

Среда	Вещество	$I_{6ф}$	$I_{3ф}$	$\tau_{6ф}$, нс	$\tau_{3ф}$, мс
ПВС	Акрифлавин	$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^7$	3,72	80,49
	Акрифлавин+НЧ	$5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^7$	3,85	90,24
С-80	Акрифлавин	$3,3 \cdot 10^6$	-	3,03	7,53
	Акрифлавин+НЧ	$4,1 \cdot 10^6$	-	4,38	5,06

Из таблицы 1 видно, что в присутствии поверхностных плазмонов, происходит рост времени жизни БФ и ЗФ для случая, когда молекулы, находятся в полимерной матрице. Это может быть связано с тем, что при выбранных, сравнительно малых, концентрациях НЧ и красителя и, следовательно, больших расстояниях от поверхности НЧ до молекулы, уменьшается эффект «металлического» тушения. Поэтому, времена несколько возрастают. Поскольку время жизни поверхностных плазмонов составляет десятки фемтосекунд [7], и за время жизни синглетного состояния донора ($\tau_{фл} = 3,72$ нс) возможна непрерывная генерация поверхностных плазмонов в металлической частице, то возможно ускорение населенности синглетного уровня молекулы красителя, с последующей дезактивацией в триплетное состояние.

Известно, что на поверхности кремнезема образуются комплексы НЧ золота и молекул акрифлавина [8]. Уменьшение времени жизни замедленной флуоресценции акрифлавина в присутствии НЧ золота на поверхности С-80 происходит в результате влияния локальных плазмонов на поляризуемость среды, вследствие чего можно предположить о возникновении аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул красителя в комплексах. Данное предположение является предметом дальнейших исследований.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

Литература:

1. K. Aslan, K. McDonald, Michael J. R. Previte, Y. Zhang, C. D. Geddes, C. P. Lett, 464 (2008) 216-219
2. А.С. Сарычева, Е.Ю. Паршина, А.А. Байжуманов, А.А. Семенова, Е.А. Гудилин, Г.В. Максимов. Наносистемы: физика, химия, математика, 4(1), (2013) 66-71
3. И.А. Болдов, А.С. Кучьянов, А.И. Плеханов, Н.А. Орлова. Физика твердого тела. Т.53, вып. 6 (2011) 1088-1090
4. И.Е. Проценко, А.В. Усков, В.М. Рудой. ЖЭТФ Т. 146, вып. 2(8) (2014) 265-280
5. А.В. Цибульникова, В.А. Слежкин, В.В. Брюханов. 21 Международная научная конференция. «Инновации в науке, образовании и бизнесе-2013» Сборник трудов ч.1. Калининград. «Калининградский государственный технический университет» (2013) 116-119
6. D. Ghosh, N. Chattopadhyay, Optics and Photonics Journal, 3 (2003) 18-26
7. D. Sarid, W. Challener. Modern Introduction to Surface Plasmons. Cambridge, Cambridge University Press (2010) 371
8. В.В. Брюханов, Н.С. Тихомирова, В.А. Слежкин. Материалы XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (16 – 22 сентября). Краснодар. «Кубанский государственный университет», (2012) 175-179.

СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ В ХРОМАТОГРАФИИ ХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шумаева К.А., магистрант; Тухватулина М.Р., магистрант; Чернова Е.А., студент
Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
г. Тараз, Республика Казахстан

Диэтил-, ди-н-пропил-, ди-изо-пропил-, ди-н-бутил-, ди-изо-бутил, ди-н-гексил- және ди-н-октилдифосфор қышқылының калийлі тұздары синтезделген. Алынған реагенттер негізінде никель және мыс диалкилдифосфаттары синтезделген. Молекуланың лигандты бөлігі құрылысының хелаттың хроматографиялық жағдайына әсері зерттелген.

Синтезированы калийные соли диэтил-, ди-н-пропил-, ди-изо-пропил-, ди-н-бутил-, ди-изо-бутил, ди-н-гексил- и ди-н-октилдифосфорных кислот. На основе полученных реагентов синтезированы диалкилдифосфаты никеля и меди. Исследовано влияние строения лигандной части молекулы на хроматографическое поведение хелата.

Potassium salts of diethyl-, di-n-propyl, di-iso-propyl, di-n-butyl, di-n-hexyl and di-n-octyldithiophosphoric acids have been synthesized. Dialkyldithiophosphates of nickel and copper based on the reagents obtained have been

synthesized. The influence of the structure of the ligand part of the molecule upon the chromatographic behavior of chelate have been studied.

Ключевые слова: диалкилдитиофосфаты калия, диалкилдитиофосфаты переходных металлов, обращенно-фазная хроматография, хроматографическая подвижность.

В последнее время химия соединений фосфора расширилась настолько, что сейчас она представляет одну из важнейших областей химии и химической технологии. Сильно возросший теоретический интерес к фосфорным соединениям сочетается с неуклонным ростом объема их промышленного применения и расширением спектра этих практически важных соединений. На республиканском совещании по вопросам развития химической промышленности было отмечено, что Казахстан должен стать одним из крупнейших поставщиков минеральных удобрений и других фосфорсодержащих продуктов на мировой рынок [1]. Сегодня в данном сырьевом сегменте экономики в мире между собой конкурируют четыре основных производителя желтого фосфора – это Китай, США, Нидерланды и наша страна.

Наряду с фосфором, Казахстан является одним из ведущих поставщиков высококачественной серы на мировой рынок, экспортируя ее в десятки стран, использующих это ценное минеральное сырье для производства более 30 тыс. наименований продукции промышленного производства. Источником серы для Казахстана является нефть. Ядовитые отходы нефтедобывающего производства превращаются в ходовой экспортный товар и ценное сырье для химической промышленности. По оценкам Министерства энергетики и минеральных ресурсов, содержание серы в сырой нефти составляет от 0,35 до 1,69 процента, на основании чего можно предварительно оценить её потенциальные запасы. Но одновременно с наращиванием добычи энергоресурсов растут и экологические риски накопления серы. Эта проблема стала настолько злободневной, что к ней обратился глава государства на восемнадцатом заседании Совета иностранных инвесторов, призвав нефтедобытчиков вкладывать деньги в переработку серных отходов, получать коммерческие продукты и в дальнейшем их продавать [2]. Таким образом, Казахстан по запасам и производству фосфора и серы входит в число мировых лидеров. Неизбежно эти две ветви химического производства должны пересечься. При такой доступности высококачественного сырья развитие технологий по совместной переработке фосфора и серы в высокотехнологичную продукцию является безусловно актуальным.

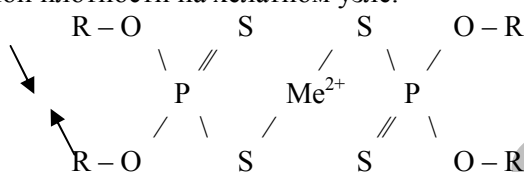
Органические и металлоорганические серо-фосфорсодержащие соединения – наиболее интенсивно развивающееся в настоящий период направление химии и технологии фосфора. Сфера применения серо-фосфорорганических соединений продолжает активно расти, внедряясь даже в такие высокотехнологичные области как нанотехнологии [3]. Среди серо-фосфорорганических соединений важное место занимают диалкилдитиофосфорные кислоты, их соли и эфиры. Они используются в качестве антикоррозионных, антиокислительных и противоизносных присадок к смазочным маслам и топливам, экстрагентов, комплексонов, флотореагентов, ускорителей вулканизации каучуков, стабилизаторов полимеров, антиоксидантов, ингибиторов коррозии, инсектицидов. Одним из примеров успешного промышленного применения дитиофосфорных реагентов, основанных на их комплексообразующих свойствах, является их использование в качестве экстрагентов в технологии обогащения в цветной металлургии [4, 5].

Способность диалкилдитиофосфорных кислот к образованию термодинамически устойчивых комплексов с ионами металлов в кислой среде делает их также весьма перспективными аналитическими реагентами для целей количественного неорганического анализа, в частности, хроматографического анализа. К аналитическим задачам, решаемым с помощью хроматографии хелатов, относятся анализ многокомпонентных смесей металлов при их сопоставимой концентрации, определение приоритетных компонентов на фоне больших количеств примесных, определение микроколичеств элементов в сложных объектах. Эта последняя задача является приоритетной для общей интенсификации промышленного загрязнения биосферы ионами тяжелых металлов. Необходимость определения микроколичеств ионов металлов в различных объектах накладывает специфические требования на условия проведения анализа: обязательной становится стадия концентрирования. С этой позиции диалкилдитиофосфорные реагенты обладают неоспоримым преимуществом, так как экстрагируемая форма металлов одновременно является и аналитической формой, что позволяет свести к минимуму временные и трудовые затраты при подготовке и проведении анализа. Благодаря высоким коэффициентам распределения, групповое экстракционное концентрирование диалкилдитиофосфатных комплексов позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования, и тем самым существенно снизить пределы обнаружения металлов. Легкость

метода синтеза позволяет получить большое разнообразие диалкилдитиофосфорных реагентов, различающихся строением и, соответственно, свойствами. В настоящей работе были синтезированы диалкильные производные дитиофосфорной кислоты на основе пентасульфида фосфора и соответствующих алифатических спиртов.

Вопрос влияния строения молекулы сорбата на хроматографическое поведение является центральным в теории удерживания хелатов. Решение этой задачи является условием совершенствования методического подхода к решению проблемы многоэлементного определения следовых количеств металлов в сложных объектах.

Наличие в молекуле хелата органической алкильной части придает ей существенно гидрофобные свойства, а строение хелатного узла с центральным атомом металла, координированным четырьмя атомами серы, которые, в свою очередь, ковалентно связаны с фосфором, создают уникальную электронную структуру. Путем изменения алкильной части молекулы хелата возникает возможность тонко регулировать хроматографическую подвижность молекулы, в том числе, и за счет перераспределения электронной плотности на хелатном узле.



Естественно, что при прочих равных условиях, удерживание хелатов, образованных одним хелатообразующим реагентом, будет зависеть только от природы атома металла. В принципе хроматографическая подвижность хелата должна быть симбатна эффективному заряду на центральном атоме. Такой подход к оценке относительного удерживания комплексов действительно оправдался для относительно полярных хелатов с донорными атомами кислорода и азота (например, порфирилаты, оксифинолилаты) [6], но не для существенно ковалентных дитиокарбаматов [7]. Удерживание хелатов в системах с неполярным сорбентом (обращено-фазных системах) происходит по механизму неспецифической адсорбции, а, следовательно, воздействие электроноакцепторных свойств центрального атома не может быть велико. Гораздо более существенными являются структурные особенности хелата, в частности, число и природа лигандов, и их расположение вокруг атома металла. Именно они определяют размер и относительную гидрофобность молекул, а, следовательно, селективность разделения.

При рассмотрении закономерностей влияния строения лиганда на удерживание хелатов необходимо учитывать изменение гидрофобной природы комплексов при изменении структуры лиганда. С ростом гидрофобной части молекулы растет площадь её контакта с углеводородной поверхностью сорбента и, следовательно, энергия неспецифической адсорбции. С другой стороны, рост размера лиганда, например, за счет увеличения длины алкильного заместителя, вызывает усиление сольвофобного эффекта, приводящего к выталкиванию неполярной (относительно полярного элюента) молекулы хелата на поверхность алкилмодифицированного сорбента, и в итоге – к увеличению удерживания. Поэтому одним из наиболее прямых подходов к описанию связи между удерживанием и структурой сорбата является корреляция параметра удерживания и мольного объема. В данном исследовании величину мольного объема рассчитывали исходя из инкрементов функциональных групп по Бонди [8].

На рисунке 1 показана зависимость параметра удерживания дитиофосфатов никеля с различным размером алкильной части лиганда. Характер зависимости демонстрирует практически идеальную линейность, что позволяет использовать данную корреляцию для прогнозирования удерживания хелатов в обращено-фазных системах.

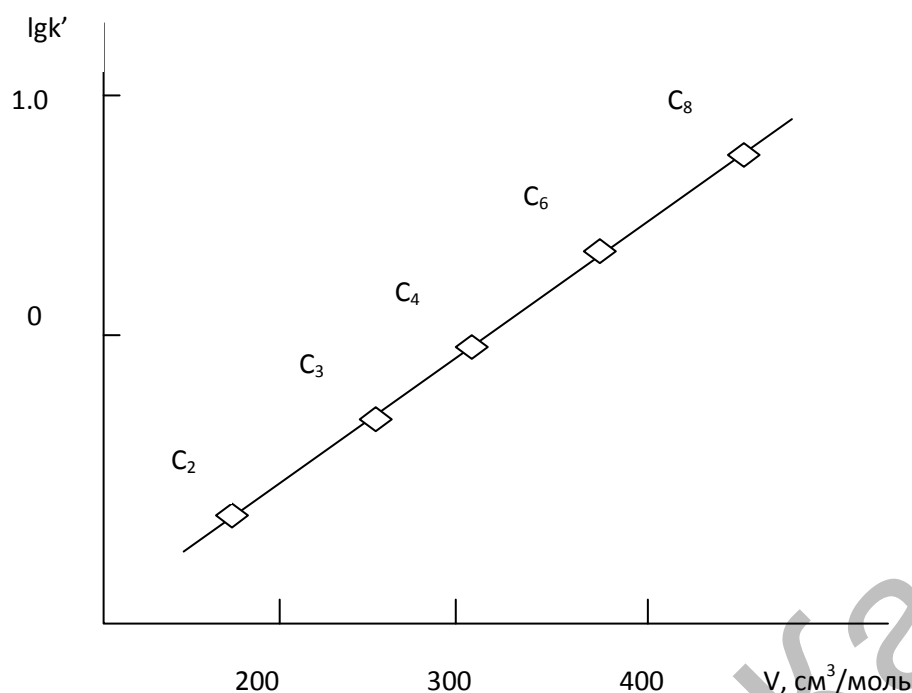


Рис. 1. Зависимость удерживания диалкилдитиофосфатов никеля от мольного объема

Существенную роль играет и изомерия алкильных заместителей лиганда. По данным, приведенным в таблице 1, отчетливо прослеживается разница в удерживании диалкилдитиофосфатов с линейными и разветвленными заместителями. С точки зрения сольвофобной теории [7] большую подвижность последних можно объяснить большей компактностью и, как следствие, меньшей площадью гидрофобной поверхности молекулы, что приводит к уменьшению дисперсионного взаимодействия и сольвофобного эффекта.

Таблица 1

Влияние строения лиганда на хроматографическую подвижность диалкилдитиофосфатов меди

Состав подвижной фазы (объемное соотношение ацетонитрил:вода)	Лиганд	R _f (изо)	R _f (норм)
95:5	(C ₃ H ₇ O) ₂ PSS	0,51	0,46
	(C ₄ H ₉ O) ₂ PSS	0,49	0,39

При оценке вклада специфических взаимодействий хелат-элюент в удерживание необходимо учитывать, что кроме атома металла и донорных атомов лиганда, в этих взаимодействиях могут участвовать и периферийные, не входящие в хелатный цикл электроотрицательные атомы лигандов. В случае диалкилдитиофосфатов – это атомы кислорода. Условия для их участие в специфических взаимодействиях в подвижной фазе вполне благоприятны, так как в данном случае меньшее значение имеет конформационная структура молекулы хелата. Этот факт объясняет высокую чувствительность удерживания диалкилдитиофосфатов к составу подвижной фазы (табл. 2)

Таблица 2.

Влияние состава подвижной фазы на хроматографическую подвижность дибутилдитиофосфата меди

Состав подвижной фазы (объемное соотношение ацетонитрил:вода)	Лиганд	R _f (изо)	R _f (норм)
95:5	(C ₄ H ₉ O) ₂ PSS	0,49	0,39
90:10		0,36	0,28

85:15		0,23	0,17
80:20		0,08	0,07

Таким образом, определяющее влияние на удерживание диалкилдитиофосфатов оказывают сольвофобные взаимодействия хелатов в подвижной фазе. Основными характеристиками молекулы, определяющими её удерживание в обращено-фазных системах, являются её размер и гидрофобность. Специфические взаимодействия в подвижной фазе ответственны за селективность разделения хелатов.

Литература:

1. www.investkz.com/articles. Республиканское совещание по вопросам развития химической промышленности. 09.10.2008. г. Тараз
2. www.kazenergy.com/kz. 18 пленарное заседание Совета иностранных инвесторов. 07.12.2007. г. Астана
3. Иванов М.А. Кристаллические комплексы с диалкилдитиокарбаматными и диалкилдитиофосфатными лигандами: синтез и строение. Дисс. К.х.н., 2009
4. Белова В.В., Жидкова Т.И., Холькин А.И. Экстракция палладия из хлоридных растворов дитиофосфатами аминов.//Ж. Неорг. Хим.-2000.- Т.45, №1.-С.131-136
5. Патрушев В.В., Булганина П.П. Экстракция неблагородных металлов в аффинаже платиновых металлов.//Фундаментальные исследования.-2006.- №7.-С.25
6. Kobayashi M., Saitoh K., Suzuki N. Reversed-phase HPLC of metal complexes on octadecyl bonded stationary phase//Cromatographia.-1985.-Vol.20, №1-P.49-52
7. <http://chem21.info/info/168540/>. Сольвофобная теория
8. Bondi A. Van der Waals volumes and radii.//J.Phys.Chem.-1964.-Vol.68, №3.- P.444-451