


На правах рукописи

СТАРИКОВА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА 

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II) И Cd(II)
С N-АЦИЛАМИДОФOSФАТАМИ И ИХ ТИОАНАЛОГАМИ**

02 00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2008



Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им В И Ульянова-Ленина»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Кутырева Марианна Петровна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Помогайло Анатолий Дмитриевич

доктор химических наук, профессор
Юсупов Рафаил Акмалович

Ведущая организация:

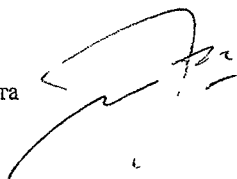
ГОУ ВПО «Удмуртский
государственный университет»
(г Ижевск)

Защита состоится 03 июня 2008 г в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212 080 03 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г Казань, ул К Маркса, 68 , зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 28 апреля 2008 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



А Я Третьякова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Несмотря на впечатляющие успехи в развитии теории и применения комплексных соединений, продолжается настойчивый поиск комплексообразующих реагентов с улучшенными свойствами. В основе их использования лежит понимание процессов, протекающих в растворах при взаимодействии катионов металлов с органическими лигандами. Комплексы катионов d-металлов представляют особый интерес для целей аналитического контроля, технологического и фармацевтического использования. К сожалению, представление о строении и составе комплексов N-ациламинофосфатов с катионами d-металлов в настоящее время ограничено лишь данными кристаллического состояния. Информация о динамике процессов комплексообразования в растворах, столь необходимая для всесторонней практической реализации возможностей данных соединений, позволит обобщить сведения, систематизировать и установить особенности комплексообразования в растворах даже для лигандов одного типа. Изучение закономерностей реакций комплексообразования органических лигандов на поверхности полимерного носителя так же является одним из актуальных и фундаментальных научных направлений современной координационной химии, которое неразрывно связано с реализацией инновационных химических технологий.

В этом плане значительное внимание привлекают полимерные хелатообразующие сорбенты, позволяющие осуществлять индивидуальное или групповое выделение микроэлементов, нивелируя влияние матрицы и обеспечивая высокий коэффициент концентрирования.

В свете указанных соображений целенаправленные исследования комплексообразования катионов d-металлов с N-ациламинофосфатами в растворе и на поверхности полимерных мембран, анализ и обобщение полученной информации, поиск закономерностей и особенностей для координационной химии современны и значимы.

Целью данной работы является выявление особенностей комплексообразования N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов с катионами Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) в растворе и на поверхности полимерного нитратцеллюлозного носителя, а также разработка способов сорбционного извлечения и концентрирования перечисленных катионов металлов из водных сред в виде твердофазных металлокомплексов.

Научная новизна. Выявлены неизвестные ранее закономерности влияния природы донорных центров ациламинофосфатного фрагмента C(X)NHP(Y) на характер взаимодействия с катионами d-металлов. Определены константы депротонирования лигандов, установлен состав и впервые рассчитаны ступенчатые константы устойчивости комплексов Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II), Cd(II) с реагентами $t\text{-BuNHC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$, $t\text{-PrNHC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$, $\text{PhC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$, $\text{PhC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$.

Методами УФ- и ИК-спектроскопии, а также циклической вольтамперометрии обнаружено, что для хелатов производных общей формулы $RC(S)NHP(O)(OPr-1)_2$ в растворах характерна склонность к увеличению координационного числа центрального атома $Co(II)$ за счет окисления до $Co(III)$

Впервые для N-ациламидофосфатов предложен подход к оценке процессов комплексообразования в системах закрепленный на поверхности полимерного носителя лиганд - раствор соли металла. Определены константы комплексообразования на поверхности полимерного носителя - Γ_n , состав образующихся твердофазных металлокомплексов и факторы, определяющие сорбционные и экстракционные свойства полученных модифицированных сорбентов

Предложены и обоснованы подходы к количественному определению катионов $Co(II)$, $Co(III)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с помощью экстракционно-сорбционных систем на основе N-ациламидофосфатов. Оптимизированы условия сорбционного извлечения и концентрирования катионов $Co(II)$, $Co(III)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ в водных средах

Практическая значимость. Предложены новые экстракционно-сорбционные системы для извлечения и концентрирования катионов $Co(II)$, $Co(III)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ на основе нитратцеллюлозных мембран, модифицированных хелатирующими N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами. Оптимизированы состав мембран и условия извлечения катионов d-металлов из водных сред

Разработан способ экспрессного группового сорбционного извлечения и концентрирования катионов $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ и селективного твердофазного извлечения и концентрирования катионов $Co(II)$ и $Co(III)$ из модельных водных растворов и объектов экологического контроля

Все предложенные методики просты, относительно дешевы, требуют малый объем образцов, а модифицированные хелатообразующими реагентами мембраны можно регенерировать до пяти раз с практически полным восстановлением их извлекающей способности

На защиту выносятся:

- 1 Результаты изучения кислотно-основных свойств, протолитических равновесий и форм существования N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов в растворах 2-пропанола и четыреххлористого углерода
- 2 Данные по составу и координации в растворе при комплексообразовании N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов в растворе 2-пропанола и четыреххлористого углерода с катионами $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$
- 3 Данные по определению состава и степени окисления центрального атома кобальта в комплексах с лигандами $PhNHC(S)NHP(O)(OPr-1)_2$, $PhC(S)NHP(O)(OPr-1)_2$, $PhC(O)NHP(O)(N(Me)_2)_2$ в растворе 2-пропанола

- 4 Количественные характеристики комплексообразования кобальта и никеля с N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами, закрепленными на поверхности полимерной нитратцеллюлозной мембраны
- 5 Способы группового и селективного сорбционного извлечения и концентрирования катионов Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) из водных растворов

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003), XVII Международном Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); I Всероссийской научной конференции «Химико-экологические проблемы центрального региона России» (Орел, 2003), IV Научной конференции молодых ученых и аспирантов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2004), International conference «Modern trends in organoelement and polymer chemistry» (Moscow, 2004), XIV International conference on the chemistry of phosphorus compounds (Kazan, 2005), II Международном симпозиуме по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии (Краснодар, 2005), III Международной конференции «Экстракция в аналитической химии» (Воронеж, 2005), V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2005), Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), International congress on analytical sciences (Moscow, 2006), XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006), XVI Всероссийском совещании с международным участием «Электрохимия органических соединений». ЭХОС-2006 (Новочеркасск, 2006), XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007)

Публикации По материалам диссертации опубликовано пять статей и четырнадцать тезисов докладов

Структура и объем диссертации Работа изложена на 170 страницах, включает 37 рисунков, 40 таблиц, 18 схем и состоит из содержания, введения, четырех глав, выводов, приложения, списка цитируемой литературы, содержащего 166 библиографических ссылок

Научным консультантом работы является доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Казанского государственного университета Улахович Николай Алексеевич

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрены состав, кристаллическая и молекулярная структуры комплексных соединений катионов d-металлов, а также особенности поведения N-ациламинофосфатов при их комплексообразовании с катионами некоторых d-металлов в растворе. Отдельное внимание уделено применению модифицированных сорбентов для извлечения и концентрирования катионов металлов в аналитической практике.

В главе 2 обозначены цели и задачи настоящего исследования, представлены объекты исследования, условия эксперимента, методики приготовления растворов, синтеза координационных соединений катионов Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II), Cd(II), способы получения модифицированных сорбентов. Описаны методики сорбционного извлечения и концентрирования катионов Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II), Cd(II) из водных растворов с их последующим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

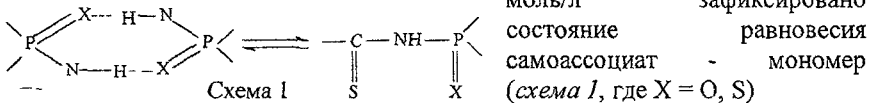
Глава 3 содержит экспериментальные данные и обсуждение кислотно-основных (табл. 1) и координационных (табл. 2) свойств N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов, а также поведения лигандов, содержащих P=O или P=S группу в растворе. Рассмотрены спектральные и электрохимические характеристики, устойчивость и состав комплексов катионов Co(II) и Co(III), Ni(II), Zn(II), Cd(II) в растворе.

Таблица 1. Константы депротонирования соединений I-VI в 96%-ном 2-пропанол, $c_{\text{H}^+} = 1 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-5}$ моль/л

№ п/п	Соединение	pK
I	<i>t</i> -BuNHC(S)NHP(S)(OPr- <i>i</i>) ₂	9,23±0,05
II	<i>i</i> -PrNHC(S)NHP(S)(OPr- <i>i</i>) ₂	9,18±0,04
III	PhNHC(S)NHP(S)(OPr- <i>i</i>) ₂	8,28±0,03
IV	PhNHC(S)NHP(O)(OPr- <i>i</i>) ₂	6,93±0,04
V	PhC(S)NHP(S)(OPr- <i>i</i>) ₂	8,29±0,06
VI	PhC(S)NHP(O)(OPr- <i>i</i>) ₂	8,07±0,03

В ряду (тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов I-VI способность к депротонированию увеличивается при смене заместителя у тиокарбонильной группы (табл. 1). Согласно полученным данным, все изученные лиганды являются достаточно слабыми кислотами ($pK = 6,93 - 9,25$).

Согласно данным ИК-спектроскопии в растворах N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов в концентрации 0,01 моль/л зафиксировано



Спектральные характеристики, устойчивость и состав комплексов Ni(II), Zn(II) и Cd(II). Рассчитаны состав, константы устойчивости и максимальные доли накопления значимых комплексных форм реагентов I-VI с двухзарядными катионами Ni(II), Zn(II) и Cd(II) в 96%-ном 2-пропаноле (табл 2) Выявлено преобладание в растворе достаточно прочных комплексных форм преимущественно состава 1:2 с максимальными долями накопления 80-99%

Таблица 2. Составы и значения логарифмов констант устойчивости ($lg\beta$) комплексных соединений переходных металлов с N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в 96%-ном 2-пропаноле на фоне 0,1 моль/л LiClO₄; $c_{M(II)} = 1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$ моль/л и $c_{HL} = 1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$ моль/л

Лиганды	$lg\beta$					
	Ni(II)		Zn(II)		Cd(II)	
	M(L) ⁺	M(L) ₂	M(L) ⁺	M(L) ₂	M(L) ⁺	M(L) ₂
I	7.95	15.90	5.82	9.98	6.55	12.05
II	8.32	16.50	5.69	10.31	6.86	12.93
III	9.64	17.90	4.13	6.93	8.78	13.23
IV	7.26	16.30	4.95	9.22	6.31	11.74*
V	10.10	19.90	6.02	10.94	7.48	15.25
VI	8.70	17.10	5.03	8.21	5.80	11.10

*- CdL₂ × 2HL

Анализ спектральных данных комплексов Ni(II) с лигандом IV в растворе четыреххлористого углерода показал, что в условиях недостатка лиганда (Ni(II) L = 1 моль 0,5 моль), при комплексообразовании происходит конкуренция донорных C=S и P=O групп N-фосфорилированного тиомочевинного лиганда за связывание с катионами Ni(II) (схема 2, формы 1 и 2)

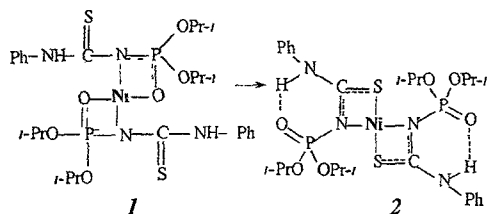
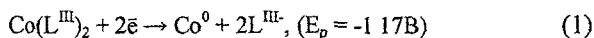


Схема 2

При избытке лиганда (Ni(II) HL = 1 моль 2 моль) происходит стабилизация плоско-квадратной комплексной формы 2 (схема 2), в которой координация лиганда осуществляется через донорные атомы серы тиокарбонильной группы и азота. Катионы Cd(II) с тем же лигандом образуют комплекс состава Cd(L^{IV})₂ × 2HL^{IV}

Спектральные и электрохимические исследования комплексообразования катионов Co(II) и Co(III) в растворе. Устойчивость и состав комплексов. Для установления степени окисления и координационного окружения центрального атома кобальта в комплексах с реагентами III, IV, VI, VII в растворе были применены методы УФ- и ИК-спектроскопии, а также циклической вольтамперометрии

Наличие на циклической вольтамперограмме восстановления на стационарном ртутно-пленочном электроде комплексов $\text{Co}(\text{L}^{\text{III}})_2$ в 96%-ном 2-пропаноле двухэлектронного необратимого пика при потенциале -1,20 В отвечает электровосстановлению координированного $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(0)$ и свидетельствует об образовании одной комплексной формы, имеющей тетраэдрическое строение



При замене тиофосфорильной (P=S) группировки на фосфорильную (P=O) кобальт с лигандом IV образует неразделяемую смесь комплексных форм $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}})_2$ и $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}})_3$ со степенью окисления кобальта +2 и +3 соответственно.

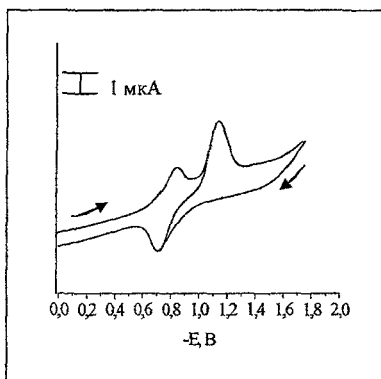
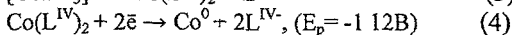
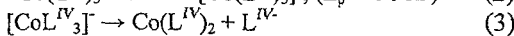
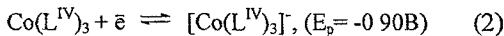


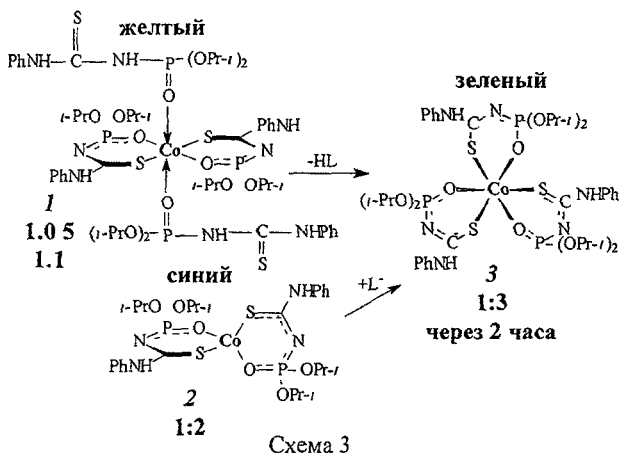
Рис. 1 Циклическая вольтамперограмма восстановления комплексов кобальта с реагентом IV в 96%-ном 2-пропаноле на фоне 0,1 моль/л LiClO_4 .

$c_{\text{IV}} = c_{\text{Co}^{\text{II}}} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л

На циклической вольтамперограмме восстановления комплексов $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}})_2$ в 96%-ном 2-пропаноле (рис 1) присутствуют пара одноэлектронных катодно-анодных пиков при потенциалах -0,90 В и -0,62 В, относящиеся к обратимому восстановлению координированного $\text{Co}(\text{III})$ до $\text{Co}(\text{II})$ в комплексах с серосодержащими органическими лигандами и один катодный двухэлектронный пик при потенциале -1,12 В, отвечающий восстановлению $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(0)$



Согласно спектральным данным в растворе существуют две комплексные формы кобальта с лигандом IV $\text{CoL}_2 \times 2\text{NH}_3$ (желтого цвета) - при мольном соотношении металл лиганд - 1 0 5 и 1 1 (схема 3, форма 1), CoL_2 (синего цвета) с тетраэдрической координацией центрального атома (схема 3, форма 2) - при соотношении 1:2. Через два часа все комплексные формы, образующиеся в растворе при различном количестве лиганда, переходят в комплекс состава CoL_3 зеленого цвета со степенью окисления центрального атома кобальта +3 (схема 3, форма 3)



Замена фениламинного заместителя (PhNH) у тиокарбонильной группы лиганда IV на фенильный (Ph) у лиганда VI приводит к образованию трех устойчивых комплексных форм состава $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_2$, $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_2 \times 2\text{HL}^{\text{VI}}$, $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_3$. По данным циклической вольтамперометрии (рис 2) степень окисления центрального атома в комплексах $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_2$ и $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_2 \times 2\text{HL}^{\text{VI}}$ - +2, а в комплексе $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_3$ - +3

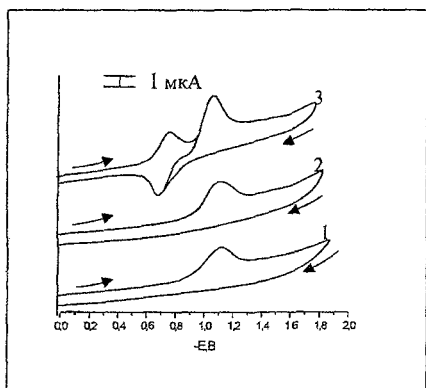
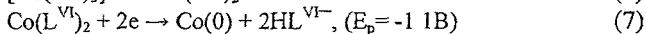
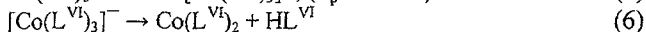
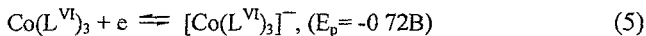
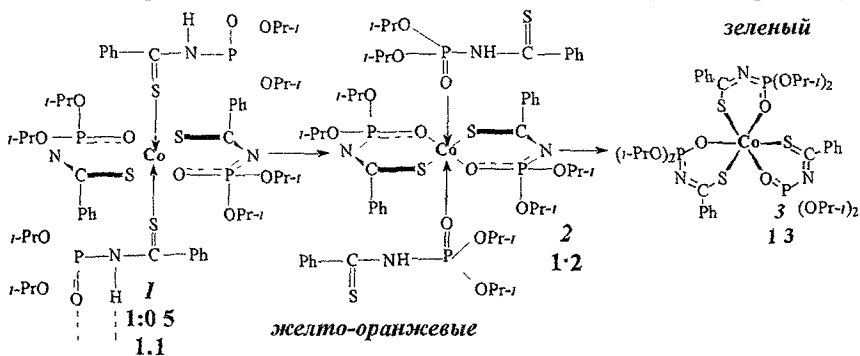


Рис 2 Циклические вольтамперограммы восстановления комплексов $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_2$ - (1), $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_2 \times 2\text{HL}^{\text{VI}}$ - (2), $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_3$ - (3) в 96%-ном 2-пропаноле на фоне 0.1 моль/л LiClO_4

Процесс электровосстановления комплекса $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_3$ можно представить в виде следующих схем



При комплексообразовании кобальта с лигандом VI в растворе наблюдаются следующие комплексные формы $\text{CoL}_2 \times 2\text{HL}$ – мольное соотношение 1 0 5 и 1.1 (схема 4, форма 1); переход к мольному соотношению 1 2 позволяет наблюдать тот же состав, но со сменой координации протонированного лиганда (схема 4, форма 2), форма CoL_3 со степенью окисления центрального атома +3 – мольное соотношение 1 (схема 4, форма 3)



Диапазон концентраций реагента VI и pH формирования комплексных форм Co(II) и Co(III) представлены в табл. 3.

Таблица 3. Диапазон концентраций реагента VI и pH формирования комплексов Co(II) и Co(III)

Металл	c_{VI} , моль/л	pH
Co(II)	$1.0 \times 10^{-6} - 2.5 \times 10^{-4}$	5.6-7.2
Co(III)	$2.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$	7.8-9.5

Проведено электрохимическое исследование комплекса кобальта с реагентом $\text{PhC(S)NHP(O)[N(Me)}_2]_2$ – (VII) в 96% 2-пропаноле. Наличие на циклической вольтамперограмме восстановления комплекса $\text{Co(L}^{VII})_3$ одного интенсивного трехэлектронного обратимого пика при -0.44В , соответствующего восстановлению Co(III) до Co(0), свидетельствует о присутствии в растворе одной комплексной формы со степенью окисления центрального иона +3 и, вероятно, состава $\text{Co(L}^{VII})_3$.

Таким образом, переход от тиопроизводных N-ациламинофосфатов к соединению того же класса, содержащему в качестве донорных атомов только атомы кислорода, приводит к стабилизации в растворе комплексных форм со степенью окисления кобальта +3 (лиганд VI, VII). Наблюдаемое образование комплексных соединений Co(III) с лигандами IV, VI и VII связано не только с окислением комплекса Co(II) растворенным кислородом воздуха $\text{CoL}_2 + \text{HL} + [\text{O}] \rightarrow \text{CoL}_3$, но и с влиянием природы донорных атомов, заместителей в структуре координирующихся лигандов.

В табл 4 представлены значения логарифмов устойчивости комплексных форм кобальта с реагентами I-VI

Таблица 4. Значения констант устойчивости ($lg\beta$) комплексов кобальта с лигандами I-III, V, VI в 96%-ном 2-пропанол на фоне 01 моль/л $LiClO_4$, $c_{Co} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л и $c_{HCl} = 1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3}$ моль/л

$Co(L^I)_2$	$Co(L^{II})_2$	$Co(L^{III})_2$	$Co(L^V)_2$	$Co(L^{VI})_2$	$Co(L^{VI})_3$
13 20	13 70	14 40	17 80	14 40*	28 30

* - состав $CoL_2 \times 2HL$

В главе 4 рассмотрены особенности комплексообразования N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов, закрепленных на поверхности полимерного носителя на основе нитрата целлюлозы (НЦ) В полимерной матрице на основе НЦ изучаемые соединения практически полностью удерживаются как при механическом включении, так и при введении в систему глутарового альдегида для ковалентной сшивки иммобилизуемых реагентов с матрицей Максимальная сорбционная емкость модифицированных НЦ мембран по отношению к катионам $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ составляет от 22 до 45 мкг/см² и наблюдается при рН, близких к рК модифицирующих реагентов

В настоящей работе определены характеристические параметры комплексообразования закрепленных на НЦ мембране N-ациламинофосфатов с солями $Ni(II)$ и $Co(II)$, а именно. константы твердофазного комплексообразования - Γ_n и среднее число координирующихся лигандов - n , величины которых получены с использованием подхода, разработанного профессором А.П Филипповым

Для получения значений Γ_n и среднего числа n лигандов, координированных с одним катионом металла, использованы экспериментальные данные, полученные при изучении статической сорбции нитрата никеля (II) и хлорида кобальта (II) из буферных растворов НЦ мембранами, модифицированными реагентами II, IV и V, VI для $Ni(II)$ и $Co(II)$ соответственно Содержание лиганда в мембране составило 0 043 мкмоль/см² Концентрация соли металла изменялась в диапазоне от 0 01 до 10 мкмоль/л Установлено, что $Ni(NO_3)_2$ и $CoCl_2$ не сорбируются на НЦ мембраны, не содержащие модифицирующий реагент Равновесная концентрация катионов металла в растворе оценивалась методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием градуировочных графиков

Полученные результаты использованы для построения зависимости обратной концентрации металла на поверхности ($1/c_M^S$) от обратной концентрации металла в объемной фазе ($1/c_M^V$) (рис 3)

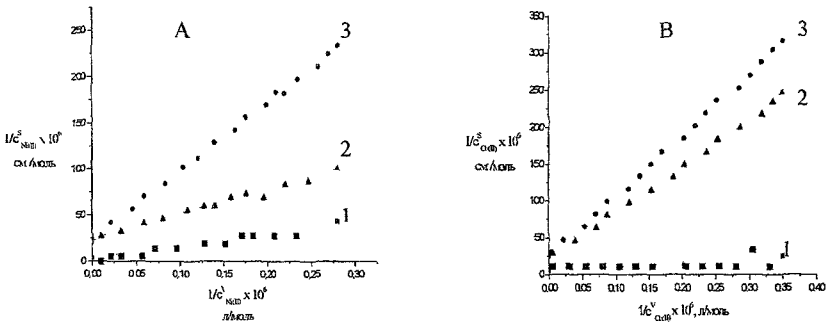


Рис. 3 (А) - Зависимость $1/c_{Ni}^S$ от $1/c_{Ni}^V$ по данным сорбции $Ni(NO_3)_2$ из буферного раствора НЦ мембраной, модифицированной соединением II – (3) ($pH = 9.18$, способ иммобилизации 1), IV – (2) ($pH = 7.5$, способ иммобилизации 1), IV – (1) - ($pH = 7.5$, способ иммобилизации 2) (В) - Зависимость $1/c_{Co}^S$ от $1/c_{Co}^V$ по данным сорбции $CoCl_2$ из буферного раствора НЦ мембраной, модифицированной соединением V – (2) ($pH = 8.0$, способ иммобилизации 1), VI – (3) ($pH = 9.18$, способ иммобилизации 1); VI – (1) - ($pH = 8.5$, способ иммобилизации 2), ($c_L^S = 0.043$ моль/см², $S_{НЦ} = 7$ см², время контакта мембраны с раствором – 5 мин, $t = (25 \pm 0.02)^\circ C$)

Характеристические параметры комплексообразования закрепленных на НЦ мембране N-ациламинофосфатов с солями представлены в табл 5

Таблица 5 Характеристики комплексообразования $Ni(NO_3)_2$ и $CoCl_2$ с лигандами II, IV-VI, закрепленными на НЦ мембране ($c_L^S = 0.043$ ммоль/см², $V = 10$ мл, время контакта 5 мин, $t = (25 \pm 0.02)^\circ C$)

Соль	Лиганд	pH	n	Γ_n , л/моль
$Ni(NO_3)_2$	II	9.18	1.05	9.28×10^4
	IV	9.00	0.91	2.62×10^4
$CoCl_2$	V	8.00	1.04	2.9×10^4
	VI	9.18	1.21	8.65×10^4

Согласно полученным данным, преимущественно образуются комплексы состава $MHL - 1:1$. При использовании модифицированных мембран, полученных комбинированным способом (с участием глутарового альдегида) наблюдается малая величина связывания $n = 0.1-0.2$, что указывает на блокировку донорных центров закрепленного лиганда бифункциональным реагентом.

Сорбционное извлечение и концентрирование катионов Ni(II), Zn(II) и Cd(II) иммобилизованными реагентами иммобилизованными N-ациламидофосфатами. Для изучения особенностей сорбционного извлечения и концентрирования катионов Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) из водных растворов были выбраны НЦ мембраны, модифицированные реагентами $i\text{-PrNHC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$ (II), $\text{PhNHC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$ (IV), $\text{PhC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$ (V) и $\text{PhC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$ (VI).

Как видно из данных, приведенных в табл 6, иммобилизованные соединения II, IV-VI способны извлекать катионы Ni(II), Zn(II), Cd(II) в виде комплексных форм состава $[\text{ML}]\text{X}$ (где X = Cl⁻ или NO₃⁻)

Таблица 6 Значения степеней извлечения (R, %), логарифмов констант распределения (lgD) катионов Ni(II), Zn(II), Cd(II) из водных растворов, $c_{\text{M(II)}} = 1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-3}$ моль/л $t_{\text{извлеч}} = 5$ мин

№	Металлы					
	Ni(II)		Zn(II)		Cd(II)	
	R, %	lgD	R, %	lgD	R, %	lgD
II	83	1.55	83	1.31	83	1.42
IV	84	1.60	91	1.33	81	1.46
V	98	2.54	97	2.30	99	2.42
VI	94	1.96	97	1.37	97	1.51

Сопоставление значений констант распределения и величин констант комплексообразования $\text{lg}\beta$ и Γ_n показало преимущество использования соединения V в качестве модифицирующего реагента при извлечении катионов Ni(II), Zn(II), Cd(II). Оптимальные условия сорбционного извлечения и концентрирования катионов Ni(II), Zn(II), Cd(II) из водного раствора на нитроцеллюлозные мембраны, модифицированные хелатообразующими реагентами, представлены в табл 7

Таблица. 7. Оптимальные параметры сорбционного извлечения и концентрирования катионов Ni(II), Zn(II), Cd(II) нитратцеллюлозными мембранами, модифицированными реагентом $\text{PhC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$ из водных растворов

Металл	$\text{lg}\beta_n$	Диапазон pH	t, мин.	S_k
Ni(II)	19.90	6.0-9.0	5	3500
Zn(II)	10.94			1950
Cd(II)	15.25			2700

Возможность протонирования анионной формы N-ациламидофосфатов при $\text{pH} \leq 4$ использована для регенерации модифицирующего агента в мембране с целью ее повторного применения (схема 5)

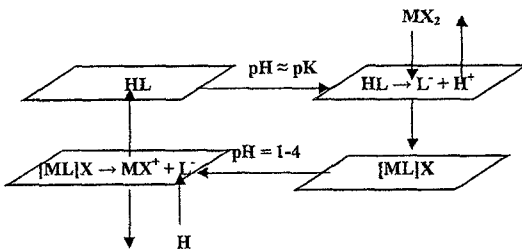


Схема 5

При использовании четырех- и пятикратно восстановленных мембран величина хемосорбции составляет 70-80% от исходного значения. Проведенные исследования позволили разработать способ группового сорбционного извлечения и концентрирования катионов

$Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ из водного раствора на нитроцеллюлозные мембраны, модифицированные хелатообразующим реагентом V, включающий следующие этапы

- извлечение и накопление катионов $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ на поверхности модифицированной нитратцеллюлозной мембраны в виде соответствующих комплексов состава $[ML]X$,
- разрушение образующихся комплексов в оксалатном буферном растворе с $pH = 2$ в течение 10 минут,
- определение концентрации катионов $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Сорбция и извлечение катионов $Co(II)$ и $Co(III)$ иммобилизованными N-ациламинофосфатами В качестве модифицирующих реагентов были выбраны соединения III и VI, как наиболее характерные лиганды, при комплексообразовании с которыми кобальт проявляет степень окисления +2 либо +3 соответственно.

Методом атомной абсорбции установлено, что максимальное извлечение кобальта из водных растворов за счет комплексообразования с иммобилизованными лигандами происходит при $pH \approx pK_{HL}$ (табл 8)

Таблица 8. Значения pH , pK_{HL} , степени извлечения кобальта из водного раствора

№	Лиганд	pK_{HL}	pH	R, %
III	$PhNHCS(S)NHP(S)(OPr-i)_2$	8 28±0 03	8 1-8 4	45
VI	$PhC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$	8 07±0 03	7 8-8 2	50

При изучении свойств модифицированного полимерного носителя обнаружено, что образующиеся комплексные формы в водном растворе удерживаются на поверхности носителя и вымываются в раствор 96 % этанола. При этом нитроцеллюлозная матрица не разрушается. Данное свойство было использовано для оценки степени окисления кобальта в извлекаемых комплексных формах.

По данным циклической вольтамперометрии этанольных растворов на фоне 0 1 моль/л $LiClO_4$, содержащих комплексные формы кобальта, установлено, что модификация мембраны соединением III, позволяет селективно извлекать и

концентрировать Co(II) При использовании в качестве модифицирующего агента соединения VI, наблюдается преимущественно селективное извлечение Co(III) Состав комплекса, в виде которого извлекается Co(III) из водного раствора - $[CoL_n(NH_3)_m](NO_3)_x$

Полученные данные были использованы для разработки способа селективного электрохимического определения Co(II) и Co(III) с предварительным извлечением и накоплением катионов в виде соответствующих комплексов на нитроцеллюлозной мембране Модификация мембраны соединением $PhNHC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$ позволяет селективно извлекать и концентрировать катионы Co(II) со степенью извлечения $R = 85\%$. При использовании в качестве модифицирующего агента соединения $PhC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$, наблюдается преимущественно селективное извлечение катионов Co(III) со степенью извлечения $R = 95\%$

ВЫВОДЫ

1 В ряду N-ациламидофосфатов общей формулы $RC(S)NHP(X)(OPr-i)_2$, где $X = S, O$, $R = t-BuNH, i-PrNH, PhNH, Ph$ способность к депротонированию увеличивается при смене заместителя у тиокарбонильной группы Протолитическое равновесие смещается в сторону депротонированной формы лиганда при $pH > 6$ и в сторону протонированной формы при $pH < 4$. Переход от тиофосфорилированных тиомочевин и тиоамидов к фосфорилированным, сопровождающийся заменой тиофосфорильной группы $P=S$ на фосфорильную $P=O$, приводит к уменьшению значений pK

2 Выявлены ряды устойчивости комплексов лигандов общей формулы $RC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$ (где $R = t-BuNH, i-PrNH, PhNH, Ph$) с катионами Ni(II), Zn(II) и Cd(II) и области значений pH формирования комплексных форм в растворе 96%-ного 2-пропанола Устойчивость комплексных форм в растворе растет с усилением электроноакцепторности заместителя R у тиокарбонильной группы и согласуется с положением катионов в ряду Ирвинга - Уильямса При варьировании мольных соотношений металл лиганд (от 1:0.5 до 1:2) в процессе комплексообразования катионов Ni(II) с реагентом $PhNHC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ в растворе четыреххлористого углерода реализуется конкурентная N(P)O- (при недостатке реагента) или C(S)N-координация (при избытке лиганда) с последующей стабилизацией плоскоквадратной комплексной формы, в которых координация лиганда осуществляется через донорные атомы серы тиокарбонильной группы и азота Катион Cd(II) с тем же лигандом образует в растворе четыреххлористого углерода комплексную форму состава $CdL_2 \times 2NH$

3 Впервые для N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов установлено, что в зависимости от природы донорных атомов лиганда и заместителей у $C(X)NHP(Y)$ фрагмента центральный катион Co(II) в растворах при образовании комплексных соединений способен к увеличению своего координационного числа за счет окисления до иона Co(III). Кобальт с $PhNHC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$ образует комплексную форму состава 1:2

тетраэдрического строения со степенью окисления центрального атома кобальта +2. При замене тиофосфорильной (P=S) группировки на фосфорильную (P=O) кобальт с лигандом $\text{PhNHC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$ образует неразделяемую смесь комплексных форм CoL_2 и CoL_3 со степенью окисления кобальта +2 и +3 соответственно. Замена фениламинного заместителя (PhNH) у тиокарбонильной группы лиганда $\text{PhNHC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$ на фенильный (Ph) у лиганда $\text{PhC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$ приводит к образованию трех устойчивых комплексных форм состава CoL_2 , $\text{CoL}_2 \times 2\text{HL}$, CoL_3 . По данным циклической вольтамперометрии степень окисления центрального атома в комплексах CoL_2 и $\text{CoL}_2 \times 2\text{HL}$ - +2, а в комплексе CoL_3 - +3.

4 Предложены способы ковалентной и нековалентной иммобилизации N-ациламинофосфатов общей формулы $\text{RC(S)NHP(X)(OPr-}i\text{)}_2$, где X = S, O, R = *i*-PrNH, PhNH, Ph на твердофазный нитратцеллюлозный носитель и впервые, для данных реагентов предложен подход к оценке процессов комплексообразования в системе лиганд, закрепленный на поверхности носителя, – раствор соли металла. Определены константы комплексообразования на поверхности полимерного носителя - Γ_n , состав образующихся твердофазных металлокомплексов – $[\text{ML}]_n\text{X}$, где X - анион соли. Выявлены факторы, определяющие сорбционные и экстракционные свойства полученных модифицированных сорбентов.

5 Разработан способ группового сорбционного извлечения и концентрирования фемтомолярных концентраций катионов Ni(II), Zn(II), Cd(II) из модельного водного раствора на нитратцеллюлозные мембраны, модифицированные хелатообразующим реагентом $\text{PhC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$ и способ селективного электрохимического определения Co(II) и Co(III). Модификация мембраны соединением $\text{PhNHC(S)NHP(S)(OPr-}i\text{)}_2$ позволяет селективно извлекать и концентрировать катионы Co(II) со степенью извлечения R = 85%. При использовании в качестве модифицирующего реагента соединения $\text{PhC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$, наблюдается селективное извлечение катионов Co(III) со степенью извлечения R = 95%.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

- 1 Кутырева М П Электрохимическое поведение комплексов кобальта с некоторыми N-ациламинофосфатами и их тиоаналогами / М П Кутырева, М С Старикова, Н А Улахович, Ф Д Соколов, Н Г Забиров // Химико-экологические проблемы центрального региона России Сборник статей по материалам I Всероссийской науч конф – Орел Изд-во «Орлик», 2003 – С 99 – 104
- 2 Кутырева М П Электрохимическое восстановление комплексов кобальта с N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами / М П Кутырева, Н А Улахович, М С Старикова, Ф Д Соколов, Н Г Забиров Д А Сафин // XXI Международная Чугаевская конф по координационной химии – Тез докл – Киев, 2003 – С 290 – 291
- 3 Кутырева М П Особенности комплексообразования ионов кобальта с фосфорилтиомочевинами и тиоамидами / М П Кутырева, Н А Улахович, М С Старикова, Ф Д Соколов, Н Г Забиров // XVII Международный

- Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – Тез докл – Казань, 2003 – С 489
- 4 Старикова МС Кислотно-основные и комплексообразующие свойства N-ациламидофосфатов и их тиоаналогов в растворе / МС Старикова, Г.А. Хисамутдинова, МП Кутырева, Д.А. Сафин, Ф.Д. Соколов // IV Научная конф молодых ученых и аспирантов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» – Тез докл – Казань, 2004 – С 76
 - 5 Kutyreva MP N-acylamidophosphates and their thioanalogous complexing and acid-based properties in solution / MP Kutyreva, NA Ulakhovich, MS Starikova, G.A. Kutyrev, F.D. Sokolov, D.A. Saphin, V.V. Brus'ko, N.G. Zabiroy // Modern trends in organoelement and polymer chemistry – Abstr – Moscow, 2004 – P 120
 - 6 Кутырева МП Степень окисления кобальта в координационных соединениях с N-(тио)фосфорилированными ациламидофосфинатами в растворах / МП Кутырева, МС. Старикова, НА Улахович, ФД Соколов, ДА Сафин, НГ Забиров, ЕЕ Губина, ВМ Амирханов // Журн. общ химии – 2005. – Т 75, № 3 – С. 516 – 517
 - 7 Кутырева МП Системы на основе иммобилизованных N-ациламидофосфатов для концентрирования ионов d-металлов / МП Кутырева, МС Старикова, В.В. Брусьюко, Ф.Д. Соколов, Н.Г. Забиров, А.Р. Мухаметзянова, Н.А. Миронов, Н.А. Улахович // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии Межвуз сборник науч трудов V Всероссийской конф молодых ученых – Саратов Изд-во «Научная книга», 2005 – С 165 – 167
 - 8 Kutyreva MP Production and functioning extraction systems based on phosphorylated thioureas and thioamides / MP Kutyreva, NA Ulakhovich, MS. Starikova, V.V. Brus'ko, F.D. Sokolov, N.G. Zabiroy // XIV International conference on the chemistry of phosphorus compounds - Abstr – Kazan, 2005 – P 139
 - 9 Starikova MS Coordination compounds of N-acylamidophosphates and their thioanalogous with ions of d-metals / MS Starikova, MP Kutyreva, NA Ulakhovich, G.A. Hisamutdinva, V.G. Shtyrlin, U.I. Salnikov, N.G. Zabiroy, V.V. Brus'ko, F.D. Sokolov, V.M. Amirkhanov // XIV International conference on the chemistry of phosphorus compounds – Abstr – Kazan, 2005 – P 140
 - 10 Кутырева МП N-ациламидофосфаты как экстракционные реагенты координационные свойства и использование в аналитических экстракционных системах на основе иммобилизованных соединений / МП Кутырева, НА Улахович, МС Старикова, В.В. Брусьюко, Ф.Д. Соколов, Н.Г. Забиров // II Международный симпозиум по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии – Тез докл – Краснодар, 2005 – С 48 – 49
 - 11 Кутырева МП Особенности иммобилизации фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов при разработке экстракционных систем для определения металлов в водных растворах / МП Кутырева, НА Улахович, МС Старикова, Ф.Д. Соколов, Н.Г. Забиров // II Международный симпозиум по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии – Тез. докл – Краснодар, 2005 – С 201
 - 12 Улахович НА Новые экстракционно-сорбционные системы на основе N-ациламидофосфатов // НА Улахович, МП Кутырева, В.В. Брусьюко,

- Ф Д Соколов, Н Г Забиров, М С Старикова // III Международная конференция «Экстракция органических соединений» – Тез докл – Воронеж, 2005 – С 261
- 13 Кутырева М П Степень окисления кобальта в растворах и при сорбционном извлечении в виде комплексов с N-ациламидофосфатами / М П Кутырева, М С Старикова, Н А Улахович, А Р Мухаметзянова, Р А Черкасов, Н Г Забиров, Ф Д Соколов // Уч записки Казан гос ун-та Сер Естественные науки – 2006 – Т 148, кн 4 - С 46-57
- 14 Улахович Н А Сорбционное концентрирование катионов Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) на модифицированных нитроцеллюлозных мембранах / Н А Улахович, М П Кутырева, М С Старикова, А Р Мухаметзянова // Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» – Тез докл – Томск, 2006 – С 134
- 15 Kutyreva M P The sorption systems for concentration and extraction of cations of Ni(II), Co(II), Co(III) based on immobilized N-acylamidophosphates / M P Kutyreva, N A Ulahovich, M S Starikova, V V Brus'ko, F D Sokolov, N G Zabirov // International congress on analytical sciences ICAS-2006 – Abstr – Moscow, 2006 – С 113
- 16 Кутырева М П Состояние окисления кобальта в комплексных соединениях с N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами по данным циклической вольтамперометрии / М П Кутырева, Н А Улахович, М С Старикова, А Р Мухаметзянова // Электрохимия органических соединений ЭОС-2006 – Тез докл – Новочеркасск, 2006 – С 127
- 17 Улахович Н А Комплексообразование платиновых металлов с N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами / Н А Улахович, М П Кутырева, Н Г Забиров, М С Старикова, // XVIII Международная Чернявская конференция по химии, аналитике, и технологии платиновых металлов – Тез докл – Москва, 2006 – С 145
- 18 Кутырева М П Комплексообразование катионов Ni(II) с $\text{PhNHC(S)NHP(O)(OPr-}i\text{)}_2$ в растворе CCl_4 по данным УФ- и ИК-спектроскопии / М П Кутырева, М С Старикова, Н А Улахович // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии – Тез докл – Одесса, 2007. – С 485
- 19 Кутырева М П Координационные свойства N-(тио)фосфорилированных тиомочевин и тиоамидов по отношению к ионам Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) в растворе / М П Кутырева, Н А Улахович, М С Старикова, Ю И Сальников, В В Брусько, Ф Д Соколов, Н Г Забиров // Журн неорг химии – 2007 – Т 52, № 7 – С 1127 – 1132



Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства
Казанского государственного университета
Тираж 100 экз Заказ 91/4

420008, ул Профессора Нужина, 1/37
тел.. 231-53-59, 292-65-60