ионы ртути, которые образуют устойчивые комплексы как с азотсодержащими лигандами, так и многими неорганическими анионами.

В процессе выбора состава мембранной фазы ртутькомплексного электрода с анионной функцией установлено, что наилучшими характеристиками обладает электрод, мембранная фаза которого представляет собой фторопластовую пленку, пропитанную нитробензольным раствором, содержащим реагент (XXII) и иодид ртути с концентрациями 0.1 М. Для определения ряда селективности данного электрода нами был выявлен наилучший отклик к иодид - ионам. Нернстовская зависимость, построенная в координатах E от $\lg C_{\text{I}^-}$ является линейной в широком диапазоне концентраций, а величина углового коэффициента приближается к теоретически рассчитанной (~ 59). Предел обнаружения равен $5 \cdot 10^{-5}$ М.

Коэффициенты селективности по отношению к ряду анионов, определенные методом раздельно измеряемых растворов, приведены в таблице 10.

Таблица 10.

Анион ($C=10^{-3}M$)	$\lg K_I^-$
SO_4^{2-}	-5.64
Cl^-	-2.34
CH_3COO^-	-2.61
NO_3^-	-2.65
Br^-	-1.21
ClO_4^-	-2.13

Иодидселективный электрод. Полученные результаты свидетельствуют о высокой селективности предлагаемого электрода по отношению к иодид-ионам. Для большинства анионов абсолютное значение коэффициента селективности превышает 2 единицы. Несомненным преимуществом данного электрода является высокая селективность по отношению к липофильному перхлорат-иону, а так же нитрат-иону. Поэтому данный электрод может представлять интерес для определения иодид-ионов в реальных объектах, как с использованием прямых потенциометрических измерений, так и с использованием объемных методов, например, аргентометрии.

Возможности прямого потенциометрического определения были испытаны на образце иодированной поваренной соли. Согласно паспортным данным содержание иодид-ионов в этой соли равно 40 ± 15 мкг/г. Найденное значение составило 44 ± 7 мкг/г ($n=4$, $S=4.6$, $S_r=0.1$).

Для изучения возможности использования электрода в качестве индикаторного при аргентометрическом титровании иодид-ионов, первоначально был оттитрован водный раствор NaI раствором $AgNO_3$. Кривая титрования приведена на рис. 6.

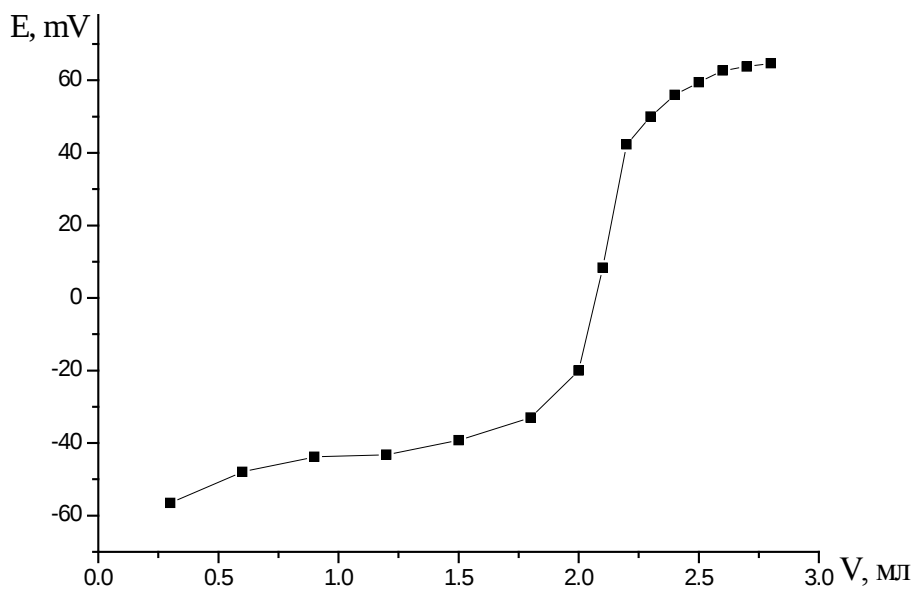


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования 10 мл $5 \cdot 10^{-3}M$ раствора NaI 0.0222 M раствором $AgNO_3$.

Для оценки возможности использования данного электрода в качестве индикаторного при определении I^- ионов в присутствии других галогенидов – хлорида

и бромида (рис.8) был проведен анализ искусственной смеси: введено - 6.4 мг иодид-ионов, найдено - 6.36 ± 0.15 мг ($n=3$, $S=0.06$, $S_r=0.01$).

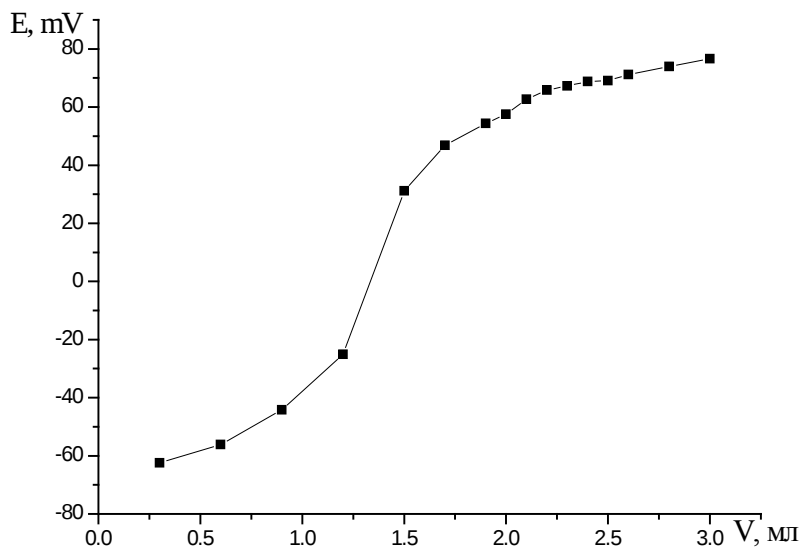


Рис. 7. Кривая потенциометрического титрования смеси, содержащей хлорид- (10^{-1} М), иодид- (10^{-2} М) и бромид-ионы (10^{-2} М) раствором AgNO_3 .

Разработанный электрод обладает хорошей воспроизводимостью и может быть использован в качестве индикаторного электрода при argentометрическом определении иодид-ионов.

ВЫВОДЫ

1. Для ряда водорастворимых α - и β -аминофосфорильных соединений определены величины констант диссоциации. Показано, что введение фосфорильной группы в молекулу амина приводит к снижению его основности вследствие акцепторного влияния фосфорсодержащей группировки, при этом вариация заместителей у атомов азота и фосфора, оказывают лишь слабое влияние на константы диссоциации.

2. Впервые дана количественная оценка распределения данных соединений между водой и рядом органических растворителей: хлороформом, четыреххлористым углеродом, толуолом, *o*-ксилолом, 1-октанолом, октаном. Выявлены основные закономерности, связывающие строение АФС и их константы распределения: увеличение длины углеводородных радикалов у атомов фосфора и азота приводит к росту логарифмов констант распределения, при этом наблюдается линейная корреляция между $\lg P_0$ и числом атомов углерода в молекулах.

3. На основе полученных данных рассчитаны величины инкремента π для α - и β -аминофосфонатных фрагментов, позволяющие количественно оценивать в рамках принципа аддитивности гидрофильно – липофильный баланс соединений, содержащих указанные функциональные группы.

4. Влияние природы органического растворителя на распределение АФС в двухфазных системах вода – органический растворитель количественно описывается в рамках теории регулярных растворов Гильдебранда. Для исследуемых соединений были рассчитаны параметры растворимости.

5. Изучена возможность использования фосфорилированных азаподандов в качестве электродноактивных компонентов ионселективных электродов, чувствительных к катионам меди и ртути. Электроды, содержащие в качестве ионофора комплексы меди с азаподандами, проявляют анионную функцию по отношению к липофильным анионам. Разработанный ртутькомплексный иодидселективный электрод может быть использован как для прямого потенциометрического определения, так и в качестве индикаторного при аргентометрическом определении иодид-ионов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Нуриазданова Г.Х. Кислотно-основные свойства α -аминофосфорильных соединений / Г.Х. Нуриазданова, С.В. Захаров, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии. Сб. научн. трудов, посвященный юбилею профессора В.Ф. Тороповой. Казань. 2000. - С. 152-157.
2. Нуриазданова Г.Х. Двухфазные равновесия с участием α -аминофосфорильных соединений / Г.Х. Нуриазданова, С.В. Захаров, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии. Сб. научн. трудов, посвященный юбилею профессора В.Ф. Тороповой. Казань. 2000. - С. 158-163.
3. Нуриазданова Г.Х. Определение констант ионизации и констант распределения α -аминофосфонатов методом двухфазного потенциометрического титрования / Г.Х. Нуриазданова, А.Р. Гарифзянов // Поволжская конференция по аналитической химии. Тезисы докладов. Казань. 2001. С. 81.
4. Нуриазданова Г.Х. Определение констант распределения α -аминофосфорильных соединений методом двухфазного потенциометрического титрования / Г.Х. Нуриазданова, А.Р. Гарифзянов // XII Российская конференция по экстракции. Тезисы докладов. Москва. 2001. С. 150.
5. Нуриазданова Г.Х. Применение теории регулярных растворов для количественной оценки константы распределения органической фазы α -аминофосфонатов / Г.Х. Нуриазданова, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов // III Научная конференция молодых ученых, аспирантов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов. Казань. 2003. С.86.
6. Nuriyasdanova G.H. Distribution Coefficients of α -Aminophosphoryl Compounds Between Water & the Number of Organic Solvents / G.H. Nuriyasdanova, A.R Garyfzyanov // Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. Second International Symposium. Kazan. (27-31 August). 2002. P.97.
7. Захаров С.В. Синтез и кислотно-основные свойства α -аминофосфорильных соединений / С.В. Захаров, Г.Х. Нуриазданова, А.Р. Гарифзянов, В.И. Галкин, Р.А. Черкасов // Ж.общ.химии. 2004. Т. 74. Вып. 6. – С.946-955.
8. Гарифзянов А.Р. Константы распределения α –аминофосфонатов в двухфазных системах вода – органический растворитель / А.Р. Гарифзянов, Г.Х. Нуриазданова, С.В. Захаров, Р.А. Черкасов // Ж.общ.химии. 2004. Т. 74. Вып. 12. – С.1998-2002.

Соискатель

Г.Х. Нуриазданова