

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
С НЕКОТОРЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ*Атоев Эхтиёр Худоёрвич**доцент**Бухарского инженерно-технологического института,**Республика Узбекистан, г. Бухара**E-mail: b_sspo_devon@mail.ru**Бердиева Зулфия Мухиддиновна**ст. преподаватель.**Бухарского инженерно-технологического института,**Республика Узбекистан, г. Бухара*STUDY OF THE STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS OF METALS WITH
SOME PHOSPHOROGENIC LIGANDS*Ekhtiyor Atoev**Associate Professor**of the Bukhara Engineering Technological Institute,**Uzbekistan, g. Bukhara**Zulfiya Berdieva**Senior Lecturer**at Bukhara Engineering Technological Institute,**Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Основываясь на широкое применение фосфорорганических соединений, изучено комплексообразование ионов металлов с дитиокислотами фосфора и фосфорилизованными α -оксикарбоновыми кислотами в растворах и определен состав и константы устойчивости комплексов с различными металлами. Потенциометрическим и полярографическим методом оценено образования комплекса составом ML_2 . Также изучена возможность использования дитиофосфиновых кислот в качестве экстракционных реагентов. Показано изменение устойчивости комплексов при замене радикалов, установлено образование устойчивых комплексов с участием дитиофосфиновых кислот.

ABSTRACT

Based on the widespread use of organophosphorus compounds, the complexation of metal ions with phosphorus dithioacids and phosphorylated α -hydroxycarboxylic acids in solutions has been studied, and the composition and stability constants of complexes with various metals have been determined. Potentiometric and polarographic methods were used to estimate the formation of a complex with the composition ML_2 . The possibility of using dithiophosphinic acids as extraction reagents has also been studied. The change in the stability of the complexes upon substitution of radicals was shown, the formation of stable complexes with the participation of dithiophosphinic acids was established.

Ключевые слова: константа устойчивости, диалкилдитиофосфорные кислоты, диалкилдитиофосфиновые кислоты, диалкилдитиофосфиновые кислоты, α -оксикарбоновые кислоты.

Keywords: stability constant, dialkyldithiophosphoric acids, dialkyldithiophosphonic acids, dialkyldithiophosphinic acids, α -hydroxycarboxylic acids.

Введение. Фосфорорганические соединения находят широкое применение для определения и разделения ионов многих металлов. Однако, данные по константам устойчивости комплексных соединений,

образованных ими с ионами металлов, немногочисленны. Для обоснованного выбора реагентов и условий аналитических определений эти данные представляют большой интерес.

Фосфорорганические лиганды играют важную роль при решении задач асимметрического синтеза. Именно комплексы переходных металлов с моно- и бидентатными фосфинами и фосфинитами позволили осуществить с высокими оптическими и химическими выходами такие важные реакции, как энантиоселективное гидрирование, изомеризация аллиламинов, нуклеофильное замещение, карбонилирование алкенов. В качестве уникального примера промышленного использования бисфосфиновых комплексов можно привести так называемый "Такасаго-процесс" получения оптически активного L-ментола из изопрена, ключевой стадией которого является изомеризация диэтилнериламина в енамин 3-(R)-цитронеллала. Подавляющее большинство ФОЛ представляет собой продукты энантиоспецифических превращений природных оптически чистых соединений [2,6].

Результаты их обсуждение

В настоящей работе изучено комплексообразование ионов металлов с дитиокислотами фосфора и фосфорилизованными α -оксикарбоновыми кислотами в растворах [1,3].

Определен состав и константы устойчивости (β_n) комплексов Hg(II), Ag(I), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), и Co(II) с диалкилдитиофосфорными (RO)₂PSSH, диалкилдитиофосфоновыми (RO)PSSH и диалкилдитиофосфиновыми R₂PSSH кислотами.

Методами потенциометрии и полярографии было показано, что дитиокислоты фосфора образуют с ионами металлов в этанольно-водных растворах в основном комплексы состава ML₂.

Прочность комплексов возрастает при замене алкоксильного радикала в молекуле лиганда на алкильный, что связано с усилением электродонорных свойств заместителей. Наиболее прочные комплексы образуют дитиофосфиновые кислоты. Значения констант устойчивости некоторых дитиофосфатных и дитиофосфинатных комплексов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Значения lg β_2 комплексных соединений ионов металлов с дитиокислотами фосфора (Этанол, 90%)

| Лиганд / M | Hg(II) | Ag(I) | Pb(II) | Cd(II) | Zn(II) | Ni(II) | Co(II) |
|---|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (C ₂ H ₅ O) ₂ PSS ⁻ | 27,7 | 15,2 | 10,2 | 8,7 | 4,5 | 4,1 | 3,6 |
| (н-C ₃ H ₇ O) ₂ PSS ⁻ | 28,0 | 15,5 | - | - | - | 4,2 | 3,7 |
| (н-C ₄ H ₉ O) ₂ PSS ⁻ | 29,4 | 15,6 | 10,6 | 9,0 | 4,8 | 4,3 | 3,7 |
| (C ₂ H ₅) ₂ PSS ⁻ | 31,1 | - | 11,7 | 11,0 | 6,4 | - | - |
| (н-C ₃ H ₇) ₂ PSS ⁻ | 32,8 | - | 11,8 | 11,2 | 6,5 | - | 4,7 |
| (н-C ₄ H ₉) ₂ PSS ⁻ | 33,6 | - | 12,0 | 11,3 | 6,7 | 5,2 | 4,9 |

Константы устойчивости комплексов хорошо коррелируют с константами заместителей при атоме фосфора в молекуле лиганда (σ^{Φ}). Характер зависимости свидетельствует о σ -характере связи металл-лиганд в этих комплексах.

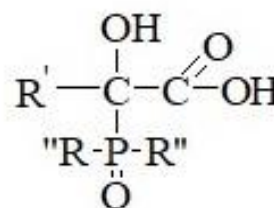
Нами была изучена возможность применения дитиофосфиновых кислот в качестве экстракционных реагентов.

Комплексные соединения дитиофосфиновых кислот практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях (четырёххлористый углерод, хлороформ).

В качестве примера была изучена экстракция комплексов серебра, свинца и висмута с дибутилдитиофосфиновой кислотой четырёххлористым углеродом при различной кислотности растворов.

Количественная экстракция этих комплексов возможна из более кислых растворов по сравнению с экстракцией диалкилдитиофосфатов. Комплексы Pb(II), Ag(I) и Bi(III) с дибутилдитиофосфиновой кислотой практически полностью извлекаются при концентрации HCl в водной фазе до 1,0; 4,0 и 5,5 моль/л, соответственно.

Интересные возможности в качестве экстракционных реагентов имеют фосфорилированные α -оксикарбоновые кислоты. Синтезирован ряд новых α -оксикарбоновых кислот общей формулы:



где R' - CH₃, C₆H₅; R'' - н - C₄H₉, н - C₈H₁₇

Спектрофотометрическим методом показано, что анионы этих кислот образуют комплексы хелатного типа. Константы устойчивости комплексов ионов металлов с α -окси- α -дибутилфосфонопропионой кислотой (ОДФПК) состава 1:1 приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Значения $\lg\beta_1$ комплексов ионов металлов с ОДФПК

| Ион металла | Fe(III) | Ti(IV) | Co(III) | In(III) | Al(III) | Cu(II) | Ni(II) |
|--------------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|
| $\lg\beta_1$ | 14,3 | 12,9 | 12,5 | 11,0 | 10,6 | 9,1 | 8,5 |

Комплекс с фосфорилированными лигандами в отличие от комплексов, образованных α -оксикарбоновыми кислотами (молочной, салициловой и др.) легко экстрагируются хлороформом, изоамиловым спиртом и др. органическими растворителями. Изучена экстрагируемость комплексов металлов с α -окси- α -дibuтилфосфонопропионой кислотой изоамиловым спиртом в зависимости от pH водной среды. Наиболее прочный комплекс железа (III) экстрагируется количественно при pH=2, комплекс алюминия (III) при pH>3, комплексы двухвалентных металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II)) при более высоких pH. На основании полученных данных разработаны условия разделения смесей ионов Fe(III)-Al(III)-Ti(IV).

Количественное разделение достигается при pH=2 [2, 4, 5].

Выводы. На примере комплексов железа (III) с рядом фосфорилированных α -оксикарбоновых кислот установлен механизм экстракционного взаимодействия в системе Fe(III)-H₂A-HNO₃-NaNO₃ изоамиловый спирт. Показано, что экстракция протекает по катионному механизму и в органическую фазу переходит ионный ассоциат состава FeA⁺NO₃⁻. Установлено также, что экстрагируемость железа (III) зависит от кислотных свойств изученных фосфорорганических соединений.

Список литературы:

1. Содномов Б.Г., Половняк В.С., Троицкая А.Д., Мукменева Н.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования тетраданопалладата калия с некоторыми фосфорорганическими соединениями в неводных средах //Журн.общей химии.-2004.
2. Содномов Б.Г., Половняк В.К., Харрасова Ф.М., Троицкая А.Д., Антонова Л.В. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования и термодинамической устойчивости комплексов палладия(II) с фосфорорганическими лигандами в неводных средах //Ж, общей химии,- 2012.
3. Половняк В.К., Слободина В.Ш., Садакова Г.П., Ахметов Н.С., Устойчивость комплексов палладия(II) с разнородными арилфосфиновыми лигандами в неводных средах //Координационная химия. - 2014.
4. Мاستрюкова Т.А., Спивак Л.Л., Григорьев А.А., Уршунцева Е.К., Кабачник М.М. Константы ионизации дитиокислот фосфора в абсолютном этаноле.// Ж. общ. химии, 2014.
5. Черкасов Р.А., Овчинников В.В., Петрова Е.И., Торопова В.Ф. Константы ионизации дитиокислот фосфора в неводных средах.-В сб. : Химия элементоорганических соединений III-V групп. - Л. : Наука, 1999.
6. Толстикова А.Г., Хлебникова Т.Б., Толстикова Г.А. Хиральные фосфор-органические лиганды. Синтез и применение в асимметрическом металлокомплексном катализе // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. -2002. - № 8.