

На правах рукописи

Давлетшин Рустам Рифхатович

**СИНТЕЗ, ТРАНСПОРТНЫЕ И ИОНОФОРНЫЕ СВОЙСТВА БИС- α -
АМИНОМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ И ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ
АЗАПОДАНДОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань – 2011

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

| | |
|------------------------|--|
| Научный руководитель: | доктор химических наук, профессор Черкасов Рафаэль Асхатович |
| Официальные оппоненты: | доктор химических наук, профессор Газизов Мукаттис Бариевич. доктор химических наук, профессор Чевела Владимир Всеволодович |
| Ведущая организация | Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва |

Защита состоится 22 декабря 2011г. в 14-30 на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук в ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Электронный вариант автореферата размещен на сайте ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» www.ksu.ru

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научная часть.

Автореферат разослан « 21 » ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.х.н., доцент



М.А. Казымова

Актуальность темы. Аминофосфорильные соединения (АФС) представляют собой класс веществ, сочетающих в себе структурные признаки широко используемых на практике экстракционных реагентов двух типов – нейтральных фосфорорганических соединений (трибутилфосфат, трибутилфосфиноксид и т.п.) и аминов (триоктиламин, дилауриламин и др.). Однако в молекуле АФС координирующие свойства функциональных групп могут не просто складываться или комбинироваться определенным образом – их сочетание может приводить к возникновению в этих комплексообразователях новых, специфических свойств, например, выраженной эффективности и селективности экстракционного действия.

Перспективными соединениями в этом отношении являются некоторые производные аминофосфоновых кислот и аминофосфиноксидов, в том числе, бисаминометилфосфиноксиды и фосфорорганические азаподанды. Вводя в молекулу лиганда функциональные группы, обладающие высокой координирующей способностью, а также изменяя подвижность скелета молекулы введением конформационно жестких или наоборот лабильных фрагментов, можно достичь высокой комплексообразующей способности по отношению к самым разнообразным органическим и неорганическим субстратам, в том числе – к ионам металлов.

Благодаря высокой конформационной подвижности скелета молекулы и сродству к ионам металлов эти соединения показали высокую эффективность в составе ионоселективных электродов (ИСЭ). По своей природе ионоселективные электроды практически уникальны и имеют преимущества при физиологических исследованиях непосредственно в биологических клетках, когда необходимо получить данные о распределении элементов, важных для передачи внутриклеточной информации. Создание новых типов ИСЭ часто является необходимым этапом разработки новых методов анализа.

Однако, наибольшее внимание специалистов соответствующих отраслей промышленности и химиков-исследователей, интересы которых сосредоточены в области создания новых технологий разделения веществ, позволяющих эффективно перерабатывать разбавленные растворы сложного состава, привлекают вопросы синтеза и изучения свойств новых эффективных и селективных жидкостных и мембранных экстрагентов. Потребность во все расширяющемся ассортименте полифункциональных экстрагентов нового типа обусловлена сложностью задач извлечения, разделения, концентрирования и анализа объектов природного и техногенного происхождения.

В свете изложенного разработка методов синтеза и изучение экстракционных свойств функционализированных фосфорильных соединений представляет несомненный интерес для поиска новых высокоэффективных аналитических и транспортных реагентов. Возможность широкой вариации природы заместителей у реакционных центров алкиламинофосфорильного остова этих соединений и соответствующим образом расположенной функциональной группы открывает также и широкие перспективы изучения влияния структурных факторов на комплексообразующие и другие важные их свойства.

Необходимо при этом особо подчеркнуть, что наибольший интерес при разработке инновационных экстракционных процессов привлекают мембранные технологии, хотя и традиционные методы жидкостной экстракции также не

остаются обойденными вниманием. Использование в обсуждаемых процессах принципов мембранной экстракции даёт ряд преимуществ по сравнению с «обычной» экстракцией, одно из основных среди них – сокращение числа стадий процесса, что особенно важно при извлечении дорогостоящих или высокотоксичных веществ, при переработке слабо концентрированных растворов, в технологиях, связанных с охраной окружающей среды.

Изучение экстракционных, ионофорных и мембранно-транспортных свойств α -аминофосфорильных соединений с различными заместителями у атома фосфора и азота является, кроме того, простым и эффективным способом установления влияния природы различных донорных центров на комплексообразующую способность переносчика, что позволит в дальнейшем применить принципы направленного синтеза для этого и других классов соединений с потенциальными экстракционными свойствами.

Таким образом, синтез и исследование мембранно-транспортных свойств фосфорилированных азаподандов и бисфосфорилдиаминов является актуальным не только по причине получения новых практически полезных веществ, но и из-за возможности предсказания комплексообразующих свойств целого класса элементоорганических соединений – би- и полифункциональных переносчиков с терминальными α -аминофосфорильными группами.

Цель настоящей работы. Состоит в получении бисфосфорилдиаминов и фосфорилированных азаподандов с терминальными α -аминофосфиноксидными группами, различающимися окружением у атома фосфора и азота, а также в изучении их способности к трансмембранному переносу ряда ионов металлов и минеральных кислот, а также ионофорных свойств в составе ИСЭ. Особое внимание было уделено поиску оптимальных путей синтеза бисфосфорилдиаминов и фосфорилированных азаподандов и определению специфики влияния окружения атомов фосфора и азота на их способность к мембранному транспорту щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также ряда неорганических кислот. Целью диссертационной работы также явилось изучение возможности практического применения и нахождение оптимальных условий функционирования импрегнированных мембран и подбор композиций ионоселективных электродов, на основе синтезированных нами новых соединений.

Научная новизна работы заключается в получении новых бис- и тетрафосфорилированных азаподандов и диаминов с терминальными α -аминофосфиноксидными группами и разнообразными заместителями у атома фосфора и разработке методов мембранной экстракции с целью разделения и концентрирование редкоземельных элементов. Впервые была показана возможность использования новых бисфосфорилдиаминов и фосфорилированных азаподандов в качестве электродноактивных компонентов в пластифицированных ионоселективных электродах, которые показали высокую селективности при определении малых концентраций катионов щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах.

Практическая значимость работы обоснована разработкой методов синтеза бисфосфорилированных диаминов, которые могут найти применение в решении актуальных проблем современной аналитической, координационной и экологической химии – создании новых высокоэффективных экстрагентов,

используемых, как в гидрометаллургических технологиях, а также в технологиях, связанных с охраной окружающей среды. Разработка новых методов мембранной экстракции, основанных на применении жидких импрегнированных мембран, являются перспективными при решении проблем извлечения, концентрирования и разделения редких и рассеянных металлов, а также других органических и минеральных субстратов. Методы создания новых эффективных и селективных мембранных переносчиков нового класса - вновь синтезированных бисфосфориламинов и азаподандов, а также новых ионоселективных электродов, базирующихся на применении этих АФС в их составе, могут быть положены в основу разработки инновационных технологий извлечения, концентрирования, разделения, а также анализа объектов техногенного и природного происхождения.

На защиту выносятся.

- способы синтеза новых бисфосфорилдиаминов и азаподандов и других бифункциональных переносчиков, содержащих терминальные α -аминометилфосфиноксидные фрагменты с липофильными заместителями у атомов азота и фосфора.

- экспериментальные данные определения констант ионизации новых аминоксидных соединений в водно-изопропанольной среде;

- данные по мембранному транспорту нитратов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов с использованием в качестве мембранных переносчиков фосфорилированных диаминов и азаподандов.

- результаты мембранной экстракции фосфорилированными диаминами и азаподандами неорганических кислот.

- результаты применения фосфорилированных азаподандов в качестве ионофоров в жидкостных ионоселективных электродах, чувствительных к катионам щелочных и щелочноземельных металлов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: VII (Казань, 2007), IX (Казань, 2009), X (Казань, 2011) Научные конференции молодых ученых аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века», XV Международная конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника (Санкт-Петербург, 2008), 38 International Conference on Coordination Chemistry (Jerusalem, 2008), 18th International Conference on Phosphorus Chemistry (Wroclaw, Poland, 2010), International Conference on Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry (N.Novgorod, 2010), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2010» (Москва, 2010), XIX Международная конференция по металлургической химии (Тулуза, Франция 2011), Международной конгресс по органической химии, посвященный 150 – летию Бутлеровской теории строения органических соединений (Казань, 2011). По материалам диссертации опубликованы 6 статей, в том числе 5 в Журнале общей химии.

Структура и объём работы. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. В первой главе рассматриваются литературные данные, посвященные методам синтеза фосфорилированных аминов и их комплексообразующих свойств; анализируется возможность использования различных реагентов для экстракции металлов I, II и III групп. Во второй главе диссертации излагаются результаты собственной работы диссертанта и их

обсуждение. Экспериментальная часть работы, включающая подробное описание методик и результатов проведённых экспериментов, представлена в третьей главе.

Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц и 48 рисунков; библиография содержит 95 наименований.

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений и кафедре аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета под руководством доктора химических наук, профессора Р.А Черкасова, научном консультировании кандидата химических наук, доцента А.Р. Гарифзянова, которым автор приносит свою глубокую благодарность.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

В настоящей работе с использованием реакции Кабачника-Филдса синтезирован ряд бис- и тетра (диалкилфосфорил)диаминов, а также некоторых других АФС, исходя из алифатических аминов, диаминов и азаподандов с разнообразными заместителями у атомов фосфора и азота. Строение всех синтезированных соединений установлено методами ИК-, ЯМР ^1H и ^{31}P – спектроскопии, чистота контролировалась методами ТСХ и элементного анализа, их характеристика приведена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика АФС общей формулы $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{R}')\text{ZN}(\text{R}')\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2$.

| № | R | R' | Z | $T_{\text{пл}}/n_d$ | $R_f(\text{б})$ | $\delta^{31}\text{P}$, м.д. (а) |
|------|-----|--|---|---------------------|-----------------|----------------------------------|
| I | Hex | H | $(\text{CH}_2)_6$ | 68 | 0.13 | 43.2(толуол) |
| II | Oct | H | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3$ | 60 | 0.20 | 48.9(хлороформ) |
| III | Hex | H | $(\text{CH}_2)_4$ | 64 | 0.11 | 47.9(бензол) |
| IV | Dec | H | $(\text{CH}_2)_4$ | 80 | 0.30 | 49.1(бензол) |
| V | Oct | H | $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ | 55 | 0.10 | 45.4(бензол) |
| VI | Hex | H | $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ | 50 | 0.08 | 43.9(бензол) |
| VII | Oct | H | $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ | 45 | 0.08 | 49.1(хлороформ) |
| VIII | Hex | $\text{Hex}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$ | $(\text{CH}_2)_6$ | 1,4829 | 0.66 | 46.4(бензол) |
| IX | Hex | $\text{Hex}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$ | $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ | - | 0.60 | 44.7(ацетонитрил) |
| X | Hex | $(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$ | $(\text{CH}_2)_6$ | 1,4761 | 0.51 | 26.2 и 48.8(ацетонит.) |
| XI | Oct | $(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ | $(\text{CH}_2)_6$ | ~7 | 0.30 | 48.6(ацетонитрил) |
| XII | Oct | $(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | $(\text{CH}_2)_3$ | ~10 | 0.40 | 48.3(ацетонитрил) |
| XIII | Hex | $(\text{BuO})(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$ | $(\text{CH}_2)_6$ | 68(в) | 0.07 | 19.6 и 49.7(хлороформ) |

а) внутренний стандарт 85%-ная H_3PO_4 [$\delta_p = 0$ м.д.];

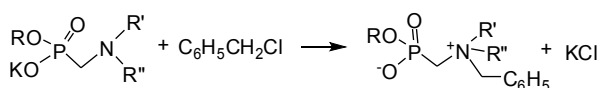
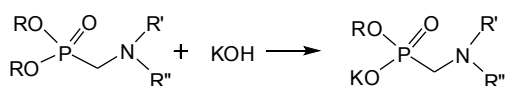
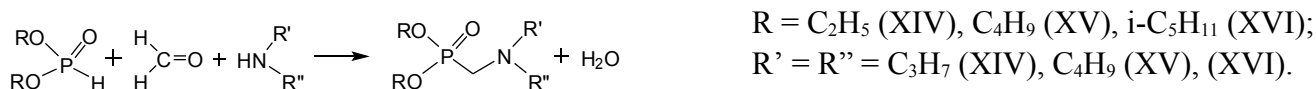
б) величина R_f полученных АФС приводится для элюента хлороформ:ацетон:метанол (8:5:1) (Silufol UV 254, пояснения в тексте);

в) температура плавления соединения (XIII)· $2\text{H}_2\text{O}$.

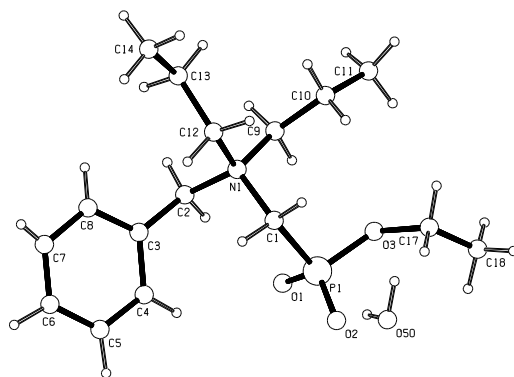
2. Синтез новых О-алкил-N,N-диалкил-N-бензиламинофосфатаинов

Эти соединения интересны тем, что вокруг их молекул существует участок, имеющий высокую напряженность электрического поля. Такой структурный фрагмент может представлять интерес, как молекула-хозяин или фрагмент молекулы-хозяина, способный связывать органические субстраты, содержащие полярную группу, например, нитрильную, или имеющиеся цвиттер-ионную структуру, свойственную аминокислотам.

Способ получения заключается в предварительном получении O,O-диалкил- α -аминометилфосфонатов традиционным методом Кабачника-Филдса с их последующим щелочным гидролизом; и реакцией с бензилхлоридом:



Молекулярная структура одного из полученных таким способом аминофосфобетаинов (XIV) представлена ниже:

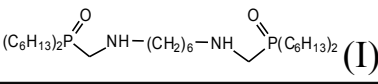
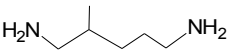
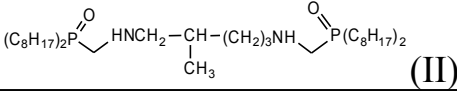
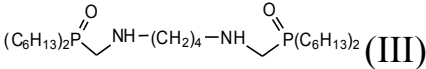
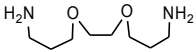
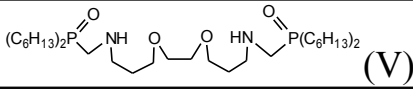
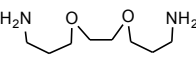
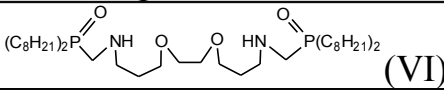

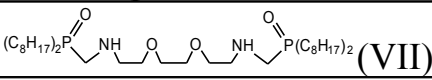


3. Константы ионизации липофильных аминофосфиноксидов

Методом потенциометрического титрования нами были определены константы ионизации N,N'-бисфосфорилированных диаминов – производных 1,6-диаминогексана (I), 2-метил-1,5-диаминопентана (II) и 1,4-диаминобутана (III), а также N,N'-бисфосфорилированных азаподандов - производных 1,10-диамино-4,7-диоксадекана (V,VI) и 1,8-диамино-3,6-диоксооктана (VII).

Мы нашли, что влияние фосфорильной группы на основность аминного центра подчиняется тем же закономерностям (табл. 2), которые были установлены ранее для всех АФС: вследствие электроноакцепторного действия фосфорильной группы уменьшение величин рK_a алкиламинов в результате их фосфорилирования происходит в тех же границах, что и для одноосновных аминов и их фосфорилированных производных.

Таблица 2. Различия в константах ионизации (pK_a) бисфосфорилированных диаминов и исходных диаминов.

| | | |
|---|--|---------------|
| $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ |  (I) | ΔpK_a |
| $pK_{a1} = 9,08$ $pK_{a2} = 10,06$ | $pK_{a1} = 5,38$ $pK_{a2} = 5,70$ | 3,70 4,36 |
|  |  (II) | ΔpK_a |
| $pK_{a1} = 8,85$ $pK_{a2} = 9,74$ | $pK_{a1} = 4,93$ $pK_{a2} = 5,25$ | 3,92 4,49 |
| $NH_2-(CH_2)_4-NH_2$ |  (III) | ΔpK_a |
| $pK_{a1} = 8,28$ $pK_{a2} = 9,85$ | $pK_{a1} = 4,04$ $pK_{a2} = 5,61$ | 4,24 4,24 |
|  |  (V) | ΔpK_a |
| $pK_{a1} = 8,28$ $pK_{a2} = 9,12$ | $pK_{a1} = 5,16$ $pK_{a2} = 5,81$ | 3,12 3,31 |
|  |  (VI) | ΔpK_a |
| $pK_{a1} = 8,28$ $pK_{a2} = 9,12$ | $pK_{a1} = 5,17$ $pK_{a2} = 5,79$ | 3,11 3,33 |
|  |  (VII) | ΔpK_a |
| $pK_{a1} = 8,20$ $pK_{a2} = 8,98$ | $pK_{a1} = 4,30$ $pK_{a2} = 5,25$ | 3,90 3,73 |

Уменьшение различия в константах диссоциации по первой и второй ступеням при переходе от 1,4-диаминобутана к 1,6-диаминогексану и их фосфорилированных производных можно объяснить ослаблением взаимного влияния amino-групп с увеличением расстояния между ними.

3. Мембранный транспорт бис- α -аминометилфосфиноксидами

3.1 Мембранный транспорт катионов металлов бисфосфорилированными азаподандами и диаминами

Для изучения процессов мембранной экстракции ионов металлов различного типа, мы впервые использовали впервые синтезированные бисфосфорилированные диамины (I, II, III), цианоэтильное производное (XI), а также фосфорилазаподанды (VI, VII), различающихся длиной углеводородного фрагмента между атомами кислорода и азота. Для сравнения были изучены также мембранно-транспортных свойства монофосфорил- (XVII) и дифосфорил (XVIII) моноаминов.

Согласно данным табл. 3, наибольшую эффективность эти соединения проявляют к ионам трехзарядных элементов – Sc(III), Nd(III), Sm(III), в то время

как по отношению к однозарядным ионам K(I), Na(I) и Cs(I) изученные нами переносчики проявляют низкую эффективность.

Таблица 3. Величины потоков при мембранном транспорте нитратов металлов. Концентрация переносчика в мембранной фазе 0,1М (I-III, VI, VII, XI) и 0,2М (XVII, XVIII), концентрация субстрата 0,2М (0,05М для трехзарядных металлов)

| Переносчик | Величины потоков $\Pi \cdot 10^5$ моль/м ² мин | | | | | | | | | |
|------------|---|------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | Na(I) | K(I) | Cs(I) | Mg(II) | Ca(II) | Sr(II) | Ba(II) | Sc(III) | Nd(III) | Sm(III) |
| I | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 5.7 | 17.4 | 2.7 | 1.8 | 27.5 | 128.5 | 93.4 |
| II | 1.1 | 0.9 | 1.1 | 4.0 | 27.1 | 5.8 | 3.9 | 75.6 | 70.1 | 85.6 |
| III | 1.3 | 1.0 | 1.0 | 7.9 | 18.3 | 4.0 | 2.7 | 36.6 | 99.1 | 75.2 |
| VI | 1.3 | 2.4 | 1.9 | 4.6 | 37.5 | 3.9 | 2.1 | 66.3 | 66.0 | 63.9 |
| VII | 2.3 | 1.3 | 1.6 | 18.2 | 46.9 | 16.3 | 62.6 | 56.1 | 63.6 | 79.9 |
| XI | 2.8 | 1.6 | 1.3 | 3.2 | 10.3 | 1.8 | 2.4 | 44.0 | 25.5 | 24.9 |
| XVII | 0.6 | 1.0 | 0.8 | 2.3 | 32.3 | 2.4 | 2.7 | 82.4 | 111.0 | 86.5 |
| XVIII | 0.9 | 0.6 | 0.3 | 2.1 | 7.4 | 2.2 | 1.7 | 70.0 | 88.2 | 81.0 |

По отношению к ионам щелочноземельных металлов переносчики обладают более высокой эффективностью переноса, в некоторых случаях скорость потоков в десятки раз превышает таковую для щелочных металлов. Среди двухзарядных катионов наибольшая величина потока наблюдается для иона Ca(II) при использовании реагентов (VI) и (VII) и Ba(II) - с реагентом (VI).

Подобная картина наблюдается и для соединений (I), (II) и (III), для которых прослеживается та же тенденция увеличения эффективности переноса при переходе от металлов I группы к редкоземельным элементам. Изменение числа метиленовых фрагментов практически не оказывает влияние на скорости переноса бисфосфорилированными диаминами металлов I и II групп. Наблюдаемые закономерности, вероятнее всего, связаны с тем обстоятельством, что для полиэфирных азаподандов, обладающих несколькими потенциальными центрами координации, важную роль играет соответствие размера потенциальной псевдополости и радиуса переносимого иона металла.

Присутствие дополнительных цианоэтильных заместителей у атома азота в соединении (XI) неоднозначно сказывается на значениях потока. С одной стороны, введение электроноакцепторных фрагментов должно уменьшать электронную плотность на атоме азота, таким образом снижая прочность образуемого комплекса с металлом, с другой, отсутствие внутримолекулярной водородной связи $N \cdots H \cdots O=P$, имеющей место в соединениях с вторичным атомом азота, должно сыграть свою положительную роль, облегчая процесс комплексообразования, поскольку при этом стабилизируется выгодная цис-конформация лиганда. Очевидно, что при связывании переносчика с металлами I группы наложение этих взаимно компенсирующих факторов приводит к увеличению эффективности переноса металлов.

Для двух- и трехзарядных ионов наблюдается обратная тенденция – уменьшение электронодонорных свойств атома азота соединения (XI) резко снижает эффективность и селективность комплексообразования. Эффект снижения

такого рода ярко выражен для редкоземельных металлов и, особенно для Nd(III), для которого наблюдается максимальное понижение потока - почти в пять раз.

Мы сопоставили мембранно-транспортные свойства бисдиаминофосфиноксидов, с одной стороны, и аминоксидов (XVII) и аминоксидов (XVIII), с другой. Оказалось, что монофосфорилламин (XVII) столь же эффективен в качестве переносчика трехзарядных ионов, как его дифосфорилламинные аналоги. Это наводит на мысль о том, что каждый из аминных центров в последних выступает, как монодентатный лиганд в переносимых комплексах.

Изучение влияния аниона (табл. 4) на скорость потока мембранного транспорта показало, что при замене нитрат-аниона в переносимой соли металла на иодид-анион, при мембранном переносе щелочных металлов, величина потока возрастает; исключение составляет переносчик (VI).

Таблица 4. Величины потоков при мембранном транспорте иодидов металлов. Концентрация переносчика в мембранной фазе 0,1М (I-III, VI, VII, XI) и 0,2М (XVII, XVIII), концентрация субстрата 0,2М

| Переносчик | Величины потоков $\Pi \cdot 10^5$ моль/м ² мин | |
|------------|--|-----|
| | RbI | KI |
| I | 1.5 | 1.5 |
| II | 2.6 | 1.7 |
| III | 1.8 | 2.2 |
| VI | 4.2 | 1.9 |
| VII | 3.8 | 3.7 |
| XI | 1.8 | 2.5 |
| XVII | 1.3 | 2.0 |
| XVIII | 1.4 | 2.4 |

Более детальное рассмотрение влияния концентрации переносчика на потоки переноса субстратов показало (табл. 5), что при концентрации 0,1 для металлов I и II группы наблюдается существенное снижение величин потоков. Таким образом, можно утверждать, что при концентрации субстрата 0,1М мембрана еще не достигает стадии насыщения.

Таблица 5. Изучение влияния концентрации переносчика (VII) в мембранной фазе на скорость мембранного транспорта

| $C_{пер}$ | Величины потоков $\Pi \cdot 10^5$ моль/м ² мин | | | | |
|-----------|---|--------|--------|--------|---------|
| | Mg(II) | Ca(II) | Sr(II) | Ba(II) | Sc(III) |
| 0,1 | 18.2 | 46.9 | 16.3 | 62.6 | 56.1 |
| 0,025 | 1.7 | 11.2 | 5.2 | 16.0 | 67.1 |

3.2 Мембранный транспорт неорганических кислот бисфосфорилдиаминами

Хорошо известно, что в условиях экстракции ионов металлов из горнорудного сырья извлечение субстратов производят из сильноокислых сред, поскольку в водную фазу металлы переводятся в виде солей сильных минеральных кислот, чаще всего – азотной, хлороводородной, хлорной и некоторых других. Поэтому информация о процессах экстракции неорганических кислот исследуемыми переносчиками представляется не только важной, но и необходимой; без нее оптимизация процессов экстракции ионов металлов просто невозможна.

По этой причине мы изучили мембранно-транспортные свойства соединений (I) – (III), (VI), (VII), (XI), (XVII), (XVIII) по отношению к неорганическим кислотам. Анализ представленных в табл. 6 величин потоков переноса неорганических кислот аминоксфорильными переносчиками различного строения не выявляет явной их зависимости от основности протоноакцептора или силы кислоты. Практически для всех переносчиков, за исключением соединения (II), наибольшая эффективность переноса характерна для азотной кислоты, как ранее было установлено, по причине низкой энергии гидратации нитрат-аниона. Причины слабого транспорта фосфорной кислоты, очевидно, кроются в образовании Н-комплексов различной природы между молекулами фосфориламинов и кислот.

Таблица 6. Величины потоков при мембранном транспорте минеральных кислот. Концентрация переносчика в мембранной фазе 0,1М (I-III, VI, VII, XI) и 0,2М (XVII, XVIII), концентрация субстрата 0,1М

| Переносчик | Величины потоков $\Pi \cdot 10^5$ моль/м ² мин | | |
|------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | HNO ₃ | H ₂ SO ₄ | H ₃ PO ₄ |
| I | 25 | - | 4 |
| II | 63 | - | 72 |
| III | 70 | - | 0,5 |
| VI | 77 | 15 | 6 |
| VII | 120 | 18 | 3 |
| XI | 82 | 11 | 6 |
| XVII | 96 | - | 5 |
| XVIII | 98 | 19 | 3 |

Если предположить, что их состав включает по одной молекуле кислоты и амина, то комплекс, образованный фосфорной кислотой, содержит несвязанные «избыточные» протоны, которые образуют межмолекулярные водородные связи с молекулами воды в отдающей фазе, кроме того, водородная связь фосфат-анионов с молекулами воды более устойчива, чем с другими (соседними) фосфат-анионами.

Попытки изучения переноса серной кислоты оказались не вполне удачными, поскольку, использование 0,1М раствора этой кислоты в качестве отдающей фазы приводило к протеканию мембраны.

3.3. Активный мембранный транспорт ионов металлов бисфосфорилдиаминами

Мембранная экстракция, как технологический процесс может считаться эффективной только в том случае, если есть возможность переноса субстрата против градиента его концентрации – так называемого активного транспорта. Поэтому в наших экспериментах был реализован механизм симпорта, который предполагает диффузию через мембрану в одном направлении катионов металла и аниона. Активный транспорт в этом случае можно стимулировать созданием избыточной концентрации аниона в отдающем растворе. При исследовании транспортных свойств в качестве мембранной системы использовался раствор азаподанда (VII) и бисфосфорилдиамина (I) в 1,2-дихлорбензоле.

Для изучения влияния концентрации нитрата калия на скорость мембранного переноса, проведена серия экспериментов, в которых начальная концентрация KNO_3 в отдающей фазе изменялась от 0,1 до 1М, а концентрация переносчика в мембранной фазе оставалась постоянной – 0,2М; концентрация $NaNO_3$ варьировалась в интервале 0,05М – 2М, а концентрация реагента 0,025М – 0,25М

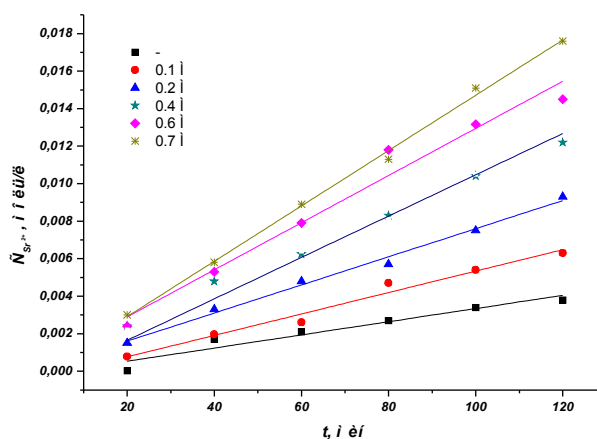


Рис. 1. Изменение концентрации катиона стронция во времени в принимающем растворе при различных концентрациях нитрата калия.

На рис. 1, приведены кинетические зависимости для переноса ионов $Sr(II)$ через импрегнированную жидкую мембрану переносчиком (VII), полученные при варьировании концентрации нитрат-ионов. Подобная же картина наблюдалась и для остальных катионов.

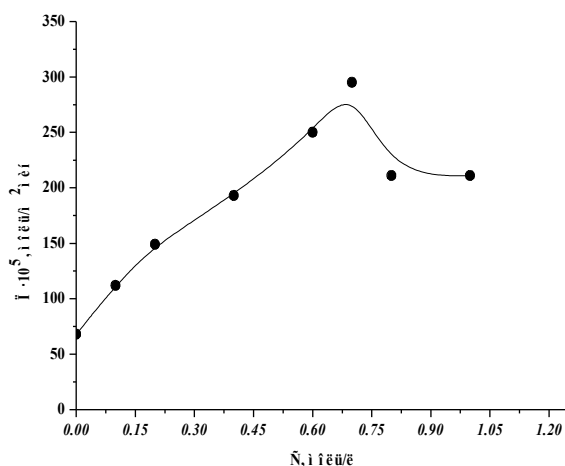


Рис. 2. Зависимость потока $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в отдающем растворе от концентрации KNO_3 ($C_{0 \text{ Sr(II)}} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Представленная зависимость величины потока от концентрации ионов $\text{Sr}(\text{II})$ монотонно увеличивается до значения 0,7М, затем происходит его уменьшение до некоторого постоянного значения. Очевидно, при концентрации нитрата калия 0,7 М, происходит насыщение мембраны, и далее величина потока определяется только скоростью диффузии и скоростью диссоциации комплекса $\text{Sr}(\text{II})$ с переносчиком на границе раздела мембрана/принимаящий раствор. Было найдено (рис. 2), что при возрастании концентрации субстрата от 0,1М до 0,7М величина потока возрастает более чем в два с половиной раза – с 112 до 295, дальнейший же рост концентрации приводит к уменьшению в значении потока.

Нами изучено также влияние содержания нитрата калия в питающем растворе на скорость активного транспорта ионов бария. Концентрация переносчика в мембране не изменялась на протяжении каждого из экспериментов и составляла 0,2М; их результаты представлены в табл. 7. Для нахождения условий максимального извлечения определяемого иона, в ряде случаев параллельно с изменением концентрации нитрат-ионов варьировалось рН в отдающем растворе.

Таблица 7. Зависимость величины потока(II) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ от концентрации нитрата калия(C) в отдающем растворе и рН, $C_{\text{пер}}=0,2\text{М}$

| C_{KNO_3} , моль/л | рН отд. фазы | $\text{П} \cdot 10^5$, моль/м ² ·мин |
|-----------------------------|--------------|--|
| 0,2 | - | 201 ± 2 |
| 0,4 | - | 360 ± 14 |
| 0,4 | 8.00 | 516 ± 14 |
| 0,4 | 9.00 | 545 ± 2 |
| 1,0 | 9.00 | 565 ± 10 |

При увеличении концентрации KNO_3 в отдающей фазе наблюдается значительное увеличение скорости переноса, однако оказалось, что в интервале 0,4 – 1,0М, существенного изменения скорости переноса ионов не происходит; очевидно, это тот предел, выше которого увеличение концентрации KNO_3 становится неэффективным.

Сильное влияние величины рН на скорости потоков, вероятнее всего вызвано протонированием переносчика в нейтральных средах, и можно полагать, что при уменьшении кислотности среды будут создаваться благоприятные условия для эффективного переноса выбранных ионов.

С целью исследования влияния концентрации нитрат-иона на скорость мембранного переноса Nd(III) переносчиком (I) была проведена серия экспериментов, в которых концентрация нитрат-ионов в отдающем растворе менялась от 0,05 до 2,0М. Типичный вид зависимости изменения концентрации неодима в принимающей и отдающей фазах от времени представлен на рис. 3.

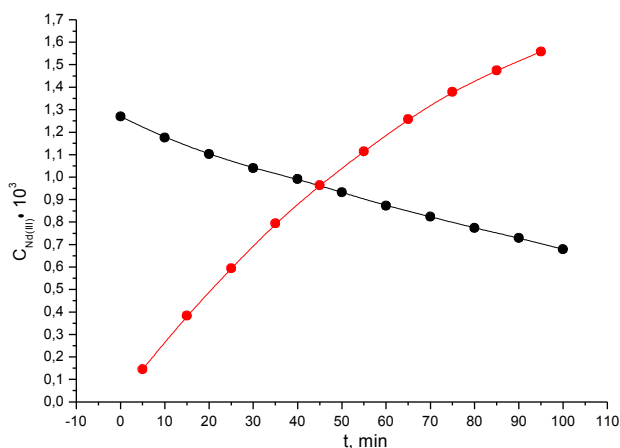


Рис. 3. Содержание Nd (III) в отдающем и принимающем растворах ($C_{0[Nd(III)]} = 1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{пер} = 0,1M$, $C_{NaNO_3} = 0,25M$)

Приведённая зависимость свидетельствует о том, что в данном случае, действительно реализуется активный транспорт, поскольку рост концентрации неодима в принимающей фазе продолжается и после того, как эта концентрация уравнивается с концентрацией в отдающей фазе (точка пересечения кривых на рис. 3).

Экспериментальные данные удобно привести в виде зависимости $-\ln C/C_0$ от t , поскольку представление в таких координатах позволяет вывести проницаемость мембраны P :

$$\ln C/C_0 = -s \cdot P \cdot t / V$$

где C_0 и C – исходная и текущая концентрации неодима в отдающем растворе, S – площадь поверхности мембраны, V – объём отдающего раствора, P – коэффициент проницаемости мембраны.

Построенная таким способом зависимость величины проницаемости мембраны P от концентрации нитрат-ионов в отдающем растворе приведена на рис. 4.

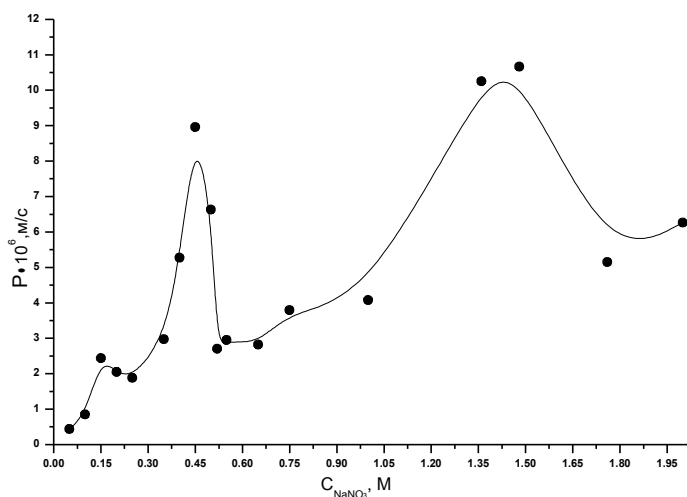


Рис. 4. Зависимость потока $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в отдающем растворе от концентрации NaNO_3 $C_{0[\text{Nd}(\text{III})]} = 1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{пер}} = 0,1\text{M}$

Каждая из точек в районе экстремумов (рис. 4) была неоднократно проверена, однако, существенных изменений в их расположении не наблюдалось. Немонотонный вид кривой связан, вероятно, с образованием многих форм экстрагируемых комплексов $\text{Nd}(\text{III})$, а также возможной сменой механизма экстракции. Однако, без детального исследования физико-химических параметров комплексообразования, объяснить суть происходящих в этой системе процессов не представляется возможным.

Вторым важнейшим фактором, оказывающим влияние на скорость мембранного транспорта, является концентрация переносчика в мембранной фазе. На рис. 5. приведена зависимость влияния концентрации переносчика (I) на величину P .

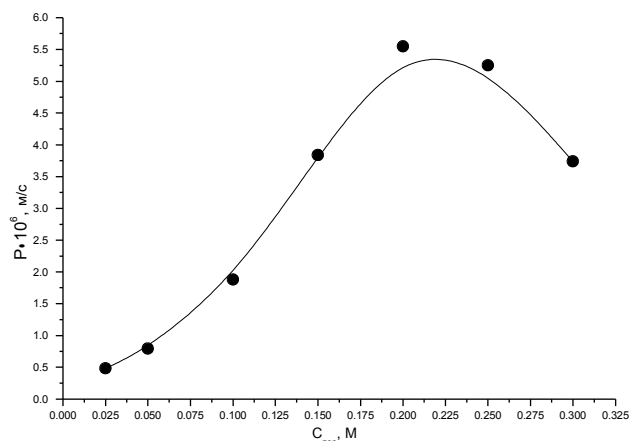


Рис. 5. Влияние концентрации переносчика (I) в 1,2-дихлорбензоле на проницаемость мембраны ($C_{\text{NaNO}_3} = 0,25\text{M}$)

Можно видеть, что проницаемость мембраны возрастает с ростом концентрации переносчика до 0,20M, а при концентрации выше 0,25M начинает понижаться. Это связано с повышением вязкости мембранной фазы при высоких концентрациях переносчика. Максимальная величина потока наблюдается при концентрации переносчика в мембране 0,2M. В подобранных условиях, которые

нам представляются оптимальными, исследован процесс мембранной экстракции ионов Ba(II) азаподандом (VII) (рис. 6)

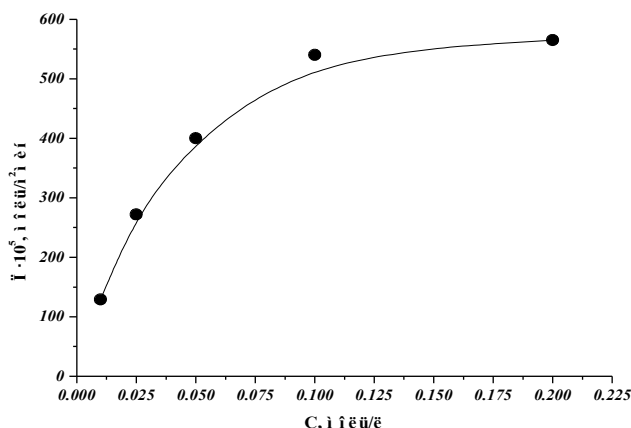


Рис. 6. Зависимость величины потока $Ba(NO_3)_2$ от концентрации переносчика (VII) в мембранной фазе

Двукратное изменение концентрации переносчика от 0,2 до 0,1М незначительно сказывается на эффективности экстракции ионов бария, что объясняется практически полным насыщением мембранной фазы уже при концентрации 0,1М.

Можно видеть, что во всех случаях с ростом концентрации переносчика в мембранной фазе наблюдается повышение скорости переноса ионов металлов. Интерпретация характера влияния концентрации на степень переноса субстратов представляет собой непростую задачу, поскольку эта взаимозависимость определяется множеством, зачастую разнонаправленных факторов. С одной стороны, увеличение концентрации переносчика должно ускорять процесс образования комплекса, и, следовательно - и скорость переноса. В то же время, с ростом концентрации переносчика, очевидно, изменяются такие важные свойства жидкой фазы мембраны, как вязкость и диэлектрическая проницаемость, которые, по-видимому, должны возрасти, при этом, очевидно, увеличение вязкости будет замедлять процесс. И, наконец, при высоких концентрациях переносчика можно ожидать понижения скорости реэкстракции комплекса из мембранной фазы. Понятно, что учесть все эти компенсирующие друг друга факторы, тем более на количественном уровне, попросту невозможно. Однако некоторую ясность в описание изучаемых процессов может дать информация о том, насколько полно происходит связывание переносчиком субстрата в мембранной фазе.

Таким образом, в результате проведенного исследования нами были оптимизированы условия мембранной экстракции ионов Sr(II), Ba(II) аминофосфорильным азаподандом (VII), а для Nd(III) аминофосфорильным диамином (I).

4. Разработка новых ионоселективных электродов на основе бисфосфорилированных азаподандов

Исследования последних десятилетий показали, что в качестве ионофорных соединений в электродах, чувствительных к ионам металлов, перспективными оказались ациклические аналоги краун-эфиров – поданды, в том числе с концевыми амидными и фосфорильными группами. В то же время в литературе практически нет данных об ионофорных свойствах фосфорилированных азаподандов, проявивших себя как эффективные комплексообразующие и экстракционные реагенты. В настоящей работе мы восполнили этот пробел. Изучив ионофорные свойства синтезированных нами новых дифосфорилдиаминов и - подандов.

4.1. Электрод на основе N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,10-диамино-4,7-диоксадекана (VI)

Мы предположили, что наличие в реагенте (VI) донорных атомов кислорода и азота должно увеличить как стабильность ИСЭ с их участием, так и селективность этих электродов по отношению к некоторым металлам. Это предположение послужило для нас предпосылкой использования фосфорилированного азаподанда (VI) в качестве нейтрального переносчика при изготовлении пластифицированного электрода.

Известно, что селективность и чувствительность ионофоров в значительной мере зависит от состава мембранной композиции, природы пластификатора и анионной добавки. Поэтому было изучено влияние состава мембраны на электродный отклик, результаты эксперимента представлены в табл. 8.

Таблица 8. Состав пластифицированных мембран на основе реагента (V)

| № | Состав мембраны, % | Рабочий диапазон концентраций, М | Угол наклона, мВ | Время отклика, с |
|---|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| 1 | (VI):ТФБNa:ДФОЭ:ПВХ 20:20:30:30 | $10^{-5} - 10^{-1}$ | $35,4 \pm 0,1$ | 60 |
| 2 | (VI):ТФБNa:ДФОЭ:ПВХ 20:20:30:30 | $10^{-4} - 10^{-1}$ | $29,3 \pm 0,3$ | 120 |
| 3 | (VI):ТФБNa:ДФОЭ:ПВХ 2,5:2,5:65:30 | $10^{-4} - 10^{-1}$ | $47,9 \pm 0,1$ | 60 |
| 4 | (VI):ТФБNa:ДФОЭ:ПВХ 2,5: 5:63,5:30 | $10^{-4} - 10^{-1}$ | $46,5 \pm 0,1$ | 140 |
| 5 | (VI):ТФБNa:ДФОЭ:ПВХ 5:5:60:30 | $10^{-5} - 10^{-1}$ | $44,0 \pm 0,2$ | 120 |
| 6 | (VI):ТФБNa:ДФОЭ:ПВХ 5:7,5:57,5:30 | $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-1}$ | $45,2 \pm 0,3$ | 60 |

Результаты, приведенные в табл. 8, свидетельствуют о том, что наилучшими характеристиками обладают мембраны с соотношением ионофор: тетрафенилборат натрия (ТФБNa) – 1:1, с использованием поливинилхлоридных (ПВХ) мембран и п-нитрофенолоктилового эфира (ДФОЭ) как пластификатора. Было установлено, что

уменьшение количества ионофора от 20% до 2,5% в присутствии 2,5% анионной добавки - ТФБNa ведет к увеличению чувствительности электрода.

Поскольку мембрана №3 показала наиболее близкий к нернстовскому наклон среди всех приготовленных электродов, именно она была выбрана для дальнейших исследований. Нернстовская зависимость для пластифицированной мембраны №3, построенная в координатах E от $\lg C_{Cs}$, линейна в интервале концентраций потенциалоопределяющего иона $10^{-1} - 10^{-4}M$ (рис. 7):

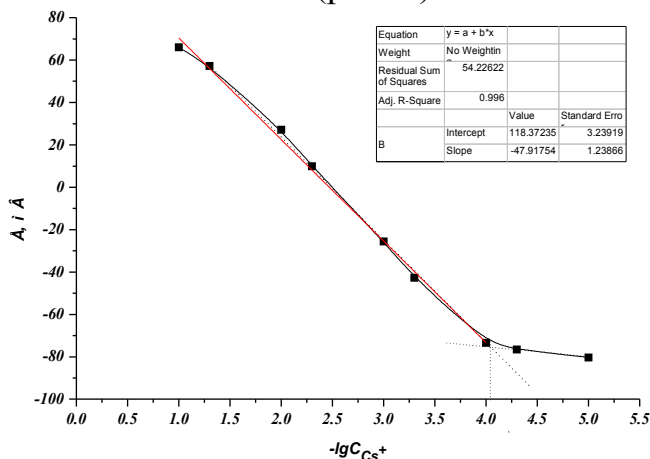


Рис. 7. Электродная функция цезийселективного электрода на основе соединения (VI). Состав мембраны (VI) (2,5 %), ТФБNa (2,5 %), НФОЭ (65 %), ПВХ (30%)

Уравнение электродной функции, полученное методом наименьших квадратов, имеет следующий вид:

$$E \text{ (mV)} = 118,4 + 47,9 \lg C_{Cs+}$$

$$R = 0,998, N = 7, S = 3,3, t_s = 2,57$$

Рассчитанные нами коэффициенты селективности (табл.9) показывают, что электрод обладает довольно высокой селективностью к ионам цезия. Однако, из всех приведенных самое низкое значение коэффициента селективности наблюдается для катиона Rb(I), вероятно по причине близости радиусов этих элементов. Таким образом, Rb(I) может оказать наибольшее мешающее влияние при высоких концентрациях.

Таблица 9. Коэффициенты селективности цезийселективного электрода на основе соединения (VI)

| K(I)(C = 0,01M) | $-\lg K_{M^{z+}/Cs+}$ |
|-------------------|-----------------------|
| Rb(I) | 2,98 |
| K(I) | 3,28 |
| Na(I) | 3,40 |
| Li(I) | 3,36 |
| Ba(II) | 3,27 |
| Sr(II) | 3,34 |
| Ca(II) | 3,33 |
| Mg(II) | 3,38 |

Для выяснения допустимых концентраций, при которых этот ион может оказывать сильное влияние на отклик электрода, мы провели совместное определение этих ионов (рис. 8). Становится понятным, что Rb(I) не мешает

определению Cs(I) при его концентрациях в растворе $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ и $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, поскольку при этих значениях на графике зависимости отрицательного логарифма концентрации от потенциала не наблюдается значительного отклонения от прямой в пределах рабочего диапазона концентраций по сравнению с раствором, содержащим только ионы Cs(I). При превышении этого предела, мембрана может быть использована в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ при содержании в растворе ионов Rb(I) в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

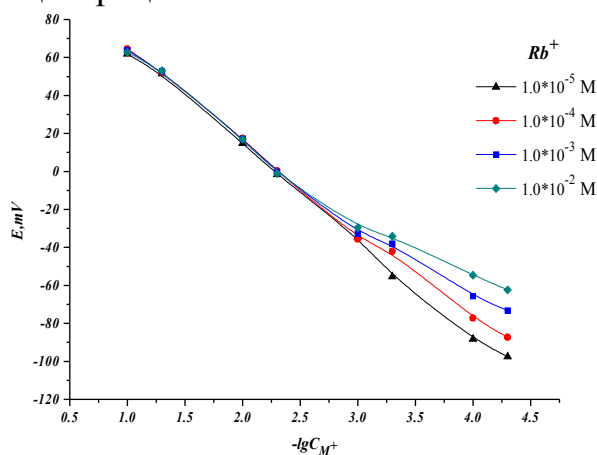


Рис. 8. Влияние концентрации рубидия на электродную функцию цезийселективного электрода на основе соединения (VI)

Мы изучили влияние pH в растворе, содержащем $0,001 \text{M CsNO}_3$, на величину электродного отклика в диапазоне 1,0-10,5 pH, при этом потенциал электрода в интервале значений pH 1,0 – 7,0 изменяется относительно слабо. С учетом этого факта все дальнейшие эксперименты проводились в диапазоне pH 5,8 – 6,0.

Важнейшими характеристиками ионоселективных электродов считаются обратимость и динамика потенциометрического отклика. Обратимость мы изучили при последовательном измерении потенциала в растворах CsNO_3 двух концентраций - $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ и нашли, что потенциометрический отклик электрода является обратимым и устанавливается в течение 60 секунд. Предел обнаружения цезийселективного электрода, найденный по пересечению двух пересекающихся прямых на графике зависимости E от $-\lg C$ (рис. 7), равен $1,06 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Время отклика было зарегистрировано при последовательном изменении концентраций ионов Cs(I) в растворе в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ (рис. 9). Из графика зависимости потенциала от времени можно заметить, что постоянное значение потенциала устанавливается в среднем в течение 60 секунд.

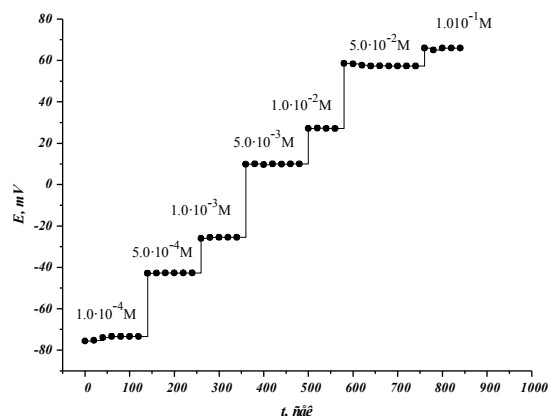


Рис. 9. Динамика времени отклика цезийселективного электрода на основе реагента (VI) при последовательном изменении концентраций ионов CsNO_3 .

Таким образом, в результате проведенного нами исследования установлено, что электрод на основе $\text{N,N}'$ -бис(диоктилфосфорилметил)-1,10-диамино-4,7-диоксадекана (VI) чувствителен и обратим к ионам Cs(I) . Найдена оптимальная мембранная композиция электрода и рассчитаны коэффициенты селективности, изучено изменение потенциала ИСЭ в присутствии ионов Rb(I) в диапазоне концентраций $10^{-5}\text{M} - 10^{-2}\text{M}$. Исследовано влияние pH на потециометрический отклик цезийселективного электрода. Предел обнаружения составляет $1,06 \cdot 10^{-4}\text{M}$, время отклика 60 сек.

4.2. Электрод на основе $\text{N,N}'$ -бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксооктана (VII)

Поскольку реагент (VII) по количеству и характеру центров, способных к координации, идентичен реагенту (VI) и отличается лишь количеством метиленовых групп линейного фрагмента, мы решили сопоставить их характеристики, для чего приготовили два электрода с разным процентным содержанием ионофора (VII).

Таблица 10. Состав пластифицированных мембран на основе реагента (VII)

| № | Состав мембраны, % | Рабочий диапазон концентраций, М | Угол наклона, мВ | Время отклика, с |
|---|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| 1 | (VII):ТФБNa:НФОЭ:ПВХ 5:5:60:30 | $10^{-5} - 10^{-1}$ | $51,2 \pm 0,1$ | 120 |
| 2 | (VII):ТФБNa:НФОЭ:ПВХ 2,5:2,5:65:30 | $10^{-5} - 10^{-1}$ | $49,9 \pm 0,1$ | 60 |

Оба электрода, характеристика которых представлена в табл. 10, были проверены на наличие воспроизводимости и стабильности отклика по отношению к иону Cs(I) , и оказалось, что у мембраны №1 достаточно короткое «время жизни» — одна неделя, поэтому его использование в практических целях, очевидно, не имеет

перспективы. По этой причине более подробно мы исследовали ионофорные свойства мембраны №2.

Были измерены потенциалы электрода в интервале концентраций CsNO_3 $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$, внутренний раствор электрода содержал CsNO_3 в концентрации $0,01 \text{M}$; дрейф потенциала был небольшим, постоянное значение потенциала устанавливалось в течение 1 минуты. Нернстовская зависимость, построенная в координатах E от $\lg C_{\text{Cs}^+}$, линейна в интервале концентраций потенциалоопределяющего иона 10^{-1} - 10^{-5}M (рис. 10). Оказалось при этом, что тангенс угла наклона составляет $49,9 \text{ мВ}$, т.е. несколько ниже теоретического, однако его величина свидетельствует об обратимости процессов, происходящих на границах раздела фаз мембрана – водный раствор. Уравнение электродной функции имеет следующий вид:

$$E (\text{ мВ }) = 110,4 + 49,9 \lg C_{\text{Cs}^+}$$

$$R = 0,999, N = 5, S = 1,6, t_s = 3,19$$

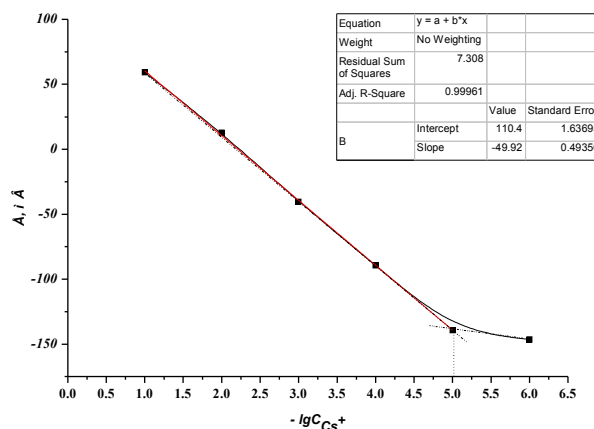


Рис. 10. Электродная функция цезийселективного электрода на основе соединения (VII). Состав мембраны (VII) (2,5 %), ТФБNa (2,5 %), НФОЭ (65 %), ПВХ (30%)

Можно заметить, что значение коэффициента селективности (табл. 11) к иону Cs(I) для реагента (VII) имеет более высокое значение, чем для ионофора (V).

Таблица 11. Коэффициенты селективности цезийселективного электрода на основе соединения (VII)

| $\text{K(I)} (C = 0,01 \text{ M})$ | $-\lg K_{M^{z+}/\text{Cs}^+}$ |
|------------------------------------|-------------------------------|
| Rb(I) | 3,27 |
| K(I) | 3,31 |
| Na(I) | 3,35 |
| Li(I) | 3,34 |
| Ba(II) | 3,08 |
| Sr(II) | 3,28 |
| Ca(II) | 3,15 |
| Mg(II) | 3,29 |

Для предложенного электрода мы определили допустимые значения концентраций иона Rb(I) в смешанных растворах (при постоянной концентрации

иона Cs(I)) и установили, что его присутствие не оказывает существенного влияния на потенциометрический отклик при концентрации $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, поэтому мембрана может быть использована в рабочем диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$. При превышении этого предела, мембрана может использоваться в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ при содержании в растворе ионов Rb(I) $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, и в диапазоне $1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ при концентрации $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (рис. 11).

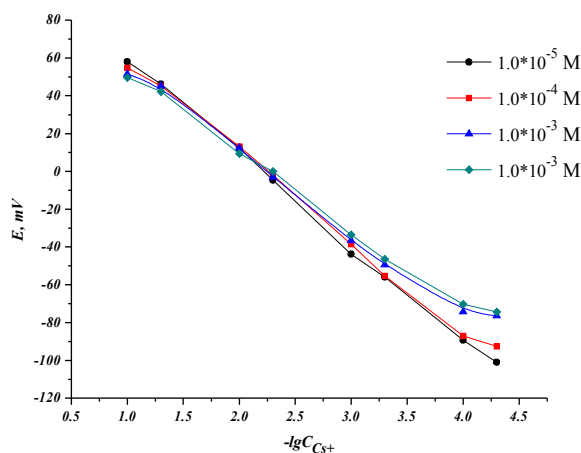


Рис. 11. Влияние концентрации рубидия на электродную функцию цезийселективного электрода на основе соединения (VII)

Таким образом, установлено, что электрод на основе N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктана (VII) чувствителен и обратим к ионам Cs(I). Найдена оптимальная мембранная композиция электрода, посчитаны коэффициенты селективности по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов, изучено изменение потенциала ИСЭ в присутствии ионов Rb(I) в диапазоне концентраций $10^{-5} - 10^{-2} \text{M}$. Наименьшее влияние pH на потенциал электрода наблюдается в интервале 7,0 – 10,0 ед., предел обнаружения составляет $1,03 \cdot 10^{-5} \text{M}$, время отклика - 60 сек.

4.3. Электрод на основе N-бензил-N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,10-диамино-4,7-диоксадекана (XIX)

Изучаемое соединение является структурным аналогом реагента (V) и содержит бензильный фрагмент у атома азота, который, проявляя электроноакцепторные свойства, обуславливает более низкую основность аминного центра.

Для изучения ионофорных свойств этого реагента мы приготовили два электрода с различным содержанием электродноактивного вещества (XIX). Отклик электрода проверяли в концентрационном диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ раствора CsNO_3 для каждой мембраны.

Таблица 12. Состав пластифицированных мембраны на основе реагента (XIX)

| № | Состав мембраны, % | Рабочий диапазон | Угол | Время |
|---|--------------------|------------------|------|-------|
| | | | | |

| | | концентраций, М | наклона, мВ | отклика, с |
|---|---------------------------------------|---------------------|----------------|------------|
| 1 | (XIX):ТФБNa:НФОЭ:ПВХ 5:5:60:30 | $10^{-5} - 10^{-1}$ | $43,8 \pm 0,1$ | 120 |
| 2 | (XIX):ТФБNa:НФОЭ:ПВХ 2.5:2.5:65:30 | $10^{-5} - 10^{-1}$ | $45,9 \pm 0,2$ | 75 |

Как видно из данных табл. 12 мембранная композиция №2 характеризуется более высокой величиной наклона нернстовской зависимости и более низким временем отклика. По этой причине она была выбрана для более подробных исследований.

Для изучения ионофорных свойств соединения (XIX), мы изготовили электрод, мембрана которого состоит из поливинилхлорида с добавлением реагента (XIX) в п-нитрофенолоктиловом эфире. Внутренний раствор электрода содержал $CsNO_3$ с концентрацией $10^{-2}M$. Были измерены потенциалы электрода в интервале концентраций $CsNO_3$ $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}M$, при этом дрейф потенциала оказался небольшим, постоянное значение потенциала устанавливалось в течение 2 минут 10 секунд. Нернстовская зависимость, построенная в координатах E от lgC_{Cs^+} , линейна в интервале концентраций потенциалоопределяющего иона от 10^{-1} до $10^{-5}M$ (рис. 12) с тангенсом угла наклона с 45,9 мВ. Хотя это значение ниже теоретического, однако, оно свидетельствует об обратимости процессов, происходящих на границах раздела фаз мембрана – водный раствор.

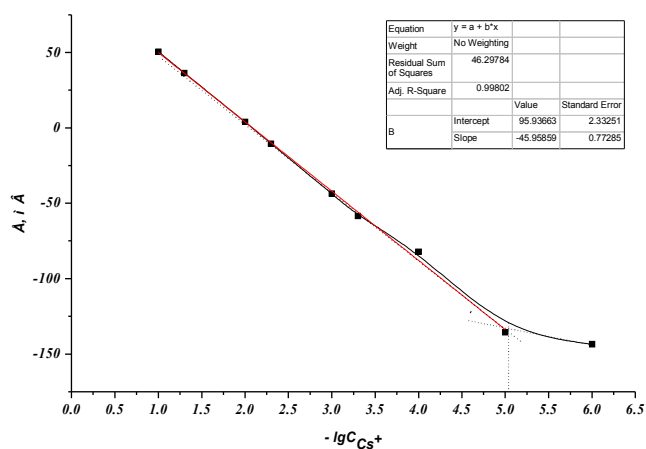


Рис. 12. Электродная функция цезийселективного электрода на основе соединения (XIX). Состав мембраны (XIX) (2,5%), ТФБNa (2,5%), НФОЭ (65%), ПВХ (30%)

Уравнение электродной функции имеет следующий вид:

$$E \text{ (mV)} = 95,937 + 45,9 \lg C_{Cs^+}$$

$$R = 0,999, N = 8, S = 2,8, t_s = 2,57$$

Нами были измерены электродные потенциалы относительно катионов щелочных и щелочноземельных металлов и определены коэффициенты их селективности по методу отдельных растворов (табл. 13).

Таблица 13. Коэффициенты селективности цезийселективного электрода на основе соединения (XIX)

| K(I) (C = 0,01M) | $-\lg K_{M^{z+}/Cs^+}$ |
|-------------------|------------------------|
| Rb(I) | 2,47 |
| K(I) | 3,17 |
| Na(I) | 3,23 |
| Li(I) | 3,24 |
| Ba(II) | 3,19 |
| Sr(II) | 3,21 |
| Ca(II) | 3,23 |
| Mg(II) | 3,18 |

Для выяснения допустимых значений концентраций, при которых иона Rb(I) может оказывать существенное влияние, мы провели эксперимент по совместному определению этих ионов в одном растворе (рис. 13). Из полученного графика зависимости отрицательного логарифма концентрации от потенциала можно сделать вывод, что ион Rb(I) не оказывает существенного влияния на потенциал цезийселективного электрода при концентрациях в растворе $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ М, однако наблюдается небольшое сужение рабочего диапазона концентраций до $5 \cdot 10^{-4}$ М при превышении этого предела, мембрана может быть использована в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М при содержании в растворе ионов Rb(I) $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М. Предел обнаружения для цезийселективного электрода, найденный по пересечению двух пересекающихся прямых на графике зависимости E от $-\lg C$ (рис. 12), равен $1,04 \cdot 10^{-5}$ М.

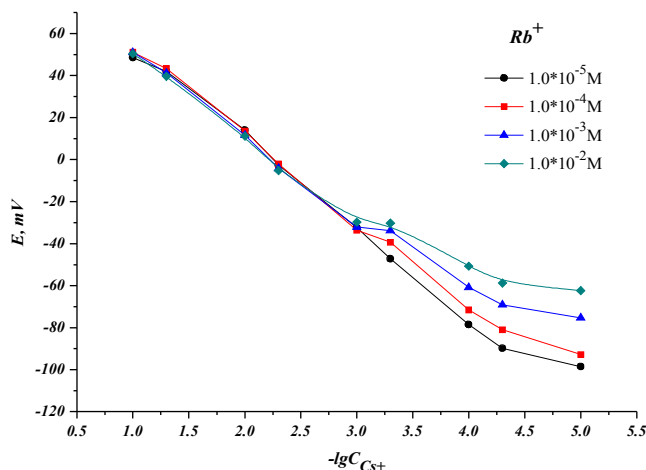


Рис. 13. Влияние концентрации рубидия на электродную функцию цезийселективного электрода на основе соединения (XIX)

Таким образом, установлено, что электрод на основе N-бензил-N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,10-диамино-4,7-диоксадекан (XIX) чувствителен и обратим к ионам Cs(I). Найдена оптимальная мембранная композиция электрода, посчитаны коэффициенты селективности по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов, изучено изменение потенциала ИСЭ в присутствии

ионов Rb(I) в диапазоне концентраций $10^{-5} - 10^{-2}$ М. Наименьшее влияние рН на потенциал электрода наблюдается в интервале 6,0 – 12,0 ед. рН, предел обнаружения составляет $1,04 \cdot 10^{-5}$ М, время отклика 75 сек.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С использованием реакции Кабачника-Филдса синтезирован ряд новых липофильных бис- α -аминометилфосфиноксидов и фосфорилированных азаподандов, с длинноцепочечными заместителями у потенциальных центров координации - атомов азота и фосфора. Структура полученных соединений установлена физическими методами.

2. Разработан трехстадийный метод синтеза О-алкил-N,N-диалкиламинометилфосфобетаинов, заключающийся в щелочном гидролизе полученных на первой стадии О,О-диалкиламинометилфосфонатов с последующим алкилированием промежуточной калиевой соли О-алкиламинометилфосфоновой кислоты. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК-спектроскопии. Структура О-этил-(N-бензил-N,N-дипропиламинометил)фосфобетаина установлена методом рентгеноструктурного анализа.

3. Определены константы ионизации ряда новых липофильных аминфосфорильных соединений в среде водного изопропанола (50 объемных % воды). Впервые показано, что кислотные свойства бис- α -аминометилфосфиноксидов и фосфорилированных азаподандов подчиняются общим закономерностям влияния на них структуры аминфосфорильных соединений: введение электроноакцепторных диалкилфосфорильных групп снижает основность фосфорилированных аминов по сравнению со значениями pK_a аминов-прекурсоров на 3-4 единицы; константы основности обеих аминогрупп дифосфориламинов отличаются незначительно.

4. Изучены мембранно-транспортные свойства липофильных бис- α -аминометилфосфиноксидов и фосфорилированных азаподандов по отношению к ионам металлов I, II и III групп, а также ионам редкоземельных металлов, показало возможность их использования в качестве переносчиков в процессах мембранной экстракции. Высокие значения потоков мембранного переноса редкоземельных металлов определяют возможность отделения этих элементов от металлов I и II групп. Показано влияния природы аниона на величину потока переноса солей щелочных металлов.

5. Впервые показано, что эффективность мембранного транспорта минеральных кислот синтезированными нами бис- α -аминометилфосфиноксидами и фосфорилированными азаподандами определяется величиной энергии гидратации аниона кислоты. Найдено, что наибольшая эффективность переноса характерна для азотной кислоты, для фосфорной кислоты не наблюдается значительного переноса, очевидно, вследствие образования Н-комплексов между молекулами воды и анионом переносимой кислоты.

6. Установлено, что в условиях активного транспорта ионов Sr(II) и Ba(II) и Nd(III) через импрегнированные жидкие мембраны наибольшую эффективность в качестве пеносчиков проявляют N,N'-бис(дигексилфосфорилметил)-1,6-диаминогексан, N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,10-диамино-4,7-диоксадекан и N,N'-бис(диоктил фосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксооктан. Оптимизирован процесс мембранной экстракции этих ионов в условиях активного транспорта.

7. На основе новых бисфосфорилированных азаподандов изготовлены пластифицированные цезийселективные электроды, обнаруживающие хороший аналитический отклик на катионы цезия при использовании в составе мембран нитрофенилоктилового эфира в качестве пластификатора. Созданные цезийселективные электроды обладают высокой селективностью к определяемому иону в присутствии катионов Li(I), Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Ba(II) и Sr(II).

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Черкасов Р.А., Талан А.С., Миннуллина Л.И., **Давлетшин Р.Р.**, Сальников Ю.И./ Кислотно-основные свойства новых аминоксфорильных соединений // ЖОХ, 2008. Т.78. Вып.11. С. 1913.

2. Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Талан А.С., **Давлетшин Р.Р.**, Курносова Н.В./ Синтез, кислотно-основные и мембранно-транспортные свойства по отношению к кислым субстратам новых липофильных функционализированных аминоксфорилфосфиноксидов// ЖОХ. 2009. Т.79. Вып.9. С.1480-1494.

3. Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Талан А.С., **Давлетшин Р.Р.**, Курносова Н.В./ Экстракция ионов скандия новыми аминоксфорилфосфинильными экстрагентами// ЖОХ. 2009. Т.79. Вып.12. С.1973-1979.

4. Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Леонтьева С.В., **Давлетшин Р.Р.**, Кошкин С.А./ Новые аминоксфорилфосфинильные экстрагенты для жидкостной экстракции ионов Pt (IV)// ЖОХ, 2010. Т.80. Вып.1. С. 156-157

5. Rafael A. Cherkasov, Airat R. Garivzyanov and **Rustam R. Davletshin**/ Synthesis new α -bisaminophosphinoxides// Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2011. V. 186. № 4. P. 785-786(2).

6. Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Галеев Р.Р., Курносова Н.В., **Давлетшин Р.Р.**, Захаров С.В./ Мембранный транспорт ионов металлов липофильными аминоксфорилфосфиноксидами // Журн. общ. хим. 2011. Т. 81. Вып.7. С. 1114-1120.

Материалы конференций:

1. Черкасов Р.А., Гимадиев Р.Ф., Талан А.С., **Давлетшин Р.Р.** / Синтез и мембранно транспортные свойства функционализированных фосфиноксидов и фосфонатов // VII Научная конференция молодых ученых аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». Тезисы докладов. Казань. 2007. С.122.

2. Черкасов Р.А., Краснова Н.С., Миннуллина Л.И., **Давлетшин Р.Р.**, Тарасов А.В., Леонтьева С.В., / Синтез, кислотно-основные свойства и межфазное распределение новых α -аминоалкилфосфатов и –фосфонатов // XV Международная

конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника. Тезисы докладов. 25-30 мая 2008 г. Санкт-Петербург. С.381.

3. Черкасов Р.А., Талан А.С., **Давлетшин Р.Р.**, Тарасов А.В., Кошкин С.А., / Синтез новых моно- и дифосфорилированных аминов и их мембранно-транспортные свойства по отношению к кислым субстратам // XV Международная конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника. Тезисы докладов. 25-30 мая 2008 г. Санкт-Петербург. С.448.

4. The complexation abilities of new functionalized phosphinilligands: the new approach to the design of the extractants, ionophores, membrane carriers / Cherkasov R.A., Krasnova N.S., Talan A.S., Tarasov A.V., **Davletshin R.R.** // 38 Int. Conf.on Coordination Chemistry. Jerusalem, 2008. P.334.

5. **Давлетшин Р.Р.**, Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А., Валеева М.С. / Синтез и кислотно-основные свойства бисфосфорилированных диаминов // IX Научная конференция молодых ученых аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». Тезисы докладов. Казань. 2009. С.35.

6. Synthesis of New α -Bis-aminophosphin Oxides Based on the Kabachnik-Fields Reaction/ Rafael A.Cherkasov, Airat R. Garivzyanov and **Rustam R. Davletshin** // 18th International Conference on Phosphorus Chemistry, July 11-15th, 2010, Wroclaw, Poland.

7. Extraction of rare and trace metal ions by new aminophosphinyl extractants/ R.A. Cherkasov, A.R. Garivzyanov , S.V.Leont'eva, **R.R.Davletshin**, N.V. Kurnosova, O.A. Cherkasova, S.A.Koshkin // International Conference on Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry, September 3-9,2010, N.Novgorod, Russia.

8. Синтез и сравнение кислотно-основных свойств бисфосфорилированных диаминов/ **Давлетшин Р.Р.**, Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А. //Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2010» (электронный вариант)

9. **Давлетшин Р.Р.**, Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А., Валеева М.С./ Синтез и свойства новых бис- и тетрафосфорилированных диаминов// X Научная конференция молодых ученых аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». Тезисы докладов. Казань. 2011. С.39.