

На правах рукописи

ТАЛАН АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**МОНО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛИПОФИЛЬНЫЕ АМИНО-
ФОСФИНОКСИДЫ: СИНТЕЗ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЭКСТРАКЦИ-
ОННЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2008

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений и на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина» Министерства образования и науки Российской Федерации

| | |
|------------------------|--|
| Научные руководители: | доктор химических наук, профессор Черкасов Рафаэль Асхатович кандидат химических наук, доцент Гарифзянов Айрат Ризванович |
| Официальные оппоненты: | доктор химических наук, профессор Бурилов Александр Романович доктор химических наук, профессор Улахович Николай Алексеевич |
| Ведущая организация: | Казанский государственный технологический университет |

Защита состоится «25» сентября 2008 г. в ___ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Химический институт имени А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

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

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, КГУ, научная часть.

Автореферат разослан «___» августа 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.081.03
кандидат химических наук

М.А. Казымова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Аминофосфорильные соединения (АФС) привлекают всё большее внимание синтетиков, аналитиков, биохимиков и специалистов в смежных областях науки и практики. Являясь фосфорорганическими аналогами природных аминокислот, они обладают высокой и многообразной биологической активностью, а кроме того, могут быть использованы в качестве селективных экстрагентов ионов благородных металлов, ионофоров в ионоселективных электродах, а также представляют несомненный интерес как переносчики в процессах мембранной экстракции органических и неорганических субстратов. Мембранная экстракция является одной из современных разновидностей мембранной технологии, и возможности её применения для решения сложных комплексных практических задач активно исследуются. Этот высокоэффективный и экономичный процесс обеспечивает количественное и селективное извлечение целевых соединений из технологических растворов, сточных вод и биологических жидкостей. АФС могут быть также использованы в современных гидрометаллургических технологиях, в частности, - процессах переработки руд редких и рассеянных элементов.

Детальное исследование свойств липофильных функционализированных фосфорильных соединений в этой области началось относительно недавно, и в этой связи изучение экстракционных процессов с участием АФС является актуальной и практически значимой задачей.

Развитие перечисленных областей химии связаны с хорошо известной в настоящее время концепцией "гость - хозяин", в которой сформулированы основные требования к молекулам переносчиков. Очевидно, что молекулы переносчиков должны иметь несколько центров связывания - основные, кислотные, ионогенные группы, а также группы, способные образовывать водородные связи.

Для создания фосфорорганических переносчиков с заданными свойствами необходимы систематизированные данные о влиянии окружения фосфорильной и других функциональных групп на мембранно-активные, кислотно-основные и экстракционные свойства производных четырехкоординированного фосфора. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

Цель работы состоит в направленном синтезе АФС с различными заместителями в аминометилфосфинильном остове, исследовании их кислотно-основных, мембранно-транспортных и комплексообразующих свойств с целью создания эффективных экстрагентов органических кислот и ионов редких и рассеянных металлов.

Научная новизна работы. Синтезирован и описан ряд новых АФС - α -аминофосфонатов и α -аминофосфиноксидов с липофильными заместителями, а также с аминокислотным, сложноэфирным, гидроксильным, диаминным и другими фрагментами при атомах фосфора и азота. Для обоих типов новых соединений впервые определены константы ионизации в водно-изопропанольных средах и изучены методом индуцированного мембранного транспорта через жидкую импрегнированную мембрану комплексообразующие свойства по отношению к уксусной, винной, глутаровой и лимонной кислотам и азотнокислым растворам щелочных металлов. Исследованы также экстракционные свойства синтезированных АФС по отношению

к ионам Sc, Pt и других металлов в кислых средах.

Полученные данные могут оказаться полезными при подборе комплементарных пар субстрат-реагент, который предопределяет успех в эффективном выделении и селективном разделении смесей органических гидрофильных кислот и ионов металлов.

Практическая значимость работы. Модифицированы традиционные методы синтеза АФС, основанные на реакции Кабачника-Филдса, которые состоят в вариации растворителя, активации реакции с помощью микроволн в отсутствие растворителя и катализатора, использовании новых методов выделения из реакционных смесей и очистки липофильных молекул АФС с длинноцепочечными углеводородными заместителями у центров комплексообразования. Получены экспериментальные данные о кислотно-основных, мембранно-транспортных и экстракционных свойствах новых АФС. На основании экспериментальных данных установлены основные закономерности влияния структурных факторов, а также характеристик среды на эти важнейшие свойства новых АФС.

Получены новые данные по жидкостной экстракции неорганических кислот и ионов металлов (Sc, Pt и др.) при помощи различных АФС; изучена возможность использования новых АФС для селективного извлечения ионов металлов из кислых растворов.

На защиту выносятся:

- Методы синтеза новых моно- и полифункциональных АФС фосфонатного и фосфиноксидного типов, различающихся структурой заместителей у фосфорильной группы, α -атома углерода и атома азота.
- Экспериментальные данные определения констант ионизации синтезированных нами новых α -аминофосфорильных соединений в водно-изопропанольных средах.
- Данные о мембранно-транспортных свойствах новых АФС по отношению к органическим гидрофильным кислотам.
- Результаты изучения экстракции неорганических кислот и ионов металлов (Sc, Pt и др.) из кислых сред при помощи АФС.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на XV Международной конференции по химии соединений фосфора, посвящённой 100-летию со дня рождения М.И.Кабачника, Санкт-Петербург, 2008 г.; 17-й Международной конференции по фосфорорганической химии (ICPC-17), Сямынь, Китай, 2007 г.; XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Одесса, 2007 год; VI (2006 г.) и VII (2007 г.) научных конференциях молодых учёных, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века, итоговой научной конференции Казанского университета, 2008 г., 38-й Международной конференции по координационной химии, Иерусалим, Израиль, 2008 г.

Результаты диссертационного исследования нашли отражение в трёх опубликованных статьях и в одной принятой к печати статье.

Структура и объём работы. Диссертационная работа оформлена на 157 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц, 2 схемы и 37 рисунков. Работа имеет введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, выводы и список цитируемой литературы.

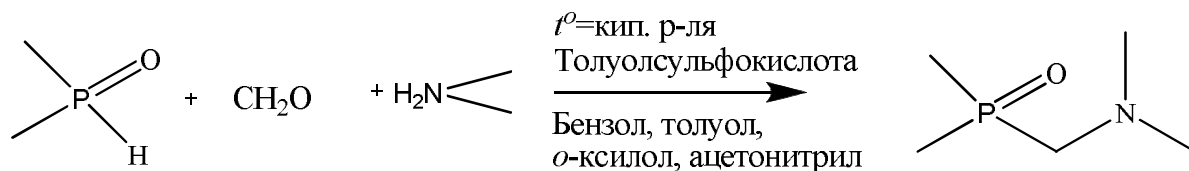
В литературном обзоре (глава 1) обобщены и проанализированы литературные сведения последних лет о методах синтеза и экстракционных свойствах АФС различного строения. Проводится сравнение с аналогичными свойствами экстрагентов других типов. Во второй главе (обсуждение результатов) описываются методы синтеза АФС и приводятся характеристики синтезированных соединений, результаты изучения их кислотно-основных, мембранно-транспортных и экстракционных свойств по отношению к гидрофильным органическим кислотам, ионам металлов и к неорганическим кислотам. В третьей главе описывается методика экспериментальной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы Минобрнауки РФ «Новое поколение биоактивных, комплексообразующих, экстракционных, ионофорных, мембранно-транспортных и других практически полезных веществ на основе полифункциональных соединений фосфора: синтетический, структурный и механистический аспекты» (рег. №01.2.006 09690); грантами РФФИ «Альфа- и бета-фосфорилированные амины: новый класс комплексообразователей, экстрагентов, ионофоров и мембранных переносчиков» (грант 04-03-32906); «Функционализированные фосфинильные лиганды, содержащие дополнительные центры координации различной природы: новый подход к созданию селективных экстрагентов, ионофоров и мембранных переносчиков» (грант 07-03-00306) и Научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века» (грант BRHE REC-007).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез α -аминофосфорильных соединений.

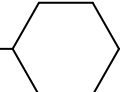
Синтез АФС с помощью реакции Кабачника-Филдса имеет универсальное значение и уникален тем, что и по сей день является одnoreакторным, наиболее простым и в технологическом плане привлекательным методом. С использованием РКФ мы получили 24 новых соединения - α -аминофосфиноксидов и α -аминофосфонатов с липофильными заместителями, в том числе впервые синтезированы фосфиноксиды с аминокислотным, сложноэфирным, диаминным и аминоэтанольным фрагментом.



Полученные аминофосфорильные соединения были охарактеризованы с помощью методов спектроскопии ЯМР ^{31}P , ^1H , а также элементного анализа и масс-спектрологии. Чистота веществ дополнительно контролировалась методом тонкослойной хроматографии. Характеристики полученных соединений приведены в таблице №1.

Таблица 1.

Характеристика α -аминофосфорильных соединений

| № | Формула вещества | Т. пл., °С | n_D^{20} | δ_p , м.д. | $R_f \times 100$ (б) |
|---|---|------------|------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}_8\text{H}_{17}$ | 36 | - | 48 | 0,68 |
| 2 | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}_8\text{H}_{17}$ | 28 | - | 48 | 0,65 |
| 3 | $(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}(i\text{-Oct})_2$ | д) | 1,4729 | 25 | 0,54 |
| 4 | $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NH}-$  | д) | 1,4760 | 43 | 0,61 |
| 5 | $(p\text{-Tol})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}_8\text{H}_{17}$ | д) | 1,4749 | 27 | 0,4 |
| 6 | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$ | д) | 1,4710 | 44 | |
| 7 | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ | д) | 1,4648 | 47 | 0,53 |
| 8 | $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i)_2$ | д) | 1,4650 | 45; 31 | |

| | | | | | |
|----|--|----|--------|--------|------|
| 9 | | д) | | 43; 26 | |
| 10 | | 89 | - | 46 | 0,15 |
| 11 | | д) | | 25 | 0,52 |
| 12 | | д) | 1,4729 | 44 | 0,53 |
| 13 | | д) | 1,5190 | 45;27 | 0,45 |
| 14 | | д) | 1,4652 | 49 | 0,46 |
| 15 | | д) | 1,4800 | 51 (B) | 0,18 |
| 16 | | 65 | - | 53 | 0,51 |
| 17 | | 29 | - | 53 | 0,46 |
| 18 | | д) | | 53 | 0,4 |
| 19 | | 69 | | 53 (r) | |
| 20 | | 80 | - | 46 | 0,30 |
| 21 | | д) | 1,4728 | 47 | 0,66 |

| | | | | | |
|----|--|----|--------|----|------|
| 22 | | д) | 1,4719 | 45 | 0,57 |
| 23 | | д) | 1,4870 | 45 | 0,58 |
| 24 | | д) | 1,4652 | 47 | 0,66 |

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

б) основная часть величин R_f полученных АФС приводится для элюента хлороформ:ацетон (3:1) (Silufol UV 254, пояснения в тексте)

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

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

д) неперегоняющаяся густая жидкость (масло).

Найдено, что для аминфосфиноксидов со вторичным атомом азота (**1,2, 4-6**) и аминфосфонатов с третичным атомом азота (**3**) допустимо проведение реакции в неполярных растворителях. В случае аминфосфоната (**3**) следует использовать растворители с невысокой температурой кипения, что препятствует осмолению смеси. Кроме того, обнаружено, что провести синтез аминфосфиноксидов с третичным атомом азота (**7-18, 24**), в том числе и осуществить введение второй фосфорильной группы в случае бисфосфорильных соединений, удаётся без получения побочных продуктов реакции Абрамова лишь в полярном ацетонитриле. Вероятно, неполярные растворители затрудняют образование иминиевого интермедиата, и это препятствует протеканию реакции Кабачника-Филдса.

Впервые с помощью микроволновой активации получены липофильные фосфиноксиды со вторичным атомом азота (**22,23**). Найдено, что характер протекания реакции близок к реакции Кабачника-Филдса в неполярных растворителях: в условиях микроволновой активации, если в качестве аминной компоненты выступает вторичный амин, также образуются в качестве побочных продуктов гидроксиметилфосфиноксиды.

Полученные аминфосфиноксиды представляют собой легкоплавкие кристаллические вещества или вязкие маслообразные жидкости. Очистка их с помощью колонной хроматографии является трудоёмким и дорогостоящим способом и заметно снижает выход продуктов. Нами была разработана стратегия выделения чистых аминфосфиноксидов (**4,5,15,19**) путём получения их высокоплавких (~ 150 °С) кристаллических солей с щавелевой кислотой, последующей перекристаллизацией солей и выделением исходного аминфосфиноксида в основной среде. Состав солей подтверждена данными элементного анализа.

2. Кислотно-основные свойства аминфосфорильных соединений.

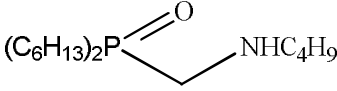
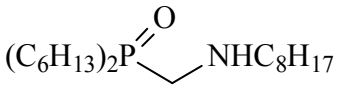
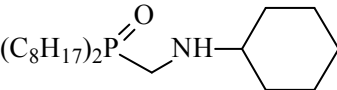
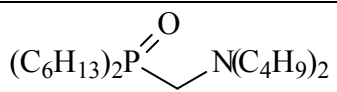
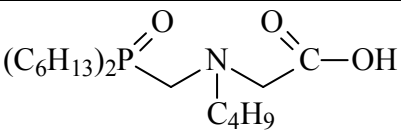
Протолитические равновесия с участием АФС имеют место во всех процессах (мембранный транспорт, экстракция, комплексообразование), связанных с их прак-

тическим использованием. В связи с этим нами были определены константы ионизации (pK_a) сопряженных исследуемым аминоксидов кислот в среде водного пропанола-2, содержащего 50 объемных % воды. Полученные нами значения pK_a ряда липофильных α -аминофосфиноксидов (в том числе, функционализированных) и γ -аминофосфонатов, наряду с показателями кислотности их прекурсоров – аминов, приведены в таблице №2.

α -Аминофосфиноксиды значительно уступают по основности своим прекурсорам – нефосфорилированным аминам. Значения pK_a аминов и соответствующих аминоксидов отличаются примерно на 4 порядка для первичных аминов и на 5 порядков – для вторичных аминов. Такого рода изменения основности аминов в результате их фосфорилирования вполне объяснимы, если учесть значительный электроноакцепторный эффект фосфорильной группы.

Таблица 2.

Различия в основности аминоксидов и исходных аминов

| Амин | Аминоксид | ΔpK_a |
|--|--|---------------------------|
| <i>n</i> -BuNH ₂ |  | 9,74 – 5,70 = 4,04 |
| <i>n</i> -OctNH ₂ |  | 9,49 – 5,51 = 3,98 |
| <i>c</i> -HexNH ₂ |  | 9,68 – 5,65 = 4,13 |
| <i>n</i> -Bu ₂ NH |  | 9,60 – 4,47 = 5,13 |
| HOCH ₂ CH ₂ (<i>n</i> -Hex)NH |  | 8,87 – 3,90 = 4,97 |

Производные, содержащие третичный атом азота, являются несколько заметно более слабыми основаниями по сравнению с их аналогами, в которые входит вторичный атом азота (таблица №3). Определить точные значения pK_a бис-фосфорилированных аминов (11-13) нам не удалось. В условиях титрования, выбранных нами, не образуется необходимой доли протонированной формы этих соединений. Однако этот факт вполне объясним – если исходить из предположения, что введение второй метиленфосфорильной группы вносит такой же вклад, что и при монофосфорилировании, величины pK_a бис-фосфорилированных аминов должны иметь значения менее 1.7 .

Таблица 3.

Различия в основности аминфосфиноксидов

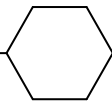
| | |
|-------------------------------------|---------------|
| $(C_6H_{13})_2P(=O)CH_2NHC_8H_{17}$ | $pK_a = 5.51$ |
| $(C_6H_{13})_2P(=O)CH_2N(C_4H_9)_2$ | $pK_a = 4.47$ |
| ΔpK | 1.04 |

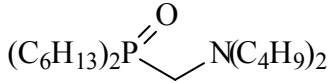
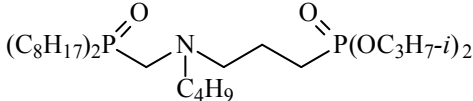
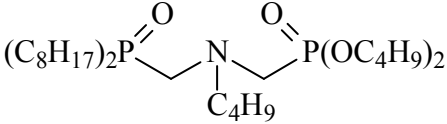
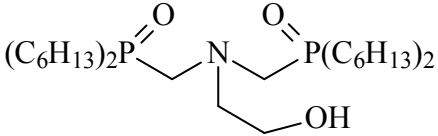
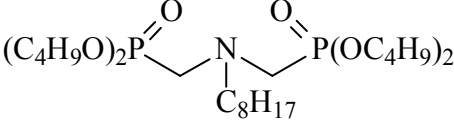
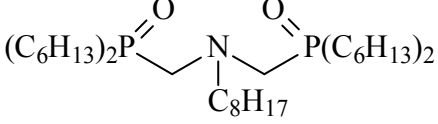
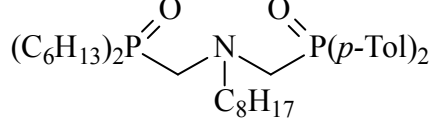
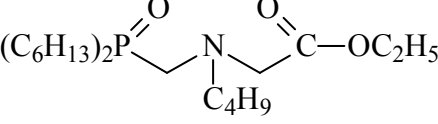
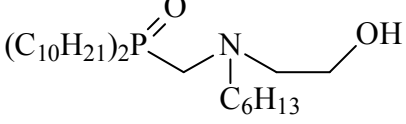
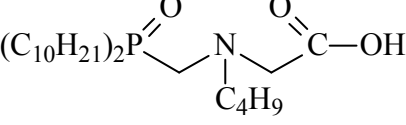
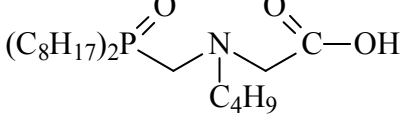
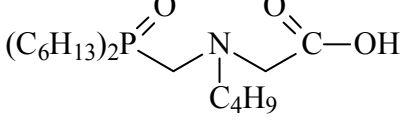
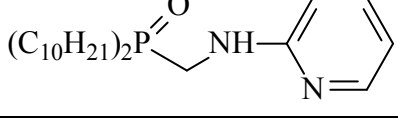
2. Мембранно-транспортные свойства аминфосфорильных соединений.

Синтезированные нами аминфосфорильные переносчики были исследованы в процессах мембранной экстракции (таблица №4) по отношению к отличающимся по основности органическим кислотам средней силы – уксусной, глутаровой, винной и лимонной. Нам представлялось важным и интересным выбрать именно этот ряд кислот, поскольку последовательное возрастание числа гидрофильных карбоксильных и гидроксильных групп должно было сильно сказаться на способности «использовать» те или иные основные центры переносчиков, а также образовывать водородные комплексы различной прочности с молекулами воды в отдающей фазе.

Таблица 6.

Величины потоков ($\Pi \cdot 10^6$, моль/м²мин) при мембранном транспорте уксусной, глутаровой, лимонной и винной кислот. Концентрация переносчика в мембранной фазе – 0,1 М, концентрация субстрата в отдающей фазе – 0,2 М. Погрешность определения величины $\Pi \pm 10\%$.

| № | Формула вещества | $\Pi \cdot 10^6$ моль/м ² мин | | | |
|---|---|--|------------|----------|--------|
| | | Уксусная | Глутаровая | Лимонная | Винная |
| 1 | $(C_8H_{17})_2P(=O)CH_2NHC_8H_{17}$ | 190 | 260 | 95 | 2,0 |
| 2 | $(C_6H_{13})_2P(=O)CH_2NHC_8H_{17}$ | 170 | 79 | 19 | 0,06 |
| 3 | $(c-C_6H_{11}O)_2P(=O)CH_2N(i-Oct)_2$ | 200 | 0,3 | 13 | 0,06 |
| 4 | $(C_8H_{17})_2P(=O)CH_2NH-$  | 170 | 6,0 | - | 0,6 |
| 5 | $(p-Tol)_2P(=O)CH_2NHC_8H_{17}$ | 79 | 0,3 | - | 1,0 |
| 6 | $(C_6H_{13})_2P(=O)CH_2NHC_4H_9$ | 73 | 3,0 | 4,0 | - |

| | | | | | |
|----|---|-----|-----|-----|-----|
| 7 |  | 100 | 2,0 | - | - |
| 8 |  | 420 | 330 | 23 | 11 |
| 9 |  | 610 | 250 | 60 | 35 |
| 10 |  | 410 | 100 | 62 | 34 |
| 11 |  | 240 | 15 | 2,0 | 1,0 |
| 12 |  | 460 | 240 | 30 | 18 |
| 13 |  | 500 | 280 | 25 | 15 |
| 14 |  | 500 | 140 | 4,0 | 3,0 |
| 15 |  | 710 | 450 | 38 | 11 |
| 16 |  | 150 | 29 | 2,0 | 2,0 |
| 17 |  | 78 | 14 | 1,0 | 1,0 |
| 18 |  | 110 | 10 | 1,5 | - |
| 19 |  | 270 | 150 | 34 | 12 |

| | | | | | |
|----|--|-----|-----|----|----|
| 20 | | 300 | 6,0 | - | - |
| 21 | | 390 | 100 | 74 | 34 |

Монофосфорилированные вторичные амины (**1,2** и **4**) сопоставимы по эффективности переноса уксусной кислоты и условно могут быть объединены в группу переносчиков средней силы с интервалом потока 170 – 200. Вместе с тем, обращает на себя внимание близость величины потока (198) для более основного третичного амина (**3**), для которого можно было бы ожидать большей эффективности переноса, тем более что в первых случаях в понижении эффективности свою роль должна была сыграть внутримолекулярная водородная связи N...H...O=P. Можно высказать сразу несколько предположений о причинах такого явления. Во-первых, более акцепторная дициклогексилорифосфинильная группа несколько сильнее снижает электронную плотность на атоме азота, нежели диалкилфосфиноксидные в соединениях (**1,2** и **4**). Во-вторых, следует принять во внимание и различие в липофильных свойствах заместителей у центров основности.

Значительный всплеск величины потока переноса уксусной кислоты для дифосфорилированных аминов позволяет предположить участие именно фосфорильной группы в Н-комплексобразовании с субстратом. Причиной «включения» в связывание дополнительного основного центра – атома кислорода может быть то обстоятельство, что в третичных аминах, к каковым относятся переносчики (**8-13**), невозможно образование внутримолекулярной водородной связи. Это «освобождает» дополнительные центры координации для протонирования, хотя строение получающихся при этом комплексов (одновременное связывание протона с двумя или тремя центрами, а также участие в комплексобразовании сразу двух или трех молекул кислоты) из имеющихся данных установить пока трудно.

Применительно к α , α -дифосфориламинам (**9-13**) можно было бы применить модель трехцентрового водородного связывания атомов водорода, азота и двух кислородных атомов фосфорильных групп.

Обращает на себя внимание довольно высокая транспортная активность фосфиноксидов (**10,15**), содержащих у атома азота 2-гидроксиэтильную группу. Можно было бы ожидать повышенной гидрофильности этих реагентов, что удерживало бы их в отдающей фазе или, по крайней мере, затрудняло комплексобразование с протонодонорным субстратом. Однако эти переносчики проявляют высокую активность не только по отношению к уксусной кислоте, но и другим выбранным субстратам. Возможной причиной этого феномена может оказаться способность гидроксила связывать «высвободившийся» после протонирования азота ацетат-анион.

Сравнение величин потоков для аминоксилот с фосфиноксидным фрагментом (**16-17**) говорит о том, что, вероятнее всего, эти переносчики находятся в растворе в виде цвиттер-иона или включают внутримолекулярную водородную связь. Подтверждением предположения может служить высокий показатель для соединения (**14**), которое неспособно к прототропному обмену.

Для дифосфорилированных аминов, наряду с фактором основности центров протонирования при образовании комплексов с кислыми субстратами немаловажную роль, очевидно, может играть и стерический эффект. В этом смысле показательна существенная разница в эффективности переноса: стерически весьма загруженные α,α -дифосфиниламины (**12** и **13**) по причине, очевидно, заслоненности азотного центра, менее доступны для громоздкой глутаровой кислоты, чем α,γ -аналог (**8**). Обращает внимание на себя и большая активность производного 1,6-диаминогексана (**21**) в сравнении с производным 1,4-диаминобутана (**20**), которую можно объяснить сравнительно благоприятными стерическими условиями формирования Н-комплексов каждым из атомов азота, которые достаточно далеко «разнесены» друг от друга. Таким образом, можно отметить влияние стерического фактора – длины углеводородной цепи между атомами азота (в случае диаминов) и фосфорильной группировкой (моноамины).

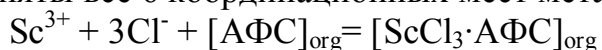
3. Экстракционные свойства α -аминофосфорильных соединений.

Актуальной задачей является подбор реагентов для извлечения рассеянных металлов из кислых сред. Липофильные α -аминофосфиноксиды, синтезированные в настоящей работе, соответствуют таким требованиям, предъявляемым к промышленным экстрагентам, как высокая гидролитическая и термическая устойчивость, неограниченная растворимость в неполярных органических растворителях, высокие значения констант распределения, относительно невысокая эмульгирующая способность в двухфазных системах. Большинство гидрометаллургических процессов связано с переработкой водных растворов, полученных путем кислотного вскрытия руд и других материалов, и содержащих сильные минеральные кислоты – соляную, азотную или серную – в значительной концентрации.

Нами исследована зависимость коэффициента распределения скандия от концентрации соляной кислоты в водной фазе в толуоле и в хлороформе.

Как видно из рис. 1 и 2, АФС превосходят по экстракционным свойствам промышленные экстрагенты триоктиламин и дибутилоктилфосфат. При использовании в качестве разбавителя менее полярного толуола достигается лучшая эффективность экстракции скандия по сравнению с хлороформом. Согласно полученным результатам при повышении концентрации HCl коэффициенты распределения увеличиваются, а наибольший интерес в качестве экстрагента для Sc представляют аминофосфиноксиды (**2**) и (**12**).

Скандий может экстрагироваться монодентантными нейтральными фосфорорганическими экстрагентами в виде комплексов типа $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{ФОС}$, поэтому мы предположили, что в данном случае может образоваться разнолигандный комплекс состава ScCl_3 - 1 молекула реагента. В этом случае комплекс является электронейтральным, оказываются заняты все 6 координационных мест металла.



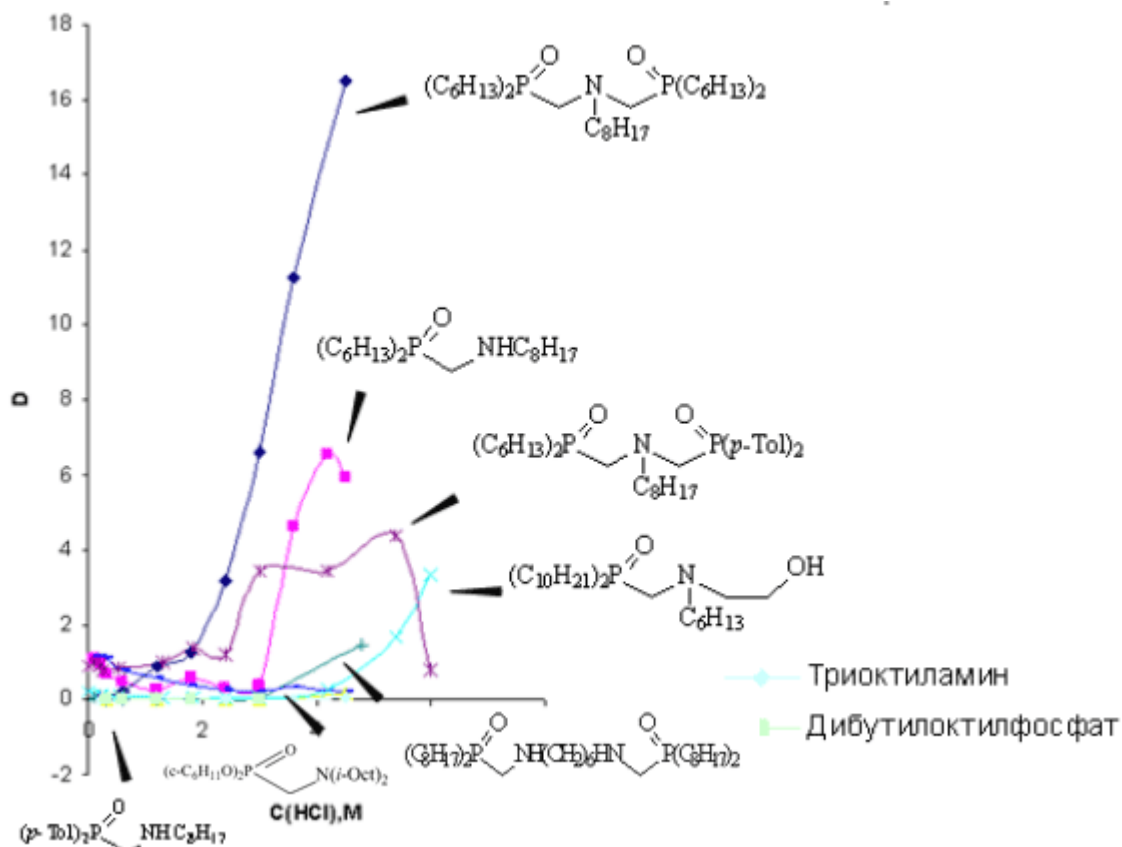


Рис. 1 Зависимость коэффициента распределения скандия от концентрации соляной кислоты в водной фазе [$C_{Sc} = 0.0005 \text{ M}$; $C_{A\Phi C} = 0.025 \text{ M}$; разбавитель - толуол].

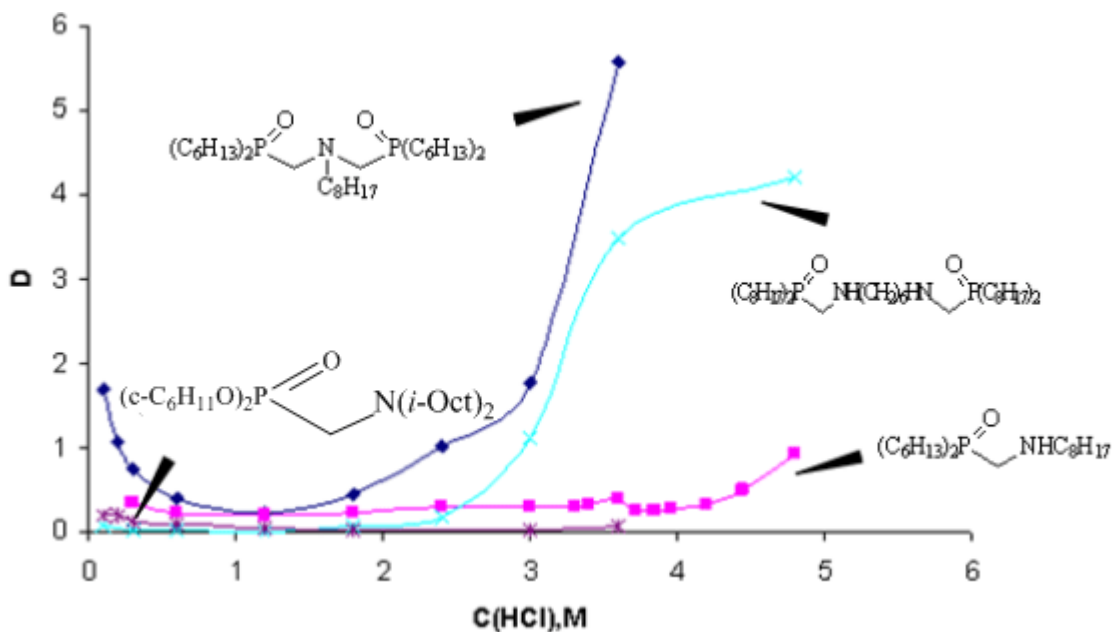
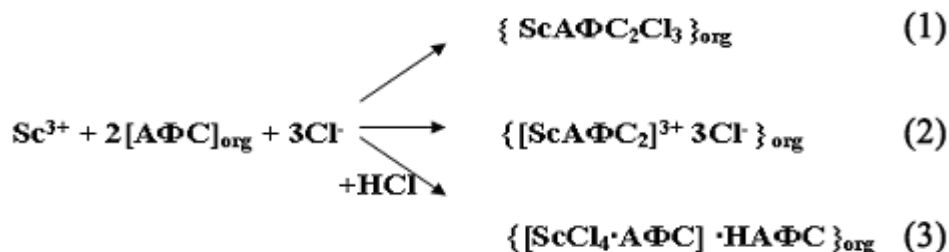


Рис. 2 Зависимость коэффициента распределения скандия от концентрации соляной кислоты в водной фазе [$C_{Sc} = 0.0005 \text{ M}$; $C_{A\Phi C} = 0.025 \text{ M}$; разбавитель - хлороформ].

Для проверки этого предположения нами были проведены эксперименты по

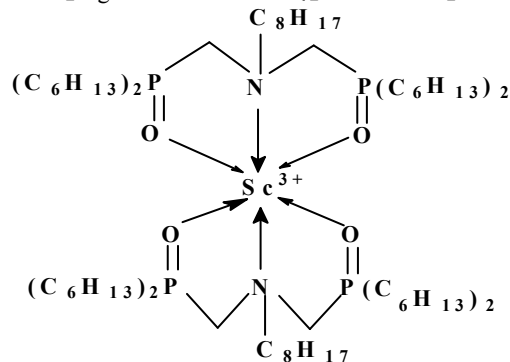
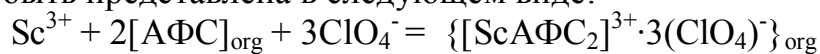
установлению стехиометрии в комплексе Sc:АФС в экстрагирующихся комплексах. Один из таких методов основан на построении изотермы экстракции ($Sc_{org} - Sc_{aq}$). Изотерма выходит на предел при мольных отношениях реагент-металл, близких к стехиометрическому коэффициенту равному 2. По методу сдвига равновесия стехиометрическое отношение Sc:АФС также близко к двум. С учетом того, что экстрагирующаяся частица должна быть электронейтральной, можно предположить следующие наиболее вероятные схемы экстракции:



Чтобы осуществить выбор между этими тремя альтернативными схемами экстракции реагентом (12) было изучено влияние концентраций H^+ и Cl^- (Рис. 3-4).

Очевидно, что возрастание степени извлечения скандия обусловлено повышением концентрации хлорид-ионов, поскольку концентрация протонов не оказывает существенного влияния. Таким образом, реализация схемы (3) невозможна. Чтобы сделать выбор между схемами (1) и (2), мы исходили из следующих соображений: если вместо хлорид-ионов в систему ввести анион, обладающий меньшей комплексообразующей способностью, но большим ионным радиусом, то при реализации схемы (1) экстракция должна ухудшиться, а схемы (2) – улучшиться. С этой целью нами была проведена экстракция Sc в присутствии перхлорат-иона (Рис. 5). Оказалось, что уже при концентрации примерно 10^{-2} М, наблюдается количественное извлечение скандия, и нам даже не удалось определить коэффициент распределения, т.к. концентрация в водной фазе оказалась меньше, чем позволяет определить метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Таким образом, образование ионного ассоциата, состоящего из комплекса Sc с реагентом состава 1:2 и содержащего три аниона во внешней координационной сфере, представляется наиболее вероятной, и в этом случае структура комплекса, вероятнее всего, может быть представлена в следующем виде:



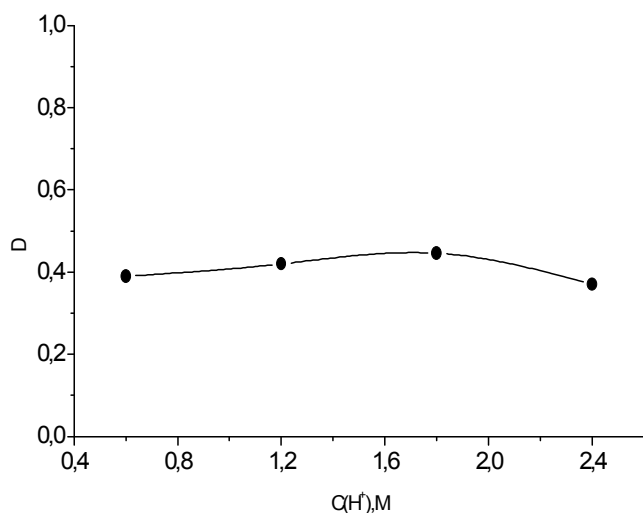


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения скандия от концентрации H^+ в водной фазе [$C_{\text{Sc}} = 0.03 \text{ M}$; $C_{\text{AOC}} = 0.025 \text{ M}$; $C(\text{Cl}^-) = 3 \text{ M}$; $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1$; разбавитель - толуол].

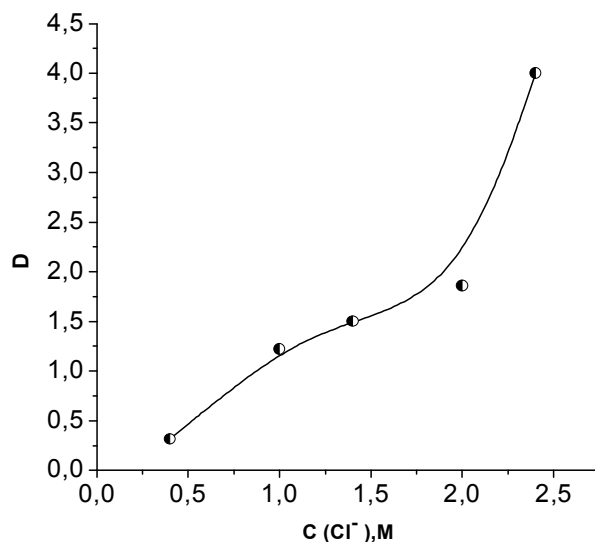


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения скандия от концентрации хлорид-иона в водной фазе [$C_{\text{Sc}} = 0.002 \text{ M}$; $C_{\text{AOC}} = 0.025 \text{ M}$; $C(\text{H}^+) = 0.24 \text{ M}$; $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1$; разбавитель - толуол].

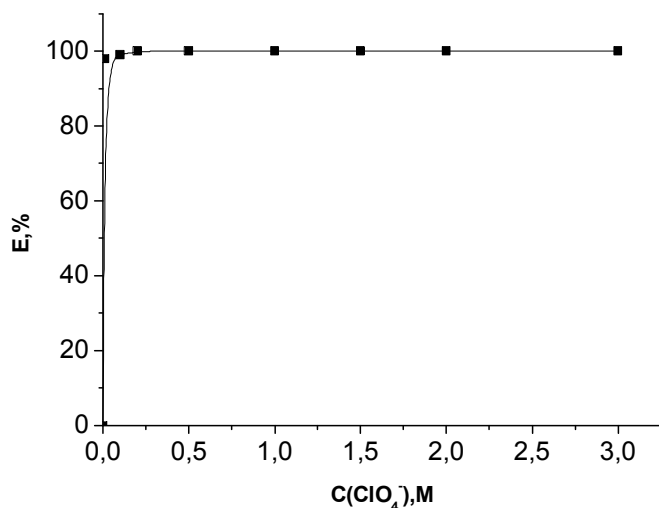


Рис. 5. Зависимость степени извлечения от концентрации ClO_4^- для N-октил-N,N-ди(дигексилфосфонилметил)амин в толуоле.

Результаты, приведенные выше, свидетельствуют о том, что аминофосфиноксиды (2) и (12) являются достаточно эффективными экстрагентами для извлечения скандия. При этом на практике часто возникает задача отделения скандия от сопутствующих элементов. В связи с этим нами была изучена экстракция следующего ряда металлов в азотнокислых средах: Sc (III), Fe (III), Co (II), Ni (II), In (III), Nd (III), Yb (III), Bi (III). Возможность селективного разделения изученных металлов этими аминофосфиноксидами достаточно наглядно представлены ниже (Рис. 6-7).

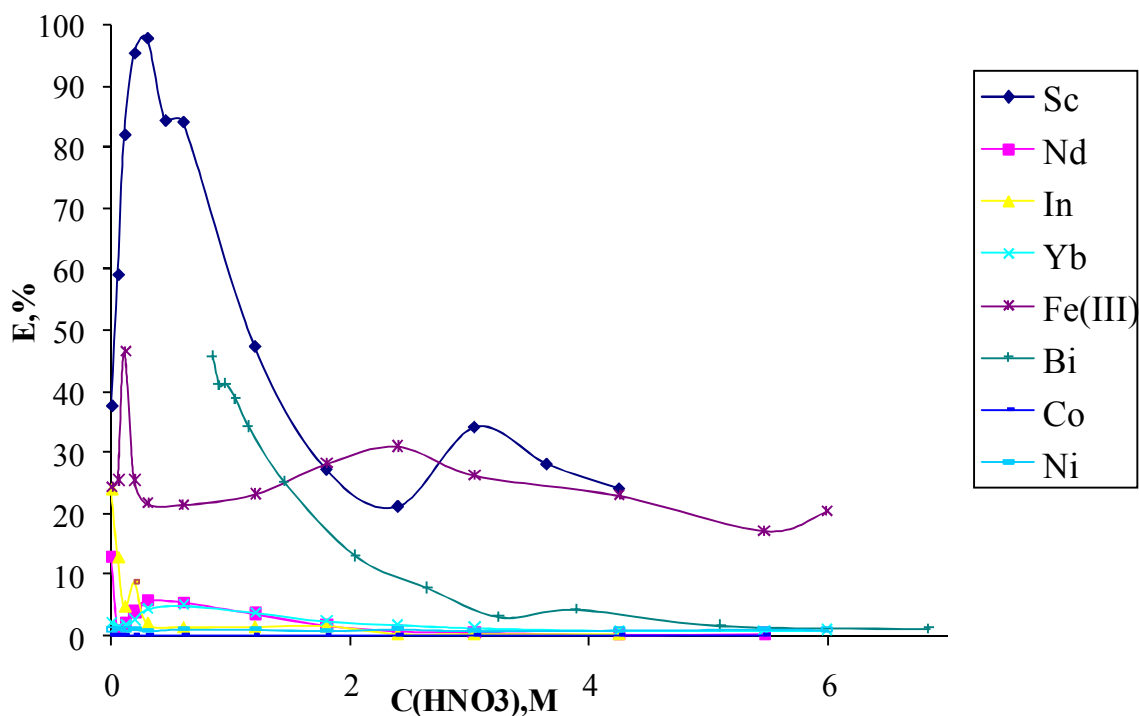


Рис. 6. Зависимость степени извлечения металлов от концентрации азотной кислоты в водной фазе реагентом (12) [$C_M = 0.005$ М; $C_{A\Phi C} = 0.025$ М; $V_{org}/V_{aq} = 1$; разбавитель - толуол].

Полученные данные позволяют исследовать возможность направленного синтеза бис- и монофосфиноксидных переносчиков скандия из кислых растворов металлов. Значительно более высокая селективность бисфосфиноксида (12) по сравнению с монофосфиноксидом (2) объясняется протонированием соединения (2) уже в слабокислых средах, что способствует образованию внешнесферных комплексов.

Одной из целей нашего исследования был поиск эффективного аминофосфорильного реагента для экстракции Pt (IV) из солянокислых растворов. Известно, что при экстракции α -аминофосфонатами кислотность водной фазы существенно влияет на степень извлечения Pt (IV).

С целью выяснения влияния этого фактора в случае аминофосфиноксидных реагентов, нами была проведена серия опытов, в которых содержание платины в водной и концентрация реагентов в органической фазах были постоянными, а концентрация HCl в водной фазе менялась в интервале от 0,01 до 8 М. Концентрации экстрагентов были равны 0,05 М.

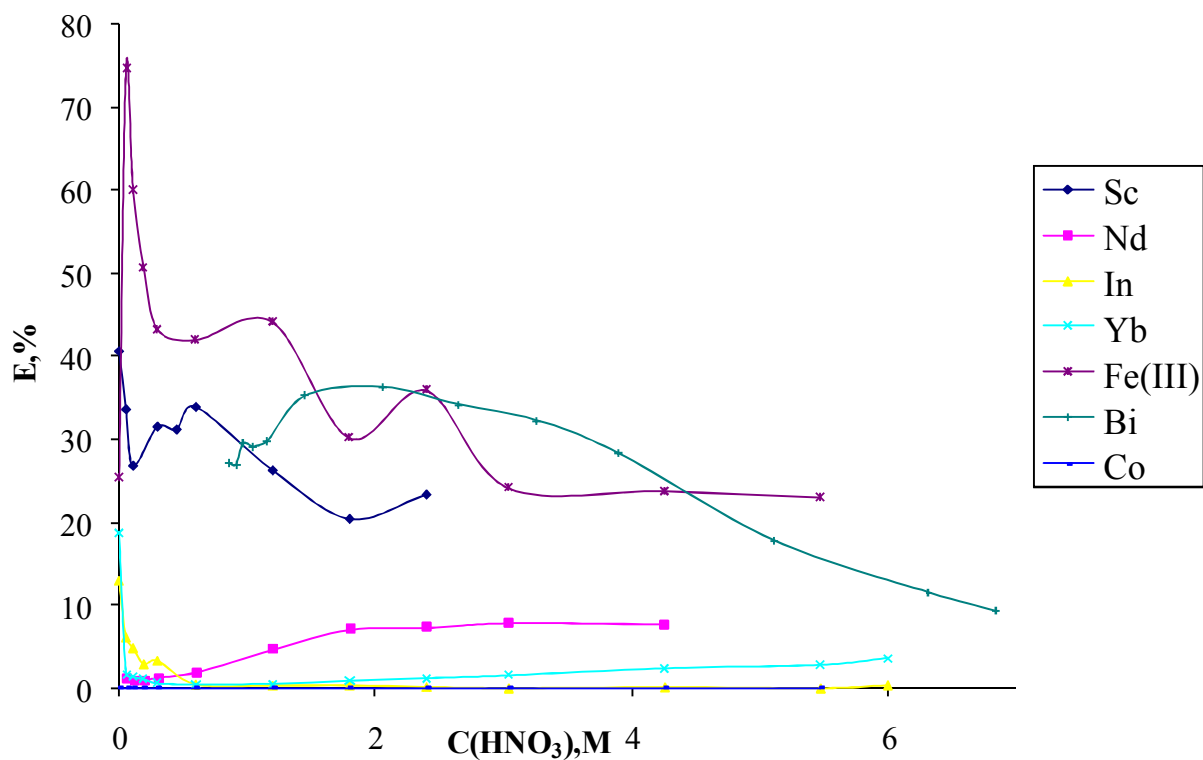


Рис. 7. Зависимость степени извлечения металлов от концентрации азотной кислоты в водной фазе реагентом (2) [$C_M = 0.005$ M; $C_{A\Phi C} = 0.025$ M; $V_{org}/V_{aq} = 1$; разбавитель - толуол].

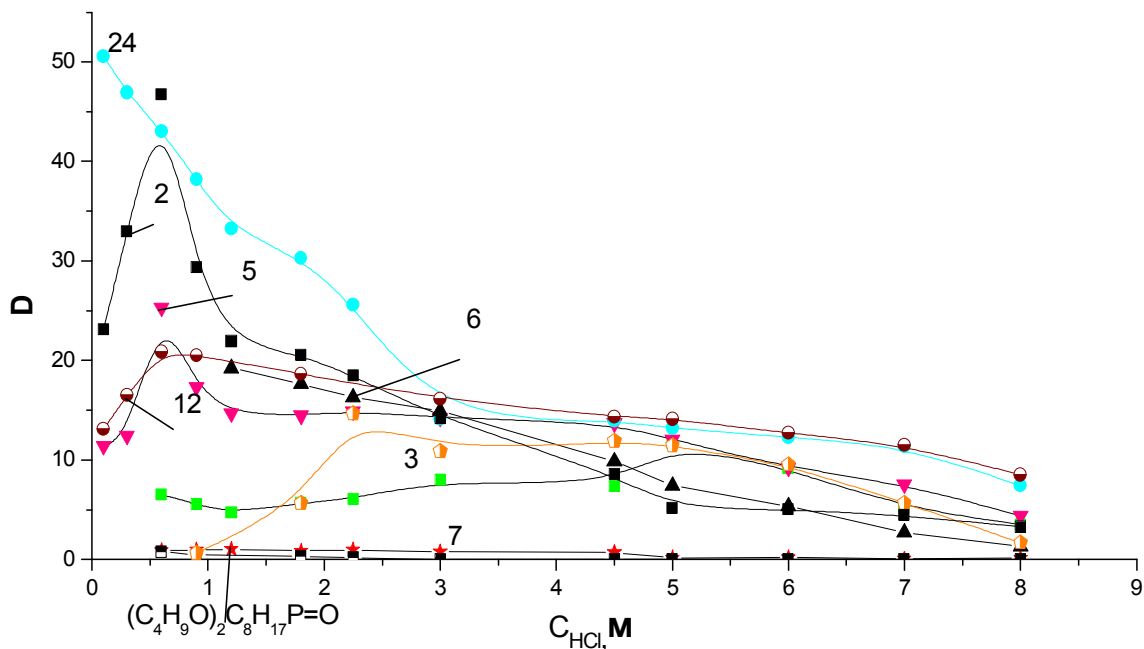
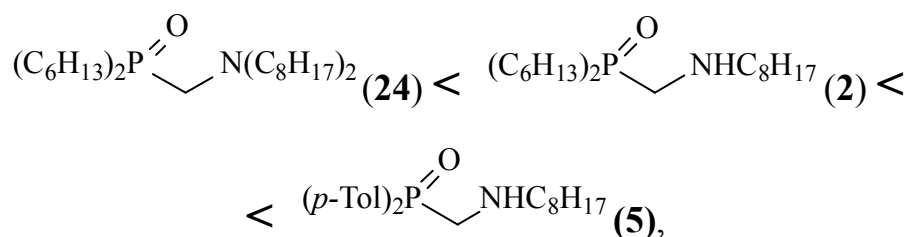


Рис. 8. Зависимость степени извлечения платины от концентрации соляной кислоты в водной фазе [$C_{Pt(IV)} = 0,00078$ M; $C_{A\Phi C} = 0.05$ M; $V_{org}/V_{aq} = 1$; разбавитель - толуол].

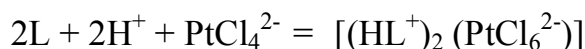
В ряду α -аминофосксидов наблюдается убывание коэффициентов распределения в ряду соединений:



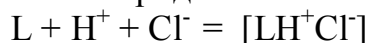
что совпадает с понижением липофильности экстрагентов. Максимальную степень извлечения в указанном интервале концентраций соляной кислоты показывает соединение (24), обладающее двумя высоколипофильными заместителями при атоме азота. Замена вторичного атома азота на третичный резко меняет активность соединений во всём диапазоне концентраций HCl от 0,01 до 8 М. В то же время, сравнивая (2) и (24), нельзя утверждать, что количество заместителей при азоте играет определяющую роль.

Учитывая, что в синтетическом плане легче получать монофосфорилированные соединения типа (2), чем дифосфорилированные (12,17), первое претендует на роль экономичного и эффективного экстрагента Pt (IV) из солянокислых растворов.

Полученная зависимость хорошо согласуется с представленным в литературе внешнесферным механизмом экстракции Pt (IV) α -аминофосфонатами, поскольку очевидно, что более объемная молекула амина образует при протонировании слабогидратированный катион аммониевого типа, что обеспечивает лучшую экстрагируемость ионного ассоциата.



Возрастание степени извлечения на начальном участке концентраций HCl обусловлено увеличением доли протонированного реагента, который играет роль противоиона в экстрагируемом ионном ассоциате. В области высоких концентраций HCl проявляется конкурирующее действие хлорид ионов:



В полном соответствии с вышесказанным для всех изученных экстрагентов наблюдается понижение степени извлечения платины при высоких концентрациях хлороводородной кислоты в водной фазе, а количественное извлечение наблюдается в узком интервале концентрации HCl вблизи 0,1 М.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы α -аминометилфосфиноксиды и α -аминометилфосфонаты, а также симметричные и несимметричные бисаминофосфорильные соединения с липофильными заместителями при атомах фосфора и азота, с различными донорными, потенциально способными к участию в процессах комплексообразования, фрагментами: аминокислотным, аминоэтанольным, диаминным и другими. Структура полученных соединений установлена комбинацией физико-химических методов. Найдена зависимость влияния полярности растворителя на выход продукта и разработана микроволновая безкатализаторная разновидность реакции.

2. Изучение мембранно-транспортных свойств новых АФС по отношению к одно-, двух- и трёхосновным карбоновым кислотам показало, что для обеспечения эффективного и селективного мембранного транспорта субстратов различной природы необходимо учитывать кислотно-основные свойства переносчика, характеристики и число гидрофильных групп в субстрате, стерические факторы, гидрофильно - липофильный баланс.

3. Найдено, что снижение эффективности переноса кислых субстратов, содержащих «избыточные» гидрофильные функциональные группы, связано с повышением гидрофильности образуемых с переносчиком комплексов, удерживающихся в исчерпываемой фазе.

4. Установлена зависимость эффективности мембранного транспорта от числа и взаимного расположения фосфинильных групп и от природы заместителей у атомов фосфора и азота, влияющих на кислотно-основные свойства АФС; выявлена специфическая роль гидроксигруппы, введение которой в структуру реагента усиливает его комплексообразующую способность. Показана чувствительность двух- и трёхосновных субстратов к длине углеводородной цепи в АФС с диаминным фрагментом; реагенты с аминокислотной группировкой характеризуются заметно сниженной способностью к связыванию кислот, очевидно, вследствие внутримолекулярного переноса протона.

5. Показана возможность использования некоторых синтезированных АФС в качестве эффективных экстрагентов Sc (III) и Pt (IV) из кислых сред. Предложена схема экстракции Sc (III) и Pt (IV) из хлоридных растворов. Кроме того, на основе исследования экстракции из азотнокислых растворов Fe (III), Co (II), Ni (II), In (III), Nd (III), Yb (III) и Bi (III) рассчитаны коэффициенты разделения скандия от катионов этих металлов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Талан, А.С. Синтез фосфинистых кислот и кислых фосфитов [Текст] / А.С. Талан, Р.Р. Давлетшин, Р.Ф. Гимадеев, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов // Тезисы докладов VI Научной конференции молодых учёных, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2006. – С.107.

2. Талан, А.С. Синтез и мембранно-транспортные свойства функционализированных фосфиноксидов и фосфонатов [Текст] / А.С. Талан, Р.Р. Давлетшин, Р.Ф. Гимадеев, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов // Тезисы докладов VI Научной конференции молодых учёных, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2007–С.122.

3. Черкасов, Р.А. Влияние структуры функционализированных фосфорильных переносчиков на мембранный транспорт протондонорных субстратов [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Н.С. Краснова, А.С. Талан, А.Р. Черкасов // Журнал общей химии. – 2006. – Т.76, Вып. 10. – С.1603-1611.

4. Черкасов, Р.А. Синтез, транспортные и ионофорные свойства α,γ -дифосфорилированных азаподандов. IV. Индуцированный мембранный транспорт ионов щелочных и щелочноземельных металлов [Текст] / Р.А. Черкасов, Р.И. Васильев, А.Р. Гарифзянов, Н.С. Краснова, А.С. Талан // Журнал общей химии. – 2008. – Т.78, Вып.6. – С.940-944.

5. Черкасов, Р.А. Синтез новых моно- и бис-аминофосфорильных соединений и их мембранно-транспортные свойства по отношению к кислым субстратам [Текст] / А.С. Талан, А.В. Тарасов, А.Р. Гарифзянов // Журнал общей химии. – 2008. – Т.78, Вып.7. - С. 1093-1096.

6. Черкасов, Р.А. Кислотно-основные свойства новых аминоксфорильных соединений [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, А.С. Талан, Л.И. Миннулина, Р.Р. Давлетшин, Ю.И. Сальников // Журнал общей химии. – Рег. номер 8-173.

7. Черкасов, Р.А. Функционализированные фосфинильные лиганды, содержащие дополнительные центры координации различной природы: новый подход к созданию селективных экстрагентов, ионофоров и мембранных переносчиков [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Н.С. Краснова, А.С. Талан, Г.З. Бадретдинова, Л.М. Бурнаева, Г.А. Ивкова // Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса, 2007. – С.731-732.

8. Черкасов, Р.А. Синтез и изучение кислотно-основных и мембранно-транспортных свойств фосфорилированных аминов [Текст] / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, А.С. Талан, Г.З. Бадретдинова, Л.М. Бурнаева // Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса, 2007. –С.733.

9. Cherkasov, R.A. The synthesis, acid-basic and membrane-transport properties of the phosphorylated amines [Текст] / R.A. Cherkasov, A.R. Garifzjanov, V.K. Maxim, A.S. Talan, G.A. Ivkova // Book of abstracts 17th International conference on phosphorus chemistry (ICPC-17). - Xiamen, 2007. – P.295.

10. Талан, А.С. Синтез новых моно- и бисфосфорилированных аминов и их

мембранно-транспортные свойства по отношению к кислым субстратам [Текст] / А.С. Талан, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Р.Р. Давлетшин, А.В. Тарасов, С.А. Кошкин // Тезисы докладов XV Международной конференции по химии соединений фосфора, посвящённой 100-летию со дня рождения М.И.Кабачника. – Санкт-Петербург, 2008. – С.448.

11. Cherkasov, R.A. The complexation abilities of new functionalized phosphoryl ligands. The new approach to the design of the extractants, ionophores, membrane carriers [Текст] / R.A. Cherkasov, A.R. Garifzjanov, N.S. Krasnova, A.S. Talan, A.V. Tarasov, R.R. Davletshin // Book of abstracts 38th International Conference on Coordination Chemistry. - Jerusalem, 2008.