

На правах рукописи

ПОПОВ АЛЕКСЕЙ КОНСТАНТИНОВИЧ

**ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ
ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ
ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH МЕТОДОМ ЯМР**

Специальность: 02.00.01- Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА-2003

Работа выполнена в Федеральном Государственном Унитарном Предприятии “Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ” (ФГУП “ИРЕА”).

Научный руководитель:

доктор химических наук, ст. н. с. Аллахвердов Грант Рантович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Тарасов Валерий Павлович
кандидат химических наук, ст. н. с. Кузьмина Наталья Петровна

Ведущая организация:

кафедра химии Московского Государственного Инженерно-физического института

Защита состоится « 9 » декабря 2003 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета К217.034.01 ФГУП «ИРЕА» 107076, г. Москва, Богородский вал, 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ИРЕА»

Автореферат разослан « 6 » ноября 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
доктор химических наук



А.М. Ярошенко

2003-А
17780

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в последние годы начинает широко использоваться для измерения термодинамических констант ионных равновесий в качестве альтернативы классической потенциометрии, благодаря более высокой чувствительности в области экстремальных значений рН. Обычно применяемая для измерения рК техника потенциометрического титрования со стеклянным индикаторным электродом приводит в области рН 12-14 к существенно заниженным значениям констант. Аналогичная проблема существует и для низких значений рН ($pH < 2$), где потенциометрия также не дает надежных результатов. Поэтому многие исследовательские группы Швейцарии, Венгрии, Португалии, Чехии, Японии, Польши, Финляндии, России и других стран начинают все шире применять ЯМР для измерения экстремально низких и высоких значений рК

Вместе с тем, сложившаяся практика применения ЯМР имеет ряд серьезных методических недостатков. В частности, отсутствуют сведения о влиянии ионной силы, состава электролита, внутренних эталонов и содержания в образцах неконтролируемых количеств D_2O на величину химического сдвига ЯМР. Разнообразие постановки экспериментов, отсутствие унифицированных методик и рекомендаций нередко приводят к большим различиям в измеренных значениях констант. В связи с этим, критический анализ современной практики применения ЯМР спектроскопии к ионным равновесиям, разработка метода ЯМР-титрования при экстремальных значениях рН, и выработка общих рекомендаций представляют несомненный интерес. Актуальность данной проблемы признана ИЮПАК, поддержавшим её разработку в рамках проекта № 2001-038-2-500 "Recommendations for NMR measurements of high pK values and equilibrium constants in strongly basic solutions", 2001-2003. Настоящая диссертационная работа является частью данного проекта.

НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 003 акт 712

В качестве основных объектов исследования выбраны фосфоновые кислоты. Хелатообразующие соединения фосфоновых кислот в последние годы находят широкое применение в качестве детергентов, ингибиторов коррозии и солеотложения, контрастных веществ для ЯМР-томографии, а также микроудобрений и пестицидов. Ежегодный выпуск этих соединений исчисляется тысячами тонн.

Такое широкое и интенсивное применение требует надежных данных о константах равновесий соответствующих комплексов для описания и предсказания поведения последних в технологических, фармакологических системах и в окружающей среде. Однако опубликованные в настоящее время термодинамические константы весьма противоречивы и требуют уточнения. Противоречия между результатами, полученными разными группами исследователей, в значительной мере обусловлены трудностями измерений констант диссоциации фосфоновых кислот в высокощелочных растворах. Вместе с тем, большинство важных в практическом отношении фосфоновых кислот характеризуются значениями $pK_1 < 1$. Точное знание этих величин необходимо для изучения комплексообразования фосфоновых кислот с легко гидролизующимися катионами (Ti(III), Th(IV), Ti(IV) и др.). Таким образом, применение ЯМР спектроскопии для корректной оценки термодинамических констант ионных равновесий фосфоновых кислот представляет самостоятельный и весьма важный как в практическом, так и в теоретическом отношении интерес.

Цели работы. Основными целями данной работы являлись: критический анализ возможностей ЯМР-спектроскопии по измерению констант диссоциации при экстремальных значениях pH; экспериментальное и теоретическое исследование влияния таких факторов, как ионная сила и состав фонового электролита на измеряемое методом ЯМР значение pK ; разработка на примере фосфоновых кислот методики применения ЯМР спектроскопии для измерения констант диссоциации в высокощелочных

водных растворах; выработка общих рекомендаций по применению ЯМР-спектроскопии для оценки pK при экстремальных значениях pH ; измерение методом ЯМР-спектроскопии констант диссоциации серии наиболее важных в практическом отношении аминотилеифосфоновых кислот; изучение взаимодействия аминотилеифосфоновых кислот с катионами фоновых электролитов.

Научная новизна. Впервые произведен критический анализ методик измерения констант ионных равновесий методом ЯМР. Экспериментально показано, что химические сдвиги ЯМР зависят от ионной силы раствора и от состава фонового электролита. Установлено, что химический сдвиг ЯМР ^{31}P является линейной функцией концентрации фонового электролита, а не активности раствора. Произведена оценка погрешности измерения значений pK в зависимости от природы среды. Предложен и апробирован оригинальный трехстадийный метод измерения высоких значений pK при низкой ионной силе раствора. Впервые сформулированы общие методические требования и рекомендации к проведению измерений констант ионных равновесий методом ЯМР.

Впервые показано, что аминотилеифосфоновые кислоты взаимодействуют с катионами обычно применяемых фоновых электролитов. Методом ЯМР ^{23}Na и ^{133}Cs измерены константы устойчивости комплексных соединений иминоди(метилеифосфоновой) кислоты с ионами натрия и цезия. Показано, что катионы щелочных металлов фоновых электролитов не являются индифферентными по отношению к фосфоновым кислотам.

Впервые обнаружена катионная форма метилеифосфоновой кислоты и измерена константа ее образования.

Методом ЯМР ^{31}P уточнены и исправлены константы диссоциации иминоди(метилеифосфоновой), нитрилотри(метилеифосфоновой), этилендиаминтетра(метилеифосфоновой) кислот в области pH 12-14. Найдено, что сообщавшиеся ранее результаты по константам упомянутых выше кислот

существенно занижены. Установлено, что различия в значениях pK_4 для иминоди(метиленфосфоновой) и N-метиляминоди(метиленфосфоновой) кислот вдвое меньше, чем сообщалось ранее. Произведена корректировка констант комплексообразования для иминоди(метиленфосфоновой) кислоты.

Методом ЯМР ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{133}Cs проведена оценка устойчивости гидроксокомплексов LiOH , NaOH , KOH и CsOH в среде 3.5 М водного раствора Me_4NCl .

Практическая значимость работы. Произведенный в работе анализ методов применения ЯМР-спектроскопии для оценки констант ионных равновесий, выработанные в результате ее выполнения рекомендации и методики вошли в качестве основной составляющей в подготавливаемые в настоящее время рекомендации ИЮПАК по применению ЯМР-спектроскопии для измерения констант ионных равновесий в водных растворах.

Полученные в работе новые и уточненные константы кислотной диссоциации и комплексообразования фосфоновых кислот включены в банк данных ИЮПАК по константам ионных равновесий и могут служить основой для моделирования многих технологически важных ионных равновесий.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования влияния характера и концентрации фонового электролита на химические сдвиги ЯМР ^{31}P фосфоновых кислот и некоторых других ядер при экстремальных значениях pH. Данные оценки возможных погрешностей при измерении $K(\text{L}+\text{H})$, связанных с влиянием фонового электролита.
2. Разработанная в процессе исследования методика измерения больших значений pK при малой ионной силе раствора методом ЯМР, исключая применение pH-метра, и методические

рекомендации по применению ЯМР спектроскопии для оценки констант ионных равновесий.

3. Результаты, подтверждающие образование комплексных соединений между катионами фонового электролита и аминокислотами, а также измеренные при этом соответствующие константы устойчивости.
4. Уточненные при помощи метода ЯМР данные по константам протонирования/диссоциации ИДФ, МИДФ, НТФ, ЭДФ в высокощелочных растворах, а также МФ и ИДФ в кислых растворах.
5. Результаты оценки методом ЯМР степени протекания побочных процессов образования недиссоциированных гидроксокомплексов катионами щелочных металлов в высокощелочных растворах.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на “World Chemistry Congress” (Брисбан, Австралия, 2001 г.) и на научных сессиях Московского Инженерно-Физического Института (Москва, МИФИ, 2002, 2003, 2004 г.г.). По результатам работы опубликованы 5 статей и 5 тезисов докладов на научных конференциях.

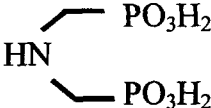
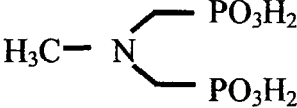
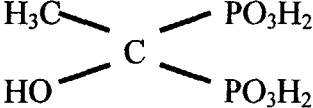
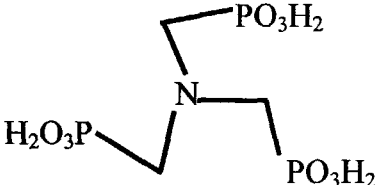
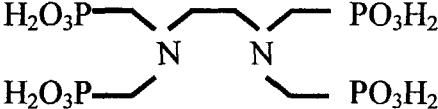
Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (132 наименования). Работа изложена на 112 страницах текста, включая 21 таблицу и 30 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве основных объектов исследования были выбраны шесть фосфоновых кислот (таблица 1).

Таблица 1.

Фосфоновые кислоты исследуемые в данной работе.

Название, акроним	Количество протонов H_2L	Структурная формула
Метилфосфовая кислота, МФ	H_2L	$H_3C - PO_3H_2$
Иминоди(метиленфосфоновая) кислота, ИДФ	H_4L	
N-метилимино-N,N-ди(метиленфосфоновая) кислота, МИДФ	H_4L	
Гидроксиэтилиденбис(фосфоновая) кислота, ГЭДФ	H_4L	
Нитрилотри(метиленфосфоновая) кислота, НТФ	H_6L	
Этилендиаминтетра(метиленфосфоновая) кислота, ЭДТФ	H_8L	

МФ и ИДФ представлялись наиболее удобными в качестве модельных соединений, тогда как ГЭДФ, НТФ, ЭДФ и МИДФ были выбраны в силу их огромного практического значения.

В первой главе представлена общая характеристика фосфонатов, в частности рассмотрены области применения фосфоновых кислот и их соединений в науке и технике. Проведен критический анализ накопленного объема данных по константам диссоциации и комплексообразования фосфонатов. Рассмотрены различные методы измерения констант диссоциации, отмечены их достоинства и недостатки. Описаны условия проведения измерения констант диссоциации методом ЯМР. На основании проведенного литературного обзора сделаны выводы и сформулирована задача данного исследования.

Основные выводы:

1. Измеренные к настоящему времени константы диссоциации $K(H+L)$ важнейших фосфоновых кислот ИДФ, НТФ и ЭДФ представляются ненадежными в силу неадекватной техники их измерения (стеклянный электрод) при $pH > 12$, плохо согласуются между собой и нуждаются в уточнении.
2. Применение в качестве альтернативы потенциометрическому титрованию ЯМР-спектроскопии сопряжено с большим количеством неясных вопросов методического характера.
3. В качестве основного метода исследования фосфонатов следует выбрать ЯМР ^{31}P , так как ЯМР 1H требует введения тяжелой воды в исследуемый раствор, а ЯМР ^{13}C имеет низкую чувствительность. При этом необходимо работать с внешним эталоном для исключения побочных эффектов взаимодействия эталон-исследуемый субстрат и дополнительных вкладов в ионную силу раствора, а также вводить D_2O во внешний эталон.

Во второй главе приведены характеристики использованных в данной научной работе реагентов, изложены методики приготовления

экспериментальных образцов и проведения ЯМР измерения, описаны методы обработки экспериментальных данных и оценки констант протонирования и комплексообразования. Кроме того, рассмотрено моделирование кривых титрования и оценка погрешности за счет возможного влияния фонового электролита.

Техника измерения констант ионных равновесий фосфоновых кислот при экстремальных значениях рН производилась методом ЯМР-титрования. ЯМР-титрование проводили по дискретным точкам, каждая из которых представляла собой отдельный образец. При этом концентрация исследуемого фосфоната была на один-два порядка ниже, чем концентрация введенной в систему щелочи. Это позволяло избегать непосредственного измерения рН при помощи рН-метра: количество введенной щелочи принималось за равновесное. При приготовлении каждого образца смешивались растворы предварительно нейтрализованного до состояния H_2L фосфоната, щелочи и соли фонового электролита (щелочные растворы) или соответствующей фосфоновой кислоты, известного количества соляной кислоты и соли фонового электролита (кислые растворы). Таким образом, ионная сила поддерживалась постоянной во всех образцах. Соответствующие каждому приготовленному образцу значения $-\log[\text{H}^+]$ были рассчитаны исходя из значений pK_w для данной исследуемой системы (ионная сила раствора, фоновый электролит, температура). Причем, для каждой серии образцов были рассчитаны значения равновесной концентрации свободных ионов водорода $[\text{H}^+]$ в диапазоне рН 12.5-14, а при рН 11-12 они были измерены при помощи рН-метра Mettler 320, откалиброванного помимо буферных растворов также специально приготовленными стандартными растворами KOH (NaOH ; Me_4NOH) при $I=0.1$ моль/л KNO_3 (NaCl ; Me_4NCl). Согласно вышеописанной методике для проведения исследований были приготовлены серии водных растворов ЭДТФ с KOH (или NaOH). Концентрация щелочей варьировалась от 0.01 до 0.1М. Исходные растворы ЭДТФ были предварительно нейтрализованы KOH (или NaOH) до HedtpH^{7-} .

Для каждого приготовленного рабочего раствора концентрация органофосфоната оставалась постоянной и равной 0.001М. Ионная сила также поддерживалась постоянной и равной 0.1 М, для чего использовался раствор KNO_3 концентрации 0.1М. Алогичным путем были приготовлены серии образцов водных растворов: ЭДФ для $I=1.0$ М системы KOH/KNO_3 ; ЭДФ для $I=0.15\text{М}$ системы NaOH/NaCl ; НДФ для $I=1.0\text{М}$ (0.1М) системы KOH/KNO_3 ; ИДФ и МИДФ для $I=0.1\text{М}$ системы KOH/KNO_3 ; ИДФ для $I=1.0\text{М}$ системы $\text{Me}_4\text{NOH}/\text{Me}_4\text{NCl}$; ГЭДФ для $I=1.0\text{М}$ системы NaOH/NaCl ; ИДФ для $I=1.0\text{М}$ (0.1М) системы $\text{HCl}/\text{Me}_4\text{NCl}$ и МФ для $I=1.0\text{М}$ системы $\text{HCl}/\text{Me}_4\text{NCl}$. Образцы готовили за сутки перед съемкой спектров и хранили в полиэтиленовых пластиковых пробирках с плотно закрытыми крышками и малым объемом газовой фазы.

^{31}P ЯМР спектры органофосфонатов ($C_L=0.001$ моль/л) были записаны на спектрометрах: Bruker AM-300 с рабочей частотой 121.5 МГц при температуре 25 $^{\circ}\text{C}$, 37 $^{\circ}\text{C}$ и Bruker DPX400 с рабочей частотой 161.98 МГц при температуре 25 $^{\circ}\text{C}$. В качестве внешнего эталона применялась смесь 2:3 об/об 85% $_{\text{масс}}$ водного раствора фосфорной кислоты и D_2O . ЯМР спектры ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{133}Cs были получены при температуре 25 $^{\circ}\text{C}$ на спектрометре Bruker DPX400 с рабочими частотами 155.51, 16.67, 105.84 и 52.48 МГц соответственно. В качестве внешнего эталона применялась смесь 1:1 об/об 0.08 М водного раствора MCl и D_2O . Исследуемые образцы помещались в ампулы диаметром 10 мм, внешний эталон заливался в коаксиальную ампулу диаметром 2 мм.

В третьей главе приведены результаты изучения влияния фонового электролита на химический сдвиг ЯМР фосфонатов на примере модельных соединений МФ и ИДФ. Показано, что химический сдвиг ЯМР ^{31}P зависит от ионной силы раствора и для исключения дополнительных эффектов, связанных с изменением ионной силы, при исследованиях последнюю следует поддерживать постоянной.

В работе получен критерий для оценки влияния состава фоновго электролита на величину pK , измеряемую в процессе ЯМР-титрования. При ЯМР-титровании в области очень низких или очень высоких значений pH происходит существенное изменение состава поддерживающего электролита. Так, например, при титровании слабой кислоты в области pH 13-14 в 1 М KCl фоновый электролит состоит из 0.1 М KOH и 0.9 М KCl при pH 13 и из 1.0 М KOH при pH 14. Таким образом, происходит полная замена ионов хлора на гидроксил-ионы. При титровании же в области pH от 0 до 1 в системе KCl/HCl ионы калия заменяются на протоны. Подобная замена вызывает дополнительное смещение линий ЯМР, т.е. наряду со сдвигом, вызванным изменением положения равновесия диссоциации, наблюдается также малое по величине линейное смещение, обусловленное изменением состава фоновго электролита.

Таблица 2.

Расчетная оценка влияния состава фоновго электролита на химический сдвиг и $\log K_{HL}$ субстрата для модельных систем.

Модельная система, №	Отношение хим. сдвига субстрата к изменению состава среды, м.д./моль	δ_L , м.д.	Стандартная ошибка	δ_{HL} , м.д.	Стандартная ошибка	$\log K_{HL}$	Стандартная ошибка	R
I	0	-0.0001	0.0019	100.0015	0.0016	1.00	0.0000	1.000
II	2.5	0.1517	0.1800	103.0214	0.2013	0.9727	0.0041	0.999
III	5.0	0.2949	0.3510	106.0994	0.4070	0.9464	0.0078	0.999
IV	10	0.5604	0.6699	112.4338	0.8342	0.8969	0.0143	0.999
V	20	1.0248	1.2448	125.7886	1.7782	0.8082	0.0251	0.998
VI	30	1.4915	1.7187	140.4088	2.8495	0.7252	0.0332	0.997

Вклад, обусловленный изменением состава фоновго электролита при переходе от раствора 0.1 М HCl+0.9 М KCl, pH 1.0 к раствору 1 М HCl

($pH=0$) условно составлял 0; 2.5; 5; 10; 20 и 30% от химического сдвига, вызванного диссоциацией модельного субстрата, характеризующегося $pK=1.0$, и изменялся линейно по мере замещения ионов калия на протоны (таблица 2). Из представленных в таблице 2 результатов следует, что $\log K_{HL}$ уменьшается с 1.0 до 0.73, если химический сдвиг за счет фона составляет 30% от того, что обусловлено равновесием протонирования. Данное различие выходит за пределы погрешностей титрования, и можно уверенно говорить о систематической погрешности, вносимой фоновым электролитом. Вместе с тем, при фоновом отклонении до 10 % данным эффектом можно пренебрегать. В результате проведенной оценки установлено, что эффект влияния изменения состава фонового электролита на химический сдвиг фосфонатов, а следовательно и на саму величину pK , при постоянной ионной силе пренебрежимо мал.

Разработана методика измерения больших значений pK ($\log K(H+L)$) при малой ионной силе ($I=0.1$ моль/л) на примере НТФ и ЭДФ. Как известно, при высоких значениях pH НТФ может находиться в растворах виде трех высокозаряженных частиц ($Hntph^{5-}$, $KedtpH^{5-}$ и $ntph^{6-}$), которые вносят существенный вклад в значение общей ионной силы исследуемой системы. Поэтому для общей ионной силы $I=0.1$ моль/л и при минимально приемлемой для ЯМР спектроскопии концентрации лиганда максимальное значение pH ограничено значением 12.6. Таким образом, непосредственное измерение $pK \geq 13$ при $I=0.1$ моль/л физически неосуществимо, так как предельно высокое значение pH в данном исследовании лимитируется условием:

$$[OH]_{\max} < I_{\text{общ}} - 0.5([L]Z_L^2 + [M])$$

$$\log K_1 < (pK_w + \log[OH]_{\max})$$

$$[L] \ll [OH]_{\min}$$

где $[\text{OH}]_{\text{max}}$ –максимально приемлемая концентрация щелочи для системы, $I_{\text{общ}}$ –общая ионная сила, Z_L –электростатический заряд анiona ($Z_L=6$ для НТФ), $[M]$ - концентрация щелочного катиона, $[\text{OH}]_{\text{min}}$ – минимальная концентрация щелочи, рассчитанная для исследуемой кривой титрования с учетом $[L]$.

В тоже время хотелось бы отметить, что для полноценного измерения константы протонирования желательно получить методом ЯМР титрования полную кривую титрования, то есть, необходимо зафиксировать значения химических сдвигов $\delta_{\text{нп}}$ для Hntph^{5-} и δ_L для ntph^{6-} или Kntph^{5-} , также как и несколько промежуточных точек при определенных значениях рН (δ_{obs}). Однако, реальные константы оказываются выше пределов, задаваемых величиной ионной силы. Таким образом, удается получить лишь небольшую часть кривой титрования, расположенную ниже точки половинной нейтрализации монопротонированной фосфоновой кислоты НЛ.

Для решения данной проблемы была предложена методика, которая предполагает проведение титрования в три этапа.

На первом этапе готовится серия разбавленных растворов фосфоната с постоянной ионной силой и различным содержанием щелочи. Концентрация щелочи на два порядка превосходит содержание лиганда, поэтому исходное содержание щелочи можно считать равновесным. Это позволяет избавиться от процедуры измерения рН при помощи рН-метра. Ионная сила выбирается такой, чтобы заведомо превосходить ожидаемое значение pK . Далее по спектрам ЯМР измеряется химический сдвиг для всей приготовленной серии, т.е. проводится точечное титрование. В результате в координатах химический сдвиг-рН получается кривая, выходящая на “плато” при высоких значениях рН (рис.1). “Плато” соответствует значению химического сдвига полностью депротонированного лиганда δ_L .

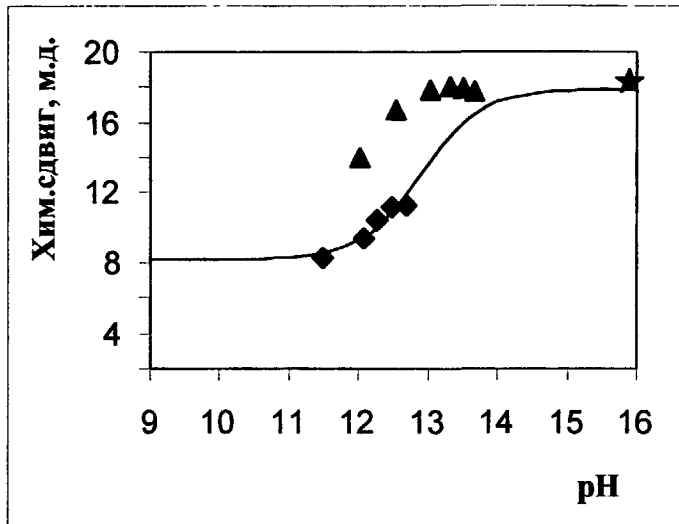


Рис. 1. Зависимость химического сдвига ЯМР ^{31}P НТФ (δ) от рН при ионной силе $I=1,0$ (▲) и $0,1$ (◆) моль/л (KOH/ KNO_3) и $T=25$ °С.

На втором этапе для значений рН, соответствующих "плато", готовится вторая серия образцов с постоянным содержанием щелочи, но с различной ионной силой. Для новой серии растворов также измеряется химический сдвиг и строится зависимость в координатах химический сдвиг-ионная сила (рис.2). Как видно из рисунка указанная зависимость прямолинейна; экстраполяция ее к ионной силе $0,1$ позволяет определить значение химического сдвига, соответствующего полностью депротонированному лиганду. Таким образом, мы получаем конечную точку титрования для $I=0,1$ моль/л. Для НТФ экстраполяция линейной зависимости химического сдвига от ионной силы к $I=0,1$ М дала $\delta_t^*=17,88(0,04)$ м.д.

На заключительном третьем этапе изучается зависимость химического сдвига НТФ от рН при $I=0,1$ моль/л (рис.1). Экспериментальные точки дополняются конечной точкой титрования, полученной в результате экстраполяции на втором этапе. Далее проводится математическая обработка полученной кривой титрования и рассчитывается искомая первая константа протонирования.

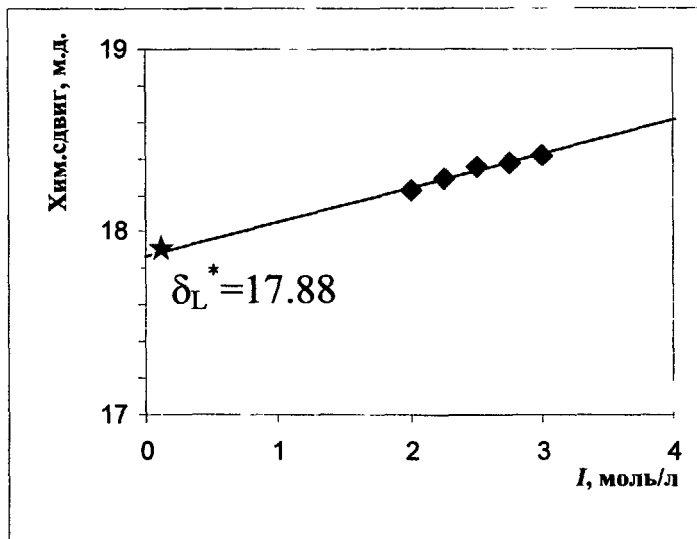


Рис. 2. Зависимость химического сдвига ЯМР ^{31}P (δ) 0.01 М НТФ от ионной силы раствора I , моль/л (KOH/KNO_3) при 25°C и $\text{pH}=13,5$.

Экспериментальные данные аппроксимируются линейной зависимостью: $\delta = 0,19 \cdot I + 17,858$.

Обработка экспериментальных результатов проводилась по компьютерной программе Sigma Plot (таблице 3).

Таблица 3.

Химические сдвиги ЯМР ^{31}P и $\log K_1$ для НТФ (25°C , 0.1 М KNO_3)

$\delta_{\text{НЛ}}$, эксп.	$\delta_{\text{НЛ}}$, расч.	δ_{L}^*	δ_{L} , расч.	$\log K_1$	$\log K_1^{\text{a)}$
м.д.	м.д.	м.д.	м.д.		
8.24	8.2(0.5)	17.99	17.9(0.5)	12.9(0.1)	12.2(0.3)

^{a)} Рассчитано без использования δ_{L}^* .

Аналогичным образом по разработанной методике нами была определена первая константа протонирования $\log K_1$ для ЭДТФ при $I=0.1$ моль/л KNO_3 и температуре 25°C , а также при физиологических условиях: при 37°C и для фонового электролита NaCl с ионной силой $I=0.15$ моль/л (таблица 4).

Таблица 4.

Химические сдвиги ЯМР ^{31}P и константы протонирования $\log K_1$ для ЭДФ.

Экспериментальные условия	$\delta_{\text{НЛ, эксп}}$ м.д.	$\delta_{\text{НЛ, расч.}}$ м.д.	δ_{L}^* , м.д.	$\delta_{\text{L, расч.}}$, м.д.	$\log K_1$	$\log K_1^{a)}$
25°C, 0.1 М KNO_3	12.82	12.7(0.1)	17.41(0.02)	17.4 (0.1)	13.29(0.07)	- ^{b)}
37°C, 0.15 М NaCl		12.5(0.2)	17.5 (0.1)	17.5(0.1)	12.86(0.07)	13 (1)

^{a)} Рассчитано без использования δ_{L}^* .

^{b)} Программа Sigma Plot не смогла выполнить расчет.

Сравнение полученных значений первой константы протонирования для ЭДФ и НДФ с литературными показало, что последние, измеренные, в основном, потенциометрическим методом при помощи стеклянного электрода, значительно занижены по отношению к результатам ЯМР-титрования.

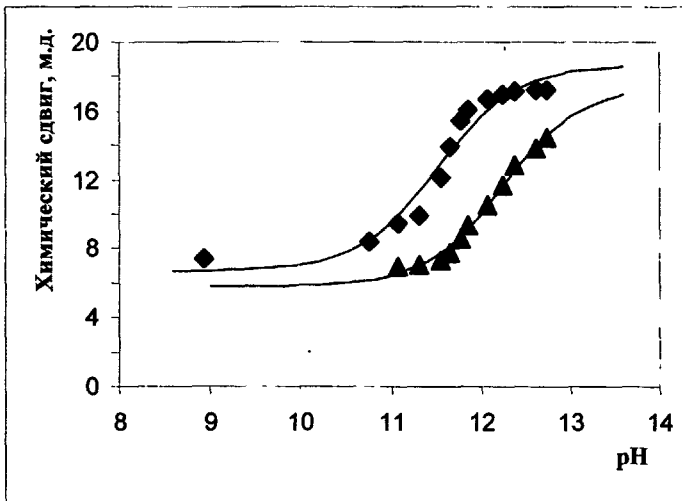


Рис. 3. Зависимость химического сдвига ЯМР ^{31}P 0,00035 М ИДФ (◆) и 0,00065 М МИДФ (▲) от pH в растворе KOH/KNO_3 при ионной силе $I = 0,1$ моль/л и $T = 25^\circ\text{C}$.

В процессе работы нами были исследованы зависимости химических сдвигов от pH для растворов ИДФ и МИДФ при ионной силе 0.1 моль/л, фоновом электролите KNO_3 и температуре 25⁰С (рис.3).

Как видно из рис.3, для указанных фосфоновых кислот удалось получить полноценные кривые титрования, поскольку реальные константы протонирования для ИДФ и МИДФ лежат в пределах, задаваемых величиной ионной силы. Поэтому экстраполяционный подход, рассмотренный нами выше, не потребовался.

Обработка экспериментальных кривых ЯМР-титрования проводилась по программе Sigma Plot (таблица 5).

Таблица 5.

Химические сдвиги ЯМР ³¹P и lgK_f для ИДФ и МИДФ (25⁰С, 0.1 М KNO_3).

Лиганд	$\delta_{НЛ, \text{экс}}$ м.д.	$\delta_{НЛ, \text{расч.}}$ м.д.	$\delta_L, \text{экс}}$ м.д.	$\delta_L, \text{расч.}$ м.д.	lgK_f
ИДФ	7.38	7.0 (0.5)	17.27	18.1 (0.6)	11.5 (0.1)
МИДФ		5.8 (0.3)		17.4 (0.8)	12.24 (0.09)

Полученная нами для МИДФ и ИДФ разница между $\log K(L+H) - \Delta = 0.7$, представляется более реалистичной, чем то значение $\Delta = 1.31$, которое отмечалось ранее в работах Мартелла и Савады. Действительно, введение метильной группы вместо атома водорода в иминодиметиленовый фрагмент хеланта не должно вызывать больших изменений. В частности, для карбоновых аналогов ИДФ и МИДФ - ИДА и МИДА - Δ составляет всего 0.3 логарифмических единицы. Очевидно, что расхождения в результатах вызваны ненадежностью потенциметрической техники в высокощелочной области pH.

Аналогичная тенденция наблюдается и для констант комплексообразования ИДФ и МИДФ. Разница колеблется в широких

пределах от 0.8. до 2 логарифмических единиц. Для такого отличия в константах двух однотипных хелантов, очевидно, нет достаточных химических оснований. Вероятно, существенный вклад в этот “эффект” вносит систематическая ошибка в измерении константы протонирования $K(L+H)$, так как остальные pK одинаковы. В связи с этим были пересчитаны константы комплексообразования с использованием полученных значений $K(L+H)$ методом ЯМР-титрования. В результате различия в комплексообразующей способности ИДФ и МИДФ существенно сократились.

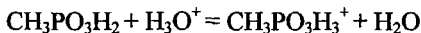
При исследовании комплексообразования ИДФ со щелочными катионами необходимо было применять такой фоновый электролит, который бы не взаимодействовал с лигандом. Для этой цели была использована смесь 1.0 М Me_4NCl / Me_4NOH . В данной среде диссоциация ИДФ ранее не изучалась, поэтому при помощи ЯМР-титрования нами была получена кривая зависимости химического сдвига от pH и проведено определение $K(L+H)$ на фоне 1.0 М Me_4NCl / Me_4NOH при 25⁰С. Полученное в результате компьютерной обработки экспериментальной кривой значение $\log K(L+H)=11.68$ хорошо согласуется с $\log K(L+H)=11.5$, измеренной нами на фоне нитрата калия (таблицы 5). Следует отметить, что все константы протонирования для калиевых солей, как правило, ниже, чем соответствующие величины для тетраалкиламмониевых солей. Косвенно это указывает на возможность комплексообразования между ионом калия и ИДФ. В соответствии с полученным результатом ЯМР-титрования ИДФ на фоне 1.0 М Me_4NCl / Me_4NOH при изучении взаимодействия ионов цезия и натрия с ИДФ был выбран диапазон $pH > 13$, где химический сдвиг не зависит от pH.

Исследование зависимости химического сдвига ЯМР ³¹P от pH растворов ИДФ с ионной силой 0.1 М на фоне Me_4NCl / HCl при 25⁰С показало, что происходит монотонное изменение химического сдвига, обусловленное отщеплением одного протона. Однако достичь точки,

соответствующей полупревращению H_3L в H_4L , не удалось. Полученное при помощи SigmaPlot значение $pK=0.7$ является, по нашему мнению, завышенным. Для более точной оценки константы диссоциациями были проведены измерения при больших значениях ионной силы, что позволило распространить диапазон измерений на высококислотную область: от $\text{pH}=1$ до $\text{pH}=0$. При этом удается наблюдать точку полупревращения H_3L в H_4L , что существенно повышает достоверность измеренной константы. Полученное значение $\log K(\text{H}_3\text{L}+\text{H})=0.47$, по-видимому, является наиболее корректным.

Попытка обработать данные эксперимента по схеме, предполагающей присоединение к ИДФ не одного, а двух протонов с близкими значениями pK , оказалась неудачной. Следовательно, в интервале pH от 3 до 0 к аниону H_3L присоединяется лишь один протон, и молекула ИДФ имеет цвиттер-ионное строение. Образование катионной формы ИДФ, по-видимому, происходит в еще более высококислотной области, чем $\text{pH}=0$.

В случае МФ в ходе исследования было замечено, что по мере увеличения концентрации HCl химический сдвиг, выйдя на "плато" при pH 1-2, вновь начинает возрастать при $\text{pH}<1$, что, по-видимому, указывает на присоединение в этой области pH дополнительного протона к нейтральной молекуле МФ с образованием катионной формы. Поэтому наряду с измерением $K(\text{HL}+\text{H})$ в растворах с ионной силой 1.0 М была изучена серия растворов с $\text{pH}<0$. Ионная сила в последних была переменной и изменялась в пределах от 1 М HCl до 3 М HCl (среднее значение 1.5 М). Для этих условий впервые удалось рассчитать константу равновесия:



Полученное значение $\log K(\text{H}_2\text{L}+\text{H})=-1.8$ (0.6) можно считать весьма приближенным, так как точка полупревращения не была достигнута. Об этом также свидетельствует и сравнительно большая погрешность измерения. Тем не менее, этот результат весьма важен для понимания свойств алкилфосфоновых кислот.

При измерении констант комплексообразования ИДФ с катионами щелочных металлов методом ЯМР ^{23}Na и ^{133}Cs необходимо было убедиться, что химические сдвиги данных изотопов не зависят от рН, т.е. процесс комплексообразования не осложнен гидролизом соответствующих солей. Предварительные эксперименты показали, что при рН>13 для обоих катионов наблюдалась зависимость химических сдвигов от рН в 0.06 М растворах их хлоридов при ионной силе 1.0 М $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$ и 25°C. Этот факт говорит о том, что в указанной области рН начинается гидролиз исследуемых солей.

В данной работе были предприняты попытки обнаружить соединения типа MCl . Для этого в исследуемых растворах при рН=7 изменяли содержание хлор-иона: 0.1-3.5 М Me_4NCl . Найдено, что все изучаемые хлориды щелочных металлов в данных растворах находятся полностью в диссоциированном состоянии, что говорит об отсутствии конкурентной способности Cl^- к взаимодействию с M^+ . В то же время идеально линейная зависимость химического сдвига всех рассматриваемых ионов от концентрации Me_4NCl показывает важность соблюдения постоянства ионной силы на протяжении всего эксперимента.

Анализ экспериментально полученных зависимостей химических сдвигов ЯМР ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K и ^{133}Cs от рОН в растворах $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$ при ионной силе $I=3.5$ моль/л и 25°C, представленных на рис.4-7, показывает, что точки половинной нейтрализации для растворов хлоридов щелочных металлов, за исключением хлорида лития, лежат значительно выше значений максимальной концентрации $[\text{OH}^-]$ для данных условий и не могут быть измерены напрямую. Это объясняется тем, что Me_4NOH имеет ограниченную растворимость. Поэтому точность измерения констант устойчивости для NaOH , KOH и CsOH ($\log K_{\text{NaOH}} = -1.0(0.2)$, $\log K_{\text{KOH}} = -0.8(0.2)$, $\log K_{\text{CsOH}} = -0.8(0.1)$) ниже, чем в случае с $\log K_{\text{LiOH}} = -0.10(0.06)$. Тем не менее, благодаря очень высокой чувствительности химического сдвига ЯМР ^{133}Cs нами были проведены довольно точные измерения для комплекса CsOH .

На сколько нам известно, полученная константа $\log K_{\text{CsOH}} = -0.8(0.1)$ является впервые опубликованной характеристикой устойчивости комплекса CsOH.

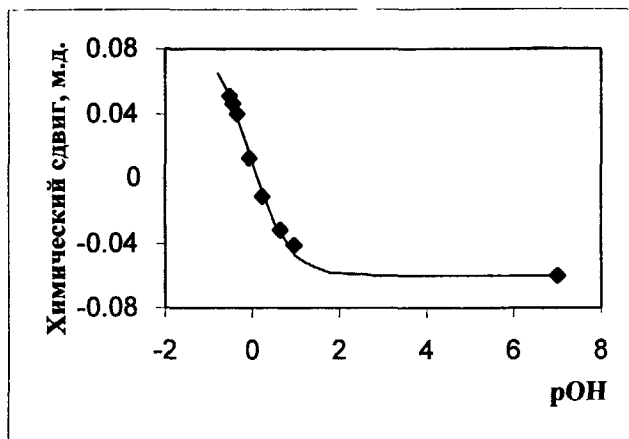


Рис. 4. Зависимость химического сдвига ЯМР ^7Li от рОН в растворе $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$ при ионной силе $I=3.5$ моль/л и 25°C .

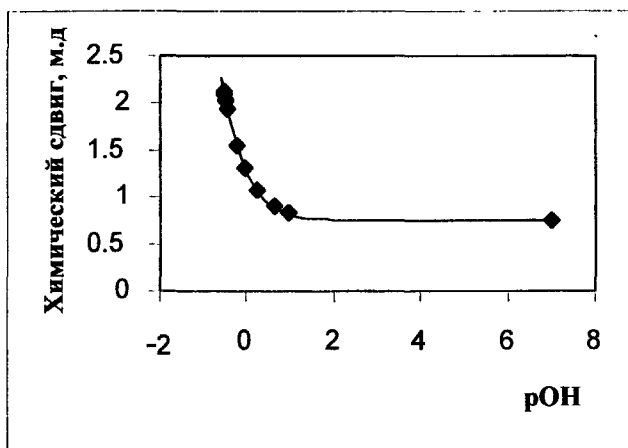


Рис. 5. Зависимость химического сдвига ЯМР ^{23}Na от рОН в растворе $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$ при ионной силе $I=3.5$ моль/л и 25°C .

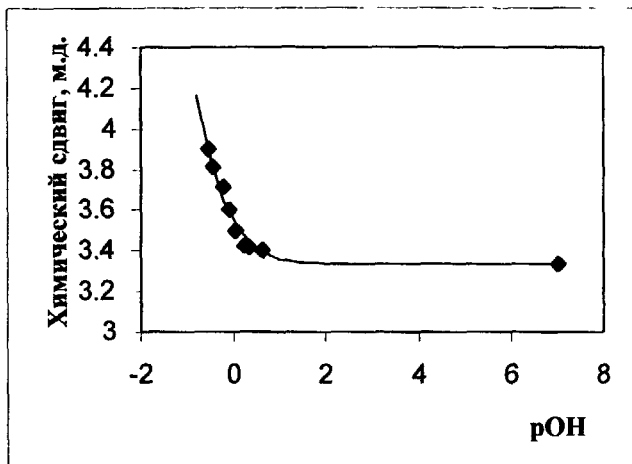


Рис. 6. Зависимость химического сдвига ЯМР ^{39}K от рОН в растворе $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$ при ионной силе $I=3.5$ моль/л и 25°C .

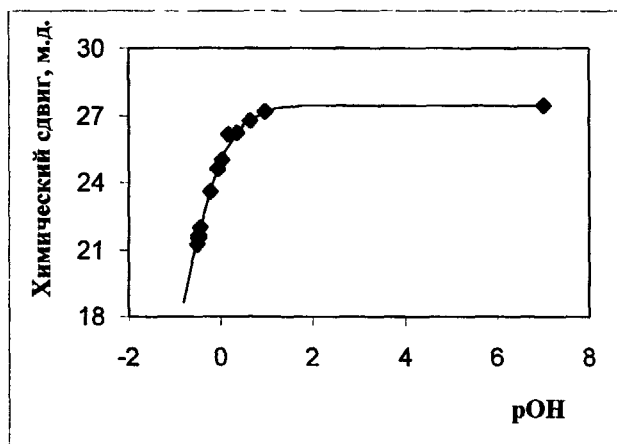


Рис. 7. Зависимость химического сдвига ЯМР ^{133}Cs от рОН в растворе $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$ при ионной силе $I=3.5$ моль/л и 25°C .

ИДФ и ее производные не образует комплексов ML_2 с катионами щелочноземельных металлов, следовательно, для щелочных ионов существование такого рода соединений еще менее вероятно. Поэтому в наших расчетах мы не учитывали возможность присутствия частиц типа

ML_2 . В тоже время, хорошо известно, что фосфоновая группа может играть роль мультидентаного центра. Исходя из этого, для системы M^+ - ИДФ при избытке ионов металла нельзя исключать вероятность образования M_2L . Для того, чтобы исключить указанный процесс, нами использовалось соотношение металл/лиганд $\leq 1:1$ при $pH=13$ в среде $1.0 \text{ M Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$.

При взаимодействии ионов Cs^+ с ИДФ наблюдалось увеличение химического сдвига ЯМР ^{133}Cs . В результате математической обработки экспериментально полученной зависимости химического сдвига ЯМР ^{133}Cs от концентрации ИДФ была рассчитана константа устойчивости комплексообразования $\log K_{\text{Csl}}=1.0(0.1)$, что говорит о низкой стабильности комплекса цезия с ИДФ.

При добавлении ИДФ к раствору NaCl в спектрах ЯМР ^{23}Na наблюдается химический сдвиг единственного пика в слабое поле. Это говорит о том, что происходит быстрый обмен свободного иона натрия с частицей $\text{Na}idph^{3-}$. Из полученного графика зависимости химического сдвига ЯМР ^{23}Na от соотношения концентраций $[L]/[Na^+]$ (рис.8) видно, что при соотношении 1:1 ионы натрия полностью связаны фосфоновой кислотой.

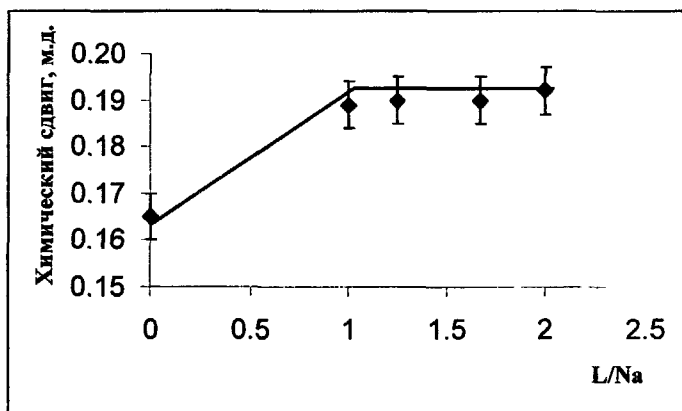


Рис. 8. Зависимость химического сдвига ЯМР ^{23}Na от соотношения концентраций ИДФ: Na (L/M) при ионной силе раствора $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{Me}_4\text{NOH}$ $I=1.0$ моль/л и 25°C ; $pH=13.0$; $[\text{Na}^+]=0.0050-0.0025$ моль/л; $[idph^4]=0.005$.

Поскольку происходит образование достаточно прочного комплекса, то для того чтобы измерить его стабильность, использовали разбавление раствора NaL с 1.0 М Me_4NCl / Me_4NOH при $\text{pH}=13$. В результате исследования была рассчитана величина $\log K_{\text{NaL}}=3.2(0.4)$.

В настоящей работе была предпринята попытка измерения константы диссоциации ГЭДФ в растворах KOH/KNO_3 с переменной ионной силой. Для этого была приготовлена серия растворов ГЭДФ, в которой концентрация щелочи изменялась от 0.94 до 9.62 моль/л. Однако, было получено лишь монотонное и очень незначительное изменение химического сдвига, не позволившее рассчитать константу диссоциации. Это объясняется, вероятно, тем, что побочные реакции образования недиссоциированных молекул KOH и комплексов ионов калия с ГЭДФ маскируют интересующий нас процесс.

В заключении диссертационной работы произведено обобщающее обсуждение полученных экспериментальных результатов в целом и формулируются заключительные выводы.

Выводы:

1. При помощи моделирования исследовано влияние фонового электролита и ионной силы на точность измерения констант протонирования/диссоциации в процессе ЯМР-титрования. Определены интервалы допустимого влияния фона на величину химического сдвига. Показано, что вклад, вызванный изменением состава фонового электролита, не должен превышать 10% от величины "скачка", вызванного протонированием/диссоциацией субстрата.
2. Экспериментально исследовано влияние фонового электролита на величину химического сдвига ЯМР ^{31}P для МФ и ИДФ и ЯМР ^{133}Cs для CsCl в водных растворах. Найдено, что во всех случаях химический сдвиг линейно зависит от концентрации фонового электролита. При этом для ЯМР ^{31}P данная зависимость настолько слабо выражена, что в процессе титрования ею можно пренебрегать. В случае ЯМР цезия эффектом

фонового электролита пренебрегать нельзя. Выдвинуто предположение, что в общем случае чувствительность конкретного изотопа к изменениям среды обусловлена степенью экранирования его от молекул растворителя.

3. Произведен критический анализ методик и результатов ЯМР-титрования. Сформулированы условия корректного проведения титрования, включающие использование внешних эталонов с дейтеросодержащими компонентами, отказ от использования тяжелой воды в рабочих растворах, соблюдение принципа постоянства ионной силы, отказ от подавления спин-спинового взаимодействия и др. Условия включены в рекомендации ИЮПАК.
4. Разработана методика измерения высоких значений $\log K(L+H)$ при низких значениях ионной силы, предполагающая три этапа ЯМР-титрования. На первом этапе получают зависимость химического сдвига от рН при большой ионной силе и определяют область рН, где химический сдвиг не зависит от рН ('плато'), а также значение химического сдвига для $L - \sigma_L$. Второй этап заключается в изучении зависимости σ_L от ионной силы и нахождении методом экстраполяции величины химического сдвига лиганда при малой ионной силе – σ^*_L . Наконец, на третьем этапе изучают зависимость химического сдвига от рН для малой ионной силы, при этом полученные экспериментальные результаты обрабатывают совместно со значением σ^*_L , вычисленном на предыдущем этапе, и получают искомое значение $\log K(L+H)$. Методика включена в рекомендации ИЮПАК.
5. Методом точечного ЯМР-титрования с применением разработанной нами поэтапной методики проведено уточнение величины $\log K(L+H)$ для ЭДФ при ионной силе 0.1 М KNO_3/KOH и 25 °С, а также для "физиологических" условий: 0.15 М $NaCl/NaOH$ и 37 °С. В результате найдены следующие значения: 13.3(0.1); 12.6(0.1). Показано, что значение констант, измеренные ранее потенциометрическим методом занижены на 0.3 – 2.7 логарифмических единицы, в то время как для физиологических

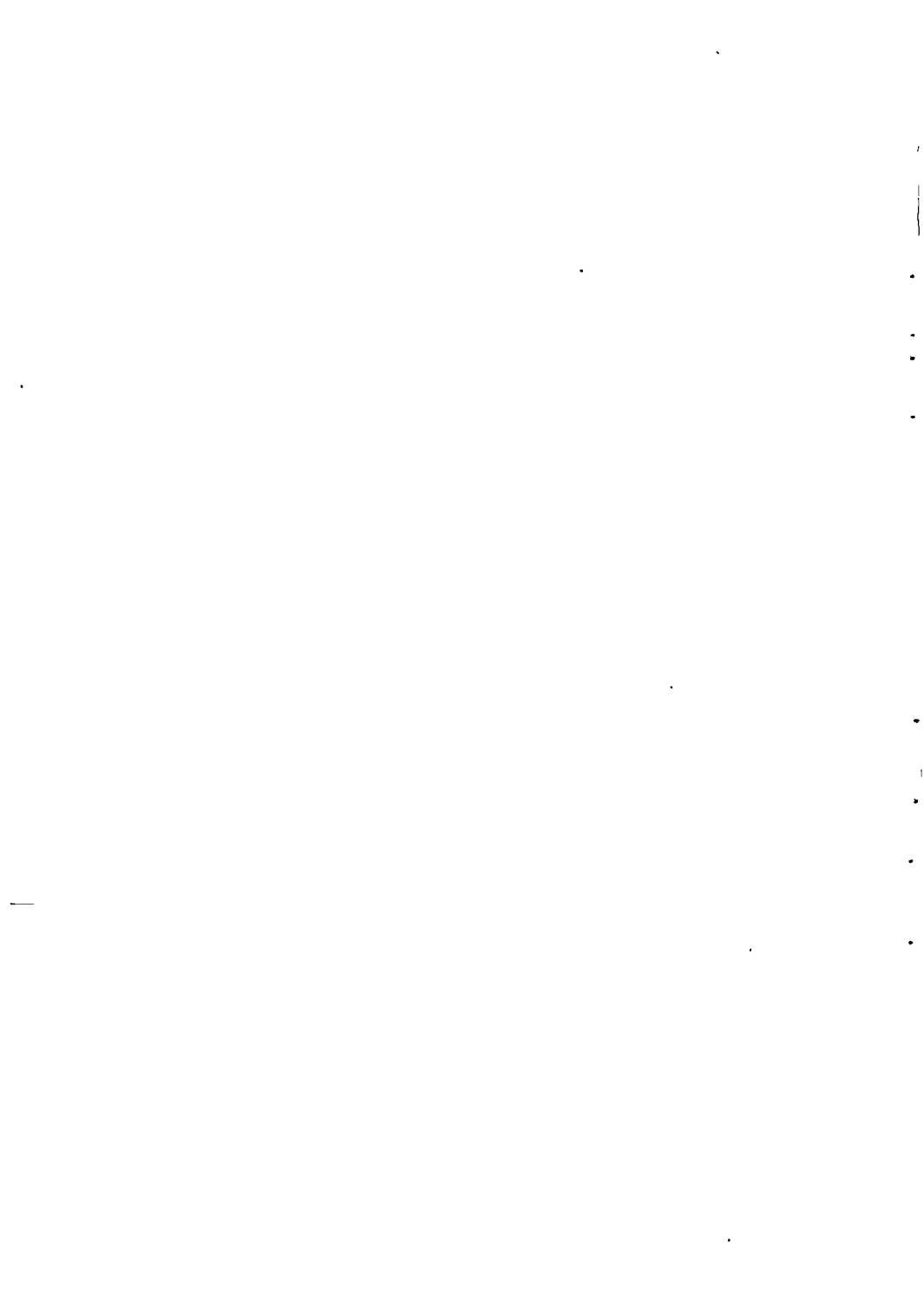
условий полученные ранее указанные величины занижены на несколько порядков.

6. Методом точечного ЯМР-титрования с применением разработанной нами поэтапной методики проведено уточнение константы $\log K(L+H)$ для НТФ при ионной силе 0.1 М KNO_3/KOH и 25 °С. Показано, что измеренные ранее потенциометрическим методом константы занижены на 0.1 – 0.8 логарифмических единицы.
7. Методом точечного ЯМР-титрования определены константы $\log K(L+H)$ для смеси ИДФ и МИДФ при ионной силе 0.1 М KNO_3/KOH и 25 °С : 11.5(0.1) и 12.24(0.09) соответственно. Показано, что ранее измеренные значения для ИДФ были существенно занижены. Впервые для ИДФ получена величина $\log K(L+H) = 11.68(0.06)$ на фоне 1 М Me_4NCl/Me_4NOH (25 °С).
8. Впервые методом ЯМР ^{23}Na и ^{133}Cs показано, что ИДФ образует комплексные соединения с катионами щелочных металлов и измерены соответствующие константы комплексообразования.
9. Изучены равновесия протонирования/диссоциации ИДФ и МФ в области $pH < 2$. Произведено измерение $\log K(H_3L+H) = 0.47(0.04)$ для 1 М Me_4NCl/HCl (25 °С). Показано, что ранее измеренные значения были существенно завышены. Впервые охарактеризована катионная форма МФ. Оценена соответствующая константа $\log K(H_2L+H) = -1.8(0.6)$ (1-3 М HCl , 25 °С).
10. Методом ЯМР 7Li , ^{23}Na , ^{39}K и ^{133}Cs впервые проведено сравнительное исследование образования гидроксокомплексов щелочных металлов в системе 3.5 М Me_4NCl/Me_4NOH и при 25 °С.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. K. Popov, A. Popov, H. Ronkkomaki, A. Vendilo, L.H.J. Lajunen. An NMR-based approach to the measurement of high $\text{Log}K_{\text{HL}}$ values at low ionic strength. ^{31}P NMR study of 1,2-diaminoethane-N,N',N'-tetra(methylenephosphonic acid) protonation equilibrium at $\text{pH}>12$.// J. Solut. Chem. 2002. V. 31. №6. P. 511.
2. K. Popov, L.H.J. Lajunen, A. Popov, H. Ronkkomaki, M. Hannu-Kuure, A. Vendilo. ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{133}Cs NMR comparative equilibrium study of alkali metal cation hydroxide complexes in aqueous solutions. First numerical value for CsOH formation.// Inorg. Chem. Com. 2002. V. 5. P. 223.
3. K. Popov, A. Popov, H. Ronkkomaki, L.H.J. Lajunen, M. Hannu-Kuure, A. Vendilo, N. Tsurul'nikova. ^{31}P , ^{23}Na and ^{133}Cs NMR equilibrium study of iminobis(methylenephosphonic) complexes with alkali metals.// Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 344. P. 1.
4. A. Popov, H. Ronkkomaki, L.H.J. Lajunen, A. Vendilo, K. Popov. ^{31}P NMR protonation equilibrium study of iminobis(methylene-phosphonic acid) and its derivatives at high pH.// Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 353. P. 1.
5. К.И.Попов, Х. Ренккомьяки, А.К. Попов, А.Г. Вендילו. Новый метод измерения констант ионизации кислот при высоких значениях pH.// Сборник научных трудов МГУПП. 2001. Москва. С. 249.
6. K. Popov, A. Popov, H. Ronkkomaki, A. Vendilo. An NMR based approach to the measurement of high $\text{p}K$ at low ionic strengths for organophosphonates.// World Chemistry Congress. Brisbane. Australia. 2001. V.596. P. 16.
7. А.К. Попов, А.Г. Вендילו. Исследование ионных равновесий в водных растворах методом ЯМР при экстремально высоких значениях pH.// Научная сессия МИФИ-2002. «Физическая химия растворов».2002. М. Том 9. С. 147.

8. *А.К. Попов, Н.М. Султанова, И.В. Глазкова, А.Г. Вендило, К.И. Попов.* Влияние зависимости химического сдвига сигналов ЯМР от ионной силы и состава электролита на величину константы диссоциации, измеренной в процессе ЯМР-титрования.// Научная сессия МИФИ-2003. «Физическая химия растворов». 2003. М. Т.8. С. 239.
9. *А.К. Попов, Г.Р. Аллахвердов, К.И.Попов.* Измерение констант диссоциации фосфоновых кислот методом ЯМР ^{31}P при экстремально низких значениях рН.// Научная сессия МИФИ-2004. «Физическая химия растворов», в печати.
10. *А.К. Попов, Н.М. Султанова, И.В.Глазкова, Г.Р. Аллахвердов, К.И. Попов.* Зависимость химических сдвигов ЯМР субстратов от ионной силы водного раствора.// Научная сессия МИФИ-2004. «Физическая химия растворов», в печати.



7

,

2

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

2003-A

17780

№ 17780