

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра аналитической химии и химии окружающей среды

На правах рукописи

Жарков Геннадий Павлович

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛОВ, ИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
АНАЛОГОВ И НОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Неудачина Людмила Константиновна

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Протолитические свойства алифатических β -аминокислот в водных растворах.....	12
1.1.1 Протолитические равновесия β -аланина	13
1.1.2 Протолитические равновесия таурина	14
1.1.3 Протолитические равновесия карбоновых β -аминокислот моноаминового ряда	16
1.1.4 Протолитические равновесия сульфоновых β -аминокислот моноаминового ряда	17
1.2 Протолитические свойства ароматических аминокислот в водных растворах	18
1.2.1 Протолитические равновесия производных антраниловой кислоты	19
1.2.2 Протолитические равновесия N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов.....	20
1.3 Комплексообразующие свойства алифатических β -аминокислот с катионами некоторых 3d-металлов в водных растворах	22
1.3.1 Комплексообразование β -аланина	23
1.3.2 Комплексообразование таурина	25
1.3.3 Комплексообразование карбоновых β -аминокислот моноаминового ряда	26
1.3.4 Комплексообразование сульфоновых β -аминокислот моноаминового ряда.....	29
1.4 Комплексообразующие свойства ароматических аминокислот в водных растворах.....	31
1.4.1 Комплексообразование производных антраниловой кислоты	31
1.4.2 Комплексообразование N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов.....	32
1.4.3 Применение ароматических β -аминокислот в аналитической практике	33
1.5 Кристаллические комплексы катионов некоторых 3d-металлов с N-производными β - аминокислот	34
1.6 Комплексообразующие сорбенты.....	35
1.6.1 Общая характеристика комплексообразующих сорбентов	36

1.6.2 Применение комплексообразующих сорбентов при концентрировании микроэлементов в природных водах	39
1.6.3 Применение комплексообразующих сорбентов при определении благородных металлов	40
1.7 Распространение модели химических реакций на исследования свойств комплексообразующих сорбентов	43
1.8 Постановка задачи исследования	48
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1 Объекты исследования	50
2.2 Используемая аппаратура	52
2.3 Методика приготовления растворов	53
2.4 Методика рН-потенциометрического титрования	54
2.5 Методика спектрофотометрического титрования	55
2.6 Методика подготовки сорбента к работе	56
2.7 Методика измерения удельной поверхности сорбента.....	56
2.8 Методика определения термической устойчивости сорбентов	56
2.9 Методика измерения удельного содержания лигандных групп	56
2.10 Методика рН-потенциометрического титрования водных суспензий <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов	57
2.11 Методика измерения концентрации ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией	58
2.12 Методика спектрофотометрического измерения концентрации ионов платины (IV) и палладия (II)	58
2.13 Методика определения степени набухания <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов	58
2.14 Методика сорбционного эксперимента	59
2.15 Методика определения схемы кислотной диссоциации лигандных групп методом ИК-спектроскопии	60
2.16 Использование современных методов обработки экспериментальных данных	60
ГЛАВА 3 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ	65

3.1 Протолитические свойства N-функционализированных карбоновых β -аминокислот	65
3.2 Комплексообразующие свойства N-функционализированных карбоновых β -аминокислот	69
3.3 Протолитические свойства N-функционализированных сульфоновых β -аминокислот	78
3.4 Комплексообразующие свойства N-функционализированных сульфоновых β -аминокислот	80
3.5 Протолитические свойства ароматических аминокислот	84
3.6 Комплексообразующие свойства ароматических аминокислот	90
ГЛАВА 4 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОРТО-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА	94
4.1 Протолитические свойства <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов	94
4.1.1 Определение удельного содержания лигандных групп <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов.....	94
4.1.2 Определение показателей констант кислотной диссоциации лигандных групп <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов	96
4.1.3 Определение схемы кислотной диссоциации лигандных групп <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов.....	98
4.2 Равновесие сорбции ионов некоторых переходных металлов на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах	100
4.2.1 Зависимость сорбции ионов некоторых переходных металлов на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах от кислотности среды	100
4.2.2 Зависимость сорбции ионов некоторых переходных металлов на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах от концентрации сорбтива.....	107
4.2.3 Комплексообразующие свойства <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов.....	110
ГЛАВА 5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРТО-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛОВ	114
5.1 Определение эксплуатационных характеристик <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов .	114
5.2 Влияние кислотности и состава среды на селективность сорбции ионов переходных металлов на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах в статических условиях	115

5.2.1 Влияние кислотности и состава среды на селективность сорбции ионов серебра (I) на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах.....	115
5.2.2 Влияние кислотности среды и степени модифицирования <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов на сорбцию ионов палладия (II), платины (IV) и золота (III) из индивидуальных растворов	120
5.2.3 Влияние кислотности среды и степени модифицирования <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов на сорбцию ионов палладия (II), платины (IV) и золота (III) при их совместном присутствии.....	121
5.2.4 Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов золота (III) и палладия (II) в присутствии 100-кратного избытка <i>d</i> -металлов на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах.....	124
5.3 Исследование сорбции ионов переходных металлов на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах в динамических условиях	125
5.3.1 Исследование влияния степени модифицирования и состава среды на селективность сорбции ионов серебра (I) на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах.....	125
5.3.2 Исследование влияния степени модифицирования и состава среды на сорбцию ионов платины (IV) и золота (III) на <i>орто</i> -сульфоаминополистиролах	127
5.4 Регенерационные свойства <i>орто</i> -сульфоаминополистиролов в статическом и динамическом режимах.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	130
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Установление свойств новых комплексообразующих сорбентов требует исследования физико-химических закономерностей сорбции ионов металлов. Получаемые зависимости играют важную роль не только в обосновании практического применения конкретного сорбента, но и в создании фундаментальной основы для целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами. В этом контексте особое внимание уделяется изучению влияния свойств самого сорбционного материала на селективность концентрирования. Поскольку свойства комплексообразующих сорбентов при прочих равных условиях определяются в основном природой функциональных групп, возникает необходимость фундаментального исследования физико-химических свойств низкомолекулярных аналогов структурных звеньев, содержащих идентичные активные центры. Сходство свойств функциональных групп комплексообразующих сорбентов и их мономерных структурных аналогов продемонстрировано в ряде независимых исследований [1–3].

Наиболее востребованными полимерными матрицами для создания разнообразных комплексообразующих сорбентов являются линейный полистирол и его сополимеры. В числе известных сорбентов следует отметить материалы с иминодиацетатными функциональными группами, к которым относятся Chelex 100 и Dowex A-1. Свойства комплексообразующих сорбентов на основе полистирола зависят от различных факторов, включая свойства самой полимерной матрицы, ее структуру, степень сшивки, пористость и другие характеристики. Сорбционные свойства комплексообразующих сорбентов определяются не только типом функциональных групп, но и методом синтеза, однородностью функционализации и прочими факторами. Полистирольные сорбенты характеризуются высокой стабильностью в кислых и щелочных средах, а также хорошими механическими характеристиками. Введение аминогрупп в полистирол существенно повышает его реакционную способность, расширяя возможности модификации посредством различных органических реакций. Получаемый аминополимер, известный как аминополистирол, обладает способностью сорбировать ионы металлов благодаря наличию электронодонорных групп в его структуре. При этом сорбция может осуществляться двумя способами: посредством электростатического взаимодействия между протонированными аминогруппами и анионными комплексами катионов металлов, а также посредством образования комплексов катионов металлов с функциональными аминогруппами.

На кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Уральского федерального университета проводятся систематические исследования свойств комплексообразующих

материалов на основе полимерных матриц различной природы, в том числе полистиролов. Недавние исследования [4] посвящены изучению физико-химических характеристик материалов на основе аминополистирола с варьируемой степенью сульфэтилирования. Было показано, что сульфэтилирование аминополистирола позволяет улучшить селективные свойства сорбционного материала. При введении сульфогруппы непосредственно в ароматическое ядро в *орто*-положение ожидается высокая селективность сорбции катионов благородных металлов, ввиду благоприятного взаиморасположения лигандных групп и, как следствие, удовлетворения геометрических предпочтений катиона-комплексобразователя. В институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова впервые синтезированы сорбенты на основе *орто*-сульфоаминополистирола со степенями модифицирования 0.35, 0.5, 0.6 и 0.87 (**САП 0.35**, **САП 0.5**, **САП 0.6**, **САП 0.87**) и некоторые перспективные органические реагенты: N-производные β-аланина – N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-β-аланин (**бис-ГМЭБА**), N-[трис-(гидроксиметил)метил]-β-аланин (**трис-ГММБА**), N-[бис-(гидроксиметил)метил]-β-аланин (**бис-ГММБА**), N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-β-аланин (**бис-2-ГЭБА**); N-производные иминодипропионовой кислоты (ИДП) – N-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовая кислота (**2-ГЭИДП**), N-(3-гидроксипропил)-иминодипропионовая кислота (**3-ГПИДП**), N-(2,3-дигидроксипропил)-иминодипропионовая кислота (**2,3-ДГПИДП**); N-производные таурина – N-[2-(2-пиридил)этил]-таурин (**2-ПЭТ**), N-[2-(4-пиридил)этил]-таурин (**4-ПЭТ**), N-[трис-(гидроксиметил)метил]-таурин (**трис-ГММТ**), свойства которых ранее не исследовались.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» по мероприятию Т, закупка № ПРТС48С4Т28.1-22 «Выплата грантов на проведение научных исследований НПР Университета», 09.2022–11.2022 и при финансовой поддержке Российского научного фонда № 21-73-00052, 07.2021–06.2023, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>.

Степень разработанности темы исследования

В предыдущих исследованиях на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Уральского федерального университета были изучены свойства сорбентов на основе аминополистирола, полиаллиламина [4], полиэтиленimina и хитозана [3] с различными степенями сульфэтилирования. Было показано, что несмотря на общие закономерности, связанные с увеличением селективности сорбции отдельных ионов металлов с увеличением степени модифицирования, важное влияние на сорбцию оказывает природа аминополимерной матрицы. Настоящая работа является логическим продолжением исследований свойств

аминополимеров и, поскольку на селективность сорбции потенциально может также влиять природа закрепленных функциональных групп, направлена на фундаментальное изучение физико-химических свойств перспективных комплексообразующих реагентов – низкомолекулярных аналогов структурных звеньев ряда известных сорбционных материалов и новых сорбентов на основе *орто*-сульфоаминополистирола.

Цели и задачи работы

Целью данной диссертационной работы являлось установление физико-химических свойств перспективных объектов: *орто*-сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексообразующих реагентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение констант кислотной диссоциации функциональных групп в структуре реагентов: алифатических и ароматических карбоновых и сульфоновых аминокислот моноаминового ряда – и констант образования их металлокомплексов.
2. Определение удельного содержания и констант кислотной диссоциации функциональных аминогрупп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов. Получение изотерм сорбции ряда катионов переходных металлов из индивидуальных растворов. Определение стехиометрического состава и констант образования металлокомплексов на поверхности исследуемых сорбентов.
3. Определение эксплуатационных характеристик *орто*-сульфоаминополистиролов: термической устойчивости, степени набухания, удельной поверхности.
4. Установление влияния степени модифицирования сорбционных материалов на основе *орто*-сульфоаминополистирола и состава раствора на сорбцию катионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов в статическом режиме. Выбор условий селективного концентрирования ионов благородных металлов.
5. Получение динамических выходных кривых сорбции катионов меди (II), серебра (I), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов. Выявление влияния степени модифицирования сорбционного материала и состава раствора на селективность сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентных растворов в динамическом режиме.
6. Оценка регенерационных свойств *орто*-сульфоаминополистиролов в статическом и динамическом режимах.

Научная новизна

1. Для новых сорбционных материалов на основе *орто*-сульфоаминополистирола, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов определены схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп в структуре объектов, константы образования их металлокомплексов.
2. Получены изотермы сорбции ряда катионов переходных металлов из индивидуальных растворов. Проведен сопоставительный анализ моделей физической адсорбции и хемосорбции применительно к новым объектам – *орто*-сульфоаминополистиролам.
3. Получены динамические выходные кривые сорбции катионов меди (II), серебра (I), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов. Оценены динамические обменные емкости *орто*-сульфоаминополистиролов.
4. Для *орто*-сульфоаминополистиролов установлены зависимости влияния степени модифицирования и состава раствора на сорбцию катионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов в статическом и динамическом режимах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Комплексный подход с применением методов рН-, рМ-потенциометрии, а также УФ-, видимой и ИК-спектроскопии позволил установить закономерности между структурой изученных объектов и их комплексообразующими свойствами. Полученная информация может быть использована в химическом дизайне новых сорбционных материалов и реагентов, а также для разработки количественных методов определения и маскирования катионов металлов. Использование реагентов в сорбционном эксперименте может являться дополнительным инструментом варьирования селективности сорбции. Установленные эксплуатационные характеристики: термическая устойчивость, влагоемкость, удельная поверхность – и условия селективного концентрирования ионов благородных металлов в статическом и динамическом режимах могут быть применены в разработке методик сорбционного разделения и концентрирования в технологических процессах.

Установленные в работе количественные параметры, такие как коэффициенты селективности сорбции, степени извлечения, константы кислотной диссоциации и комплексообразования функциональных групп сорбентов и реагентов для ряда катионов переходных металлов могут быть использованы в качестве справочных. Результаты, полученные в работе, полезны для использования их в учебном процессе при чтении лекций по дисциплинам, связанным с количественным физико-химическим анализом процессов комплексообразования в водных растворах и на поверхности химически модифицированных полимеров.

Методология и методы исследования

Исследование протолитических и комплексообразующих свойств органических реагентов проведено методами рН-потенциометрического или спектрофотометрического титрования. Параметры, характеризующие равновесия в водных растворах органических реагентов, определены современными методами обработки экспериментальных данных с использованием специализированных программных пакетов.

Исследование протолитических свойств *орто*-сульфоаминополистиролов с различными степенями модифицирования проведено методом рН-потенциометрического титрования водных суспензий. Схема кислотной диссоциации лигандных групп *орто*-сульфоаминополистиролов установлена по результатам измерений, выполненных методами ИК-спектроскопии и рН-потенциометрии. Удельное содержание лигандных групп определено методом обратного кислотно-основного рН-потенциометрического титрования.

Определение эксплуатационных характеристик *орто*-сульфоаминополистиролов: термической устойчивости и удельной поверхности проводили с использованием специализированных анализаторов. Степень набухания определяли весовым методом.

Сорбционные свойства материалов на основе *орто*-сульфоаминополистирола в статических условиях исследованы методом ограниченного объема, в динамических условиях – путем пропускания исследуемого раствора через концентрирующий патрон с сорбентом. Определение концентраций ионов металлов в многокомпонентных растворах до и после сорбции, а также в растворах после десорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией; в индивидуальных растворах – методами спектрофотометрии или рМ-потенциометрии.

Параметры, характеризующие равновесие сорбции ионов металлов *орто*-сульфоаминополистиролами, определяли путем обработки изотерм сорбции как известными моделями физической адсорбции, так и моделями хемосорбции с использованием надстройки к табличному процессору Microsoft Excel.

Положения, выносимые на защиту

1. Схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп *орто*-сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов, константы образования их металлокомплексов.
2. Эксплуатационные характеристики *орто*-сульфоаминополистиролов: термическая устойчивость, влагоемкость, удельная поверхность.
3. Коэффициенты селективности сорбции и степени извлечения катионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов *орто*-сульфоаминополистиролами.

4. Оптимальные условия селективного концентрирования ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами и регенерации сорбентов в статическом и динамическом режимах.

Степень достоверности и апробация результатов

Надежность экспериментальных данных и выводов, сделанных на их основе, подтверждается согласованными результатами, полученными с помощью независимых физико-химических методов. Все результаты были обработаны и проанализированы с использованием статистических методов. Сформулированные выводы являются обоснованными, основываются на полученных экспериментальных данных и соответствуют современным научным представлениям. Основные результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на Региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век» (Ижевск, 2019 г.), XXIX – XXXIII Российских молодежных научных конференций с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2019 – 2023 гг.), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (Пермь, 2021 г.), Всероссийской конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век» (Ижевск, 2022 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале (Пермь, 2022 г.).

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, написании и подготовке публикаций вместе с соавторами.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в международные базы Scopus и Web of Science, 14 – в виде тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 202 библиографические ссылки. Текст работы изложен на 151 странице, включает в себя 36 рисунков и 65 таблиц.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Поскольку свойства комплексообразующих сорбентов при прочих равных условиях определяются в основном природой функциональных групп, возникает необходимость всестороннего рассмотрения физико-химических свойств N-функционализированных β -аминокислот – низкомолекулярных аналогов структурных звеньев ряда комплексообразующих аминополимеров. Ввиду того, что прогнозирование и интерпретацию свойств комплексообразующих полимерных материалов удобнее всего проводить на примере мономерных структурных аналогов, содержащих идентичные активные центры, целью написания литературного обзора является обобщение имеющихся данных о протолитических равновесиях и образовании комплексов алифатических и ароматических аминокислот с катионами переходных металлов в водных растворах. Обобщаются структурные особенности кристаллических комплексов, образуемых β -аминокислотами и некоторыми ионами переходных металлов. Также рассматриваются закономерности, связанные с влиянием структуры лиганда и природы катиона металла на устойчивость образующихся комплексов. Отдельно обсуждаются протолитические и сорбционные свойства известных аминополимеров с функциональными группами β -аминокислот.

1.1 Протолитические свойства алифатических β -аминокислот в водных растворах

Основность аминогруппы играет важную роль в комплексообразовании алифатических аминокислот. При прочих равных условиях алифатические аминокислоты с более высокой основностью аминогруппы образуют более прочные координационные связи с катионами-акцепторами [5]. Однако при обсуждении селективности процесса комплексообразования приходится говорить о способах не усиления, а, наоборот, ослабления основности аминогруппы, поскольку данный подход является одним из вариантов известного в химии способа дифференцирования свойств ряда аналогичных реагентов. Одним из путей является введение в N-положение электроноакцепторных заместителей. Другим – изменение природы кислотной группы, например, замена кислотной карбоксильной группы на сильнокислотную сульфогруппу. Именно поэтому исследование термодинамики протолитических равновесий алифатических карбоновых и сульфоновых аминокислот представляет собой вопрос первостепенной важности.

1.1.1 Протолитические равновесия β-аланина

β-Аланин является первым представителем класса β-аминокислот. Ионизация функциональных групп β-аланина происходит в разных областях pH: карбоксильная группа ионизируется в слабокислой среде (pH 3–4), аммонийная группа – в слабощелочной (pH 9.5–10.5). В зависимости от кислотности раствора β-аланин существует в трех формах: катионной (H_2L^+), цвиттер-ионной (HL^0) и анионной (L^-). На рисунке 1.1 схематично изображен процесс кислотной диссоциации β-аланина.

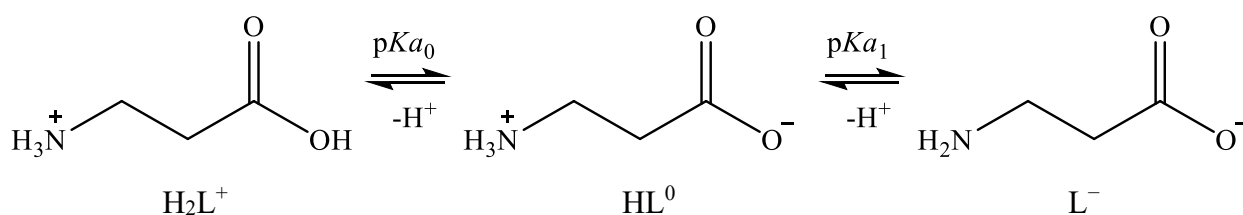


Рисунок 1.1 – Схема кислотной диссоциации β-аланина

Выполнено множество исследований [6–10], нацеленных на определение констант кислотной ионизации β-аланина различными экспериментальными методами. Для систематизации этой информации I. Sovago и коллеги [11, 12], по указанию ИЮПАК, провели критический анализ. По итогам этого анализа даны рекомендации по значениям констант кислотной ионизации β-аланина, которые представлены в таблице 1.1. Кроме того, в таблице 1.2 представлены данные об энтальпиях кислотной диссоциации β-аланина, а также проведено сравнение с аналогичными параметрами для глицина и α-аланина.

Таблица 1.1 – Рекомендованные комиссией ИЮПАК значения показателей констант кислотной диссоциации β-аланина и некоторых α-аминокислот ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) [11, 12]

Соединение	I , моль/дм ³	pK_{a0}	pK_{a1}
β-Аланин	0.0	3.55 ± 0.01	10.26 ± 0.03
	0.1–0.2	3.57 ± 0.05	10.14 ± 0.05
Глицин	0.0	2.36 ± 0.02	9.78 ± 0.01
	0.1–0.2	2.37 ± 0.07	9.60 ± 0.05
	1.0	2.44 ± 0.03	9.65 ± 0.01
α-Аланин	0.0	2.33 ± 0.04	9.89 ± 0.02
	0.05–0.2	2.34 ± 0.05	9.72 ± 0.05
	1.0	2.43 ± 0.02	9.81 ± 0.07
Валин	0.05–0.2	2.28 ± 0.03	9.54 ± 0.05

Из таблицы 1.1 следует, что значения показателей констант кислотной диссоциации α -аминокислот близки, а удлинение алифатических боковых цепей незначительно повышает основность аминогруппы. Сравнивая значения констант кислотной ионизации β -аланина и α -аминокислот, можно сделать вывод, что из-за большего расстояния между функциональными группами β -аланина и их меньшего взаимовлияния, основность этих функциональных групп выше, чем у α -аминокислот.

Таблица 1.2 – Рекомендованные комиссией ИЮПАК значения энтальпий кислотной диссоциации β -аланина и некоторых α -аминокислот ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [11, 12]

Соединение	I , моль/дм ³	$\Delta H^{\circ}(-\text{COOH})$, кДж/моль	$\Delta H^{\circ}(-\text{NH}_3^+)$, кДж/моль
β -Аланин	0.0	5.1 ± 0.4	47.3 ± 0.2
	0.1–0.2	—	48.4 ± 0.2
Глицин	0.0	4.4 ± 0.4	44.6 ± 0.6
	0.1–0.2	4.3 ± 0.2	45.4 ± 1.2
α -Аланин	0.0	3.0 ± 0.3	44.5 ± 0.5
	0.1–0.2	2.9 ± 0.2	45.0 ± 1.5
Валин	0.0	—	44.8 ± 0.2
	0.1–0.2	—	45.3 ± 0.5

Из таблицы 1.2 следует, что ионизация карбоксильной группы сопровождается не-большим положительным изменением энтальпии, в то время как кислотная диссоциация аммонийной группы сильно эндотермична. Отщепление бетаинового протона β -аланина протекает более эндотермично, чем у α -аминокислот, что согласуется с большей основностью аминогруппы β -аланина. Также можно сделать вывод, что увеличение ионной силы незначительно повышает энтальпию кислотной диссоциации аммонийной группы.

1.1.2 Протолитические равновесия таурина

Таурин – 2-аминоэтансульфоновая кислота, является структурным аналогом β -аланина. С типичными β -аминокислотами его роднит то, что в его структуре присутствуют основная амино- и кислотная сульфогруппы, вследствие этого в водных растворах таурин находится преимущественно в виде цвиттер-иона. Таурин, также как и типичные β -аминокислоты, в зависимости от pH среды в растворе может находиться в трех формах – катионной, цвиттер-ионной и анионной.

Константы кислотной диссоциации таурина определялись рядом авторов [13–15] и представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Показатели констант кислотной диссоциации таурина ($I = 0.1$ моль/дм³, $T = 25$ °C)

Соединение	pK_{a0}	pK_{a1}	Литература
Таурин	1.54 ± 0.04	8.93 ± 0.03	[13]
	—	8.93 ± 0.02	[14]
	1.54 ± 0.04	9.12 ± 0.02	[15]

Комиссией НИСТ [16] была проведена критическая оценка констант кислотной диссоциации таурина, полученных при различной ионной силе раствора и температуре $T = 25$ °C, данные приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Рекомендованные комиссией НИСТ показатели констант кислотной диссоциации таурина ($T = 25$ °C) [16]

Соединение	I , моль/дм ³	pK_{a0}	pK_{a1}
Таурин	0.0	−0.33	9.06
	0.1	—	8.90
	0.5	—	8.80

Аминогруппа в структуре таурина характеризуется более низкой основностью по сравнению с аминогруппой в структуре β-аланина. Сульфогруппа в таурине оказывает более сильный отрицательный индуктивный эффект, чем карбоксильная группа в структуре β-аланина. Это снижает электронную плотность на атоме азота аминогруппы таурина, уменьшая ее основность.

Обсуждение констант кислотной диссоциации группы $-\text{SO}_3\text{H}$ основывается на предположении, что группа полностью ионизирована, поскольку сульфоновые кислоты обычно рассматриваются как сильные кислоты. С учетом существующих в литературе оценок данной величины несколькими независимыми методами [17, 18], справедливым является утверждение, что K_{a0} больше единицы, соответственно $pK_{a0} < 0$.

Энтальпии кислотной диссоциации таурина определены в работе [15] при $I = 0.1$ моль/дм³, $T = 25$ °C методом калориметрии, и их значения соответственно равны $\Delta H^\circ(-\text{SO}_3\text{H}) = (0.19 \pm 0.14)$ кДж/моль и $\Delta H^\circ(-\text{NH}_3^+) = (41.77 \pm 0.28)$ кДж/моль.

Энтальпия ионизации сульфогруппы таурина характеризуется значением близким к нулю, тогда как энтальпия кислотной диссоциации аммонийной группы таурина сопоставима с соответствующими значениями для β-аланина и глицина. При этом уменьшение величин pK_{a1} и $\Delta H^\circ(-\text{NH}_3^+)$ при переходе β-аланин – глицин – таурин связано с понижением основности атома азота.

1.1.3 Протолитические равновесия карбоновых β -аминокислот моноаминового ряда

В литературе отсутствуют специальные исследования по механизму кислотной диссоциации алифатических β -аминокислот, однако сопоставление с изученными α -аминокислотами позволяет предположить, что все они обладают цвиттер-ионной структурой. Таблица 1.5 содержит значения показателей констант кислотной диссоциации некоторых алифатических β -аминокислот моноаминового ряда.

Показано, что β -аминокислоты обладают более слабыми кислотными свойствами, чем аналогичные α -аминокислоты, из-за большего влияния положительного заряда аминогруппы на карбоксильную группу в последних. Замена ацетатных групп на пропионатные в рядах ИДА – ИПА – ИДП или НТА – НПА – НДПА – НТП приводит к увеличению основности аминогруппы. Введение 2-гидроксиэтильной группы в структуру β -аланина (реагент моно-2-ГЭБА) или иминодипропионовой кислоты (реагент 2-ГЭИДП) существенно снижает основность аминогруппы.

Таблица 1.5 – Показатели констант кислотной диссоциации некоторых алифатических аминокислот моноаминового ряда ($T = 20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{--}0.5$ моль/дм³)

Наименование реагента	Обозначение реагента	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Литература
β -аланин	БА	3.57	10.14			[11]
N-моно(2-гидроксиэтил)- β -аланин	моно-2-ГЭБА	3.40	9.72			[19]
иминодиуксусная кислота	ИДА	—	2.54	9.12		[20]
N-(2-гидроксиэтил)-иминодиуксусная кислота	2-ГЭИДА	—	1.96	8.78		[21]
N-(3-гидроксипропил)-иминодиуксусная кислота	3-ГПИДА	—	2.06	9.24		[23]
иминодипропионовая-уксусная кислота	ИПА	—	3.61	9.46		[22]
иминодипропионовая кислота	ИДП	—	4.11	9.61		[20]
N-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовая кислота	2-ГЭИДП	—	3.93	8.91		[23]
нитрилотриуксусная кислота	НТА	0.70	1.82	2.38	9.05	[24]
нитрилопропионовая-диуксусная кислота	НПА	1.07	2.22	3.65	9.29	[24]
нитрилодипропионовая-уксусная кислота	НДПА	1.95	3.12	4.00	9.55	[24]
нитрилотрипропионовая кислота	НТП	2.71	3.77	4.28	9.59	[24]

1.1.4 Протолитические равновесия сульфоновых β -аминокислот моноаминового ряда

Множество работ [25–33] по изучению протолитических свойств производных таурина посвящено таким соединениям, как N,N-бис(2-гидроксиэтил)-таурин (BES) и N-[трис-(гидроксиметил)-метил]-таурин (TES), так как их водные растворы являются так называемыми буферными растворами Гуда (Good's buffers) [34]. Реагенты BES и TES удовлетворяют описанным в работе [34] требованиям, предъявляемым к буферным растворам, оптимально подходящим для применения в биологических исследованиях.

Комиссией НИИТ [16] была проведена критическая оценка значений констант и энтальпий процесса кислотной диссоциации BES и TES, полученных при различной ионной силе раствора и температуре $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, данные приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Рекомендованные комиссией НИИТ показатели констант и значения энтальпий процесса кислотной диссоциации реагентов BES и TES ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [16]

Соединение	I , моль/дм ³	$\Delta H^{\circ} (-\text{NH}_3^+)$, кДж/моль	pK_{a1}
BES	0.0	24.2	7.19
	0.1	25.3	7.11
	0.15	25.7	
TES	0.0	32.0	7.55
	0.1	—	7.60

При сопоставлении данных из таблиц 1.4 и 1.6 можно сделать вывод о том, что основность аминогруппы реагентов BES и TES много ниже основности аминогруппы таурина, величина K_{a1} для реагентов BES и TES примерно на два порядка больше соответствующей величины для таурина. Данное обстоятельство объясняется отрицательным индуктивным эффектом гидроксиалкильных заместителей в N-положении.

В недавней работе [35] впервые обсуждаются протолитические свойства некоторых новых гидроксиалкильных производных таурина и иминодиэтансульфоновой кислоты (ИДЭС). По мнению авторов [35] обсуждаемые реагенты могут выполнять роль компонентов буферных растворов Гуда, так как соответствуют всем критериям [34]. В таблице 1.7 приведены показатели констант кислотной диссоциации аммонийной группы данных реагентов.

Таблица 1.7 – Показатели констант кислотной диссоциации аммонийной группы таурина и его производных ($I = 0.1$ моль/дм³, $T = 25$ °C) [35]

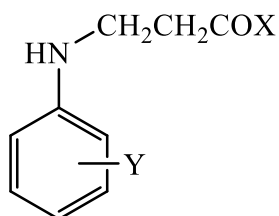
Наименование реагента	Обозначение реагента	pK_{a1}
таурин	Т	8.93
N-(3-гидроксипропил)-иминодиэтансульфоновая кислота	3-ГПДЭС	6.64 ± 0.01
N-(2-гидроксиэтил)-иминодиэтансульфоновая кислота	2-ГЭИДЭС	6.36 ± 0.05
N-(2,3-дигидроксипропил)-иминодиэтансульфоновая кислота	2,3-ДГПДЭС	6.00 ± 0.06
N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-таурин	бис-ГМЭТ	8.07 ± 0.04
N-[бис-(гидроксиметил)метил]-таурин	бис-ГММТ	7.18 ± 0.06

По данным из таблицы 1.7 можно сделать вывод, что аминогруппа в структуре производных иминодиэтансульфоновой кислоты (реагенты: 3-ГПДЭС, 2-ГЭИДЭС и 2,3-ДГПДЭС) менее основная по сравнению с аминогруппой производных таурина (реагенты: бис-ГМЭТ и бис-ГММТ), это может быть объяснено большим отрицательным индуктивным эффектом со стороны сульфогрупп, а также возникновением пространственно более выгодных внутримолекулярных водородных связей. Величина pK_{a1} уменьшается в ряду реагентов 3-ГПДЭС – 2-ГЭИДЭС – 2,3-ДГПДЭС, что может быть связано с изменением длины алкильного фрагмента, а также с увеличением числа гидроксильных групп. Уменьшение величины pK_{a1} при переходе от реагента бис-ГМЭТ к реагенту бис-ГММТ объясняется дополнительным положительным индуктивным эффектом метильной группы в реагенте бис-ГМЭТ.

1.2 Протолитические свойства ароматических аминокислот в водных растворах

Цвиттер-ионная структура большинства алифатических β -аминокислот не вызывает сомнений. Однако механизм кислотной диссоциации ароматических аминокислот остается предметом дискуссий, особенно в присутствии сильных электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце. Это связано с тем, что электроноакцепторные заместители могут стабилизировать молекулярную форму аминокислоты, делая ее более предпочтительной, чем цвиттер-ион. Именно поэтому многие ароматические аминокислоты обладают низкой растворимостью в воде, что может затруднять изучение их протолитических свойств

Протолитические равновесия в растворах производных антраниловой кислоты (см. рисунок 1.2) изучены в работах [36–38]. Аналогично самой антраниловой кислоте, они являются амфолитами, способными присоединять и отдавать протон. Константы кислотной ионизации, определенные методами рН-потенциометрического и спектрофотометрического титрования, представлены в таблице 1.8. Для сравнения приведены константы родственных соединений – бензойной (**R₅**), антраниловой (**R₆**) и N-(карбоксиметил)антраниловой (**R₇**) кислот.



R₁: X = OH; Y = *n*-COOH;
R₂: X = OH; Y = *m*-COOH;
R₃: X = OH; Y = *o*-COOH;
R₄: X = NH₂; Y = *o*-COOH.

Рисунок 1.2 – Структурная формула ряда N-арилзамещенных β-аланинов (**R₁ – R₃**) и N-(2-карбамоилэтил)антраниловой кислоты (**R₄**)

Таблица 1.8 – Показатели констант кислотной диссоциации производных антраниловой кислоты ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = 20\text{--}25$ °C) [36–41]

Реагент	pKa ₀		pKa ₁		pKa ₂		Литература
	СФМ	ПМ	СФМ	ПМ	СФМ	ПМ	
R₁	1.29	—	4.25	4.27	—	5.01	[36]
R₂	2.20	—	4.26	4.02	—	5.01	[36]
R₃	1.73	—	4.68	4.04	—	5.36	[36]
R₃	1.50	1.30	—	3.88	5.23	5.28	[38]
R₄	1.39	1.20–1.90	4.63	4.623			[37]
R₅			—	4.210			[39]
R₆	—	2.186	—	4.679			[40]
R₇	—	—	—	3.30	—	4.90	[41]

Примечания:
СФМ – спектрофотометрия;
ПМ – потенциометрия.

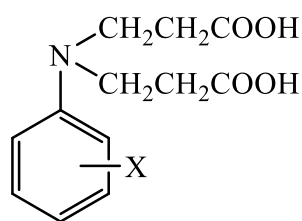
При сопоставлении констант, полученных двумя методами: спектрофотометрии и потенциометрии – авторы работы [36] утверждают, что спектрофотометрически не представляется возможным определить величины pK_{a2} соединений **R1** – **R3**, а, следовательно, эта константа относится к ионизации алифатической карбоксильной группы. С другой стороны, спектрофотометрически можно фиксировать процесс протонирования аминогруппы, а также ионизацию карбоксильной группы, непосредственно связанной с бензольным ядром. Сходство значений pK_{a1} бензойной (**R5**) и антраниловой кислот (**R6**), а также соединений **R1** – **R4** предполагает, что эта константа связана с диссоциацией ароматической карбоксильной группы. По остаточному принципу величину pK_{a0} следует отнести к процессу депротонирования аммонийного азота. Невозможность определения pK_{a0} методом потенциометрии авторы работы [36] справедливо обосновывают тем, что для достижения необходимой точности определения величины K_a концентрация реагента должна быть больше ожидаемой величины K_a . Плохая растворимость обсуждаемых реагентов в воде не позволяет выполнить данное условие. Из таблицы 1.8 также следует, что замена глицинатного фрагмента (реагент **R7**) на β -аланинатный (реагент **R3**) приводит к понижению основности как алифатической, так и ароматической карбоксильной группы.

Рассматриваемые реагенты не имеют цвиттер-ионной структуры, присущей большинству алифатических аминокислот. Наиболее основной группой в структуре лигандов является карбоксилатная группа, а наименее основной — аминогруппа. Подтверждением отсутствия цвиттер-ионной структуры в обсуждаемых реагентах могут также служить результаты расшифровки кристаллической структуры антраниловой кислоты, в которой протон локализован на карбоксильной группе, не образуя водородных связей с аминогруппой [42].

1.2.2 Протолитические равновесия N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов

В работе [36] авторами была замечена закономерность в изменении основности аминогруппы ряда N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов (см. рисунок 1.3). Величины pK_{a2} , описывающие кислотную диссоциацию аммонийных групп ряда, увеличиваются при переходе от электроноакцепторных к электронодонорным заместителям в бензольном ядре, однако характеристика обнаруженным закономерностям была дана лишь на качественном уровне. Для количественной оценки связи структура-свойство может быть полезен корреляционный анализ. Этот метод, используя ограниченное количество экспериментальных данных, предоставляет обширные возможности для прогнозирования и широко применяется в органической, координационной и аналитической химии.

В работе [43] проводили аналогичные исследования, а в качестве количественного критерия оценки связи структура-свойство предложили σ^0 -константы Гаммета. В таблице 1.9 приведены показатели констант кислотной диссоциации pK_a , рассчитанные из спектрофотометрических и потенциометрических данных при $I = 0.1$ моль/дм³. Корреляция констант кислотной диссоциации, отражающих основность атома азота ряда N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов (**R**₈ – **R**₁₇), σ^0 -константами Гаммета, полученными Мак-Даниэлем и Брауном из констант ионизации замещенных бензойных кислот [44] отображена на рисунке 1.4.



X = *m*-NO₂ (**R**₈), *n*-Br (**R**₉), H (**R**₁₀), *m*-CH₃ (**R**₁₁), *n*-CH₃ (**R**₁₂), *o*-CH₃ (**R**₁₃), *n*-OCH₃ (**R**₁₄), *o*-OCH₃ (**R**₁₅), *n*-OH (**R**₁₆), *o*-OH (**R**₁₇)

Рисунок 1.3 – Структурная формула N,N-ди(2-карбоксиэтил)-анилинов (**R**₈ – **R**₁₇) [43]

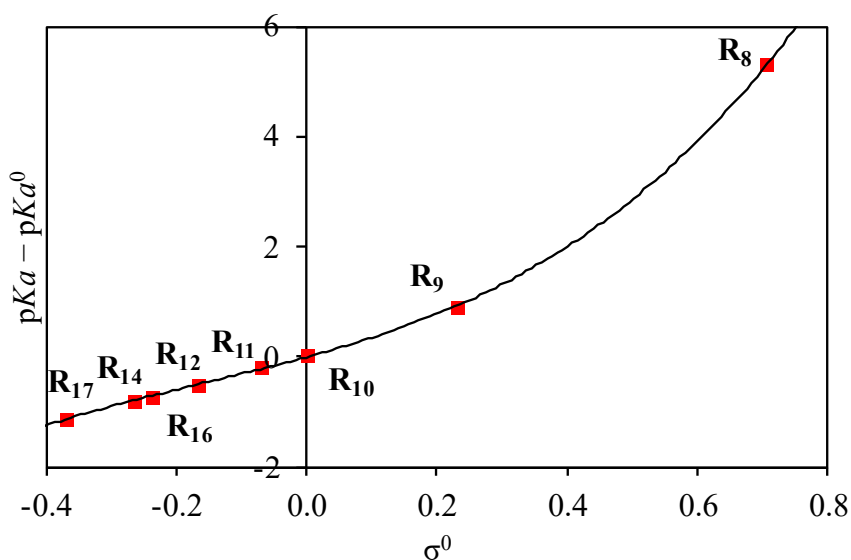


Рисунок 1.4 – Корреляция констант кислотной диссоциации, характеризующих основность атома азота ряда N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов, σ^0 -константами Гаммета [43]

Таблица 1.9 – Показатели констант кислотной диссоциации ряда N,N-ди(2-карбоксиэтил)-анилинов ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = 20$ °C) [43]

Реагент	X	pK_{a0}^*	pK_{a1}^*	pK_{a2}^*	pK_{a3}^*	pK_{a}^{**}
R₈	<i>m</i> -NO ₂	—	4.13 ± 0.03	4.84 ± 0.06	—	1.10 ± 0.09
R₉	<i>n</i> -Br	2.91 ± 0.06	3.90 ± 0.08	5.49 ± 0.06	—	5.52 ± 0.08
R₁₀	H	2.91 ± 0.07	3.89 ± 0.02	6.41 ± 0.07	—	6.47 ± 0.07
R₁₁	<i>m</i> -CH ₃	3.05 ± 0.08	3.88 ± 0.05	6.63 ± 0.07	—	6.70 ± 0.20
R₁₂	<i>n</i> -CH ₃	2.99 ± 0.05	3.93 ± 0.06	6.96 ± 0.06	—	6.97 ± 0.06
R₁₃	<i>o</i> -CH ₃	2.92 ± 0.03	3.95 ± 0.02	7.26 ± 0.03	—	7.20 ± 0.20
R₁₄	<i>n</i> -OCH ₃	2.97 ± 0.05	4.00 ± 0.10	7.20 ± 0.03	—	7.20 ± 0.10
R₁₅	<i>o</i> -OCH ₃	3.15 ± 0.05	4.20 ± 0.06	7.64 ± 0.05	—	7.60 ± 0.10
R₁₆	<i>n</i> -OH	2.94 ± 0.05	3.99 ± 0.05	7.55 ± 0.04	10.32 ± 0.07	—
R₁₇	<i>o</i> -OH	3.22 ± 0.06	4.16 ± 0.06	7.13 ± 0.04	11.00 ± 0.08	—
Примечания: * – Определены потенциометрически; ** – Определены спектрофотометрически.						

В работе [43] было установлено, что у соединения **R₈**, содержащего электроноакцепторную нитрогруппу, сначала депротонируется аммонийная группа, а потом карбоксильные. Отсюда также следует, что реагент **R₈** не может существовать в водном растворе в виде цвиттер-иона. Константы диссоциации по второй ступени (pK_{a2}) кислот **R₉** – **R₁₅** соответствуют значениям pK_a , полученным спектрофотометрическим методом. Это дает основание отнести pK_{a2} к депротонированию аммонийной группы, так как спектрофотометрически в исследуемой области длин волн можно зафиксировать только этот процесс. По остаточному принципу величины pK_{a0} и pK_{a1} следует отнести к кислотной ионизации карбоксильных групп. Авторы утверждают, что соединения **R₉** – **R₁₅** существуют в водном растворе в виде цвиттер-иона и для них реализуется одинаковый механизм диссоциации. Аналогичный механизм был предложен в работе [36] для реагентов **R₁₁**, **R₁₂** и **R₁₄**.

В работе [43] также предложен механизм диссоциации реагентов **R₁₆** и **R₁₇**, в котором первые ионизируются карбоксильные группы, затем депротонируется аммонийная группа и, наконец, ионизируется фенольная группа.

1.3 Комплексообразующие свойства алифатических β-аминокислот с катионами некоторых 3d-металлов в водных растворах

Введение в структуру β-аланина заместителей, понижающих основность атома азота аминогруппы, приводит к сужению ряда катионов металлов, с которыми модифицированный лиганд образует комплексы. Еще одним инструментом управления избирательностью

может быть введение в N-положение сложных разветвленных гидроксильных заместителей, повышающих дентатность реагентов. Возникающая асимметрия молекулы реагента приводит к искажению координационного полиэдра, что обуславливает сужение ряда ионов, с которыми реагент может образовывать устойчивые комплексы. Повышение селективности β -аминокислот также обуславливается заменой ацетатных фрагментов на пропионатные и пятичленных хелатных циклов на шестичленные, что, конечно, снижает стабильность комплексов, но позволяет достичь высокой селективности за счет минимального удовлетворения геометрических и донорно-акцепторных требований центрального катиона и максимального неудовлетворения требований других катионов металлов.

1.3.1 Комплексообразование β -аланина

β -Аланин обладает двумя донорными группами в своей структуре: аминогруппой и карбоксильной группой. В растворе он обычно выступает в качестве бидентатного лиганда, образуя моно-, бис- и трис-комплексы с различными ионами металлов.

Многочисленные исследования [45–48] были посвящены определению констант устойчивости металлокомплексов β -аланина. В этих работах применялись различные электрохимические и спектральные методы, наиболее распространенным из которых является рН-потенциометрия со стеклянным электродом. I. Sovago и соавторы [11] представили рекомендации по константам устойчивости комплексов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} с β -аланином, которые приведены в таблице 1.10. Авторы отметили, что константы устойчивости комплексов β -аланина несколько ниже, чем α -аминокислот, что приводит к образованию комплексов в более щелочной среде. Это снижает надежность экспериментальных данных из-за конкурирующих процессов гидролиза. По этой причине в списке рекомендованных значений отсутствуют константы образования бис-комплексов Zn^{2+} , которые не соответствуют установленным критериям надежности.

Таблица 1.10 – Рекомендованные комиссией ИЮПАК значения десятичных логарифмов общих констант образования комплексов β -аланина с ионами переходных металлов ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{--}0.5\text{ моль/дм}^3$) [11]

Ион металла	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
Cu^{2+}	6.99 ± 0.07	12.45 ± 0.10	—
Ni^{2+}	4.55 ± 0.08	7.85 ± 0.10	9.62 ± 0.07
Zn^{2+}	4.14 ± 0.15	—	—

В таблице 1.11 приведены значения десятичных логарифмов общих констант устойчивости комплексов других катионов *d*-металлов, которые можно рассматривать в качестве оценочных, чтобы получить представление о тенденции устойчивости комплексов β-аланина. Необходимо отметить, что последовательность Ирвинга – Вильямса [49] справедлива и для β-аланинатов комплексов, их устойчивость увеличивается в ряду катионов: $\text{Fe}^{2+} < \text{Cr}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$.

Таблица 1.11 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования комплексов β-аланина с ионами переходных металлов ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Ион металла	I , моль/дм ³	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	Литература
Zn^{2+}	0.5	3.90	7.20	10.40	[50]
Zn^{2+}	1.0	4.96	8.97	—	[51]
Cr^{2+}	1.0	3.89	—	—	[52]
Co^{2+}	0.2	3.58	6.64	—	[53]
Fe^{2+}	1.0	2.53	—	—	[54]
Ag^+	3.0	3.58	7.46	—	[55]

Калориметрическим методом определены теплоты образования комплексов β-аланина при различной температуре и ионной силе раствора [56–59]. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования, определен равновесный состав систем в условиях эксперимента. Так, для всех систем доказано существование моно- и бискомплексов. Для системы, содержащей никель (II), также доказано существование трискомплексов. Полученные авторами значения десятичных логарифмов общих термодинамических констант образования комплексов β-аланина при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлены в таблице 1.12. Прочие термодинамические величины, описывающие процессы комплексообразования, обобщены в таблице 1.13.

Таблица 1.12 – Значения десятичных логарифмов общих термодинамических констант образования комплексов β-аланина с ионами переходных металлов ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [56–59]

Ион металла	$\lg\beta^0_1$	$\lg\beta^0_2$	$\lg\beta^0_3$
Cu^{2+}	7.50 ± 0.08	13.21 ± 0.09	—
Ni^{2+}	5.07 ± 0.08	8.52 ± 0.09	10.29 ± 0.09
Co^{2+}	4.12 ± 0.08	7.14 ± 0.09	—
Zn^{2+}	4.05 ± 0.09	7.27 ± 0.11	—

Таблица 1.13 – Значения термодинамических величин, описывающих процесс образования комплексов β -аланина с ионами переходных металлов ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.0\text{ моль/дм}^3$) [56–59]

Термодинамические величины	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
$-\Delta G^{\circ}_1, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	42.85 ± 0.46	28.88 ± 0.44	23.34 ± 0.46	23.11 ± 0.44
$-\Delta H^{\circ}_1, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	23.72 ± 0.11	13.38 ± 0.24	13.89 ± 0.11	10.31 ± 0.24
$\Delta S^{\circ}_1, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	57.9 ± 1.6	52.1 ± 1.6	31.7 ± 1.6	42.9 ± 1.9
$-\Delta G^{\circ}_2, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	76.36 ± 0.51	48.57 ± 0.50	40.45 ± 0.51	41.50 ± 0.50
$-\Delta H^{\circ}_2, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	44.28 ± 0.07	20.75 ± 0.23	19.58 ± 0.07	17.02 ± 0.23
$\Delta S^{\circ}_2, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	97.5 ± 1.7	68.9 ± 1.8	65.0 ± 1.7	82.1 ± 1.8
$-\Delta G^{\circ}_3, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	—	58.67 ± 0.50	—	—
$-\Delta H^{\circ}_3, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	—	34.40 ± 0.23	—	—
$\Delta S^{\circ}_3, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	—	81.4 ± 1.8	—	—

Тепловые эффекты процессов комплексообразования, а следовательно, прочность связи функциональных групп β -аланина с ионом металла возрастают в ряду: $\text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, что соответствует последовательности Ирвинга – Вильямса [49]. Экзотермический тепловой эффект реакции свидетельствует о термодинамической выгоде процесса образования связей между центральным ионом и лигандом, величина которого компенсирует затраты тепла на частичную десольватацию центрального атома и лиганда. Координация аминогрупп вносит отрицательный вклад в энтальпию комплексообразования [60].

1.3.2 Комплексообразование таурина

Таурин, как и прочие алифатические аминокислоты, является потенциальным лигандом по отношению к ионам металлов, ввиду наличия в его структуре сульфо- и аминогруппы. Эти функциональные группы способны образовывать координационные связи с ионами металлов, что делает таурин эффективным комплексообразующим агентом. Кроме того, таурин обладает высокой растворимостью в воде, что делает его удобным для использования в различных биологических и химических исследованиях.

Комиссией НИСТ [16] была проведена критическая оценка общих констант и некоторых термодинамических величин процесса комплексообразования таурина и катионов серебра (I), полученных при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ионной силе 0.5 моль/дм^3 . Данные приведены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Рекомендованные комиссией НИСТ значения десятичных логарифмов общих констант и термодинамических величин, описывающих процесс образования комплексов катионов серебра (I) с таурином ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.5\text{ моль/дм}^3$) [16]

$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$-\Delta H^{\circ}_1$, кДж · моль ⁻¹	$-\Delta H^{\circ}_2$, кДж · моль ⁻¹	ΔS°_1 , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	ΔS°_2 , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
2.97	6.15	18.8	48.32	6.2	44.3

Представленные в таблице 1.14 величины хорошо согласуются между собой. Так, процесс комплексообразования, характеризующийся небольшой величиной константы образования $\lg\beta_1 = 2.97$, имеет соответствующий экзотермический эффект $-\Delta H^{\circ}_1 = 18.8\text{ кДж моль}^{-1}$, что также объясняется незначительной прочностью координационной связи с ионом серебра (I).

В таблице 1.15 представлены значения общих констант устойчивости комплексов других катионов переходных металлов. Эти значения можно использовать в качестве оценочных данных, чтобы отследить тенденцию стабильности комплексов с таурином.

Таблица 1.15 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования комплексов некоторых ионов металлов с таурином ($T = (20 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{ моль/дм}^3$ – KCl) [14]

Ион металла	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Cu^{2+}	3.56 ± 0.07	6.52 ± 0.20
Ni^{2+}	2.77 ± 0.05	5.52 ± 0.14
Co^{2+}	2.09 ± 0.05	5.37 ± 0.11
Zn^{2+}	—	5.00 ± 0.03
Ag^+	3.05 ± 0.05	6.41 ± 0.01

Из таблицы 1.15 видно, что металлокомплексы таурина менее устойчивы, чем комплексы β -аланина (см. таблицу 1.12), из-за меньшей основности аминогруппы в структуре таурина. Тем не менее, для таурина ряд устойчивости комплексов с некоторыми переходными металлами соответствует ряду Ирвинга – Вильямса [49]: $\text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$.

1.3.3 Комплексообразование карбоновых β -аминокислот моноаминового ряда

В работах Jr. S. Chaberek и A. E. Martell [20–23, 61] исследовано влияние размера хелатного цикла на устойчивость образующихся комплексов путем постепенной замены ацетатных групп в молекулах ИДА и НТА на пропионатные. Анализ констант устойчивости металлокомплексов лигандов гомологических рядов (см. таблицу 1.16) показывает, что стабильность комплексов большинства ионов металлов уменьшается с увеличением числа

пропионатных групп. Снижение устойчивости проявляется тем больше, чем выше число пропионатных групп в структуре лиганда. Однако стоит отметить, что комплексы Cu^{2+} являются исключением: замена одной или даже двух ацетатных групп на пропионатные лишь незначительно снижает стабильность металлокомплексов. Возможно, это обусловлено тем, что пропионатная группа, образуя с ионом меди (II) шестичленный хелатный цикл, обеспечивает более выгодное пространственное расположение и снижает стерическое напряжение в октаэдрической структуре комплекса.

Таблица 1.16 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования металлокомплексов некоторых алифатических карбоновых аминокислот моноаминового ряда ($T = 20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{ моль/дм}^3 - \text{KCl}$)

Лиганд	$\lg\beta_1$				Литература
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	
β -аланин	6.99	4.55	—	4.14	[11]
моно-2-ГЭБА	7.40	4.75	3.80	—	[19]
ИДА	10.55	8.30	7.01	7.02	[20]
2-ГЭИДА	> 10	9.50	8.30	8.60	[21]
3-ГПИДА	> 10	9.10	7.80	7.70	[23]
ИПА	10.45	7.35	6.17	6.17	[22]
ИДП	9.36	6.14	4.92	4.95	[20]
2-ГЭИДП	8.40	5.70	4.40	4.60	[23]
НТА	12.96	11.53	10.38	11.67	[61]
НПДА	~11.6	11.10	9.80	9.80	[61]
НДПА	~11.6	9.00	7.90	7.90	[61]
НТП	9.10	5.80	4.80	5.30	[61]

Стабильность монокомплексов β -аланина повышается при введении 2-гидроксиэтильной группы в его структуру (лиганд 2-ГЭБА). Об этом свидетельствует разница в величинах соответствующих констант $\Delta\lg\beta_1$: +0.41 (Cu^{2+}), +0.20 (Ni^{2+}). Вероятно, понижение основности аминогруппы ($\Delta\text{p}K_{a1} = -0.42$, таблица 1.5) сильно скомпенсировано возникновением дополнительного пятичленного хелатного цикла с участием 2-гидроксиэтильного фрагмента. Однако, в отличие от монокомплексов меди (II), увеличение устойчивости монокомплексов никеля (II) весьма незначительно. Вполне вероятно, что 2-гидроксиэтильная группа, участвуя в координации катиона никеля (II), образует стерически более напряженные структуры, чем в случае с катионом меди (II).

Функционализация лиганда ИДП введением 2-гидроксиэтильной группы в N-положение (лиганд 2-ГЭИДП) заметно снижает основность аминогруппы ($\Delta\text{p}K_{a2} = -0.7$, таблица 1.5), что приводит к ослаблению стабильности комплексов с лигандом 2-ГЭИДП. Тем не менее, за исключением комплексов Cu^{2+} ($\Delta\lg\beta_1 = -0.96$, таблица 1.16), снижение

устойчивости комплексов других металлов значительно ниже $\Delta \lg \beta_1$: -0.44 (Ni^{2+}), -0.52 (Co^{2+}), -0.35 (Zn^{2+}), что не соответствует ожидаемому эффекту изменения основности аминогруппы. Возможно, 2-гидроксиэтильная группа участвует в координации катионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} , образуя дополнительный пятичленный хелатный цикл, частично компенсируя потерю устойчивости комплекса.

Исследование стабильности металлокомплексов с иминодикарбоновыми и нитрилотрикарбоновыми кислотами, содержащими различные количества ацетатных и пропионатных групп (и, следовательно, пяти- и шестичленных циклов), выявило следующую закономерность устойчивости комплексов переходных металлов (за исключением Cu^{2+}) в зависимости от природы лиганда [5] (см. рисунок 1.5).

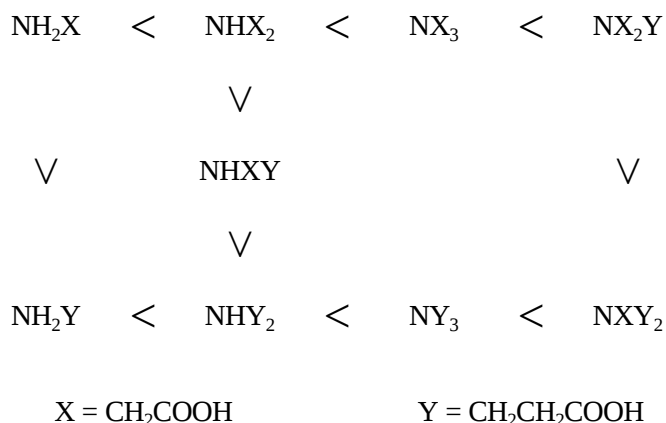


Рисунок 1.5 – Закономерность устойчивости комплексов переходных металлов в зависимости от природы лиганда [5]

R. D. Hancock [62] исследовал влияние размера ионного радиуса двухзарядного катиона металла на устойчивость металлокомплексов при замене пятичленных хелатных циклов в нитрилотриуксусной кислоте (НТА) на шестичленные (лиганды НДПА и НТП). Рисунок 1.6 демонстрирует, что для ионов с малым радиусом, таких как ионы Be^{2+} , характерен незначительный прирост устойчивости монокомплексов с шестичленными циклами. Это связано с тем, что ионы металлов второго периода имеют малый радиус и образуют тетраэдрические комплексы. Поэтому устойчивость монокомплексов Be^{2+} с гомологами нитрилотрикарбоновых кислот увеличивается в следующем порядке: $\text{НТА} < \text{НПДА} < \text{НДПА} < \text{НТП}$ [24, 63]. Для других ионов устойчивость уменьшается с увеличением размера хелатного цикла, особенно для ионов с большим радиусом (см. рисунок 1.6).

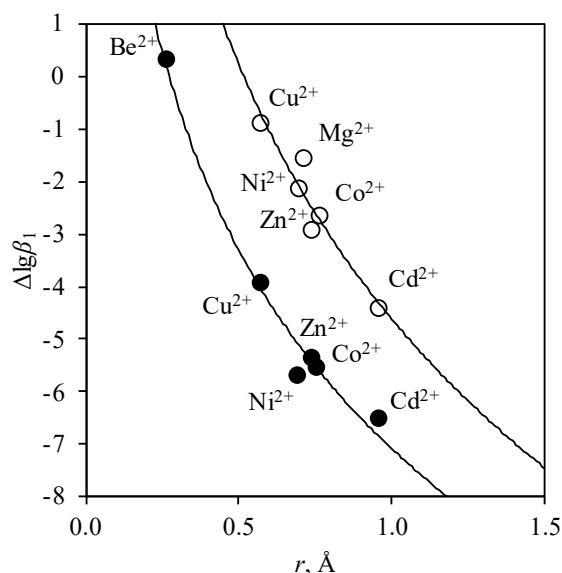


Рисунок 1.6 – Зависимость $\lg\beta_{1[M(HTP)]} - \lg\beta_{1[M(HTA)]}$ (•) или $\lg\beta_{1[M(NDPA)]} - \lg\beta_{1[M(HTA)]}$ (○) от ионного радиуса двухзарядного катиона металла [62]

1.3.4 Комплексообразование сульфоновых β -аминокислот моноаминового ряда

Описание процессов комплексообразования N-замещенных тауринов с катионами переходных металлов в литературе встречается несколько реже, что может быть связано с низкой стабильностью их металлокомплексов [34, 64–66].

Комиссией НИСТ был проведен критический анализ данных работ и предложены рекомендации величин констант процесса комплексообразования лигандов BES и TES с катионами некоторых переходных металлов, данные приведены в таблице 1.17.

Таблица 1.17 – Рекомендованные комиссией НИСТ значения десятичных логарифмов общих констант образования металлокомплексов лигандов BES и TES ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{ моль/дм}^3$) [16]

Лиганд	$\lg\beta_1$			
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
BES	3.90	3.35	2.07	2.08
TES	3.22	—	3.06	—

В недавней работе [35] впервые обсуждаются комплексообразующие свойства некоторых новых гидроксильных N-производных таурина и иминодиэтансульфоновой кислоты (ИДЭС). В таблице 1.18 приведены логарифмы констант образования комплексов с катионами некоторых переходных металлов.

Таблица 1.18 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования комплексов, образуемых таурином и его производными с ионами металлов ($I = 0.1$ моль/дм³, $T = 25$ °C) [35]

Лиганд	$\lg\beta_i$	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ag^+
Таурин	$\lg\beta_1$	3.56	2.77	2.09	—	2.78	3.05
	$\lg\beta_2$	6.52	5.52	5.37	5.00	5.28	6.41
бис-ГМЭТ	$\lg\beta_1$	—	3.77	3.91	4.61	4.27	—
	$\lg\beta_2$	7.86	6.24	6.58	7.16	6.82	4.30
бис-ГММТ	$\lg\beta_1$	—	3.30	3.20	—	—	4.27
	$\lg\beta_2$	7.30	—	—	—	—	—
3-ГПИДЭС	$\lg\beta_1$	—	—	—	—	—	6.57
	$\lg\beta_2$	4.29	7.14	4.24	—	—	9.53
2-ГЭИДЭС	$\lg\beta_1$	5.03	—	—	—	—	—
2,3-ДГПИДЭС	$\lg\beta_1$	4.21	—	—	—	—	—

Как видно из таблицы 1.18 в ряду N-модифицированных тауринов наиболее устойчивые комплексы образует лиганд бис-ГМЭТ, так как имеет наиболее донорную аминогруппу в своей структуре (см. таблицу 1.5). Так, устойчивость бискомплексов меди (II) понижается при переходе от лиганда бис-ГМЭТ к лиганду бис-ГММТ. В данном случае понижение основности аминогруппы лигандов компенсируется повышением их дентатности, данный эффект больше выражен для реагента бис-ГММТ, так, при значительном понижении основности аминогруппы ($\Delta pK_{a1} = -1.75$, таблица 1.7) прирост устойчивости бискомплекса меди (II) составляет $\Delta \lg\beta_2 = 0.78$.

В ряду N-функционализированных производных иминодиэтансульфоновой кислоты наиболее высокую суммарную донорную способность имеет лиганд 2-ГЭИДЭС. Так, устойчивость моноккомплексов меди (II) понижается в ряду лигандов: 2-ГЭИДЭС > 2,3-ДГПИДЭС >> 3-ГПИДЭС. По всей видимости, понижение основности аминогруппы лигандов 2-ГЭИДЭС и 2,3-ДГПИДЭС компенсируется образованием дополнительного пятичленного хелатного цикла с участием аминоканольного фрагмента, чего не происходит в случае лиганда 3-ГПИДЭС: замыкание шестичленного хелатного цикла с участием 3-гидроксипропильного фрагмента становится маловероятным ввиду невыгодного искажения координационного полиэдра катиона меди (II). Следует отметить, что образование устойчивых комплексов с катионами серебра (I) возможно только с лигандом 3-ГПИДЭС, вероятно, данный лиганд способен удовлетворить геометрические и донорно-акцепторные предпочтения катиона серебра (I) при максимально полном неудовлетворении требований всех остальных катионов металлов.

Таким образом, авторами [35] показан способ достижения высокой селективности к катионам серебра (I) посредством последовательной N-функционализации иминодиэтансульфоновой кислоты.

1.4 Комплексообразующие свойства ароматических аминокислот в водных растворах

Информация о комплексообразовании ароматических аминокислот крайне ограничена, за исключением тех работ, которые обсуждались в предыдущих разделах, посвященных протолитическим свойствам данного ряда реагентов. Основной проблемой изучения протолитических и комплексообразующих свойств ароматических аминокислот, является малая растворимость самих реагентов и их металлокомплексов в воде, что предполагает работу с разбавленными растворами и усложнение методики эксперимента.

1.4.1 Комплексообразование производных анраниловой кислоты

В работах [38, 37] определяли константы устойчивости комплексов по результатам рН-потенциометрического титрования водных растворов, содержащих H_2CEAnth (**R₃**) или HCEAnth (**R₄**) и нитрата металла; соотношение металл-лиганд варьировали от 0.5 до 5. Для обоих лигандов модель комплексообразования, наилучшим образом описывающая экспериментальные данные, включала в себя образование моно- и бискомплексов. Полученные константы устойчивости представлены в таблице 1.19 вместе с константами некоторых родственных лигандов.

Несмотря на весьма низкую основность аминогруппы H_2CEAnth (см. таблицу 1.8), константа устойчивости монокомплекса достаточно высока и приблизительно на два порядка выше, чем у аналогичных комплексов HAnth (**R₆**) (см. таблицу 1.19). Это свидетельствует о том, что карбоксиэтильная группа также участвует в комплексообразовании, образуя β -аланинатный хелатный цикл. Сравнение устойчивости комплексов H_2CEAnth с ее гомологом – N-(карбоксиметил)анраниловой кислотой – показывает, что замена пятичленного глицинатного хелатного цикла в HAnth (**R₇**) на шестичленный β -аланинатный в H_2CEAnth приводит лишь к незначительному снижению устойчивости комплекса ($\Delta \lg \beta_1 = -0.30$, таблица 1.19).

Сходство значений констант устойчивости аналогичных комплексов HCEAnth и анраниловой кислоты (несмотря на различия в условиях их определения) позволяет предположить, что в комплексообразовании участвует исключительно анранилатный фрагмент HCEAnth . Карбамидная группа, по-видимому, не принимает участия в этом процессе. В противном случае замыкание β -аланинамидных циклов должно было бы привести к существенному повышению устойчивости комплексов.

Таблица 1.19 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования комплексов, образуемых антралиновой кислотой и ее производными ($I = 0.1$ моль/дм³, метод рН-потенциометрии)

Реагент	$\lg\beta_i$	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	$T, ^\circ\text{C}$	Литература
R₃	$\lg\beta_1$	4.02 ± 0.02	1.83 ± 0.04	—	—	25	[38]
	$\lg\beta_2$	6.02 ± 0.07	2.72 ± 0.05	—	—		
R₄	$\lg\beta_1$	6.31 ± 0.04	3.65 ± 0.05	—	—	25	[37]
	$\lg\beta_2$	8.00 ± 0.20	5.60 ± 0.10	—	—		
R₆	$\lg\beta_1$	5.00 ± 0.04	2.19 ± 0.03	1.99 ± 0.08	1.89 ± 0.06	30	[67]
	$\lg\beta_1$	3.70 ± 0.01	—	—	—	37	[40]
	$\lg\beta_2$	6.46 ± 0.06	—	—	—		
R₇	$\lg\beta_1$	6.65	—	—	—	25	[41]

Анализ диаграмм распределения мольных долей частиц [38, 37] для систем $\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{CEAnth}^-$ и $\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{CEAnth}^{2-}$ в зависимости от рН, свидетельствует о том, что монокомплекс является преобладающей формой в данных системах. Доля бис-комплекса незначительна и составляет менее 10 % в исследованных условиях титрования. Этот результат ставит под сомнение возможность существования бис-комплекса в значительных количествах.

1.4.2 Комплексообразование N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов

Комплексообразование N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} изучалось спектрофотометрическим и рН-потенциометрическим методами в работе [43].

Полученные авторами значения десятичных логарифмов констант устойчивости по данным рН-потенциометрического титрования представлены в таблице 1.20.

Таблица 1.20 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования монокомплексов N,N-ди(2-карбоксиэтил)-анилинов ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = 20$ °C, метод рН-потенциометрии) [43]

Реагент	X	$\lg\beta_1$		
		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
R₈	<i>m</i> -NO ₂	4.00 ± 0.20	—	—
R₉	<i>n</i> -Br	5.10 ± 0.20	—	—
R₁₀	H	5.58 ± 0.07	—	—
R₁₁	<i>m</i> -CH ₃	6.09 ± 0.08	—	—
R₁₂	<i>n</i> -CH ₃	6.75 ± 0.07	—	—
R₁₃	<i>o</i> -CH ₃	4.65 ± 0.05	—	—
R₁₄	<i>n</i> -OCH ₃	7.24 ± 0.04	—	—
R₁₅	<i>o</i> -OCH ₃	9.23 ± 0.09	5.64 ± 0.08	4.40 ± 0.10
R₁₆	<i>n</i> -OH	—	—	—
R₁₇	<i>o</i> -OH	—	12.30 ± 0.10	11.10 ± 0.10

Авторы замечают, что константы устойчивости комплексов ионов Ni^{2+} и Co^{2+} с реагентами **R8** – **R14** и **R16** настолько малы, что они не поддаются оценке потенциометрическим методом. Константы устойчивости комплексов Cu^{2+} с **R16** и **R17** не рассчитаны по той причине, что ионы Cu^{2+} явно окисляют данные соединения. Окисление в растворах реагента **R17**, содержащих Ni^{2+} и Co^{2+} , авторам удастся подавить пропусканием азота через ячейку.

Авторы исследования [43] показали, что комплексообразование N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов с ионами меди (II) зависит не только от основности атома азота, на величину константы устойчивости оказывает дополнительное влияние основность двух карбоксилатных групп (реагент **R9**), а при очень низкой основности атома азота (реагент **R8**) она становится определяющим фактором. Установлено, что *мета*- и *пара*-замещенные кислоты, содержащие электронодонорные заместители в ароматическом ядре, обладают повышенной избирательностью к ионам меди (II).

Авторы исследования [43] также обнаружили, что комплексообразование исследуемых кислот с ионами Ni^{2+} и Co^{2+} происходит только для соединений **R15** и **R17**, содержащих *орто*-заместители, способные участвовать в образовании комплекса. Устойчивость комплексов соответствует ряду Ирвинга – Вильямса [49] и уменьшается в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

1.4.3 Применение ароматических β -аминокислот в аналитической практике

Выигрыш в селективности к ионам меди (II) реагентов класса ароматических β -аминокислот обусловлен тем, что в их структуре вместо ацетатных фрагментов присутствуют пропионатные и замена пятичленных циклов, присутствующих в металлокомплексах (комплексонатах) известных комплексонатов, содержащих иминодиацетатные группы, на шестичленные, конечно, приводит к уменьшению устойчивости металлокомплексов. Однако при этом реализуется принцип достижения высокой селективности к ионам меди (II): минимальное удовлетворение геометрических и донорно-акцепторных требований центрального иона при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных ионов металлов.

Изучение светопоглощения и люминесцентных свойств данных реагентов позволило разработать методики определения средних содержаний меди в продуктах металлургического производства [68, 69], сложнооксидных материалах [70], объектах окружающей среды [71] и пищевых продуктах [72]. Избирательность реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот к ионам меди оказалась настолько высока, что при фотометрической регистрации сигнала определению меди не мешают 1000-кратные избытки ионов никеля [68], а при флуориметрическом – 500-кратные [71].

1.5 Кристаллические комплексы катионов некоторых 3d-металлов с N-производными β -аминокислот

Сведения о структуре комплексов катионов 3d-металлов с производными β -аминокислот в водном растворе весьма скудны и противоречивы. Такие данные не позволяют провести сравнительный анализ и выявить четкие корреляции между строением лигандов и устойчивостью образующихся на их основе комплексов, то есть установить закономерности связи структура-свойство для ряда аналогичных реагентов. Поэтому требуется обзор литературных данных, основанных на результатах рентгеноструктурного анализа (РСА) – единственного прямого метода, позволяющего надежно определять структуру комплексов.

В литературном обзоре [73] авторы предприняли одну из первых попыток обобщить имеющуюся информацию о строении и характеристиках комплексов, образуемых N,O-лигандами. Подбор литературы осуществлялся преимущественно из общедоступной Кембриджской структурной базы данных, которая предоставляет достоверный и исчерпывающий набор изученных молекулярных структур. Анализ строения комплексов меди (II) и никеля (II) основывается на опубликованных результатах рентгеноструктурного анализа.

Функционализация аминогруппы β -аланина усиливает суммарную донорную способность лиганда в комплексах меди (II). Формирование шестичленного хелатного цикла способствует образованию олигоядерных координационных структур меди (II). Любое N-модифицирование β -аланина усиливает координационную связь Cu–O, увеличивая донорную способность карбоксильной группы. При этом склонность аминогруппы к координации с металлоцентром остается неизменной или незначительно снижается. Введение дополнительной функциональной группы с донорным атомом кислорода, являющейся кислотой по Бренстеду, приводит к образованию сопряженного аминоканольного хелатного цикла и способствует формированию би- [74, 75–80], три- [81] или кубаноподобных тетраядерных [82–85] координационных структур меди (II).

Сопоставление длин связей в комплексах меди с β -аланином и его аналогами подтверждает выявленную закономерность. В олигоядерных комплексах наблюдается уменьшение длины координационных связей Cu–N и Cu–O, свидетельствующее об усилении координирующих свойств амино- и карбоксильных групп по сравнению с немодифицированным β -аланином. При этом стоит отметить, что состав комплекса не зависит от условий синтеза, если в качестве солиганда используется кислота Бренстеда [76, 77, 80]. Напротив, состав комплекса определяется условиями получения, если солиганд представляет собой основание Бренстеда [78, 79, 86, 87]. Замена углеродного атома карбоксильной группы на атом серы приводит к существенному увеличению кислотности гидроксильной группы без

изменения размера хелатного цикла. В результате ее донорная способность возрастает, и образуются биядерные структуры независимо от используемого солиганда [88–90].

Хотя данных по комплексам никеля (II) с N-производными β-аланина и таурина значительно меньше, закономерности, выявленные для комплексов меди (II), проявляются и в случае Ni-металлоцентра. Любое N-модифицирование β-аланина усиливает связь Ni–O, повышая донорную способность карбоксильной группы. При этом координирующая способность аминокруппы остается неизменной в мооядерных комплексах никеля (II) [74, 91, 92] и возрастает в олигоядерных структурах [93–95]. Особенностью олигоядерных структур никеля (II) на основе производных β-аланина с количеством металлоцентров ≥ 4 является расположение металлоцентров в одной плоскости [93–95]. Замена углеродного атома карбоксильной группы на атом серы, как и в случае комплексов меди (II), приводит к значительному увеличению кислотности гидроксильной группы без изменения размера хелатного цикла. В результате образуются биядерные комплексы никеля (II) [96, 97]. В случае лиганда BES [98] при конкурентном замыкании аминоканольных и тауринатных хелатных циклов формируется прочный мооядерный бискомплекс, в котором экваториальную плоскость октаэдра образуют четыре атома кислорода гидроксиэтильных групп, а в аксиальных положениях – два атома азота аминокрупп двух молекул лиганда, сульфогруппы при этом в координации не участвуют.

Таким образом, в комплексах меди (II) и никеля (II) функционализация аминокруппы β-аланина и таурина повышает суммарную координирующую способность лиганда, в основном за счет повышения дентатности лиганда. Замыкание шестичленного хелатного цикла в случае β-аминокислот способствует формированию олигоядерных координационных структур меди (II) и никеля (II).

1.6 Комплексообразующие сорбенты

Для создания комплексообразующих сорбентов могут применяться как неорганические, так и органические полимерные матрицы. Среди органических полимерных матриц особое место занимают линейный полистирол и его сополимеры. В числе полимеров природного происхождения распространенной матрицей является хитозан. Матрицы могут модифицироваться различными функциональными группами. Известно множество сорбентов с иминодиацетатными группами, таких как Chelex 100, Dowex A-1 и Amberlite IRC-748 [99–104]. В ряде исследований [105–108] изучалась функционализация матриц путем химической иммобилизации функциональных групп и поверхностной адсорбции реагентов. Сополимеры стирола с пористой структурой приобретают практическое значение, поскольку их

проницаемость облегчает синтез сорбентов и обеспечивает улучшенные кинетические характеристики.

Свойства комплексообразующих сорбентов на основе полистирола зависят от различных факторов, включая свойства самой полимерной матрицы, ее структуру, степень сшивки, пористость и другие характеристики. Сорбционные свойства сорбентов зависят не только от функциональных групп, но и от метода синтеза, однородности групп и других факторов. Полистирольные сорбенты отличаются высокой стабильностью в кислых и щелочных растворах, а также хорошими механическими свойствами [109, 110].

1.6.1 Общая характеристика комплексообразующих сорбентов

Отличительной особенностью комплексообразующих сорбентов (комплекситов) является образование хелатных комплексов при взаимодействии ионов металлов с лигандными группами сорбента. Тип взаимодействия определяется природой функциональных групп сорбента, природой ионов металлов, а также условиями сорбции. При использовании комплексообразующих сорбентов создают наиболее благоприятные условия для образования комплексов, что обеспечивает селективность при сорбции данными материалами.

На комплексообразование на поверхности полимера в основном оказывают влияние свойства полимерной матрицы, что значительно затрудняет исследование данных процессов [111, 112]. Наибольшее распространение получили сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом. Полистирол является удобной матрицей для синтеза хелатообразующих сорбентов. Путем полимераналогичных превращений полистирола получают сорбенты, содержащие различные лигандные группы.

Стоит также отметить, что прочность комплексов с аминополимерами сильно зависит от кислотности среды. При низких значениях pH большая часть аминогрупп протонируется, сродство к ионам металлов уменьшается, выход комплекса, образованного ионом металла и лигандной группой сорбента, становится значительно меньше. С повышением pH сродство и устойчивость комплексов полимера и ионов металлов увеличивается [113].

В работе [107] изучены свойства N-(2-карбоксиэтил)-аминополистирола (моно-КЭПАС) в отношении сорбции ионов меди (II) в присутствии ионов переходных металлов. Исследуемый сорбент показал большую селективность сорбции ионов меди (II) по сравнению с исходным аминополистиролом за счет образования хелатного комплекса с участием карбоксиэтильных групп сорбента.

Изучены [114, 115] комплексообразующие свойства N-функционализированных аминополимеров на основе аминополистирола и полиаллиламина. В работах рассматриваются

следующие сорбционные материалы: N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-аминополистирол, N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирол и N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-полиаллиламин.

В работе [115] предложена количественная оценка комплексообразующих свойств N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-аминополистирола (бис-КЭПАС) и N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-полиаллиламина (бис-КЭПАА) с рядом ионов переходных металлов. Как замечают авторы, рассчитанные ими константы образования монокомплексов ионов некоторых переходных металлов с лигандными группами бис-КЭПАС и бис-КЭПАА не являются постоянными величинами и зависят от pH раствора. Средние значения десятичных логарифмов условных констант образования монокомплексов ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II) в диапазоне pH: 4.0–7.0 в сравнении с логарифмами констант образования монокомплексов низкомолекулярных лигандов – структурных аналогов звеньев сорбентов приведены в таблице 1.21.

Таблица 1.21 – Десятичные логарифмы условных констант образования монокомплексов $\lg\beta'_1$ (pH 4.0–7.0) ионов некоторых переходных металлов с лигандными группами N-карбоксиэтилированных аминополистирола и полиаллиламина и низкомолекулярными лигандами

Сорбент / лиганд	pK_a	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
бис-КЭПАС	7.07	7.53	6.68	6.45	6.76
N,N-ди(2-карбоксиэтил)-анилин	6.41	5.58	–	–	–
бис-КЭПАА	7.06	6.36	5.24	5.29	5.82
Иминодипропионовая кислота	9.61	9.50	6.18	4.92	4.95

Принципиальным отличием химической природы матриц обсуждаемых сорбентов является ароматическая природа бис-КЭПАС и алифатическая – бис-КЭПАА. Это обстоятельство должно существенно сказываться на основности атома азота в структуре лигандной группы, а значит, на устойчивости образующихся комплексов. На низкомолекулярных аналогах данная зависимость соблюдается на примере монокомплексов меди (II) (см. таблицу 1.21). Однако для сорбционных материалов наблюдается обратная зависимость. Авторы [115] выделяют две причины этого явления. Во-первых, значительное влияние полимерной матрицы на протолитические свойства функциональных групп сорбента подтверждается тем, что при различной природе матриц константы кислотной ионизации аммонийных групп обоих сорбентов имеют практически одинаковое значение: $pK_a \approx 7$. Во-вторых, бис-КЭПАС обладает некоторой неоднородностью распределения функциональных групп, связанной с особенностями его синтеза (степень его функционализации аминогруппами составляет 0.7 вместо 1.0, как в случае бис-КЭПАА).

Также довольно распространенной матрицей для получения комплексообразующих сорбентов является хитозан. Одно из преимуществ данного сорбента заключается в том, что он является полимером природного происхождения. Сорбенты на основе хитозана характеризуются биоразлагаемостью, низкой зольностью, наличием неисчерпаемых природных ресурсов для их получения по сравнению с промышленно выпускаемыми сорбентами [116].

В работах [117, 118] рассмотрены комплексообразующие свойства несшитых N-функционализированных хитозанов: сульфозетилированного хитозана (СЭХ) со степенями модифицирования (СМ) 0.3 и 0.5; и карбоксиэтилированного хитозана (КЭХ) со степенями модифицирования 0.42, 0.92 и 1.61. Логарифмы констант образования комплексов ионов переходных металлов с лигандными группами N-функционализированных хитозанов представлены в таблице 1.22.

Из приведенных в таблице 1.22 результатов видно, что наибольшей устойчивостью комплексов с СЭХ характеризуются ионы серебра (I) и меди (II). Однако же значения констант устойчивости комплексов немодифицированного хитозана с ионами меди (II) превышают значения для СЭХ, что может быть обусловлено влиянием сульфогрупп на основность аминогрупп.

Таблица 1.22 – Десятичные логарифмы констант образования комплексов ионов переходных металлов с лигандными группами хитозана и его N-функционализированных производных

Ион металла	СЭХ [117]				КЭХ [118]			Хитозан		
	0.3		0.5		0.42	0.92	1.61			
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	Литература
Ag (I)	3.90	7.20	3.70	5.90	—	—	—	—	—	—
Cu (II)	3.80	7.20	3.50	5.80	10.06	11.60	6.41	5.47	8.09	[119]
Zn (II)	2.90	—	2.30	—	6.60	—	—	4.66	—	[120]
Ni (II)	2.50	—	3.40	—	7.03	—	—	—	—	—
Co (II)	2.20	—	3.00	—	—	—	—	2.39	—	[119]
Mn (II)	1.90	—	—	—	—	—	—	9.30	—	[120]
Cd (II)	2.60	—	1.90	—	—	—	—	2.12	—	[119]
Pb (II)	2.90	—	2.10	—	—	—	—	4.26	—	[119]

В случае карбоксиэтилированного хитозана авторами [118] показано, что модель комплексообразования зависит от степени карбоксиэтилирования КЭХ. Для образцов со степенью модифицирования меньше единицы наилучшее приближение наблюдается для модели, включающей образование бискомплекса. Напротив, для образца с высокой степенью модифицирования наилучшим образом экспериментальные данные описываются моделью, включающей образование монокомплекса. Как и ожидается, константы устойчивости

комплексов КЭХ коррелируют с рядом Ирвинга – Вильямса [49] $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ и увеличиваются с повышением содержания лигандных групп в полимере.

Стоит отметить, что в работах [117, 118] используется единый подход, в котором процессы комплексообразования при сорбции ионов металлов рассматривают с точки зрения координационной химии низкомолекулярных соединений. Комплексообразование ионов металлов, находящихся в растворе, с лигандными группами сорбентов подчиняется закономерностям, характерным для соответствующих мономолекулярных лигандов.

1.6.2 Применение комплексообразующих сорбентов при концентрировании микроэлементов в природных водах

Определение микроэлементов в природных водах является важной и сложной задачей аналитической химии, что обусловлено тем, что микроэлементы играют важную роль в окружающей среде и определение их в различных объектах, в том числе в природных водах, необходимо для разных целей. Однако анализ таких объектов осложняется малым содержанием микроэлементов и сложным составом матрицы. Для определения малых концентраций микроэлементов в природных водах на фоне высокой концентрации солей щелочных и щелочноземельных металлов требуется предварительное их концентрирование. Широкое применение находят сорбционные методы для концентрирования при определении многих микроэлементов в природных водах [121].

Применение комплексообразующих сорбентов для концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах весьма перспективно. Высокая эффективность при извлечении элементов из больших объемов растворов с отделением от большинства макрокомпонентов, экспрессность методов концентрирования, возможность определения элементов после концентрирования непосредственно на сорбенте позволяют применять хелатообразующие сорбенты к различным типам вод.

Промышленные сорбенты Chelex-100, Dowex A-1 применяются для группового концентрирования отдельных микроэлементов. Определение после концентрирования проводят спектрофотометрическим, атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным, вольтамперометрическим и другими методами.

В большинстве случаев при применении комплексообразующих сорбентов для концентрирования микроэлементов из природных вод сорбцию проводят при pH от 7 до 8. При этом достигается концентрирование большой группы микроэлементов. При определении отдельных элементов воду подкисляют до определенного pH или вводят соответствующие

маскирующие вещества. Сорбцию микроэлементов проводят в статических или динамических условиях.

Так, в работе [122] описана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана. Авторами отмечено, что в динамических условиях селективно извлекаются ионы серебра (I) и меди (II).

Также описаны методики [1] с использованием N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-аминополистирола и N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-полиаллиламина для извлечения ионов меди (II) из водопроводной воды, содержащей ионы меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), марганца (II) и железа (II) на уровне или ниже предела обнаружения метода ААС с пламенной атомизацией. С помощью данных сорбентов удалось концентрировать ионы меди (II) до содержания, в котором метод ААС становится пригодным.

1.6.3 Применение комплексообразующих сорбентов при определении благородных металлов

Необходимость предварительного концентрирования благородных металлов перед их определением в различных природных и промышленных объектах обусловлена тем, что содержание их в этих материалах очень мало, особенно металлов платиновой группы. Высокая избирательность, достигаемая при использовании комплексообразующих сорбентов, позволяет извлекать микроколичества благородных металлов из сложных по составу растворов с отделением от больших количеств макрокомпонентов. Возможно применение комплексообразующих сорбентов для группового концентрирования металлов платиновой группы и золота, для избирательного концентрирования золота и серебра и для разделения благородных металлов в различных объектах. При концентрировании и разделении благородных металлов большое значение имеет предварительная подготовка растворов. Это в значительной мере связано с тем, что благородные металлы отличаются сложностью и многообразием комплексных ионов и других форм существования в различных солевых растворах. Наиболее часто перед концентрированием или разделением их переводят в хлоридные комплексные ионы [111].

На кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕиМ УрФУ исследованы сорбционные свойства сульфоэтилированных аминополимеров: аминополстирола (СЭПАС) [123], хитозана, сшитого глутаровым альдегидом (СЭХ) [124], полиаллиламина, сшитого глутаровым альдегидом (СЭПАА) [125], полиэтиленimina (СЭПЭИ) [126], а также аминометилполистирола (СЭПАМС) [127]. Данные сорбенты зарекомендовали себя

как высокоселективные по отношению к серебру (I) сорбционные материалы. Исходя из полученных авторами данных следует, что основной вклад в процесс сорбции серебра (I) вносит комплексообразование. В таблице 1.23 представлены значения коэффициентов селективности сорбции серебра (I) по отношению к меди (II) $K_{Ag/Cu}$.

Таблица 1.23 – Коэффициенты селективности сорбции серебра (I) по отношению к меди (II) сульфопроизводными аминополимеров

Сорбент	Среда	СМ	$K_{Ag/Cu}$	Литература
СЭХ	аммиачно-ацетатный буферный раствор	0.5	4.5 (pH = 6.5)	[128]
		1.0	20 (pH = 6.5)	
СЭПАА, сшитый глutarовым альдегидом		0.5	3.6 (pH = 6.0)	[125]
СЭПАА, сшитый эпихлоргидрином		0.5	94 (pH = 6.0)	
СЭПАС		0.5	30.8 (pH = 6.0)	[4]
		1.0	268 (pH = 6.0)	
СЭПЭИ		0.3	5.8 (pH = 6.5)	[126]
СЭПАМС		0.35	>10³ (pH = 6.0)	[127]

Из приведенных в таблице 1.23 данных можно сделать вывод, что при сравнении обсуждаемых сорбентов в одинаковых условиях сорбционного эксперимента (сорбция проводилась из аммиачно-ацетатных буферных растворов) наилучшую селективность к ионам серебра (I) показывает СЭПАМС. Также стоит отметить, что при увеличении степени модифицирования сорбентов возрастает селективность сорбции серебра (I). Как следствие, ионы меди (II) становятся менее конкурентоспособны в процессе сорбции, образование комплексов меди (II) на поверхности сорбента маловероятно или не происходит.

Помимо высокой селективности к ионам серебра (I), данные сорбенты извлекают в значительной степени и другие благородные металлы. Так в работе [129] исследовали влияние степени сульфозилирования хитозана на сорбцию хлоридных комплексов палладия (II) из растворов сложного состава. Из полученных авторами зависимостей следует, что ионы палладия (II) и платины (IV) извлекаются во всем исследованном интервале pH и при этом сорбция ионов меди (II), кадмия (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) подавляется. С увеличением степени замещения хитозана сорбция ионов платины (IV) уменьшается, а сорбция ионов палладия (II) практически не изменяется, соответственно селективность сорбционного извлечения палладия (II) по сравнению с платиной (IV) повышается.

Исследована селективность сорбции палладия (II) СЭПАА, сшитым эпихлоргидрином, в статических и динамических условиях [130]. Авторами установлено, что рост степени модифицирования приводит к сужению интервала pH сорбции палладия (II) и к

уменьшению сорбции платины (IV). Соответственно, возрастают коэффициенты селективности сорбции палладия (II) по сравнению с платиной (IV).

Изучены особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов другими сульфэтилированными аминополимерами [131]. В интервале pH от 2.0 до 5.0 степень модифицирования не влияет на сорбцию ионов золота (III) СЭПАС, однако в случае СЭПАА влияние более значительно, так, при увеличении CM от 0.5 до 1.0 степень извлечения при pH = 1.0 уменьшается от 98 % до 7 %. Аналогичным закономерностям подчиняется сорбция хлоридных комплексов палладия (II). В наибольшей степени CM влияет на сорбцию хлоридных комплексов платины (IV). При увеличении CM СЭПАС от 0.5 до 1.0 степень извлечения платины (IV) уменьшается от 100 % до 24 % и для СЭПАА – от 87 % до 7 %. Сорбция палладия (II) и золота (III) при их совместном присутствии СЭПАС не селективна в отличие от сорбции СЭПАА. В случае бинарной системы «палладий (II) – платина (IV)» СЭПАС с различными CM сорбция платины (IV) в значительной степени подавляется.

Также исследовано влияние состава раствора на сорбцию ионов палладия (II) немодифицированным сорбентом на основе поливинилимидазола [132]. Авторы показали, что поливинилимидазол селективно извлекает ионы палладия (II) в интервале pH от 1.0 до 4.0, а также сорбция сопутствующих ионов неблагородных металлов практически подавляется. Помимо этого, исследована сорбция ионов палладия (II) в присутствии 10-кратного избытка ионов неблагородных металлов. При этом извлечение палладия (II) уменьшается.

В работе [133] изучены сорбционные свойства материала на основе хитозана, сшитого диальдегидкарбоксиметилцеллюлозой, по отношению к ионам платины (IV) и палладия (II). Авторами показана высокая сорбционная емкость по данным ионам, а также высокая селективность сорбции платины (IV) и палладия (II) в присутствии ионов неблагородных металлов.

Извлечение серебра (I) сорбентом на основе хитозана, модифицированного тиомочевинными группами [134], достигало максимальных значений при pH = 4.0, создаваемым добавлением некоторого количества гидроксида натрия к водному раствору. Также авторами получены изотермы сорбции серебра (I) при различных температурах, наилучшим образом экспериментальные данные описывает модель Ленгмюра, сорбционная емкость составила 3.77 ммоль/г.

Авторами работы [135] изучена сорбция ионов серебра (I) и переходных металлов на сорбенте Amberlite XAD-2, который был модифицирован 2-аминоацетилфенолом. Показано, что ионы серебра (I) извлекаются на 96 %, однако сорбция ионов кобальта (II) в данном случае достигает 100 %.

Сорбция серебра (I) синтетическим сорбентом, полученным на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом, модифицированным N,N'-дифенилгуанидином изучена в работе [136]. Извлечение серебра (I) достигает максимальных значений (97.2 %) при $pH = 8.0$. Также изучена кинетика сорбции, сорбционное равновесие достигается в течение 60 минут.

1.7 Распространение модели химических реакций на исследования свойств комплексообразующих сорбентов

Информация о стехиометрическом составе и устойчивости металлокомплексов различных органических реагентов, как показано в предыдущих разделах, имеет практическое значение для решения ряда задач аналитической химии. Тем не менее, возникает вопрос: как накопленный опыт в исследовании равновесий в растворах низкомолекулярных органических лигандов можно применить к исследованию свойств комплексообразующих полимеров? Благодаря простоте проведения сорбционного эксперимента и возможности количественно оценивать устойчивость закрепленных комплексов, не дожидаясь разрешения концептуальных проблем, отечественные и зарубежные исследователи распространили общую схему применения физико-химических методов исследования свойств низкомолекулярных реагентов на новые объекты – комплексообразующие полимеры. Однако некоторые принципиальные вопросы остались без ответа. Например, существует сомнение относительно физического смысла констант устойчивости комплексов, закрепленных на поверхности комплексообразующих сорбентов [137].

Общую схему применения физико-химических методов исследования свойств группы объектов представляют следующим образом:

- а) для различных наборов условий (температура, растворитель, вид и концентрация фонового электролита и т.п.) экспериментально получить первичные данные;
- б) для каждого из наборов контролируемых условий определить параметры зависимости состав-свойство, имеющие физический смысл (например, стехиометрический состав, константы устойчивости и факторы интенсивности комплексов, скажем, молярные коэффициенты поглощения);
- в) провести систематизацию и экспертизу полученных данных, создать и наполнить информацией базы данных;
- г) на основе хемометрического анализа данных выделить важнейшие факторы, влияющие на состав и устойчивость комплексов; построить корреляционные зависимости, позволяющие предсказывать свойства новых объектов.

Работоспособность данной схемы подтверждается многолетним опытом исследования равновесий в растворах органических и неорганических лигандов. На основании результатов количественного физико-химического анализа в авторитетные справочники Critical Stability Constants [138] было включено около 100000 значений констант устойчивости металлокомплексов. Также была разработана компьютерная версия [139] этих справочников, которая содержит более 70000 констант, описывающих химические равновесия с участием 5000 различных лигандов. Информация, представленная в справочниках и базах данных, служит основой для математического моделирования и оптимизации условий технологических процессов, связанных с комплексными соединениями. Кроме того, анализ больших объемов данных позволяет выявить факторы, влияющие на устойчивость комплексов в растворах, и формулировать корреляционные зависимости, которые могут быть использованы для предсказания констант устойчивости.

Попытки осуществить перенос описанной схемы на исследования свойств модифицированных аминополистиролов предпринимает уральская школа химиков-аналитиков [1–4]. Для описания сорбционных процессов с участием модифицированных аминополистиролов традиционным стал выбор моделей физической адсорбции. Перечень встречающихся в работах [1–4] моделей физической адсорбции представлен в таблице 1.24.

Таблица 1.24 – Модели физической адсорбции [140]

Модель	Уравнение
Модель Ленгмюра	$a = \frac{a_{\max} K_L [M]}{1 + K_L [M]}$
Модель Фрейндлиха	$a = K_F [M]^{1/n}$
Модель Редлиха – Петерсона	$a = \frac{K_{RP} [M]}{1 + \alpha_{RP} [M]^\varphi}$
Модель Тота	$a = \frac{K_T [M]}{(\alpha_T + [M]^m)^{1/m}}$
Модель Ленгмюра – Фрейндлиха	$a = \frac{K_{LF} [M]^{1/p}}{1 + \alpha_{LF} [M]^{1/p}}$
Примечание: $a_{\max}$ – максимальная сорбционная емкость, ммоль/г; K_F – константа изотермы Фрейндлиха, (ммоль/г) · (дм ³ /ммоль) ^{1/n} ; K_L – константа изотермы Ленгмюра, дм ³ /ммоль; K_{RP} – константа изотермы Редлиха-Петерсона, дм ³ /г; K_T – константа изотермы Тота, дм ³ /г; K_{LF} – константа изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха, дм ³ /г; α_{RP} – коэффициент сродства, (дм ³ /ммоль) ^φ ; α_T – константа изотермы Тота, (ммоль/дм ³) ^{1/m} ; α_{LF} – коэффициент сродства, дм ³ /ммоль; $1/n$, φ , $1/m$, $1/p$ – коэффициенты гетерогенности.	

Модель Ленгмюра [141, 142] имеет общий характер и является основой для построения многих более сложных моделей. Главный постулат модели Ленгмюра заключается в формировании мономолекулярного сорбционного слоя на поверхности сорбента, где все активные сорбционные центры обладают одинаковой энергией, каждый активный центр может удерживать только одну молекулу сорбтива определенное количество времени [143]. При низких концентрациях сорбтива уравнение Ленгмюра может быть преобразовано в закон Генри.

Модель, основанная на уравнении Ленгмюра и известная как уравнение Тота [144], описывает процесс сорбции на поверхностях с энергетической неоднородностью и подразумевает, что энергия сорбционных центров всегда ниже максимальной энергии сорбции [141].

Модель Фрейндлиха применима в ограниченных диапазонах концентраций и служит для описания обратимого сорбционного процесса на гетерогенной поверхности. Модель подразумевает непрерывное изменение энергии сорбции: сначала заполняются более активные сорбционные центры, затем центры с меньшей энергией; заполнение продолжается до тех пор, пока не будут заполнены все активные центры. Существенным ограничением уравнения Фрейндлиха считается невозможность описания предельной сорбции, вследствие чего в рамках модели количество сорбтива может стремиться к бесконечности с увеличением концентрации растворенного вещества [145].

Уравнение Редлиха – Петерсона [146] совмещает в себе элементы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха и описывает гибридный механизм сорбции. В контексте ионообменных материалов химическая гетерогенность поверхности может быть представлена как наличие различных по своей химической природе функциональных групп, характеризующихся различными термодинамическими коэффициентами обмена [147]. Модель подразумевает непрерывное изменение энергии сорбции: заполнение более активных центров сорбции с последующим заполнением центров с меньшей энергией. При малых концентрациях ионов металлов в растворе уравнение Редлиха-Петерсона переходит в закон Генри, в то время как в условиях высоких концентраций оно приобретает вид уравнения Фрейндлиха.

Модель Ленгмюра – Фрейндлиха (Сипса) [148] применяется для описания сорбции на энергетически неоднородных поверхностях. При низкой концентрации сорбтива данная изотерма переходит в изотерму Фрейндлиха, а при высокой концентрации – в изотерму Ленгмюра [149].

Применение обсуждаемых моделей в описании связи состав-свойство в контексте сорбционных процессов с участием модифицированных аминополистиролов, конечно, решает некоторые задачи моделирования, например, интерполяции или экстраполяции. Однако, концептуальные проблемы остаются нерешенными. Например, авторами [1–4] устанавливается

последовательность исследуемых ионов металлов по емкости сорбентов, и отмечается соответствие этих последовательностей ряду Ирвинга – Вильямса [49]. Концептуальной проблемой является тот факт, что в рамках моделей физической адсорбции получаемые закономерности можно установить, но невозможно объяснить.

Возникает необходимость применения моделей, в которых явно учитывается химическое взаимодействие на поверхности комплексообразующего полимера. Основными в этой группе являются модели химических реакций [150], фиксированных полидентатных центров [151–154] и статистических полидентатных центров [155].

Главный постулат модели химических реакций – устойчивость закрепленных комплексов определяется только их составом и не зависит от степени заполнения поверхности. Для построения модели хемосорбционной системы используют те же три группы уравнений, что и при моделировании равновесий в растворах: связи измеряемого свойства системы с равновесным составом, материального баланса и закона действующих масс.

Модели с аналогичными характеристиками использовались для изучения протолитических и комплексообразующих свойств функциональных групп белков [156, 157]. Можно отметить, что существует близкое сходство между моделями химических реакций и моделями дискретного распределения констант равновесия [158–161], которые были разработаны для описания процессов с участием природных полидисперсных макромолекулярных лигандов. В этих подходах макромолекула рассматривается как совокупность ограниченного числа центров связывания с четко определенными концентрациями, а взаимодействие между этими центрами и компонентами раствора описывается с помощью констант равновесия соответствующих реакций.

С этих позиций распространение модели химических реакций на процессы с участием комплексообразующих модифицированных аминополестирилов весьма заманчиво. Как упоминалось ранее, в модели хемосорбционной системы форма уравнений материального баланса остается формально такой же, как при описании комплексообразования в растворах, а его модификация состоит в выборе способа выражения концентрации лигандных групп C_Q .

В ранних исследованиях, посвященных расчету констант устойчивости закрепленных комплексов, концентрации лигандных групп относили к объему жидкой фазы и выражали в моль/дм³ («псевдогомогенный подход»). Однако данный подход не был достаточно обоснован и был подвергнут критике [151, 154]. Более обоснованным признали «гетерогенный подход», в котором концентрации лигандных групп относили к массе навески или площади поверхности сорбента [151, 154]. Отнесение концентраций лигандных групп к объему раствора или к массе сорбента подразумевает, что границы между фазами определены таким

образом, что реальный адсорбционный слой «сжимается» до монослоя, состоящего из лигандных групп и закрепленных металлокомплексов. Оба подхода являются приближенными и могут быть использованы для интерпретации хемосорбционных равновесий.

В настоящей работе применяли «псевдогомогенный подход», а концентрацию лигандных групп оценивали по уравнению:

$$C_Q = \frac{q \cdot g}{V}, \quad (1.1)$$

где q – удельное содержание лигандных групп, ммоль/г, определяли методом обратного кислотно-основного титрования в статических условиях (см. раздел 2.9); g – масса навески сорбента, г; V – объем раствора (фаза I), контактирующего с сорбентом (фаза II), см³.

Если на поверхности модифицированного аминополистирола происходит химическая реакция



где M – структурная единица сорбтива – ион металла, Q – лигандная группа комплексообразующего сорбента, чертой над формулами отмечены реагенты и продукты химической реакции на поверхности сорбента; то в модели химических реакций концентрационную константу устойчивости закрепленного комплекса M_mQ_n записывают как

$$\beta_{mn} = \frac{[\overline{M_mQ_n}]}{[M]^m \cdot [\bar{Q}]^n}. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) по форме аналогично выражениям для констант устойчивости комплексов в растворах. Это является значительным преимуществом модели, обеспечивающим возможность применения всего спектра методов, разработанных для анализа равновесий в растворах. Таким образом, модель химических реакций, которая позволяет определять стехиометрический состав зафиксированных комплексов и их устойчивости, имеет весьма многообещающий потенциал.

1.8 Постановка задачи исследования

На основании обзора литературы можно сделать вывод, что представители алифатических β -аминокислот моноаминового ряда – β -аланин и таурин – реагенты малоизбирательные. Введение в их структуру акцепторных N-заместителей, понижающих основность атома азота аминогруппы, приводит к сужению ряда катионов металлов, с которыми модифицированный лиганд комплексообразует. Повышения избирательности добиваются также введением в N-положение сложных разветвленных заместителей, повышающих дентатность реагентов. Возникающая асимметрия молекулы реагента приводит к искажению координационного полиэдра, что обуславливает сужение ряда ионов, с которыми реагент может образовывать устойчивые комплексы. Выигрыш в селективности реагентов данного типа, как это показано в литературном обзоре, обусловлен в основном тем, что в их структуре вместо ацетатных фрагментов присутствуют пропионатные и замена пятичленных хелатных циклов на шестичленные приводит к уменьшению устойчивости комплексов, при этом реализуется принцип достижения высокой селективности: минимальное удовлетворение геометрических и донорно-акцепторных требований центрального катиона при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных катионов металлов. Как показано в литературном обзоре, фундаментальных исследований протолитических и комплексообразующих свойств N-функционализированных β -аминокислот в водном растворе сравнительно не много, и они в основном ограничиваются деятельностью одной или нескольких научных групп, что вызывает обоснованный интерес и необходимость в дополнении данного класса соединений новыми представителями и изучении их физико-химических свойств.

С точки зрения улучшения сорбционных свойств комплексообразующих аминополимеров N-функционализированные β -аминокислоты интересны тем, что являются низкомолекулярными аналогами структурных звеньев сорбционных материалов, и могут быть использованы с целью прогнозирования и интерпретации свойств комплексообразующих сорбентов. Как показано в литературном обзоре, полимерные комплексообразующие сорбенты, содержащие β -аминокислотные фрагменты, перспективны в сфере контроля качества продукции и анализа объектов окружающей среды. В независимых исследованиях доказана селективность карбоксиэтилированных аминополимеров с функциональными группами β -аланина и иминодипропионовой кислоты к ионам меди (II). Внедрены методики сорбционно-спектрофотометрического определения средних содержаний меди в продуктах металлургического производства, объектах окружающей среды и пищевых продуктах. В недавних исследованиях на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды

Уральского федерального университета показано, что перспективным является направление по созданию сульфэтилированных аминополимеров, доказана селективность сорбции ионов благородных металлов. Настоящая работа является логическим продолжением исследований свойств аминополимеров и, поскольку на селективность сорбции потенциально может также влиять природа закрепленных функциональных групп, направлена на фундаментальное изучение физико-химических свойств перспективных комплексообразующих реагентов – низкомолекулярных аналогов структурных звеньев ряда известных сорбционных материалов и новых сорбентов на основе *орто*-сульфоаминополистирола.

В связи с вышесказанным целью данной диссертационной являлось установление физико-химических свойств перспективных объектов: *орто*-сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексообразующих реагентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение констант кислотной диссоциации функциональных групп в структуре реагентов: алифатических и ароматических карбоновых и сульфоновых аминокислот моноаминового ряда – и констант образования их металлокомплексов.
2. Определение удельного содержания и констант кислотной диссоциации функциональных аминогрупп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов. Получение изотерм сорбции ряда катионов переходных металлов из индивидуальных растворов. Определение стехиометрического состава и констант образования металлокомплексов на поверхности исследуемых сорбентов.
3. Определение эксплуатационных характеристик *орто*-сульфоаминополистиролов: термической устойчивости, степени набухания, удельной поверхности.
4. Установление влияния степени модифицирования сорбционных материалов на основе *орто*-сульфоаминополистирола и состава раствора на сорбцию катионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов в статическом режиме. Выбор условий селективного концентрирования ионов благородных металлов.
5. Получение динамических выходных кривых сорбции катионов меди (II), серебра (I), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов. Выявление влияния степени модифицирования сорбционного материала и состава раствора на селективность сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентных растворов в динамическом режиме.
6. Оценка регенерационных свойств *орто*-сульфоаминополистиролов в статическом и динамическом режимах.

Изученные N-производные β -аланина, иминодипропионовой кислоты и таурина, *орто*-сульфоаминополистиролы со степенями модифицирования: 0.35, 0.5, 0.6 и 0.87; и ортаниловая кислота – были синтезированы в Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова. Ароматические аминокислоты квалификации «ч.» кипятили с активированным углем в дистиллированной воде, проводили горячее фильтрование и многократную перекристаллизацию из водно-спиртовых растворов. Алифатические аминокислоты – β -аланин и таурин использовали квалификации «х. ч.» без дальнейшей перекристаллизации.

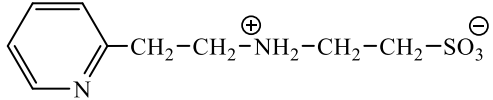
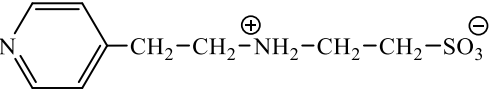
$$\left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$$



Структурные формулы, наименования и обозначения, принятые в настоящей работе для изученных N-функционализированных β -аминокислот, представлены в таблице 2.1.

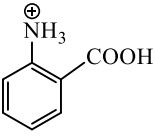
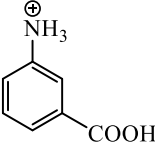
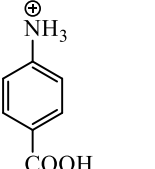
Обозначение реагента	Наименование реагента	Структурная формула реагента
<u>БА</u>	β-аланин	$\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$
<u>бис-ГМЭБА</u>	N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-β-аланин	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \searrow \\ \text{C}^+ - \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- \\ \nearrow \\ \text{CH}_3 \end{array} $
<u>бис-2-ГЭБА</u>	N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-β-аланин	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \searrow \\ \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- \\ \nearrow \end{array} $

Продолжение таблицы 2.1

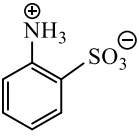
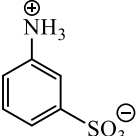
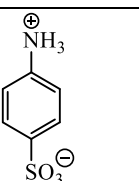
Обозначение реагента	Наименование реагента	Структурная формула реагента
<u>трис-ГММБА</u>	N-[трис-(гидроксиметил)метил]-β-аланин	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \diagup \text{C}^+-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \diagdown \end{array}$
<u>бис-ГММБА</u>	N-[бис-(гидроксиметил)метил]-β-аланин	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \diagup \text{C}^+-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \text{H} \diagdown \end{array}$
<u>2-ГЭИДП</u>	N-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}^+- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
<u>3-ГПИДП</u>	N-(3-гидроксипропил)-иминодипропионовая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}^+- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
<u>2,3-ДГПИДП</u>	N-(2,3-дигидроксипропил)-иминодипропионовая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}^+- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
<u>Т</u>	таурин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
<u>трис-ГММТ</u>	N-[трис-(гидроксиметил)метил]-таурин	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \diagup \text{C}^+-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \diagdown \end{array}$
<u>2-ПЭТ</u>	N-[2-(2-пиридил)этил]-таурин	
<u>4-ПЭТ</u>	N-[2-(4-пиридил)этил]-таурин	

Структурные формулы, наименования и обозначения, принятые в настоящей работе для изученных ароматических аминокислот, представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Обозначения ароматических аминокислот

Обозначение реагента	Наименование реагента	Структурная формула реагента
<u>АК</u>	антраниловая кислота	
<u>МABK</u>	мета-аминобензойная кислота	
<u>ПАБК</u>	пара-аминобензойная кислота	

Продолжение таблицы 2.2

Обозначение реагента	Наименование реагента	Структурная формула реагента
<u>ОК</u>	ортаниловая кислота	
<u>МК</u>	метаниловая кислота	
<u>СК</u>	сульфаниловая кислота	

2.2 Используемая аппаратура

В работе использовали следующую аппаратуру:

- атомно-абсорбционный спектрометр Thermo Electron Solaar M6 (Thermo Electron, США);
- спектрофотометр Evolution 350 (Thermo Fisher Scientific, США);
- иономер лабораторный И–160МИ (ООО «ИТ», Россия) в комплекте с электродами:
 - одноключевой хлорсеребряный ЭСр-10103 и стеклянный ЭС-10601/7 или ионоselectивные ЭЛИС-131Cu и ЭЛИС-131Cl;
 - двухключевой хлорсеребряный ЭСр-10102 и стеклянный ЭС-10601/7 или ионоselectивный ЭЛИС-131Ag;
 - комбинированный стеклянный ЭСК-10601/7;
- аналитические весы SARTORIUS BL 60S (Sartorius AG, Германия);
- автоматическая бюретка 665 Dosimat (Metrohm, Швейцария);
- перемешивающее устройство (шейкер орбитальный) LOIP LS-110 (АО «ЛОИП», Россия);
- стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов pH второго разряда СТ-12 (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия), модификации СТ-12-1, СТ-12-4 и СТ-12-5;
- ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США);
- анализатор удельной поверхности Sorbi N41 (Meta, Россия);
- анализатор влажности МА-35 (Sartorius AG, Германия);
- прибор синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx в составе с масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (NETZSCH, Германия);
- посуда мерная.

2.3 Методика приготовления растворов

Приготовление растворов для рН-потенциометрического титрования

Рабочие 0.1 моль/дм³ растворы катионов металлов: меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II) и цинка (II) готовили из навески соответствующих хлоридов квалификации «ч. д. а.» с учетом кристаллизационной воды, стандартизацию проводили комплексонометрическим методом согласно [162]. В случае работы с системами, содержащими ионы серебра (I), рабочий 0.1 моль/дм³ раствор готовили по точной навеске нитрата серебра (I) квалификации «х. ч.».

Приготовление 0.05 моль/дм³ рабочих растворов органических реагентов осуществляли по точной навеске вещества. В случае приготовления 0.05 моль/дм³ рабочих растворов аминобензойных кислот добавляли необходимое количество спирта этилового так, чтобы его объемная доля не превышала 1.0 %, таким образом добивались повышения растворимости реагентов.

Для поддержания постоянной ионной силы титруемых растворов готовили 1.0 моль/дм³ рабочие растворы хлорида и нитрата калия по точной навеске вещества.

Приготовление титрованного 0.2 моль/дм³ раствора гидроксида натрия осуществляли из фиксана на дегазированной дистиллированной воде. Стандартизация проводилась методом алкалиметрического титрования аликвоты стандартной 0.1 моль/дм³ соляной кислоты с рН-потенциометрической индикацией конечной точки титрования (к. т. т.).

Приготовление растворов для спектрофотометрического титрования

Рабочие 0.1 моль/дм³ растворы катионов металлов: меди (II), никеля (II) и кобальта (II) готовили из навески соответствующих перхлоратов квалификации «ч. д. а.» с учетом кристаллизационной воды, стандартизацию проводили комплексонометрическим методом согласно [162].

В случае работы с системами, содержащими ионы серебра (I), рабочий 0.1 моль/дм³ раствор перхлората серебра (I) с концентрацией 0.1 моль/дм³ хлорной кислоты готовили осаждением серебра (I) в виде Ag₂O с последующим его растворением в хлорной кислоте. Содержание ионов серебра (I) уточняли осадительным титрованием аликвотной части рабочего раствора с потенциометрической индикацией к. т. т. с использованием хлорид-селективного электрода ЭЛИС-131Cl. Титрование проводили стандартным 0.1 моль/дм³ раствором хлорида натрия, приготовленным из фиксана на деионизованной воде. Измерение потенциала проводили на иономере И160-МИ.

В случае работы с системами, содержащими ионы палладия (II), рабочий 0.01 моль/дм³ раствор перхлората палладия (II) с содержанием 1.0 моль/дм³ хлорной кислоты готовили по процедуре, описанной нами ранее [163].

Содержание хлорной кислоты уточняли алкалометрическим титрованием аликвотной части рабочего раствора с рН-потенциометрической индикацией к. т. т. Титрование проводили стандартным 0.2 моль/дм³ раствором гидроксида натрия, приготовленным из фиксала на дегазированной дистиллированной воде.

Приготовление 0.01 моль/дм³ рабочих растворов алифатических аминокислот осуществляли по точной навеске вещества. В случае работы с растворами ароматических аминокислот, их содержание устанавливали равным 0.001 моль/дм³.

Приготовление растворов для сорбционного эксперимента

Рабочие 0.1 моль/дм³ растворы катионов металлов: меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), магния (II), стронция (II), бария (II), серебра (I) готовили растворением точной навески соответствующих перхлоратов квалификации ч.д.а в дистиллированной/деионизованной воде в мерной колбе соответствующей вместимости. Растворы хлоридных комплексов золота (III), платины (IV), палладия (II) готовили из навесок соответствующих кристаллических комплексов, либо металлов путем растворения в смеси концентрированных азотной : соляной кислот в соотношении 1 : 3 с последующим упариванием до влажных солей и повторного растворения в известном количестве соляной кислоты, в некоторых случаях дополнительно вносили известное количество хлорида натрия квалификации «ос. ч.», растворы количественно переносили в мерную колбу и до необходимого объема разбавляли дистиллированной водой.

2.4 Методика рН-потенциометрического титрования

Измерение рН проводили на иономере И160-МИ. Осуществляли стандартную процедуру калибровки согласно методике, описанной в руководстве по эксплуатации к иономеру И-160МИ [164]. В качестве градуировочных растворов применяли рабочие эталоны рН: 1.65, 6.86, 9.18 при 25 °С по [165]. Стандарт-титры рН-метрии второго разряда изготовлены по [166], производитель «ЭКРОСХИМ». Условия рН-потенциометрического титрования двух- и трехкомпонентных систем представлены в таблице 2.3. Титрование осуществляли с помощью автоматической бюретки 665 Dosimat, шаг дозирования устанавливали равным 0.05 см³. Объем титруемого раствора 20.0 см³.

Таблица 2.3 – Условия рН-потенциометрического титрования

Состав титруемого раствора		Состав раствора титранта	
Компонент	C , моль/дм ³	Компонент	C , моль/дм ³
Системы Н – L			
L	0.01	NaOH	0.2
HCl	0.01	KCl	0.1
KCl	0.1		
Системы Н – L – М			
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	0.001, 0.002	NaOH	0.2
Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+}	0.001	KCl/KNO ₃	0.1
L	0.01		
HCl/HNO ₃	0.01		
KCl/KNO ₃	0.1		

2.5 Методика спектрофотометрического титрования

Регистрацию спектров поглощения проводили через 24 ч после приготовления серии растворов. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Растворы последовательно помещали в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см. Между порциями растворов кюветы промывали этиловым спиртом и высушивали. Для каждого раствора снимали спектры поглощения с помощью спектрофотометра Evolution 350 в диапазоне длин волн 190 – 600 нм с шагом 1 нм. Условия спектрофотометрического титрования двух- и трехкомпонентных систем представлены в таблице 2.4. Титрование осуществляли с помощью автоматической бюретки 665 Dosimat, шаг дозирования устанавливали равным 0.10 см³. Объем титруемого раствора 10.0 см³.

Таблица 2.4 – Условия спектрофотометрического титрования

Состав титруемого раствора		Состав раствора титранта	
Компонент	C , моль/дм ³	Компонент	C , моль/дм ³
Системы Н – L			
L	10^{-4}	HClO ₄	0.01
NaClO ₄	0.1	NaClO ₄	0.1
Системы Н – L – М			
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ag^+	10^{-4}	L	0.001
NaClO ₄	0.1	NaClO ₄	0.1
Системы Н – L – Pd			
Pd ²⁺	0.001	L	0.1
HClO ₄	1.0, 0.1, 0.01	NaClO ₄	0, 0.9, 1.0
NaClO ₄	0, 0.9, 1.0		

2.6 Методика подготовки сорбента к работе

Сорбционный материал растирали в ступке и просеивали на двух ситах с диаметрами отверстий 0.100 и 0.071 мм, повторяя эту операцию до полного просеивания сорбента. Полученные фракции сорбента последовательно промывали 1 моль/дм³ раствором щелочи и деионизованной водой, фильтровали через фильтровальную бумагу «фиолетовая лента». Промытый сорбент переносили на часовое стекло и оставляли сушиться на воздухе.

2.7 Методика измерения удельной поверхности сорбента

Удельную поверхность сорбционных материалов измеряли на анализаторе Sorbi N41, предназначенном для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. В основу измерения удельной поверхности положен метод БЭТ. Удельная поверхность рассчитывается по изотерме низкотемпературной сорбции азота (температура жидкого азота). Анализатор Sorbi N41 работает под управлением специализированной программы в среде Windows. На аналитических весах отбирали навеску образца с дискретностью до 0.0001 г. Образец помещали в пробирку для анализа. Пробирку с образцом помещали в станцию дегазации, где проводили общую дегазацию поверхности образца при температуре 105 °С в течение 45 минут в токе азота, затем помещали образец в рабочую зону прибора. Сорбцию/десорбцию азота проводили при четырех значениях его парциального давления. Дополнительно оценивали влажность образца, для поправки на сухую массу, с помощью анализатора МА35.

2.8 Методика определения термической устойчивости сорбентов

Термический анализ *орто*-сульфоаминополистиролов с различными степенями модифицирования проводился на дериватографе STA 409 PC Luxx в составе с масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos в температурном интервале 45–400 °С со скоростью нагрева 10.0 °С/мин.

2.9 Методика измерения удельного содержания лигандных групп

Величину удельного содержания лигандных групп, q , ммоль/г, для исследуемых сорбентов измеряли в статических условиях методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией к. т. т. Для этого к навеске сорбента массой

0.1000 г, помещённой в коническую колбу вместимостью 100.0 см³, приливали 50.0 см³ 0.02 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты и оставляли на сутки. Затем отбирали аликвотную порцию раствора над сорбентом объемом 5.0 см³, помещали в стакан вместимостью 50 см³, добавляли 20 см³ дистиллированной воды и титровали стандартным раствором гидроксида натрия с потенциометрической индикацией к. т. т.

Величину q рассчитывали по формуле 2.1.

$$q = \frac{C (V_1 - V_2)}{g} \cdot \frac{V_0}{V_{al}}, \quad (2.1)$$

где q – удельное содержание лигандных групп, ммоль/г; C – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³; V_1 – объем раствора гидроксида натрия, затраченного на титрование 5.0 см³ стандартного раствора хлороводородной кислоты, см³; V_2 – объем гидроксида натрия, затраченного на титрование 5.0 см³ раствора хлороводородной кислоты, провзаимодействовавшей с сорбентом, см³; V_0 – общий объем стандартного раствора хлороводородной кислоты, добавленной к навеске сорбента, 50.0 см³; V_{al} – объем аликвотной порции раствора хлороводородной кислоты, отобранной для титрования после контакта с сорбентом, 5.0 см³; g – масса навески сорбента, 0.1000 г.

2.10 Методика рН-потенциометрического титрования водных суспензий *орто*-сульфоаминополистиролов

Ацидиметрическое рН-потенциометрическое титрование водных суспензий *орто*-сульфоаминополистиролов проводили по методу отдельных навесок. Для этого навески сорбента помещали в мерные колбы вместимостью 50.0 см³, добавляли 5.0 см³ 1 моль/дм³ раствора хлорида калия и аликвотные порции стандартного раствора хлороводородной кислоты различного объема, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Через определенные промежутки времени измеряли значение рН каждого раствора на иономере И-160МИ. Считали, что равновесие установилось, если значение рН растворов не менялось во времени. По результатам титрования строили кривые в координатах $pH = f(C_H)$ или $pH = f(-\lg C_H)$, и рассчитывали константы кислотной диссоциации лигандных групп в программе CLINP 2.1 (см. раздел 2.16).

2.11 Методика измерения концентрации ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией

Измерение концентрации растворов до и после сорбции проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 фирмы Thermo Electron с атомизацией в пламени ацетилен – воздух. Для определения концентрации предварительно строили градуировочный график по стандартным растворам ионов металлов с концентрациями 1.0, 5.0, 10.0 мг/см³, градуировочные растворы готовили из стандартных образцов утвержденного типа согласно рекомендациям в паспорте. Настройки работы спектрометра: расход газа (ацетилена) – 0.9 см³/мин; параллельных измерений – 3; время каждого измерения – 4 с; ток лампы – 50 %; без фоновой компенсации; длина волны для серебра – 328.1 нм, для меди – 324.8 нм, для кобальта – 240.7 нм, для никеля – 232.0 нм, для цинка – 321.9 нм, для кадмия – 228.8 нм, для кальция – 422.7 нм, для магния – 285.2 нм, для золота – 242.8 нм, для палладия – 408.73 нм. Ширину поглощающего слоя выбирали в зависимости от необходимого интервала концентраций градуировки.

2.12 Методика спектрофотометрического измерения концентрации ионов платины (IV) и палладия (II)

Измерение концентрации ионов платины (IV) и палладия (II) в растворах до и после сорбции проводили на спектрофотометре Evolution 350. Предварительно строили градуировочные графики по стандартным растворам ионов металлов с концентрациями 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 50.0 мг/см³, приготовленным с использованием стандартных образцов утвержденного типа. Анализируемые и градуировочные растворы готовили по известным методикам [4]. Измеряли оптическую плотность растворов относительно растворов сравнения, содержащих компоненты фона, в случае измерения концентрации платины (IV), при $\lambda = 405$ нм, в случае измерения концентрации палладия (II), при $\lambda = 375$ нм. Длина оптического пути составляла 1 см.

2.13 Методика определения степени набухания *орто*-сульфоаминополистиролов

Степень набухания *орто*-сульфоаминополистиролов определяли весовым методом. В предварительно взвешенные стаканы помещали по 0.1000 г **САП 0.35** и **САП 0.87**. Затем стакан с сорбентами и стакан с дистиллированной водой ставили в эксикатор и закрывали крышкой. Через определенные промежутки времени взвешивали стакан с исследуемыми

сорбентами. Измерения проводили до установления постоянной массы стакана с сорбентами. По результатам эксперимента строили зависимость степени набухания *орто*-сульфоаминополистиролов от времени.

Степень набухания сорбентов α рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (2.2)$$

где m_0 – исходная масса сорбента, г; m – масса набухшего сорбента, г.

2.14 Методика сорбционного эксперимента

Для изучения равновесия сорбции ионов металлов материалами на основе *орто*-сульфоаминополистирола из растворов различного состава проводили эксперимент в статических условиях методом ограниченного объема. Условия сорбционного эксперимента для изучения сорбционных свойств *орто*-сульфоаминополистиролов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Условия сорбционного эксперимента в статических условиях

№	Постоянные характеристики		Варьируемые характеристики		Регистрируемые свойства
1	$g_{\text{САП}}$	0.04 г	C_{H}	от 0 до 0.004 моль/дм ³	рМ и рН
	V	0.05 дм ³			
	C_{M}	0.0001 моль/дм ³			
	I	1.0 моль/дм ³			
2	$g_{\text{САП}}$	0.02 г	$-\lg C_{\text{H}}$	от –0.5 до 4.0	[М], моль/дм ³
	V	0.05 дм ³			
	C_{M}	0.0001 моль/дм ³			
	I	1.0, 3.0 моль/дм ³			
3	$g_{\text{САП}}$	0.02 г	C_{M}	от 0.0001 до 0.01 моль/дм ³	a , ммоль/г
	V	0.05 дм ³			
	рН	5.0 ± 0.1			
4	$g_{\text{САП}}$	0.02 г	рН*	от 3.0 до 9.0	[М], моль/дм ³
	V	0.05 дм ³			
	C_{M}	10 ^{–4} моль/дм ³			
Примечание: * – значения рН растворов, содержащих ионы серебра (I), создавали буферными подсистемами; содержащих ионы платины (IV), палладия (II), золота (III) – растворами гидроксида натрия и хлороводородной кислоты.					

Свойства сорбентов в динамических условиях изучали путем пропускания исходного раствора через концентрирующий патрон с определенной скоростью. Выходящий раствор собирали порциями.

Концентрацию ионов металлов до и после сорбции, а также после десорбции 1.0 моль/дм³ раствором азотной кислоты определяли методами прямой потенциометрии, с использованием ионоселективных электродов, молекулярной и атомно-абсорбционной спектроскопии (иономер И160-МИ, спектрометры Evolution 350, Solaar M6, соответственно).

2.15 Методика определения схемы кислотной диссоциации лигандных групп методом ИК-спектроскопии

Для определения схемы кислотной диссоциации лигандных групп *орто*-сульфоаминополистиролов проводили эксперимент по методике 2.10. В каждой точки кривой титрования водных суспензий, дополнительно, отделяли сорбент от раствора вакуумным фильтрованием с использованием фильтра фиолетовая лента, сушили на воздухе при комнатной температуре в течении нескольких суток. Переносили в полимерные вials и проводили регистрацию спектров на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700.

2.16 Использование современных методов обработки экспериментальных данных

Данные, полученные независимыми методами рН-потенциометрического титрования и спектрофотометрического титрования, обрабатывали с помощью пакета программ ChemEqui [167]. В программе реализуется метод наименьших квадратов для вычисления равновесных констант и связанных величин на основе экспериментальных результатов практически любого физико-химического метода. Равновесные константы рассчитываются путем поиска наилучшего соответствия экспериментальных данных и предполагаемой химической модели равновесной системы с использованием трех алгоритмов оптимизации: Гаусса-Ньютона, симплекс и Монте-Карло.

В настоящей работе моделирование осуществлялось неградиентным методом Монте-Карло, поскольку метод полезен в поиске начальных приближений, когда бывает сложно сделать предположение об их величинах. Кроме того, этот метод позволяет находить глобальный минимум и контролировать, правильно ли он найден. В основе метода лежит поиск минимума суммы квадратов разностей $(A_{calc} - A_{exp})^2$, где A_{calc} – рассчитанное по модели свойство системы, A_{exp} – экспериментально измеренное свойство системы. В случае рН-потенциометрии измеряемое свойство – потенциал электродной системы, взаимосвязан с равновесной концентрацией катионов водорода; в случае спектрофотометрии – оптическая плотность раствора, которая может быть представлена как линейная комбинация равновесных концентраций всех светопоглощающих компонентов системы.

Функциональная связь измеряемого физико-химического свойства и характеристики равновесного состава системы для метода рН-потенциометрии показана в уравнении:

$$E = E_0 - S \lg[H], \quad (2.3)$$

где E_0 – стандартный потенциал электродной системы, мВ, S – тангенс угла наклона электродной зависимости, мВ/рХ.

Для метода спектрофотометрии – в уравнении:

$$A_\lambda = A_{0\lambda} + l \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i\lambda} [C]_i \quad (2.4)$$

где $A_{0\lambda}$ – фоновое поглощение, систематическая погрешность и т.п.; l – характеристика кюветы (толщина оптического слоя), см; $\varepsilon_{i\lambda}$ – молярный коэффициент поглощения i -го компонента на длине волны, обозначенной индексом λ , дм³/(см · моль); $[C]_i$ – равновесная концентрация i -го компонента, моль/дм³.

Для расчета A_{calc} на каждом итерационном шаге по текущим оценкам равновесных констант производится расчет равновесных концентраций. Для этого привлекается закон сохранения массы и закон действующих масс в форме системы уравнений:

$$\begin{cases} C_H = [H] + \sum i\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \\ C_M = [M] + \sum j\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \\ C_L = [L] + \sum k\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \\ \beta_{ijk} = \frac{[H_i M_j L_k]}{[H]^i [M]^j [L]^k} \end{cases}, \quad (2.5)$$

где C_H , C_M , и C_L – аналитические (общие) концентрации базисных компонентов, а $[H]$, $[M]$ и $[L]$ – их равновесные концентрации. При моделировании предполагали, что в системе устанавливаются равновесия общего вида:



Расчет констант кислотной диссоциации лигандных групп и констант образования их металлокомплексов на поверхности сорбента осуществляли в программе CLINP 2.1 [168], представляющей собой надстройку к табличному процессору Microsoft Excel. Программа CLINP 2.1, также как и ChemEqui, предназначена для решения обратной задачи

моделирования ионных равновесий, отличается реализованными подходами: оценивание параметров на основе робастных M -оценок Хьюбера; модифицированные алгоритмы методов Ньютона и Гаусса-Ньютона, обеспечивающие быструю глобальную сходимость итераций, если начальное приближение выбрано удачно; встроенные средства анализа данных (кросс-оценивание достоверности, сингулярное разложение матрицы Якоби, выявление преобладающих компонентов и др.); подготовка данных с помощью средств Microsoft Excel.

Для проверки адекватности модели по программе CLINP 2.1 рассчитывается модифицированный глобальный критерий $\chi^2_{\text{эксп}}$ [150]. Модель считается адекватной эксперименту, если выполняется неравенство (2.7).

$$\chi^2_{\text{эксп}} = s_0^2 \cdot f < \chi^2_f(0.05), \quad (2.7)$$

где $\chi^2_f(0.05)$ – 5 %-ная точка распределения χ^2 для f степеней свободы. Остаточная дисперсия s_0^2 определяется по уравнению (2.7).

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N w_{lk} (A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})_{lk}^2, \quad f = N \cdot \Lambda - z, \quad (2.8)$$

где Λ – число аналитических позиций (каналов измерений), N – число измерений свойства A , z – общее число искоемых параметров, w_{lk} – статистические веса. Разумно принять, что все экспериментальные величины измерены точнее, чем свойства A . Если A_{lk} измерены с одинаковым абсолютным средним квадратическим отклонением s , то всем измерениям назначают одинаковые статистические веса

$$w_{lk} = \frac{1}{s^2}. \quad (2.9)$$

Если измерения A_{lk} выполнены с одинаковым относительным среднеквадратическим отклонением s_r , веса вычисляют в соответствии с формулой

$$w_{lk} = \frac{1}{A_{lk}^2} \cdot \frac{1}{s_r^2}. \quad (2.10)$$

Важной особенностью программы CLINP 2.1 является возможность гибкого ввода данных сорбционного эксперимента. Так, например, можно вносить следующую дополнительную информацию: равновесные концентраций (активности) одного или нескольких независимых компонентов, вместо общих (аналитических) концентраций, если для всех изученных смесей они известны; признаки принадлежности компонентов одной из фаз;

отношения массы фазы сорбента (фазы II) к объему жидкой фазы (фазы I) во всех экспериментальных точках.

Расчет начальных приближений констант кислотной диссоциации реагентов проводили с помощью плагина Chemaxon *pKa*, встроенного в химический редактор Marvin [169]. Программа предсказания *pKa* основана на расчете распределения частичных зарядов донорных атомов в молекуле. Также плагин имеет опцию обучения на пользовательских библиотеках, что позволяет создавать локальную модель для определенного типа центров ионизации. Для оценки надежности инструмента Chemaxon *pKa* опубликованы результаты статистического анализа тестового набора, состоящего из 243 соединений, показана хорошая согласованность между прогнозируемыми и экспериментально полученными величинами *pKa* при стандартной ионной силе $I = 0.1$ моль/дм³ [170].

Определение числа поглощающих форм осуществляли методом Уоллеса и Каца [171] по программе TRIANG, блок-схема и текст программы на языке программирования Fortran опубликованы в монографии [172], нами программа переписана и отлажена на графическом языке программирования G в среде LabVIEW. Метод основан на определении ранга матрицы светопоглощения A . Ранг матрицы определяют приведением матрицы к треугольному виду по методу исключения Гаусса и последовательным сравнением диагональных элементов с полученной матрицей ошибок E .

Матрица A преобразуется путем перестановки строк и столбцов так, чтобы элемент, абсолютное значение которого является наибольшим, оказался в позиции 1,1. Матрица E преобразуется теми же заменами строк и столбцов, что и в A . Результирующая матрица A преобразуется в A' с помощью операции:

$$a'_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{i1}}{a_{11}} a_{1j}. \quad (2.11)$$

Матрица E преобразуется в E' по уравнению распространения ошибок при преобразовании A :

$$e'_{ij} = \sqrt{e_{ij}^2 + e_{1j}^2 \left(\frac{a_{i1}}{a_{11}} \right)^2 + e_{i1}^2 \left(\frac{a_{1j}}{a_{11}} \right)^2 + e_{11}^2 \left(\frac{a_{i1}a_{1j}}{a_{11}^2} \right)^2}. \quad (2.12)$$

Подматрицы, образованные путем удаления первой строки и столбца A' и E' , затем обрабатываются аналогичным образом, чтобы получить A'' и E'' и так далее, пока все элементы преобразованной матрицы A ниже главной диагонали не станут тождественно равны нулю. Затем необходимо сравнить элементы на главной диагонали преобразованных матриц

A и E , чтобы определить, сколько элементов удовлетворяют условию $a_{ii} > 3e_{ii}$, и, следовательно, найти экспериментальный ранг. Экспериментальный ранг будет равен числу поглощающих частиц.

Для уточнения максимумов собственного светопоглощения частиц в программном пакете OriginPro проводили аппроксимацию рассчитанных спектров собственного светопоглощения встроенной пиковой функцией Бигауссиан (Bigaussian) или GaussAmp.

Функция Бигауссиан (Bigaussian) описывает левый и правый фронт пика двумя гауссианами, представленными в виде системы уравнений (2.13).

$$\begin{cases} \varepsilon = a \exp\left(-0.5\left(\frac{\lambda-b}{c}\right)^2\right) & (\lambda < b) \\ \varepsilon = a \exp\left(-0.5\left(\frac{\lambda-b}{d}\right)^2\right) & (\lambda > b) \end{cases}, \quad (2.13)$$

где a – высота пика, b – центр пика, c и d – ширина левого и правого фронтов пика.

Функция GaussAmp описывает гауссиану, представленную в виде:

$$\varepsilon = a \exp\left(-\frac{(\lambda-b)^2}{2c^2}\right), \quad (2.14)$$

где a – высота пика, b – центр пика, $2c$ – ширина пика.

ГЛАВА 3 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

3.1 Протолитические свойства N-функционализированных карбоновых β -аминокислот

Для установления протолитических свойств N-функционализированных карбоновых β -аминокислот проведено алкаиметрическое титрование с pH-потенциометрической индикацией ряда двухкомпонентных систем Н – L согласно методике 2.4.

В качестве примера на рисунке 3.1 изображены кривые алкаиметрического титрования реагентов **БА** (а), **бис-ГММБА** (б), **2-ГЭИДП** (в). Для N-функционализированных β -аланинов положение пиков дифференциальной кривой титрования сохраняется, как в случае титрования β -аланина (см. рисунки 3.1 (а) и 3.1 (б)), и является типичным для данной группы реагентов. Для N-функционализированных иминодипропионовых аминокислот положение пиков дифференциальной кривой титрования сохраняется внутри данной группы реагентов и является типичным для N-производных иминодикарбоновых кислот [5].

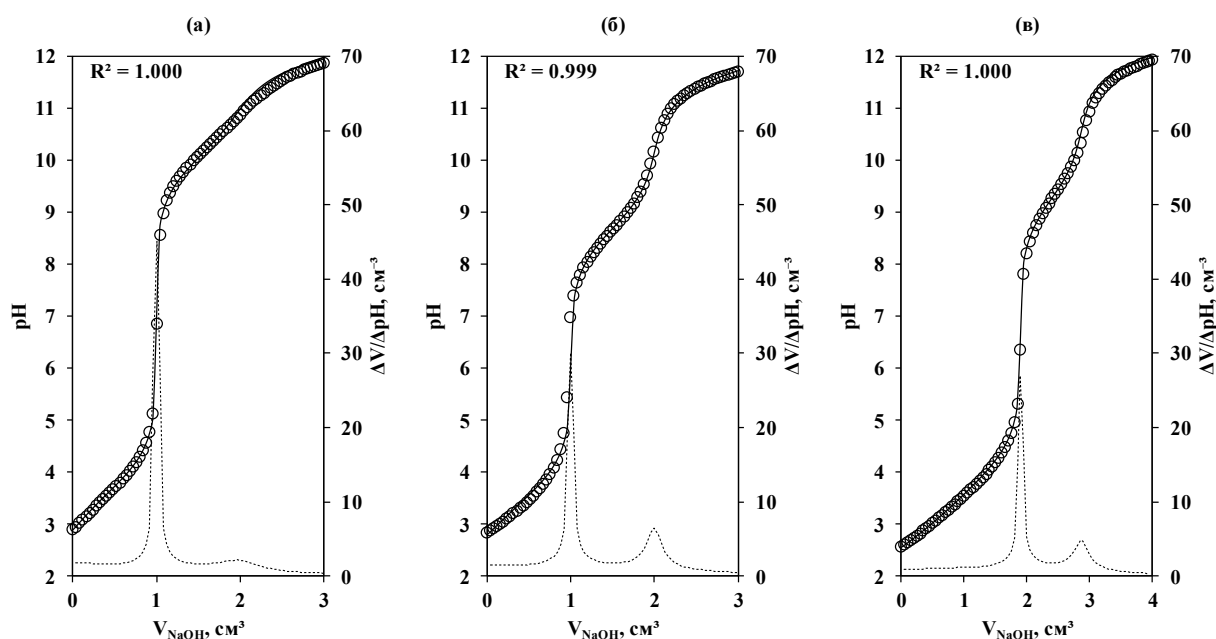


Рисунок 3.1 – Интегральные («—» - рассчитанные по модели, «○» - полученные экспериментально) и дифференциальные кривые «---» алкаиметрического титрования реагентов **БА** (а), **бис-ГММБА** (б), **2-ГЭИДП** (в) ($C_L = 0.10$ моль/дм³, $C_{NaOH} = 0.20$ моль/дм³, $V = 20$ см³, $I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C)

В основу для моделирования кривых рН-потенциометрического титрования двухкомпонентных систем Н – L, содержащих N-функционализированные β-аминокислоты, брали набор входных данных, представленный в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Набор входных данных для моделирования кривых рН-потенциометрического титрования двухкомпонентных систем в ChemEqui

№	Химическая форма	i	j	k	Равновесие	$\lg\beta_{ijk}$
1	H	1	0	0	$H = H$	0
2	L	0	1	0	$L = L$	0
3	ОН	-1	0	0		$\lg K_w^*$
4	HL	1	1	0	$H + L = HL$	?
5	H ₂ L	2	1	0	$2H + L = H_2L$	?
6	H ₃ L	3	1	0	$3H + L = H_3L$	?
Примечание: * - при ионной силе $I = 0.1$ моль/дм ³ принимается $\lg K_w = -13.78$						

Сопоставление данных из литературного обзора (см. раздел 1.1) и данных, полученных методом рН-потенциометрического титрования по программе ChemEqui в настоящей работе, установлен порядок кислотной диссоциации функциональных групп N-производных β-аланина: бис-ГМЭБА, бис-ГММБА, трис-ГММБА, бис-2-ГЭБА; и N-производных иминодипропионовой кислоты: 2-ГЭИДП, 3-ГПИДП, 2,3-ДГПИДП; и может быть представлен схемами на рисунке 3.2.

В таблице 3.2 приведены показатели констант кислотной диссоциации гидроксиалкильной (pK_{a2}), аммонийной (pK_{a1}) и карбоксильной (pK_{a0}) групп в структуре N-функционализированных β-аланинов. Неэмпирическим методом по программе Chemтахон проведена оценка показателя константы кислотной диссоциации аминоканольного фрагмента (pK_{a2}) в структуре N-функционализированных β-аланинов, полученные величины превышают значение показателя константы автопротолиза воды ($pK_w = 13.78$ при $I = 0.1$ моль/дм³), что делает их оценку по программе ChemEqui малонадежной.

В настоящей работе проведены расчеты двумя принципиально разными методами: по экспериментальным данным с помощью программы ChemEqui и по гипотетическим представлениям о структуре реагентов с помощью плагина Chemтахон, в основе которого заложен расчет распределения частичных зарядов донорных атомов в молекуле.

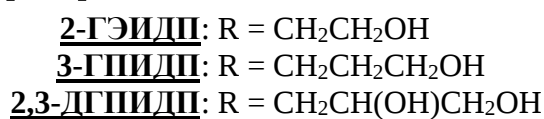
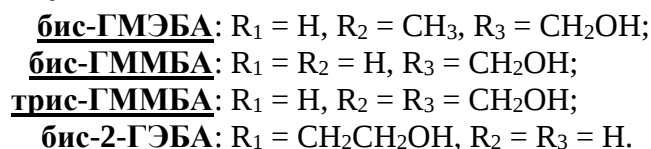


Таблица 3.2 – Показатели констант кислотной диссоциации N-функционализированных β-аланинов ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C)

[illegible]

Показатели констант кислотной диссоциации групп N-функционализированных ими-
нодипропионовых кислот приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Показатели констант кислотной диссоциации производных иминодипропио-
новой кислоты ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C)

Реагент	Расчет по программе ChemEqui				Расчет по программе Chemaxon		
	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	R^2	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
ИДП*	—	4.11	9.61	—	3.07	3.83	10.32
<u>3-ГПИДП</u>	3.22 ± 0.07	3.96 ± 0.06	9.44 ± 0.04	0.998	3.10	3.81	9.77
<u>2-ГЭИДП</u>	2.87 ± 0.02	4.00 ± 0.01	9.25 ± 0.01	1.000	3.01	3.73	9.36
<u>2,3-ДГПИДП</u>	3.00 ± 0.03	4.17 ± 0.03	9.22 ± 0.02	1.000	2.96	3.66	9.33
Примечание: * – $I = 0.1$ моль/дм ³ (KCl), $T = 30$ °C [20].							

Показатели pK_{a0} и pK_{a1} соответствуют депротонированию карбоксильных групп (см. рисунок 3.2 (б)). Их значения сопоставимы с данными для **БА** $pK_{a0} = 3.68$ (см. таблицу 3.2). Показатель pK_{a2} соответствуют депротонированию аммонийной группы (см. рисунок 3.2 (б)). Из сопоставления данных таблицы 3.3 очевидно, что аминогруппы N-замещенных гидроксильных производных менее основны, чем соответствующая группа в структуре иминодипропионовой кислоты. Это связано со стандартными стерическими затруднениями, характерными для третичных аминов. При этом суммарные пространственные затруднения аминогруппы будут усиливаться в ряду ИДП > 3-ГПИДП > 2-ГЭИДП $\approx$ 2,3-ДГПИДП, поскольку при переходе от 3-ГПИДП к 2-ГЭИДП усиливается внутримолекулярная водородная связь N $\cdots$ H–O, а в случае 2,3-ДГПИДП присутствуют две гидроксильные группы, формирующие бóльшие пространственные затруднения. Также необходимо отметить, что экспериментально полученные величины pK_{a2} реагентов: 3-ГПИДП, 2-ГЭИДП, 2,3-ДГПИДП и ИДП – ниже, чем соответствующие величины, рассчитанные по программе Chemaxon. Данное обстоятельство, вероятно, связано с тем, что в Chemaxon не учитывается процесс образования внутримолекулярных водородных связей, естественно приводящий к уменьшению числа микроконстант. В этом случае некоторые структурные формы становятся неразличимы, превращаясь в одну структуру [173].

3.2 Комплексообразующие свойства N-функционализированных карбоновых β -аминокислот

Следующим этапом работы было исследование комплексообразующих свойств реагентов. Как показано в литературном обзоре, при определении констант устойчивости комплексов N-функционализированных β -аминокислот могут возникнуть некоторые сложности. Так, установлено [11], что более низкие константы устойчивости комплексов β -аминокислот (по сравнению с α -аминокислотами) обуславливают образование комплексов в более щелочной среде, что уменьшает надежность экспериментально получаемых величин. Это обстоятельство определяет необходимость в расширенной математической модели, учитывающей вклад образования растворимых продуктов гидролиза стехиометрического состава MLH_{-1} , MLH_{-2} , ML_2H_{-1} (или $MLOH$, $ML(OH)_2$ и ML_2OH) и т. п.

В основу для моделирования кривых рН-потенциометрического титрования трехкомпонентных систем $H - L - M$, содержащих N-функционализированные β -аминокислоты, брали набор входных данных, представленный в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Набор входных данных для моделирования кривых рН-потенциометрического титрования трехкомпонентных систем в ChemEqui

№	Химическая форма	i	j	k	Равновесие	$\lg\beta_{ijk}$
1	H	1	0	0	$H = H$	0
2	L	0	1	0	$L = L$	0
3	M	0	0	1	$M = M$	0
4	OH	-1	0	0		$\lg K_w$
5	HL	1	1	0	$H + L = HL$	pK_{a2}
6	H_2L	2	1	0	$2H + L = H_2L$	$pK_{a1} + pK_{a2}$
7	H_3L	3	1	0	$3H + L = H_3L$	$pK_{a0} + pK_{a1} + pK_{a2}$
8	ML	0	1	1	$M + L = ML$	?
9	MLH_{-1}	-1	1	1	$M + L - H = MLH_{-1}$	?
10	ML_2	0	2	1	$M + 2L = ML_2$	?
11	ML_2H_{-1}	-1	2	1	$M + 2L - H = ML_2H_{-1}$	?
12	ML_2H_{-2}	-2	2	1	$M + 2L - 2H = ML_2H_{-2}$	?
13	ML_2H_{-3}	-3	2	1	$M + 2L - 3H = ML_2H_{-3}$	?

Десятичные логарифмы общих констант образования комплексов некоторых катионов переходных металлов с N-функционализированными карбоновыми β -аминокислотами, рассчитанные с помощью комплекса программ ChemEqui по данным рН-потенциометрического титрования приведены в таблице 3.5. В расчете использовали показатели констант кислотной диссоциации pK_a , обсуждаемые в разделе 3.1.

Таблица 3.5 – Десятичные логарифмы общих констант образования металлокомплексов некоторых алифатических карбоновых β -аминокислот ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$)

Лиганд	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Co^{2+}		Zn^{2+}		Cd^{2+}	
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
БА	6.83 ± 0.03	12.21 ± 0.03	4.71 ± 0.03	8.00 ± 0.04	3.31 ± 0.07	—	3.90*	7.20*	3.42*	—
моно-2-ГЭБА**	7.40	12.25	4.75	8.15	3.80	5.80	—	—	—	—
<u>бис-ГМЭБА</u>	7.43 ± 0.06	11.84 ± 0.06	4.76 ± 0.03	—	4.04 ± 0.04	—	4.37 ± 0.06	—	2.46 ± 0.07	—
<u>бис-ГММБА</u>	7.34 ± 0.07	12.43 ± 0.08	5.06 ± 0.02	8.91 ± 0.03	4.16 ± 0.02	—	4.91 ± 0.04	—	4.40 ± 0.10	—
<u>бис-2-ГЭБА</u>	7.05 ± 0.05	11.48 ± 0.05	4.61 ± 0.04	—	3.49 ± 0.05	—	3.71 ± 0.04	—	—	—
<u>трис-ГММБА</u>	7.38 ± 0.07	11.57 ± 0.07	4.74 ± 0.05	—	3.63 ± 0.06	—	3.99 ± 0.08	—	4.16 ± 0.05	—
ИДП***	9.36	13.04	6.14	9.91	4.92	8.18	4.95	—	—	—
<u>3-ГПИДП</u>	7.30 ± 0.10	11.40 ± 0.10	4.00 ± 0.05	—	2.50 ± 0.10	—	3.60 ± 0.20	—	1.50 ± 0.90	—
<u>2-ГЭИДП</u>	7.60 ± 0.20	12.50 ± 0.30	5.27 ± 0.08	—	5.03 ± 0.03	7.80 ± 0.07	5.20 ± 0.10	7.90 ± 0.20	3.60 ± 0.10	—
<u>2,3-ДГПИДП</u>	8.22 ± 0.08	11.95 ± 0.09	5.15 ± 0.05	—	3.66 ± 0.08	—	3.09 ± 0.20	—	1.60 ± 0.90	—
Примечания: * – $I = 0.5$ моль/дм ³ [16]; ** – $I = 0.1$ моль/дм ³ (KCl), $T = 20^\circ\text{C}$ [19]; *** – $I = 0.1$ моль/дм ³ (KCl), $T = 30^\circ\text{C}$ [20].										

Установлено, что стабильность монокомплексов β -аланина значительно повышается при введении 2-гидроксиэтильной группы в его структуру (лиганд моно-2-ГЭБА). Об этом свидетельствует разница в величинах соответствующих констант $\Delta \lg\beta_1$: +0.57 (Cu^{2+}), +0.49 (Co^{2+}). Вероятно, понижение основности аминогруппы (см. таблицу 3.2, $\Delta pK_{a1} = -0.35$) скомпенсировано возникновением дополнительного пятичленного хелатного цикла с участием 2-гидроксиэтильного фрагмента. Однако, увеличение устойчивости комплексов никеля (II) весьма незначительно. Вполне вероятно, что 2-гидроксиэтильная группа, участвуя в координации катиона Ni^{2+} , образует стерически более напряженные структуры, чем в случае с катионами Cu^{2+} и Co^{2+} .

Дальнейшее усложнение структуры лиганда (лиганды: **бис-ГМЭБА**, **бис-2-ГЭБА**, **трис-ГММБА**, **бис-ГММБА**) приводит к понижению устойчивости моно- и бискомплексов с изученными катионами металлов. Вероятно, устойчивость монокомплексов определяется в основном донорностью аминогруппы, и, в меньшей степени, искажением координационного полиэдра. При корреляционном анализе зависимости устойчивости монокомплексов ряда

лигандов: моно-2-ГЭБА, бис-ГМЭБА и бис-2-ГЭБА – от основности аминогруппы установлена общая тенденция – устойчивость монокомплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) увеличивается с ростом основности аминогруппы. Однако, линейный закон не соблюдается для ряда ионов: Cu^{2+} ($R^2 = 0.855$), Ni^{2+} ($R^2 = 0.863$) и Co^{2+} ($R^2 = 0.516$). Стоит отметить, что из линейной зависимости выпадает лиганд трис-ГММБА. Так, при незначительном уменьшении основности аминогруппы относительно лиганда бис-2-ГЭБА наблюдается значительный прирост устойчивости металлокомплексов, что сильно нарушает линейность сформулированной ранее зависимости, например, для меди (II) коэффициент детерминации составляет $R^2 = 0.331$. Вероятно, реагент трис-ГММБА в образовании монокомплексов выступает как тетрадентатный лиганд, тем самым компенсируется незначительное ослабление донорности аминогруппы.

Однако, при образовании бискомплексов меди (II) линейность вновь соблюдается ($R^2 = 0.915$), что говорит о том, что лиганд трис-ГММБА в образовании бискомплексов проявляет тридентатность. В пользу данного предположения также выступает тот факт, что максимально возможное координационное число для катионов Cu^{2+} равно 6, а значит, каждая молекула лиганда может проявлять тридентатность.

При корреляционном анализе зависимости устойчивости монокомплексов ряда лигандов: 3-ГПИДП, 2-ГЭИДП и 2,3-ДГПИДП от основности аминогруппы установлена общая тенденция – устойчивость монокомплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) уменьшается с ростом основности аминогруппы. По линейному закону устойчивость монокомплексов изменяется только для катионов Ni^{2+} ($R^2 = 0.956$).

Стоит отметить, что из зависимости выпадает лиганд 3-ГПИДП. Так, при наиболее высокой основности аминогруппы относительно лигандов 2-ГЭИДП и 2,3-ДГПИДП, наблюдается наименьшая устойчивость моно- и бискомплексов катионов некоторых *d*-металлов, в случае катионов меди (II) данное явление выражено в меньшей степени. Данный факт связан с тем, что лиганд 3-ГПИДП в образовании моно- и бискомплексов выступает как тридентатный лиганд, по всей видимости, гидроксипропильный фрагмент не участвует в координации, так как замыкание дополнительного шестичленного хелатного цикла стерически не выгодно, особенно в случае катионов никеля (II) и кобальта (II). Стабильность бискомплексов меди (II) ослабевает в ряду лигандов: 2-ГЭИДП > 2,3-ДГПИДП > 3-ГПИДП, что в большей степени связано с искажением координационного полиэдра, ввиду возникновения асимметрии молекулы лиганда по мере усложнения её структуры.

Установлено, что при введении гидроксильных заместителей в структуру иминодипропионовой кислоты (лиганды: 3-ГПИДП, 2-ГЭИДП, 2,3-ДГПИДП) за исключением

монокомплексов лиганда **2-ГЭИДП** стабильность моно- и бискомплексов снижается (см. таблицу 3.5).

В случае лиганда **2-ГЭИДП** стабильность монокомплексов меди (II) и никеля (II) снижается, а устойчивость монокомплексов кобальта (II), цинка (II) и кадмия (II) незначительно увеличивается (см. таблицу 3.5). Об этом свидетельствует разница в величинах соответствующих констант: -1.81 (Cu^{2+}), -0.87 (Ni^{2+}), $+0.11$ (Co^{2+}), $+0.24$ (Zn^{2+}), $+0.13$ (Cd^{2+}). Снижение устойчивости монокомплексов меди (II) и никеля (II) может быть связано с понижением основности аминогруппы (см. таблицу 3.2, $\Delta pK_{a2} = -0.36$), в то время как увеличение устойчивости монокомплексов кобальта (II), цинка (II) и кадмия (II) нельзя объяснить этой же причиной. Вполне вероятно, что в этих случаях 2-гидроксиэтильная группа участвует в координации металлоцентров, замыкая дополнительный пятичленный хелатный цикл, тем самым частично компенсируя потерю устойчивости металлокомплекса ввиду уменьшения донорности аминогруппы.

Так, предположение о тетрадентатности лиганда **2-ГЭИДП** в структуре кристаллического монокompлекса меди (II) подтверждено методом РСА ранее [83]. В связи с этим можно предположить, что процесс сопровождается отщеплением протона от координированной 2-гидроксиэтильной группы, что приводит к образованию высокоосновного аминоксидного фрагмента, с которым, в сравнении с аминоканольным фрагментом, координационная связь упрочняется [21]. Ввиду поляризующего действия металлоцентра на координированную 2-гидроксиэтильную группу такой процесс потенциально возможен, поскольку ранее экспериментально наблюдался по данным РСА в ряду N-гидроксиалкильных производных β -аланина [85, 91, 92]. В тех случаях, когда координация аминоканольного фрагмента лиганда стерически затруднена, не исключен процесс депротонирования координационной воды с образованием гидроксокомплексов смешаннолигандной природы состава MLH_{-1} , MLH_{-2} , ML_2H_{-1} (или MLOH , $\text{ML}(\text{OH})_2$ и ML_2OH) и т. п.

Стоит отметить, что методом рН-потенциометрии процесс кислотной диссоциации бискомплексов **2-ГЭИДП** можно оценить количественно, т.е. определить константу равновесия, но доказать механизм депротонирования комплексов (внутрисферной воды или 2-гидроксиэтильной группы) невозможно, поскольку частицы стехиометрического состава MLH_{-1} , MLH_{-2} и ML_2H_{-1} (или MLOH , $\text{ML}(\text{OH})_2$ и ML_2OH , соответственно) данным методом неразличимы.

В таблице 3.6 представлены рассчитанные с помощью пакета программ ChemEqui показатели констант кислотной диссоциации бискомплексов **2-ГЭИДП**. Величины $pK_{a_{\text{ML}_2}}$ находили как разность логарифмов констант $pK_{a_{\text{ML}_2}} = \lg \beta_{012} - \lg \beta_{-112}$, где $\lg \beta_{012}$ – логарифм

константы образования бискомплекса, $\lg\beta_{-112}$ – логарифм константы образования комплекса стехиометрического состава ML_2H_{-1} .

Таблица 3.6 – Показатели констант кислотной диссоциации бискомплексов **2-ГЭИДП** ($T = (25 \pm 1) ^\circ C$, $I = 0.1$ моль/дм³ – KCl)

Комплекс	$pK_{a\ ML_2}$	$\lg\beta_{012}$	$\lg\beta_{-112}$
$[AgL_2]^{3-}$	8.3 ± 0.3	10.7 ± 0.2	2.4 ± 0.2
$[CuL_2]^{2-}$	9.6 ± 0.3	12.5 ± 0.2	2.9 ± 0.2
$[CoL_2]^{2-}$	10.0 ± 0.1	7.8 ± 0.1	-2.2 ± 0.1
$[ZnL_2]^{2-}$	10.0 ± 0.3	7.9 ± 0.1	-2.1 ± 0.2

Как следует из полученных данных, кислотность по Льюису металлоцентров при одинаковом бискарбоксиаминном координационном окружении уменьшается в ряду: $Ag^+ > Cu^{2+} > Co^{2+} \approx Zn^{2+}$. Эта же закономерность является экспериментальным подтверждением ранее высказанной гипотезы об изменении аффинности карбоксиэтиламинного сорбента в процессе сорбции из-за образования координационных соединений на его поверхности [114].

Логарифмы общих констант образования комплексов катиона серебра (I) с N-функционализированными карбоновыми β -аминокислотами, рассчитанные с помощью комплекса программ ChemEqui по данным рН-потенциометрического титрования, приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Десятичные логарифмы общих констант образования комплексов катиона серебра (I) с N-функционализированными карбоновыми β -аминокислотами ($I = 0.1$ моль/дм³ – KNO₃, $T = (25 \pm 1) ^\circ C$)

Лиганд	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
БА	3.35*	7.10*
бис-ГМЭБА	3.29 ± 0.03	5.20 ± 0.10
бис-ГММБА	4.39 ± 0.15	—
трис-ГММБА	3.23 ± 0.06	—
3-ГПИДП	5.10 ± 0.30	—
2-ГЭИДП	7.30 ± 0.20	10.70 ± 0.20
2,3-дГПИДП	3.40 ± 0.20	—
Примечание: * – $I = 0.5$ моль/дм ³ [16].		

Показано (см. таблицы 3.2, 3.3 и 3.7), что устойчивость комплексов иона серебра (I) с N-функционализированными β -аланинами напрямую зависит от основности функциональных групп реагентов, как карбоксильных, так и аминогрупп. В связи с этим, отсутствуют

основания для утверждения о том, с какими именно группами устанавливается координационная связь. Также нет прямых доказательств того, что функциональные группы координируют совместно, формируя хелатный цикл. Однако при переходе от N-замещенных производных β -аланина к производным иминодипропионовой кислоты наблюдается увеличение устойчивости комплексов ионов серебра (I) (кроме лиганда **2,3-ДГПИДП**), что дает основание предполагать, что суммарная донорность реагентов по отношению к иону серебра (I) возрастает, в основном за счет повышения дентатности, а значит, не исключено замыкание дополнительных хелатных циклов. В работе [174] показано отсутствие данного эффекта на примере α -аминокислот в ряду лигандов: глицин, иминодиуксусная кислота, нитрилотриуксусная кислота; в данном ряду с повышением дентатности лиганда устойчивость комплексов Ag^+ меняется незначительно. Вероятно, в случае α -аминокислот замыкание хелатного цикла затруднено и приводит к возникновению стерически более напряженных структур, чем в случае комплексообразования с β -аминокислотами. В доказательство этому предположению в работе [175] показано, что в ряду α -, β -, γ -, δ -, σ -аминокислот с увеличением расстояния между функциональными аминами- и карбоксильными группами устойчивость моно- и бискомплексов серебра (I) монотонно возрастает, по всей видимости, катиону серебра (I) предпочтительнее находиться в окружении шестичленных и более протяженных хелатных циклов.

Логарифмы общих констант образования комплексов акваиона палладия (II) с N-функционализированными карбоновыми β -аминокислотами, рассчитанные с помощью комплекса программ ChemEqui по данным спектрофотометрического титрования, полученных согласно методике 2.5, приведены в таблице 3.8 с указанием основных спектральных характеристик комплексов.

Таблица 3.8 – Десятичные логарифмы общих констант образования комплексов акваиона палладия (II) с N-функционализированными карбоновыми β -аминокислотами с указанием основных спектральных характеристик ($I = 1.0$ моль/дм³ – $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$)

Лиганд	Комплекс	$\lg\beta_i$	Состав хромофора	Максимум $d-d$ полосы λ_{max} , нм (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))
	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	0	$[\text{Pd}, 4\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}]$	380 (86)
Т	$[\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	9.74 ± 0.08	$[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{SO}_3}]$	365 (254)
БА	$[\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	13.94 ± 0.05	$[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{COO}}]$	365 (342)
	$[\text{PdL}_2]^0$	25.24 ± 0.06	$[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{NH}_2}; 2\text{O}_{\text{COO}}]$	330 (539)
бис-ГМЭБА бис-ГММБА трис-ГММБА	$[\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	14.90 ± 0.06	$[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{COO}}]$	359 (583)
		14.53 ± 0.18		365 (289)
		14.84 ± 0.04		359 (411)
3-ГПИДП 2-ГЭИДП 2,3-ДГПИДП	$[\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	14.64 ± 0.86	$[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{COO}}]$	365 (280)
		15.48 ± 0.07		364 (558)
		15.17 ± 0.07		365 (682)

При соотнесении экспериментально наблюдаемого максимума $d-d$ -полосы поглощения при 380 нм с литературными данными [176–180] установлено, что в хлорнокислом растворе палладия (II) присутствуют частицы одного типа стехиометрического состава $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с хромофором $[\text{Pd}; 4\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}]$.

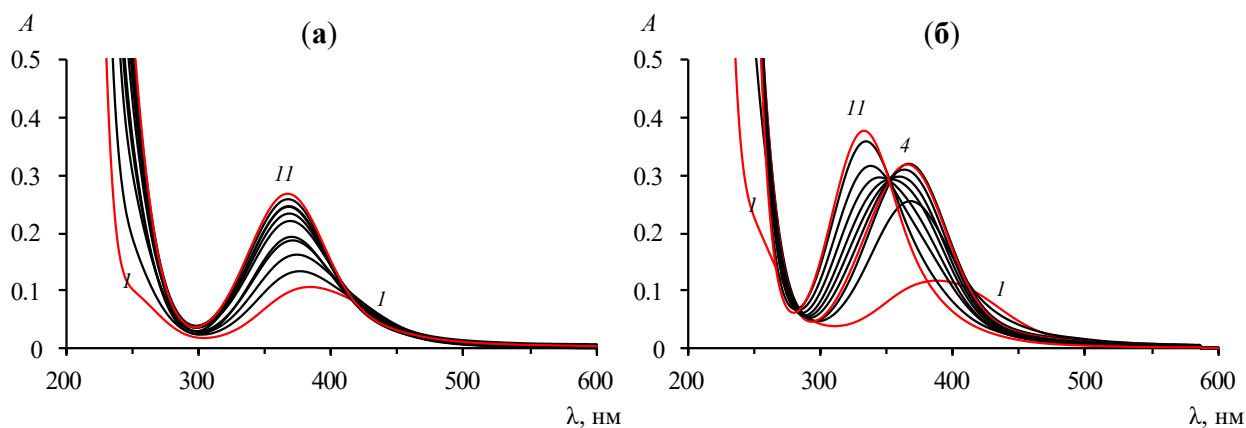


Рисунок 3.3 – Спектры поглощения системы Н – Pd – БА: $C_{\text{Pd}} = 0.001$ моль/дм³; (а) – $C_{\text{HClO}_4} = 0.1$ моль/дм³; (б) – $C_{\text{HClO}_4} = 0.01$ моль/дм³; $C_{\text{БА}}$: 1 – 0 моль/дм³, 2 – 0.001 моль/дм³, 3 – 0.002 моль/дм³, 4 – 0.003 моль/дм³, 5 – 0.004 моль/дм³, 6 – 0.005 моль/дм³, 7 – 0.006 моль/дм³, 8 – 0.007 моль/дм³, 9 – 0.008 моль/дм³, 10 – 0.009 моль/дм³, 11 – 0.010 моль/дм³ ($I = 1.0$ моль/дм³ ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$), $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $l = 1$ см)

По полученным сериям спектров (см. рисунок 3.3) установлено, что в системе Н – Pd – БА при $C_{\text{HClO}_4} = 0.1$ моль/дм³ с ростом концентрации БА до 0.01 моль/дм³ образуются частицы стехиометрического состава $[\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ с хромофором $[\text{Pd}; 2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}; \text{N}_{\text{NH}_2}; \text{O}_{\text{COO}}]$. При $C_{\text{HClO}_4} = 0.01$ моль/дм³ в диапазоне концентраций БА от 0.005 моль/дм³ до 0.01 моль/дм³ в спектрах системы Н – Pd – БА наблюдается смещение положения максимума $d-d$ -полосы поглощения к 330 нм, что соответствует образованию бискомплекса стехиометрического состава $[\text{PdL}_2]^0$ с хромофором $[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{NH}_2}; 2\text{O}_{\text{COO}}]$.

Для остальных систем образование бискомплекса в условиях эксперимента не было доказано, так как полученные серии спектров подчинялись одной закономерности. В качестве примера на рисунке 3.4 представлены спектры поглощения систем Н – Pd – 3-ГПИДШ и Н – Pd – 2,3-ДГПИДШ при $C_{\text{HClO}_4} = 0.1$ моль/дм³.

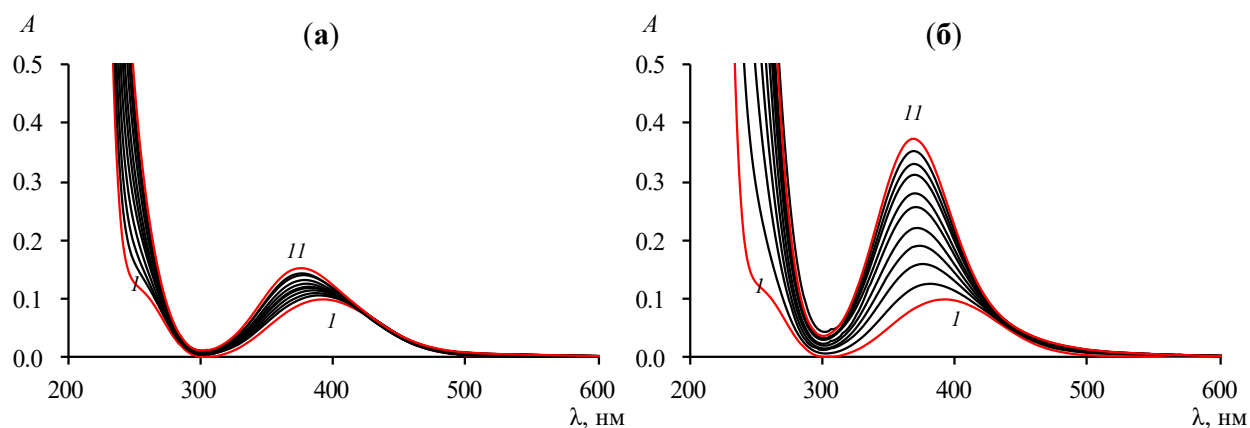


Рисунок 3.4 – Спектры поглощения систем $\text{H} - \text{Pd} - \text{L}$: $C_{\text{HClO}_4} = 0.1$ моль/дм³; $C_{\text{Pd}} = 0.001$ моль/дм³; (а) – $\text{L} = \underline{\text{3-ГПИДП}}$; (б) – $\text{L} = \underline{\text{2,3-ДГПИДП}}$; C_{L} : 1 – 0 моль/дм³, 2 – 0.001 моль/дм³, 3 – 0.002 моль/дм³, 4 – 0.003 моль/дм³, 5 – 0.004 моль/дм³, 6 – 0.005 моль/дм³, 7 – 0.006 моль/дм³, 8 – 0.007 моль/дм³, 9 – 0.008 моль/дм³, 10 – 0.009 моль/дм³, 11 – 0.010 моль/дм³ ($I = 1.0$ моль/дм³ ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$), $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $l = 1$ см)

По рисунку 3.4 изобестическим методом можно сделать вывод, что в системах $\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{3-ГПИДП}}$ и $\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{2,3-ДГПИДП}}$ две поглощающие частицы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (на рисунке 3.4 (а) и 3.4 (б) одна изобестическая точка при $\lambda \approx 420$ нм) с максимумами поглощения $\lambda_{\text{max}} [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \approx 380$ нм, $\lambda_{\text{max}} [\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \approx 360$ нм. При увеличении концентрации L в обоих случаях наблюдается смещение положения максимума $d-d$ -полосы поглощения к 360 нм и одновременный рост ее интенсивности, что, предположительно, соответствует образованию частицы $[\text{PdL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

Таблица 3.9 – Число поглощающих частиц в исследуемых системах в условиях эксперимента (диапазон длин волн: 300–500 нм, $e = 0.005$, расчет по программе TRIANG)

Система	C_{HClO_4} , моль/дм ³	n
$\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{БА}}$	1.0	1
	0.1	2
	0.01	3
$\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{бис-ГМЭБА}}$	1.0	2
	0.1	2
$\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{трис-ГММБА}}$	1.0	2
	0.1	2
$\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{бис-ГММБА}}$	1.0	2
	0.1	2
$\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{2-ГЭИДП}}$	1.0	2
	0.1	2
$\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{3-ГПИДП}}$	1.0	2
	0.1	2
$\text{H} - \text{Pd} - \underline{\text{2,3-ДГПИДП}}$	1.0	2
	0.1	2

По данным серии спектров систем $H - Pd - L$ в диапазонах длин волн 300–500 нм с шагом 5 нм получали матрицы светопоглощения A , где строки соответствуют i -ой длине волны, столбцы – величине оптической плотности, измеренной при i -ой длине волны в j -ом растворе серии. Методом Уоллеса и Каца [171] по программе TRIANG проводился расчет экспериментального ранга матрицы светопоглощения A , который равен числу поглощающих частиц n . Результаты расчета представлены в таблице 3.9. Выводы, полученные методом Уоллеса и Каца, хорошо согласуются с выводами, полученными изобестическим методом.

В основу для моделирования профилей спектрофотометрического титрования брали набор входных данных, представленный в таблице 3.10. Для расчета логарифмов констант образования комплексов стехиометрического состава PdL и PdL_2 использовали показатели констант кислотной диссоциации pK_a , обсуждаемые в разделе 3.1.

Таблица 3.10 – Набор входных данных для моделирования профилей спектрофотометрического титрования трехкомпонентных систем, содержащих акваион палладия (II), в ChemEqui

№	Химическая форма	i	j	k	Равновесие	$\lg \beta_{ijk}$
1	H	1	0	0	$H = H$	0
2	L	0	1	0	$L = L$	0
3	Pd	0	0	1	$Pd = Pd$	0
4*	HL	1	1	0	$H + L = HL$	pK_{a2}
5*	H ₂ L	2	1	0	$2H + L = HL$	$pK_{a1} + pK_{a2}$
6*	H ₃ L	3	1	0	$3H + L = HL$	$pK_{a0} + pK_{a1} + pK_{a2}$
7	PdL	0	1	1	$Pd + L = PdL$	?
8**	PdL ₂	0	1	2	$Pd + 2L = PdL$	?
Примечания:						
* - в случае систем, содержащих β -аланин, учитывали две ступени протонирования, описываемые pK_{a0} и pK_{a1} , pK_{a2} для данного вещества отсутствует;						
** - в случае систем, содержащих β -аланин, учитывали две ступени комплексообразования.						

Незначительное отличие в положении максимумов $d-d$ -полос (см. таблицу 3.8), соответствующих образующимся в системах $H - Pd - L$ комплексам, может быть обусловлено схожим составом их внутренней координационной сферы. Следовательно, комплексы палладия (II) с N-функционализированными карбоновыми β -аминокислотами в водном растворе могут иметь схожую структуру. Во всех случаях образование монокомплексов будет сопровождаться замыканием одного шестичленного хелатного цикла, что согласуется с геометрическими требованиями катиона-комплексообразователя. Для катиона палладия (II) характерно образование плоскоквадратных структур, замыкание дополнительного хелатного цикла, с участием аминоалканольного фрагмента, в процессе координации одной молекулы N-функционализированной β -аминокислоты стерически затруднено и

термодинамически невыгодно. Как следствие, все изученные лиганды при комплексообразовании с катионом палладия (II) будут проявлять бидентатность. Вопреки данному обстоятельству, показано, что из ряда изученных катионов *d*-металлов, наивысшей устойчивостью обладают комплексы ионов палладия (II).

3.3 Протолитические свойства N-функционализированных сульфоновых β -аминокислот

Методом рН-потенциометрического титрования также установлен порядок кислотной диссоциации функциональных групп N-производных таурина: 2-ПЭТ и трис-ГММТ; и может быть представлен схемами на рисунке 3.5.

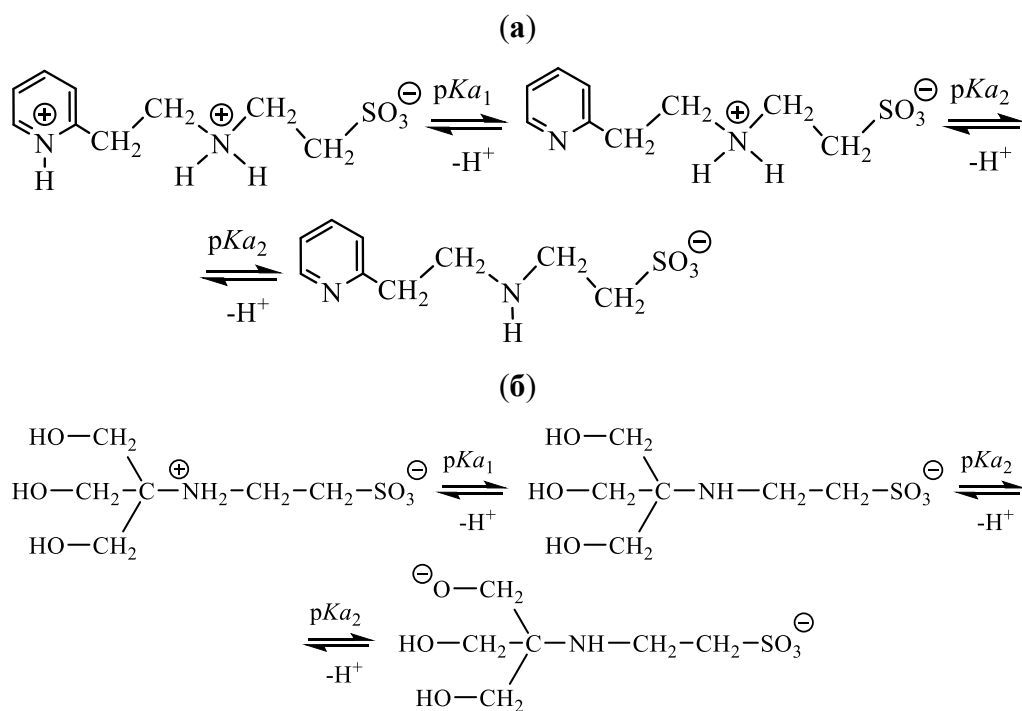


Рисунок 3.5 – Схема кислотной диссоциации N-производных таурина: 2-ПЭТ (а) и трис-ГММТ (б)

По кривым титрования реагента 4-ПЭТ установлено, что его кислотная диссоциация протекает по той же схеме (см. рисунок 3.5 (а)). Однако нетипичное положение перегибов кривых алкаиметрического титрования позволяет сделать вывод, что в растворе находится смесь реагента 4-ПЭТ и таурина. По-видимому, кислая среда в случае реагента 4-ПЭТ способствует ретро реакции Михаэля (см. рисунок 3.6 (а)). Реагент 2-ПЭТ более устойчив к

процессу деструкции, вероятно, из-за возможности образования внутримолекулярной водородной связи, которая стабилизирует аддукт Михаэля (см. рисунок 3.6 (б)).

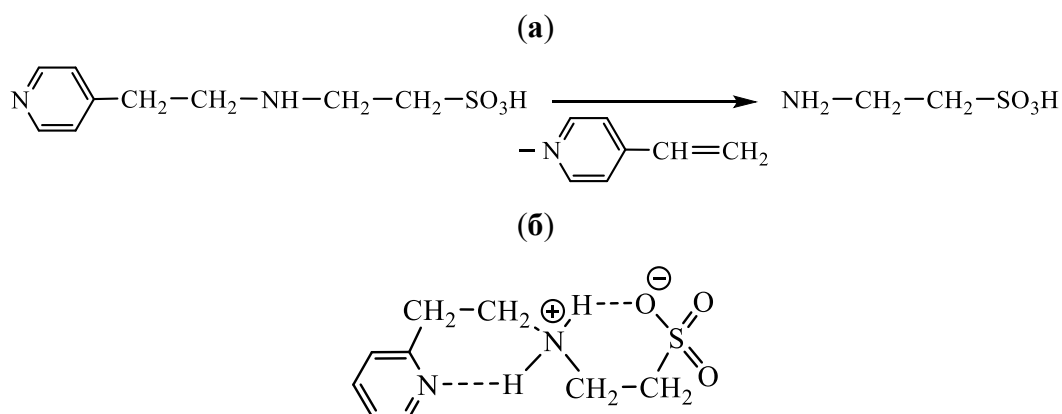


Рисунок 3.6 – Схема ретро реакции Михаэля с участием **4-ПЭТ** (а) и структурная формула аддукта Михаэля с участием **2-ПЭТ** (б)

В случае реагента **4-ПЭТ** такой стабилизирующий эффект не может реализоваться. Несмотря на протекание реакции частичного разложения, полученные данные позволили оценить константы кислотной диссоциации функциональных групп кислоты **4-ПЭТ**. Показатели констант кислотной диссоциации групп N-функционализированных тауринов приведены в таблице 3.11 с рядом родственных реагентов: N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-таурином (бис-ГМЭТ), N-[бис-(гидроксиметил)метил]-таурином (бис-ГММТ), N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-таурином (бис-2-ГЭТ) и 2-(2-аминоэтил)пиридином. Как следует из полученных данных, 2-пиридинильный изомер (реагент **2-ПЭТ**) является более слабым основанием Бренстеда по азоту пиридинового кольца, нежели изомер в четвертом положении (реагент **4-ПЭТ**), что обусловлено возможностью формирования внутримолекулярной водородной связи (см. рисунок 3.6), экранирующей донорность атома азота в случае кислоты **2-ПЭТ**. Напротив, основность атома азота аминогруппы немного ниже у 4-пиридинильного изомера, что также определяется внутримолекулярным экранированием протона в сопряженной кислоте 2-пиридинильного изомера **2-ПЭТ** (см. рисунок 3.6 (б)).

По рассчитанным показателям констант кислотной диссоциации (см. таблицу 3.11) для производного таурина – **2-ПЭТ** установлено, что введение 2-(2-пиридил)этильного фрагмента приводит к некоторому понижению основности аминогруппы таурина. По сравнению с 2-(2-аминоэтил)пиридином исследуемый реагент характеризуется значительно меньшей основностью аминогруппы, ввиду отрицательного индуктивного эффекта со стороны

сульфоэтильного фрагмента и образования внутримолекулярной водородной связи (см. рисунок 3.6 (б)).

Таблица 3.11 – Показатели констант кислотной диссоциации N-функционализированных тауринов и 2-(2-аминоэтил)пиридина ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C)

Реагент	Расчет по программе ChemEqui				Расчет по программе Chemaxon		
	pKa ₀	pKa ₁	pKa ₂	R ²	pKa ₀	pKa ₁	pKa ₂
таурин [14]	—	8.93		—	-1.49	9.34	
бис-ГМЭТ	—	8.07 ± 0.03	—	0.991	-1.43	8.17	14.41
трис-ГММТ	—	8.02 ± 0.04	11.56 ± 0.08	0.987	-1.53	7.26	14.16
бис-ГММТ	—	7.18 ± 0.02	11.05 ± 0.05	0.987	-1.53	8.10	14.75
бис-2-ГЭТ [98]	—	7.10	—	—	-1.51	7.77	15.29
2-ПЭТ	—	3.80 ± 0.03	8.67 ± 0.02	0.998	-1.58	4.00	9.04
4-ПЭТ	—	4.80 ± 0.05	8.18 ± 0.04	0.989	-1.54	5.43	9.20
2-(2-аминоэтил)-пиридин [16]		3.90	9.55	—		3.96	9.53

Обсуждение констант кислотной диссоциации группы –SO₃H основывается на предположении, что группа полностью ионизирована, поскольку сульфоновые кислоты обычно рассматриваются как сильные кислоты. N. Bjerrum [17] кондуктометрическим методом оценил значение $Ka_0 = 1$, данное равенство нельзя считать достоверным ввиду низкой точности измерения электропроводности и отсутствии поправок на коэффициент активности протонов при расчете. Значения показателей pKa₀, приведенные в таблице 3.11, возможно оценить неэмпирическим методом по программе Chemaxon. Расчет по программе ChemEqui на основе рН-потенциометрического титрования в данном случае является неподходящим. Однако с учетом существующих в литературе оценок данной величины несколькими независимыми методами [17, 18], справедливым является утверждение, что Ka_0 больше единицы, соответственно pKa₀ < 0.

3.4 Комплексообразующие свойства N-функционализированных сульфоновых β-аминокислот

Логарифмы общих констант образования комплексов некоторых катионов переходных металлов с N-функционализированными сульфоновыми β-аминокислотами, рассчитанные с помощью комплекса программ ChemEqui по данным рН-потенциометрического титрования в сравнении с соответствующими значениями, полученными для некоторых реагентов, приведенными в литературе, представлены в таблице 3.12.

Показано, что введение в структуру таурина 2-(2-пиридил)этильного заместителя приводит к значительному возрастанию устойчивости комплексов **2-ПЭТ** с ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II). Это указывает на образование дополнительного шестичленного хелатного цикла с участием 2-(2-пиридил)этильного фрагмента. Значительный выигрыш в устойчивости комплекса $\Delta \lg \beta_2 \geq 1$ реализуется так же и для ионов серебра (I). Однако в данном случае вопрос о возможности одновременного образования хелатных циклов с участием серебра (I), 2-(2-пиридил)этильной и сульфоэтильной группы остается открытым, поскольку известно, что для катиона серебра (I) характерно образование линейных или угловых структур с максимально возможным координационным числом равным двум.

Интересно, что введение пиридилэтильного фрагмента в состав таурина позволяет значительно дифференцировать его комплексообразующие свойства по отношению к ионам меди (II) и серебра (I). Так, сам таурин образует комплексы с данными ионами, характеризующиеся близкими значениями констант устойчивости. Значения же $\lg \beta_2$ комплексов **2-ПЭТ** с медью (II) и серебром (I) отличаются более чем на 2 единицы логарифмической шкалы.

Таблица 3.12 – Десятичные логарифмы общих констант образования металлокомплексов некоторых N-функционализированных тауринов и 2-(2-аминоэтил)пиридина ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl/KNO₃, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$)

Лиганд	$\lg \beta_i$	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+
таурин [14]	$\lg \beta_1$	3.56 ± 0.07		2.09 ± 0.05	—	3.05 ± 0.05
	$\lg \beta_2$	6.50 ± 0.20	5.50 ± 0.10	5.40 ± 0.10	5.00 ± 0.03	6.41 ± 0.01
бис-ГМЭТ	$\lg \beta_1$	—	3.77 ± 0.01	3.91 ± 0.06	4.60 ± 0.10	—
	$\lg \beta_2$	7.86 ± 0.05	6.24 ± 0.05	6.60 ± 0.20	7.20 ± 0.40	4.30 ± 0.50
трис-ГММТ	$\lg \beta_1$	4.50 ± 0.20	3.40 ± 0.10	2.90 ± 0.10	2.70 ± 0.30	3.30 ± 0.20
	$\lg \beta_2$	8.10 ± 0.40	—	—	—	—
бис-ГММТ	$\lg \beta_1$	—	3.30 ± 0.10	3.20 ± 0.20	—	4.30 ± 0.10
	$\lg \beta_2$	7.30 ± 0.07	—	—	—	—
2-ПЭТ	$\lg \beta_1$	6.10 ± 0.10	4.54 ± 0.08	3.00 ± 0.10	3.70 ± 0.20	3.70 ± 0.10
	$\lg \beta_2$	10.00 ± 0.10	7.70 ± 0.10	4.80 ± 0.70	—	7.70 ± 0.20
2-(2-аминоэтил)-пиридин [16]	$\lg \beta_1$	7.5	5.2	—	—	—
	$\lg \beta_2$	13.1	8.4	—	—	—

В ряду гидроксилькированных тауринов: бис-ГМЭТ, **трис-ГММТ**, бис-ГММТ; наиболее устойчивые комплексы образует лиганд **трис-ГММТ**, так как имеет наивысшую суммарную донорность. Так, устойчивость бискомплексов меди (II) понижается в ряду лигандов **трис-ГММТ** > бис-ГМЭТ > бис-ГММТ. В данном случае понижение основности аминогруппы лигандов компенсируется повышением их дентатности, данный эффект

больше выражен для реагента бис-ГММТ, так, при значительном понижении основности аминогруппы ($\Delta pK_{a1} = -1.75$, см. таблицу 3.11) прирост устойчивости бискомплекса меди (II) составляет $\Delta \lg \beta_2 = 0.78$. Вероятно, как показано методом РСА в случае лиганда бис-2-ГЭТ [98], при конкурентном замыкании аминоалканольных и тауринатных хелатных циклов формируется прочный мооядерный бискомплекс, в котором экваториальную плоскость октаэдра образуют четыре атома кислорода гидроксиэтильных групп, а в аксиальных положениях – два атома азота аминогрупп двух молекул лиганда, сульфогруппы при этом в координации не участвуют.

При сравнении комплексообразующих свойств лигандов бис-ГМЭТ и **трис-ГММТ** с их β -аланиновыми аналогами (см. таблицу 3.5) можно выявить общее понижение устойчивости металлокомплексов при переходе от β -аланиновых к тауриновым производным. Из общей закономерности выделяются комплексы серебра (I) – устойчивость бис-комплекса с бис-ГМЭТ значительно выше, чем с **бис-ГМЭБА**. Данное обстоятельство согласуется с принципом ЖМКО Пирсона – поскольку катион серебра (I) является мягкой кислотой Льюиса, для него будет предпочтительнее взаимодействие с более мягким основанием, т.е. с менее основной аминогруппой лиганда бис-ГМЭТ.

В целом полученные значения констант устойчивости комплексов ионов d -металлов с исследуемыми реагентами коррелируют с аналогичными значениями, полученными ранее для таурина [14]. Так, наиболее устойчивые комплексы исследуемые лиганды в большинстве случаев образуют с ионами меди (II). Кроме того, по устойчивости комплексных соединений ионов переходных металлов с бис-ГМЭТ, **трис-ГММТ** и бис-ГММТ их можно расположить в следующей последовательности: $Zn(II) < Cu(II) > Ni(II) \geq Co(II)$, которая соответствует известному ряду Ирвинга – Вильямса [49].

Результаты, полученные в работе, наглядно иллюстрируют известный принцип достижения высокой селективности. Так, при понижении устойчивости комплексных соединений двухвалентных ионов d -металлов в ряду лигандов **трис-ГММТ** > бис-ГМЭТ > бис-ГММТ свойства реагентов по отношению к одновалентным ионам серебра (I) в значительной степени дифференцируются, посредством последовательной N-функционализации таурина.

В институте органического синтеза УрО РАН под руководством к.х.н. А. В. Пестова лиганд **2-ПЭТ** получали путем прямого присоединения таурина к 2-винилпиридину в воде. Взаимодействием нитрата меди (II) и соединения **2-ПЭТ** в солевой натриевой форме синтезирован комплекс I состава $[CuLH_2O]NO_3$ (см. рисунок 3.7), строение которого доказали методом РСА.

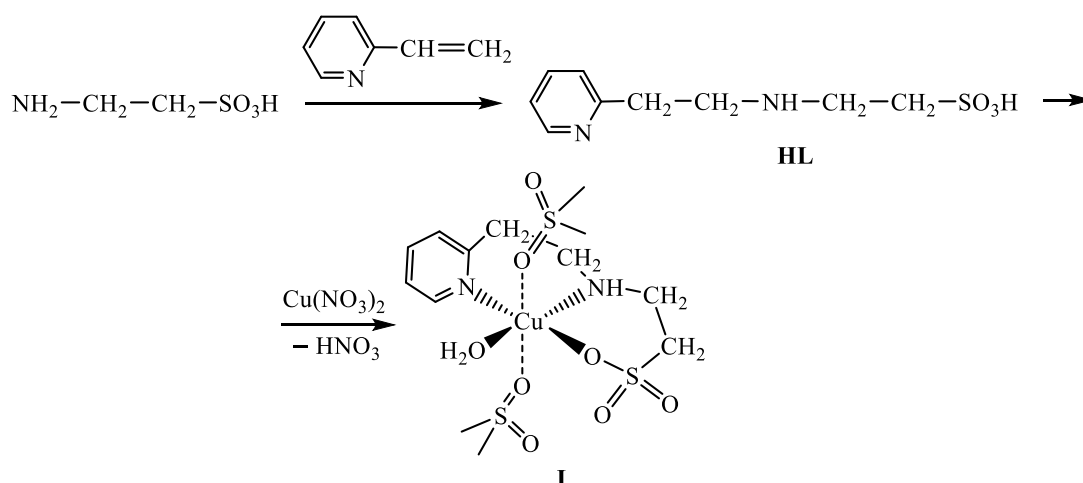


Рисунок 3.7 – Схема синтеза комплекса **I** состава $[\text{CuLH}_2\text{O}]\text{NO}_3$

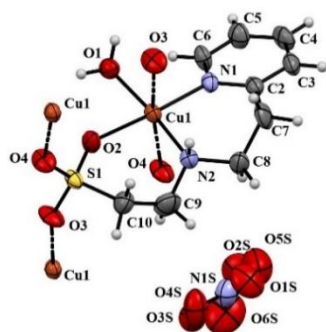
Комплекс меди (II) на основе N-(2-(2-пиридил)этил)-2-аминоэтансульфокислоты существует в виде нитрата. При соотношении $\text{Cu}:\text{L} = 1:1$, металлоцентры находятся в октаэдрическом окружении (см. рисунок 3.8). Экваториальная плоскость формируется из атомов азота пиридина и аминогруппы и атомов кислорода сульфогруппы и молекулы воды. В аксиальных позициях находятся атомы кислорода сульфогруппы двух соседних лигандов, которые формируют 1D координационный полимер. Основные характеристики координационного узла представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Избранные длины связей и валентные углы в координационном узле комплекса **I**

Длины связей, Å		Валентные углы, °	
Cu1-O1	1.995(5)	O2-Cu1-N1	169.3(2)
Cu1-O2	1.992(5)	O2-Cu1-O1	80.0(2)
Cu1-O3	2.464(4)	O2-Cu1-N2	92.2(2)
Cu1-O4	2.504(4)	O2-Cu1-O4	91.5(2)
Cu1-N1	2.031(7)	O2-Cu1-O3	92.3(2)
Cu1-N2	1.992(7)	N1-Cu1-O1	91.9(2)

Таким образом, одна молекула лиганда **2-ПЭТ** по отношению к «собственному» атому меди тридентатна (см. рисунок 3.7 и 3.8), формируя три экваториальные связи. В результате, лиганд **2-ПЭТ** образует два сопряженных шестичленных хелатных цикла типа $\text{Cu}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ и $\text{Cu}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{O}$, находясь в фациальной конформации.

а)



б)

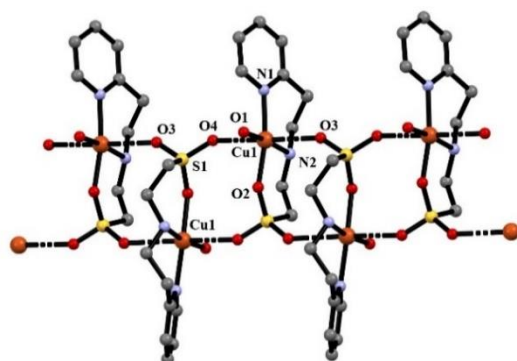


Рисунок 3.8 – Молекулярная структура комплекса **I** в тепловых эллипсоидах 50 %-ной вероятности (приведены компоненты разупорядочения нитрата) (а); шаростержневая модель полимерной укладки комплекса **I** в кристалле (атомы водорода не приведены) (б)

3.5 Протолитические свойства ароматических аминокислот

Для установления протолитических свойств ароматических аминокислот проведено спектрофотометрическое титрование ряда систем Н – L согласно методике 2.5.

В качестве примера на рисунке 3.9 представлены спектры поглощения 0.0001 моль/дм³ растворов реагентов: **МАБК** (а) и **ПАБК** (б) с различной порцией раствора титранта 0.01 моль/дм³ хлорной кислоты.

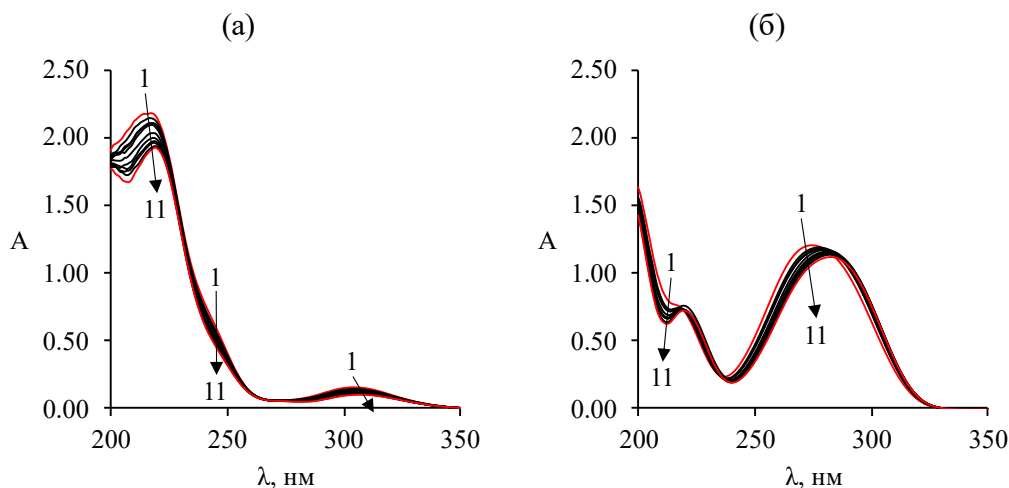


Рисунок 3.9 – Спектры поглощения растворов реагентов: $C_L = 0.0001$ моль/дм³; а – L = **МАБК**; б – L = **ПАБК**; V_{HClO_4} : 1 – 0.0 см³, 2 – 0.1 см³, 3 – 0.2 см³, 4 – 0.3 см³, 5 – 0.4 см³, 6 – 0.5 см³, 7 – 0.6 см³, 8 – 0.7 см³, 9 – 0.8 см³, 10 – 0.9 см³, 11 – 1.0 см³ ($I = 0.1$ моль/дм³ – NaClO₄, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $l = 1$ см)

По рисунку 3.9 (а) изобестическим методом можно сделать вывод, что при титровании раствором 0.01 моль/дм^3 хлорной кислоты в диапазоне длин волн $220\text{--}500 \text{ нм}$ в системе $\text{H} - \text{МАБК}$ присутствуют поглощающие частицы двух типов (на рисунке 3.9 (а) в диапазоне длин волн $220\text{--}500 \text{ нм}$ одна изобестическая точка при $\lambda \approx 275 \text{ нм}$); при увеличении концентрации HClO_4 наблюдается уменьшение максимума поглощения при $\lambda \approx 295 \text{ нм}$ и его смещение в длинноволновую область, что соответствует понижению содержания анионной формы МАБК^- с максимумом поглощения $\lambda \approx 295 \text{ нм}$ и ее перехода в молекулярную форму HL с максимумом поглощения $\lambda \approx 305 \text{ нм}$. Также наблюдается незначительное увеличение максимума поглощения при 275 нм , что может соответствовать образованию протонированной формы МАБК кислоты H_2L^+ с максимумом поглощения $\lambda \approx 275 \text{ нм}$.

По данным серии спектров систем $\text{H} - \text{L}$ в диапазонах длин волн $220\text{--}400 \text{ нм}$ с шагом 5 нм получали матрицы светопоглощения A и методом Уоллеса и Каца [171] по программе TRIANG проводили расчет экспериментального ранга матрицы светопоглощения A . Результаты расчета показали, что в системах бензолкарбоновых аминокислот присутствуют три частицы, а в системах бензолсульфоновых аминокислот – две частицы. Выводы, полученные методом Уоллеса и Каца, хорошо согласуются с выводами, полученными изобестическим методом.

В основу для моделирования спектрофотометрических профилей титрования двухкомпонентных систем брали набор входных данных, представленный в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Набор входных данных для моделирования профилей УФ-спектрофотометрического титрования двухкомпонентных систем в ChemEqui

№	Химическая форма	i	j	k	Равновесие	$\lg\beta_{ijk}$
1	H	1	0	0	$\text{H} = \text{H}$	0
2	L	0	1	0	$\text{L} = \text{L}$	0
3	OH	-1	0	0		$\lg K_w^*$
4	HL	1	1	0	$\text{H} + \text{L} = \text{HL}$	?
5**	H_2L	2	1	0	$2\text{H} + \text{L} = \text{H}_2\text{L}$	?

Примечания:
 * - при ионной силе $I = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ принимается $\lg K_w = -13.78$;
 ** - для сульфоновых ароматических аминокислот данное равновесие не учитывали, так как группа $-\text{SO}_3\text{H}$ является сильнокислотной и предполагается, что группа полностью ионизирована.

На рисунке 3.10, в качестве примера, представлены рассчитанные по предполагаемой модели и полученные экспериментально профили спектрофотометрического титрования системы $\text{H} - \text{АК}$. Для количественной оценки адекватности моделей рассчитывали

коэффициенты детерминации R^2 , значения которых лежат в диапазоне 0.90–0.99, что свидетельствует о том, что адекватность модели весьма высокая.

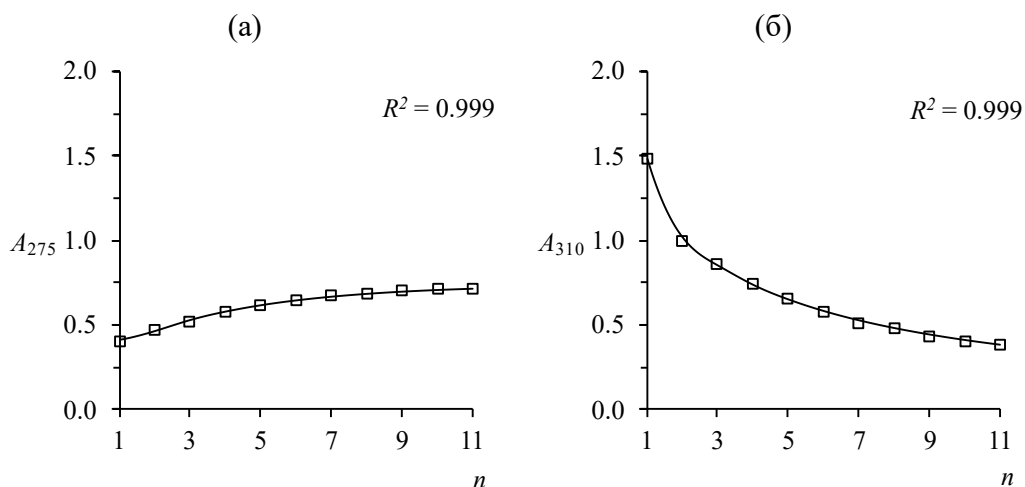


Рисунок 3.10 – Рассчитанные по модели «—» и полученные экспериментально «□» профили спектрофотометрического титрования системы Н – АК: а – $\lambda = 275$ нм; б – $\lambda = 310$ нм

Комбинацией методов УФ-спектрофотометрического и рН-потенциометрического титрования установлен порядок кислотной диссоциации функциональных групп ароматических аминокислот: АК, МАБК, ПАБК; и ОК, МК, СК; он может быть представлен схемами на рисунке 3.11.

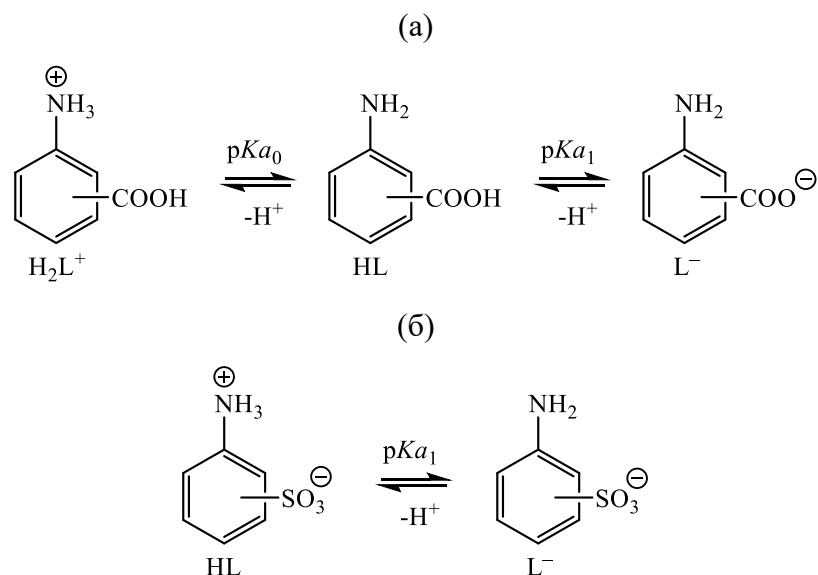


Рисунок 3.11 – Схема кислотной диссоциации изомерных аминобензолкарбоновых кислот (а) и изомерных аминобензолсульфоновых кислот (б)

Двумя независимыми методами: рН-потенциометрии и УФ-спектрофотометрии – установлено (см. таблицу 3.15), что основность аминогруппы бензолкарбоновых аминокислот ослабевает в ряду **МABK** > **ПАБК** ≥ **AK**. Стоит отметить, что рассматриваемые реагенты не имеют цвиттер-ионной структуры, присущей большинству алифатических аминокислот. Наиболее основной группой в структуре бензолкарбоновых аминокислот является карбоксилатная группа, а наименее основной — аминогруппа. Подтверждением отсутствия цвиттер-ионной структуры в обсуждаемых реагентах могут также служить результаты расшифровки кристаллической структуры **AK**, в которой протон локализован на карбоксильной группе, не образуя водородных связей с аминогруппой [42].

Таблица 3.15 – Показатели констант кислотной диссоциации некоторых ароматических аминокислот (методы: УФ-спектрофотометрическое титрование (СФМ) при $I = 0.1$ моль/дм³ – NaClO₄, рН-потенциометрическое титрование (ПМ) при $I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C)

Реагент	Расчет по программе ChemEqui				Расчет по программе Chemaxon		Справочные данные [181]	
	СФМ		ПМ					
	pKa ₀	pKa ₁	pKa ₀	pKa ₁	pKa ₀	pKa ₁	pKa ₀	pKa ₁
<u>АК</u>	2.3 ± 0.2	4.7 ± 0.2	2.54 ± 0.04	5.20 ± 0.07	1.95	4.89	2.05	4.95
<u>МABК</u>	2.5 ± 0.6	5.4 ± 0.6	3.35 ± 0.05	5.03 ± 0.04	3.27	4.81	3.07	4.79
<u>ПАБК</u>	2.5 ± 0.2	4.8 ± 0.7	2.76 ± 0.07	4.85 ± 0.04	2.69	4.77	2.38	4.85
<u>ОК</u>	—	1.96 ± 0.05	—	3.10 ± 0.20	-3.72	2.33	—	2.46
<u>МК</u>	—	2.21 ± 0.02	—	3.50 ± 0.10	-3.51	3.27	—	3.74
<u>СК</u>	—	2.02 ± 0.03	—	3.10 ± 0.30	-3.39	2.92	—	3.23

Основность аминогрупп в структуре бензолсульфоновых аминокислот ослабевает в аналогичной последовательности: *мета*-, *пара*-, *орто*-изомер – **МК** > **СК** ≥ **OK**. Несмотря на то, что *орто*-изомеры характеризуются меньшей основностью аминогруппы, ожидается, что их металлокомплексы будут обладать наивысшей устойчивостью, ввиду стерически затрудненного замыкания шестичленного хелатного цикла. Стоит отметить, что оценка величины pKa₁ (см. таблицу 3.15) ароматических сульфоновых аминокислот по программе ChemEqui по данным рН-потенциометрического титрования дает большую погрешность, чем по данным УФ-спектрофотометрического титрования. Связано это с ограничениями рН-потенциометрического метода, так, для достижения необходимой точности определения величины Ka концентрация реагента должна быть больше ожидаемой величины Ka в несколько раз [173], плохая растворимость обсуждаемых реагентов в воде не позволяет выполнить данное условие. В настоящей работе концентрация реагентов в титруемых растворах составляла 0.01 моль/дм³, что соразмерно ожидаемой величине Ka.

Рассчитанные по программе ChemEqui показатели кислотной диссоциации хорошо согласуются с соответствующими величинами, полученными неэмпирическим методом по программе Chemaxon. Также стоит отметить, что по программе Chemaxon удалось оценить показатели pK_{a0} для изомерных ароматических сульфоновых аминокислот. Как и в случае алифатических сульфоновых аминокислот группа $-\text{SO}_3\text{H}$ является сильнокислотной и предполагается, что группа полностью ионизирована.

В качестве дополнительной информации по программе ChemEqui рассчитаны спектры собственного поглощения частиц, присутствующих в исследуемых системах, $\varepsilon - f(\lambda)$. Полученные зависимости с помощью OriginPro аппроксимировали встроенной функцией GaussAmp. В качестве примера на рисунке 3.12 изображены рассчитанные спектры собственного поглощения форм изомерных аминобензойных кислот. Спектральные характеристики форм исследованных реагентов и их ближайших аналогов: анилина и бензойной кислоты – в водном растворе представлены в таблице 3.16.

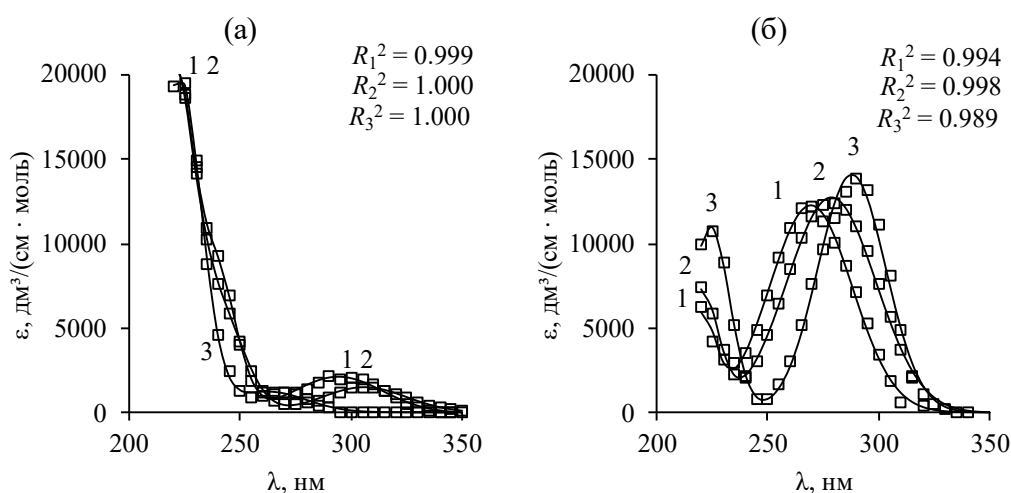


Рисунок 3.12 – Интерполированные в OriginPro «—» и рассчитанные по программе ChemEqui «□» спектры собственного поглощения частиц в системах: Н – **М****А****Б****К** (а) и Н – **П****А****Б****К** (б); 1 – L, 2 – HL, 3 – H₂L

Водные растворы исследованных ароматических аминокислот имеют довольно сложные спектры поглощения в области длин волн от 200 до 350–400 нм. Для интерпретации рассчитанных по программе ChemEqui спектров собственного поглощения форм реагентов в водном растворе в диапазоне длин волн от 220 до 400 нм проведено соотнесение полос поглощения с электронными переходами в соответствующих функциональных группах (см. таблицу 3.16).

За основу при соотношении полос поглощения УФ-спектров водных растворов ароматических аминокислот в области длин волн выше 220 нм можно принять электронные спектры форм их структурных аналогов – бензола, анилина и бензойной кислоты. Спектр анилина напоминает спектр поглощения бензола: первая полоса π - π^* -перехода, наблюдаемая при 203 нм ($\epsilon = 7500 \text{ дм}^3/(\text{см} \cdot \text{моль})$), носит название первичной, или 1L_a -полосы, или сопряженной E_2 -полосы переноса электронов; вторая (вторичная, или бензольная, 1L_b - или B -полоса) при 254 нм ($\epsilon = 160 \text{ дм}^3/(\text{см} \cdot \text{моль})$) соответствует так называемому «запрещенному» по симметрии π - π^* -переходу, запрет с которого снимается из-за электронноколебательных взаимодействий в молекуле. В спектре поглощения водного раствора анилина вследствие p - π -сопряжения ауксохромной аминогруппы с π -электронной системой бензольного кольца наблюдается гипсохромный сдвиг и гиперхромный эффект для бензольных полос. Так, B -полоса располагается при 279 нм ($\epsilon = 1450 \text{ дм}^3/(\text{см} \cdot \text{моль})$), кроме того, при 224 нм ($\epsilon = 8500 \text{ дм}^3/(\text{см} \cdot \text{моль})$) имеется K -полоса, соответствующая переносу неподеленной пары электронов атома азота, сопряженной с π -системой бензольного ядра [36].

Таблица 3.16 – Соотнесение полос спектров собственного поглощения форм реагентов в водном растворе в диапазоне длин волн от 220 до 400 нм

Реагент	Максимум <i>E</i> -полосы λ_{max} , нм (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))			Максимум <i>K</i> -полосы λ_{max} , нм (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))			Максимум <i>B</i> -полосы λ_{max} , нм (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))		
Бензол*	203.5 (7400)						254 (204)		
Анилин*	HL ⁺	L		HL ⁺	L		HL ⁺	L	
	203 (7500)	<210			224 (8500)		254 (160)	279 (1450)	
Бензойная кислота*	HL	L ⁻		HL	L ⁻		HL	L ⁻	
	202 (8000)	<210		228 (10000)	224		279 (550)	268	
БСК**	—		<220	—		219 (7800)	—		253 (190)
<u>АК</u>	H ₂ L ⁺	HL	L ⁻	H ₂ L ⁺	HL	L ⁻	H ₂ L ⁺	HL	L ⁻
	<220	<220	<220	230 (4300)	234 (3600)	252 (3200)	274 (1100)	328 (1700)	309 (3800)
<u>МABK</u>	<220	218 (21100)	220 (20200)	222 (19900)	241 (5500)	240 (7800)	263 (1200)	306 (1500)	294 (2100)
<u>ПАБК</u>	224 (11000)	220 (7100)	220 (5600)	288 ^{ВПЗ} (14100)	279 ^{ВПЗ} (12800)	269 ^{ВПЗ} (12200)	—	—	—
<u>ОК</u>	HL		L ⁻	HL		L ⁻	HL		L ⁻
	<220		<220	212 (10100)		249 (9400)	257 (590)		287 (870)
<u>МК</u>	<220		<220	212 (8600)		247 (10300)	256 (480)		290 (1340)
<u>СК</u>	<220		<220	212 (10200)		249 (11900)	257 (560)		289 (1170)

Примечания: * – [36];
 ВПЗ – внутримолекулярный перенос заряда;
 БСК – бензолсульфоновая кислота;
 ** – [182].

В УФ-спектре **ПАБК** в области выше 220 нм наблюдается единственная высокоинтенсивная полоса внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ), связанная с длинной цепью сопряжения между электронодонорной аминогруппой и электроноакцепторной карбоксильной группой в *para*-положении бензольного ядра. При ацидиметрическом титровании растворов **ПАБК** интенсивность этой полосы возрастает и наблюдается батохромный сдвиг, вероятно, из-за того, что неподеленная пара электронов аминогруппы протонируется и выходит из общей цепи сопряжения. В случае реагентов **АК** и **МАБК** УФ-спектры их хлорнокислых растворов напоминают спектр поглощения бензойной кислоты. Следует отметить, что водный раствор **АК** в отличие от **ПАБК** поглощает в УФ области аналогично **МАБК**. Это свидетельствует о нарушении цепи сопряжения между amino- и карбоксильной группами из-за стерических факторов. Объемные заместители в *ortho*-положении, разворачивая друг друга, нарушают компланарность электронных орбиталей.

3.6 Комплексообразующие свойства ароматических аминокислот

По данным серии спектров систем $H - M - L$ в диапазоне длин волн от 220 нм до 400 нм с шагом 5 нм получали матрицы светопоглощения A и по программе TRIANG методом Уоллеса и Каца [171] проводили расчет экспериментального ранга матрицы светопоглощения A . Результаты расчета показали, что в системах изомерных бензолсульфоновых аминокислот, за исключением систем с ионами серебра (I), определено присутствие двух поглощающих частиц, предположительно анионной формы реагента и монокомплекса стехиометрического состава ML . В случае систем $H - Ag - L$, определяются три поглощающие частицы, дополнительной поглощающей частицей является цвиттер-ионная форма реагента стехиометрического состава HL , так как эксперимент проводился в хлорнокислой среде.

Логарифмы общих констант образования комплексов некоторых катионов переходных металлов с изомерными ароматическими аминокислотами, рассчитанные по программе ChemEqui по данным рН-потенциометрического и спектрофотометрического титрования, представлены в таблице 3.17 и 3.18 соответственно.

Таблица 3.17 – Десятичные логарифмы общих констант образования металлокомплексов изомерных бензолкарбоновых аминокислот ($I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C, метод рН-потенциометрического титрования)

Лиганд	<u>АК</u>		<u>МАБК</u>		<u>ПАБК</u>	
Катион	$\lg\beta_1^*$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Cu ²⁺	4.25	7.3 ± 0.3	3.4 ± 0.9	6.2 ± 0.7	—	6.3 ± 0.3
Ni ²⁺	2.12	4.9 ± 0.4	—	5.6 ± 0.3	—	6.4 ± 0.3
Co ²⁺	1.56	4.6 ± 0.4	—	6.8 ± 0.5	—	6.5 ± 0.2
Ag ⁺	1.86	—	—	—	—	—
Примечание: * – $I = 0.0$ моль/дм ³ , $T = 25^\circ\text{C}$ [16].						

Таблица 3.18 – Десятичные логарифмы общих констант образования металлокомплексов сульфоновых ароматических аминокислот с указанием основных спектральных характеристик ($I = 0.1$ моль/дм³ – HClO₄ + NaClO₄, $T = (25 \pm 1)$ °C, метод спектрофотометрического титрования)

Лиганд	<u>ОК</u>			<u>МК</u>			<u>СК</u>		
Катион	$\lg\beta_1$	К-полоса λ_{max} , НМ (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))	В-полоса λ_{max} , НМ (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))	$\lg\beta_1$	К-полоса λ_{max} , НМ (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))	В-полоса λ_{max} , НМ (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))	$\lg\beta_1$	К-полоса λ_{max} , НМ (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))	В-полоса λ_{max} , НМ (ϵ_{max} , дм ³ /(см · моль))
Cu ²⁺	4.4 ± 0.4	248 (17900)	287 (1600)	3.9 ± 0.8	247 (9400)	288 (1500)	3.2 ± 0.8	247 (39800)	286 (4300)
Ni ²⁺	4.3 ± 0.3	249 (17500)	287 (1600)	3.5 ± 0.3	249 (7000)	299 (1800)	3.5 ± 0.9	246 (49800)	280 (7000)
Co ²⁺	4.2 ± 0.2	249 (17400)	286 (1600)	3.5 ± 0.4	248 (7100)	299 (1900)	3.0 ± 0.5	249 (54500)	280 (6500)
Ag ⁺	5.4 ± 0.3	226 (20300)	274 (2000)	5.1 ± 0.2	213 (23600)	245 (1800)	5.1 ± 0.1	213 (28100)	266 (600)

Показано, что устойчивость бискомплексов ионов меди(II) уменьшается в ряду изомерных бензолкарбоновых аминокислот: АК > МАБК ≥ ПАБК. Для ионов никеля (II) и кобальта (II) наблюдается иная зависимость ПАБК ≥ МАБК > АК. Как следствие, взаимное орто-расположение функциональных групп (лиганд: АК) наиболее выгодно в случае образования бис-комплексов меди (II), что хорошо согласуется с особенностями строения координационного полиэдра меди (II) – вытянутой тетрагональной бипирамиды. В случае бискомплексов ионов кобальта (II) с применением DFT расчетов доказано тетраэдрическое окружение иона кобальта (II) [183]. При сравнении логарифмов констант образования бискомплексов (см. таблицу 3.18) есть основание полагать, что для иона никеля (II) также реализуется тетрагональное окружение, что объясняет меньшую устойчивость бискомплексов никеля (II) и кобальта (II) по отношению к ионам меди (II). При анализе справочных данных [16] об устойчивости монокомплексов с ионами меди (II), никеля (II), кобальта (II)

и серебра (I) (см. табл. 3.18) установлено, что монокомплексы серебра (I) и **АК** имеют наименьшую устойчивость в ряду исследованных ионов переходных металлов.

Показано, что устойчивость монокомплексов изученных катионов *d*-металлов уменьшается в ряду изомерных сульфоновых ароматических аминокислот: **ОК** > **МК** > **СК**. Кроме того, по устойчивости монокомплексов катионы *d*-металлов можно расположить в следующей последовательности: Cu(II) > Ni(II) ≥ Co(II), которая соответствует известному ряду Ирвинга – Вильямса [49], за исключением ионов серебра (I), данный вид ионов не обсуждается в оригинальной работе. Самые устойчивые монокомплексы в ряду: **ОК** > **МК** > **СК** образуются с ионами серебра (I). Стоит отметить, что в спектрах поглощения систем, содержащих ионы серебра (I), наблюдается гипсохромный сдвиг и гиперхромный эффект для *K*- и *B*-полос. Для остальных систем установлен лишь эффект гиперхромии, причем для *пара*-изомера данный эффект выражен в большей степени (см. таблицу 3.18).

Вероятно, монокомплексы ионов серебра (I) имеют структуру, отличную от структур монокомплексов других ионов *d*-металлов. Так, есть основание полагать, что неподеленная пара электронов аминогруппы координирует с ионом серебра (I) и выходит из общей цепи сопряжения, тем самым вызывая гипсохромный сдвиг для бензольных *K*- и *B*-полос. Данное обстоятельство согласуется с принципом ЖМКО Пирсона: поскольку катион серебра (I) является мягкой кислотой Льюиса, для него будет предпочтительнее взаимодействие с более мягким основанием, т.е. с функциональными аминогруппами изомерных сульфоновых ароматических аминокислот.

Стоит отметить, что практическое применение исследованных металлокомплексов во многом ограничивается их растворимостью в водных средах. Так, в настоящей работе доказано, что осаждение бискомплексов ионов меди (II) и **АК** протекает при общем содержании базисных компонентов $C_M = 0.002$ моль/дм³ и $C_L = 0.01$ моль/дм³ при pH > 3.2. Лишь установление 10-кратного избытка лиганда ($C_M = 0.001$ моль/дм³ и $C_L = 0.01$ моль/дм³, соответственно) делает возможным алкалиметрическое титрование системы Н – Cu – **АК** в диапазоне pH от 2.6 до 12.2 без выпадения видимого осадка. Растворимость бискомплексов ионов меди (II) и **ОК** много больше, так как при 5-кратном избытке лиганда ($C_M = 0.005$ моль/дм³ и $C_L = 0.01$ моль/дм³, соответственно) не наблюдается выпадения видимого осадка.

На основании обозначенных выше позиций можно сделать вывод, что **АК** проявляет селективные свойства по отношению к ионам меди (II) и может быть рекомендована к использованию для определения содержания ионов меди (II) более 0.002 моль/дм³ при pH > 3.2 методом гравиметрии. **ОК** проявляет избирательность к ионам серебра (I) и может быть рекомендована в качестве селективного реагента для УФ-спектрофотометрического определения при $\lambda = 225$ нм содержания серебра (I) не менее 10^{-4} моль/дм³ в водном растворе.

На примере низкомолекулярных аналогов структурных звеньев сульфаминополистиролов: *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров аминобензолсульфоновых кислот, показано, что селективность к ионам серебра (I) в большей степени проявляется в случае *орто*-изомера. Дальнейшим этапом работы является проверка гипотезы о том, что селективность к ионам серебра (I) сохраняется в случае полимерных материалов: *орто*-сульфаминополистиролов.

ГЛАВА 4 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОРТО-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛА

4.1 Протолитические свойства *орто*-сульфоаминополистиролов

Большое число публикаций по изучению протолитических свойств N-функционализированных аминополимеров [184–189] не вносит окончательной ясности в проблему определения констант кислотной диссоциации лигандных групп. В основном, для расчета констант диссоциации полиэлектролитов с функциональными группами аминополикарбоновых кислот авторами [111, 112, 190–192] используется модифицированное уравнение Гендерсона – Гессельбаха в линейной форме с использованием метода наименьших квадратов. Найденные таким образом константы кислотной диссоциации не являются постоянной величиной, а имеют функциональную зависимость от степени нейтрализации α лигандных групп, что вызывает сомнение в правильности определения данных физико-химических характеристик сорбентов. Представление условных констант кислотной диссоциации при $\alpha = 0.5$ в литературе стало традиционным [112, 193, 194], в некоторых работах [184–186] количественная информация об основности функциональных групп представляется в виде функции $pKa = f(\alpha)$, утверждается, что данная зависимость в целом более точно описывает протолитические свойства комплексообразующих сорбентов. В редких случаях [195] встречается использование специализированных программных пакетов, в которых привлекаются современные модели и алгоритмы расчета, а результат расчета подвергается статистическому анализу.

4.1.1 Определение удельного содержания лигандных групп *орто*-сульфоаминополистиролов

В структуре исследуемых *орто*-сульфоаминополистиролов содержатся функциональные группы различной природы: сильнокислотная сульфо- и слабоосновная аминогруппа. Одной из важных характеристик комплексообразующих сорбционных материалов является удельное содержание лигандных групп, q , ммоль/г. Так как методами титриметрии в водных средах количественное определение сильнокислотных сульфогрупп не представляется возможным, в данной работе определены значения q лишь слабоосновных аминогрупп ряда *орто*-сульфоаминополистиролов со степенями замещения 0.35, 0.5, 0.6 и 0.87 согласно методике 2.9. Полученные величины представлены в таблице 4.1 наряду с аналогичными величинами для других сорбционных материалов на основе аминополестирирола.

Таблица 4.1 – Значения q лигандных групп функционализированных аминополистиролов

Сорбент	Лигандные группы	q^{**} , ммоль/г	Литература
<u>САП 0.35</u>	–NH ₂ (–SO ₃ H)*	1.6 ± 0.2	Наст. работа
<u>САП 0.5</u>		0.57	
<u>САП 0.6</u>		0.54	
<u>САП 0.87</u>		1.5 ± 0.2	
СЭПАС 0.5	–NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	2.32 ± 0.1	[195]
СЭПАС 0.7		2.59 ± 0.1	
СЭПАС 1.0		2.30 ± 0.1	
моно-КЭПАС	–NHCH ₂ CH ₂ COOH	1.75	[107]
ПАС	–NH ₂	3.7	[1]
бис-КЭПАС	–N(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	5.4–7.5	[114, 196]
бис-КЭПАМС	–CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ COOH) ₂	1.7	
Примечания:			
* – содержание сульфогрупп в настоящей работе не определялось;			
** – интервальную оценку определяемых величин в настоящей работе проводили для выборочной совокупности $n = 3$ с уровнем доверия $p = 0.95$.			

По данным из таблицы 4.1 можно сделать вывод, что сорбенты со степенью замещения 0.5 и 0.6 не представляют аналитического интереса ввиду низкого удельного содержания лигандных групп. Для сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** величины q оказались на порядок выше, чем для **САП 0.5** и **САП 0.6**. Вследствие незначительного различия величины q для **САП 0.35** и **САП 0.87**, дальнейшее изучение комплексообразующих свойств сосредоточили на одном объекте **САП 0.35**. Стоит отметить, что для данной модификации величина q хорошо согласуется с литературными данными по другим функционализированным аминополистиролам.

Промышленно выпускаемые сорбенты имеют различные функциональные группы, а величина q варьируется в широком диапазоне: катиониты КН-1 ($q = 4.5–6.0$ ммоль/г) и Dowex ($q = 3.7$ ммоль/г) [197] содержат в своей структуре карбоксильные группы. Аниониты в основном содержат в своей структуре аминогруппы, например АН-5 ($q = 2.2–2.5$ ммоль/г), АС-1 ($q = 0.8–1.2$ ммоль/г), АС-2 ($q = 0.7–0.9$ ммоль/г), за исключением АН-1 ($q = 2.0–2.5$ ммоль/г) [198], функциональной группой которого является 2-метил-5-винилпиридин. Из приведенных данных видно, что **САП 0.35** и **САП 0.87** по величине q занимают промежуточное место.

4.1.2 Определение показателей констант кислотной диссоциации лигандных групп *орто*-сульфоаминополистиролов

Метод прямого рН-потенциометрического титрования водных суспензий сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** не удалось реализовать из-за длительного времени установления равновесия в системе «сорбент – раствор», которое в среднем составляет от 3 до 5 часов, подобное поведение характерно для сшитых полимеров [193, 197]. Такая методика титрования сорбента оказывается неудобна, поскольку продолжительность регистрации одной кривой титрования может составлять от нескольких суток до нескольких недель. В связи с этим, рН-потенциометрическое титрование сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** проводилось методом отдельных навесок по методике 2.10. В качестве примера на рисунке 4.1 представлены кривые титрования сорбента **САП 0.35**.

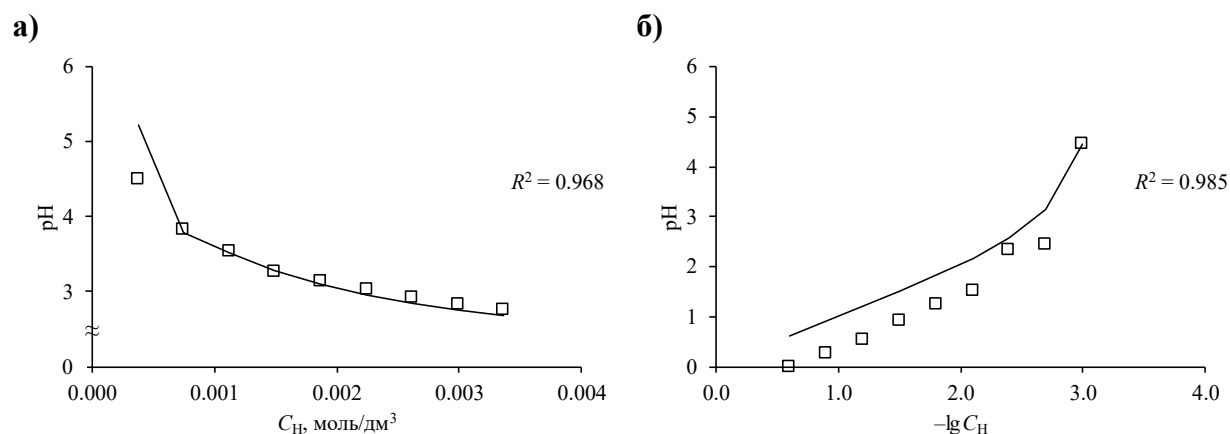


Рисунок 4.1 – Полученные экспериментально «□» и рассчитанные по программе CLINP 2.1 «—» кривые рН-потенциометрического титрования водных суспензий сорбентов **САП 0.35** (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.04$ г, $V = 0.05$ дм³, $I = 0.1$ моль/дм³ (KCl) (а), $I = 1.0$ моль/дм³ – KCl (б), $T = (25 \pm 1)$ °С; варьируемая характеристика: C_H от 0.0004 до 0.0035 моль/дм³ (а), C_H от 0.001 до 0.025 моль/дм³ (б); регистрируемое свойство: рН; метод регистрации: потенциометрия)

Так как исследуемые сорбенты являются полиамфолитами, кривые ацидиметрического титрования выглядят более полого (см. рисунок 4.1), а скачки рН вблизи точки эквивалентности проявляются менее четко, чем при титровании водных растворов низкомолекулярных аналогов [199]. По данным титрования водных суспензий сорбентов по программе CLINP 2.1 (см. раздел 2.16) рассчитаны показатели кислотной диссоциации pK_a аммонийных групп сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** (см. таблицу 4.2).

Таблица 4.2 – Значения показателей констант кислотной диссоциации аминогруппы некоторых аминополистиролов и их мономерных структурных аналогов

Объект	pK_a	I , моль/дм ³	T , °C	Литература
<u>САП 0.35</u>	3.7 ± 0.1	1.0	25 ± 1	Наст. работа
	4.9 ± 0.2	3.0		
<u>САП 0.87</u>	3.8 ± 0.2	1.0		
	5.0 ± 0.2	3.0		
<u>ОК</u>	1.96 ± 0.02	0.1	25	[181]
	2.46	0.1		
СЭПАС 0.5	6.43 ± 0.02	0.04	22 ± 2	[195]
СЭПАС 0.7	6.33 ± 0.01			
СЭПАС 1.0	5.66 ± 0.03			
N-фенил-таурин	3.8	0.1	25	[200]
Таурин	8.93	0.1	25	[14]
ПАС	6.9 ± 0.2	0.1	20 ± 2	[1]
бис-КЭПАС	6.5 ± 0.3	0.1	20 ± 2	[114, 196]
бис-КЭПАМС	7.5 ± 0.1			
N,N-ди(2-карбоксиэтил)-анилин (R₁₀)	6.41 ± 0.07	0.1	20	[36]
ИДП	9.61	0.1	30	[20]
моно-КЭПАС	7.48 ± 0.02	0.1	25	[107]
β-аланин	10.07 ± 0.02	0.1	25 ± 1	Наст. работа
Анилин	4.87	0.1	25	[181]
Аммиак	9.25			

По данным из таблицы 4.2 можно сделать ряд выводов. Во-первых, показатели констант кислотной диссоциации исследуемых сорбентов больше (на одну единицу логарифмической шкалы при $I = 1.0$ моль/дм³, на две единицы логарифмической шкалы при $I = 3.0$ моль/дм³) показателей константы кислотной диссоциации мономерного структурного аналога – ортаниловой кислоты, что может быть обусловлено макромолекулярной природой сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** и их сшитой структурой. В литературе отмечается [5, 112, 190], что с ростом степени сшивки полимерной матрицы наблюдается ослабление кислотности функциональных групп сорбентов. С увеличением содержания сшивающего агента способность к набуханию сорбционного материала уменьшается, в результате уменьшается гидратация сорбента, что приводит к уменьшению его диэлектрической проницаемости и усилению электростатического взаимодействия «фиксированная группа – противоион» [193, 201]. Во-вторых, показатели констант кислотной диссоциации аммонийной группы аминополистиролов с различной степенью сульфоэтилирования меньше практически на три единицы логарифмической шкалы от показателя константы кислотной диссоциации аммонийной группы таурина, что хорошо согласуется с тем фактом, что введение в структуру таурина N-фенильного заместителя приводит к понижению

основности аминогруппы практически на четыре порядка, эта же зависимость соблюдается на примере атома азота при переходе от структуры аммиака к структуре анилина. В-третьих, несмотря на то, что данных по константам кислотной диссоциации N-фенил-β-аланина и N-бензил-иминодипропионовой кислоты – мономерных структурных аналогов моно-КЭПАС и бис-КЭПАМС, соответственно, в литературе нами не обнаружено, можно сделать вывод о том, что для карбоксиэтилированных аминополистиролов соблюдаются те же закономерности, что и для сульфозэтилированных аминополистиролов (см. таблицу 4.2).

При сравнении свойств аминогрупп функционализированного аминополистирола и низкомолекулярного лиганда – аналога структурного звена аминополимера можно заметить, что основность аминогруппы повышается на два-три порядка, что однозначно определяет влияние полимерной матрицы на донорность функциональных аминогрупп.

4.1.3 Определение схемы кислотной диссоциации лигандных групп *орто*-сульфоаминополистиролов

Для установления схемы кислотной диссоциации функциональных групп *орто*-сульфоаминополистирола со степенью модифицирования 0.35 зарегистрировали ИК-спектры сорбента в зависимости от pH среды (см. рисунок 4.2) согласно методике 2.15. В диапазоне значений показателя pH от 4.44 до 1.23 в среде хлороводородной кислоты на ИК-спектрах **САП 0.35** видна характеристическая полоса валентных колебаний связи C–N непротонированной первичной ароматической аминогруппы (ПАА-группы) в области волновых чисел 1020–1080 см⁻¹. При pH = 0.53 данная полоса становится менее интенсивной и практически не вносит вклад в аналитический сигнал при 1020–1080 см⁻¹, вероятно, вследствие уменьшения содержания непротонированных ПАА-групп на поверхности сорбента за счет перехода в протонированную форму. Отчетливо наблюдается интенсивная характеристическая полоса колебаний связи C–N⁺ протонированной ПАА-группы в области волновых чисел 1550–1655 см⁻¹. В области 2000–4000 см⁻¹ ИК-спектры не поддаются идентификации из-за наложения полос валентных колебаний связей O–H, C–H и N–H. Идентификация ИК-спектров **САП 0.35** сделана на основании справочных данных [182].

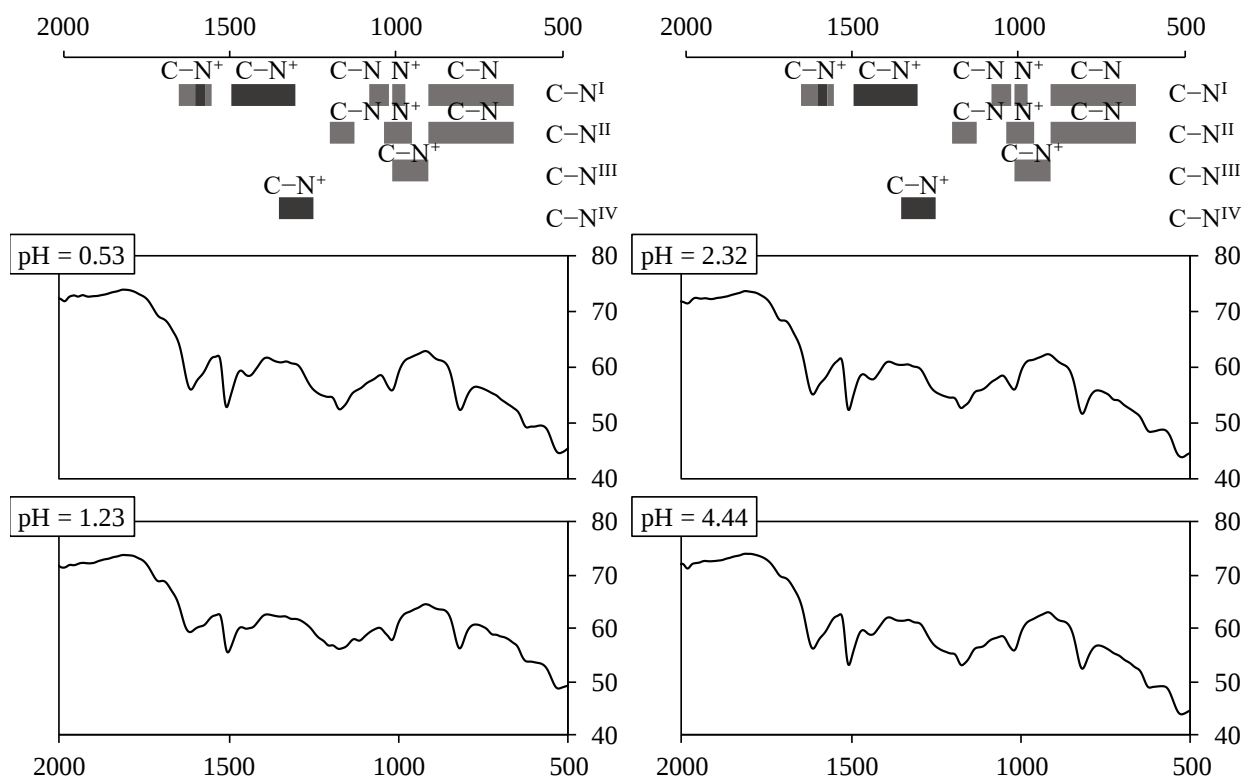


Рисунок 4.2 – ИК-спектры сорбента **САП 0.35** при различных значениях pH среды

Сопоставляя данные ИК-спектроскопии с результатами исследования протолитических свойств **САП 0.35**, а также протолитических свойств мономерных лигандов класса ароматических аминокислот (см. раздел 3.5), можно предположить следующую схему кислотной диссоциации лигандных групп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов (см. рисунок 4.3).

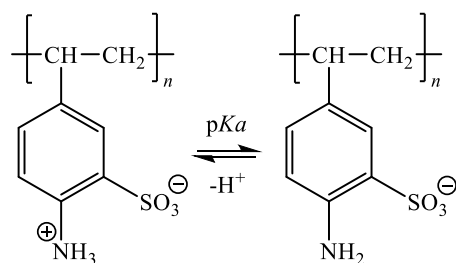


Рисунок 4.3 – Схема кислотной диссоциации лигандных групп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов

4.2 Равновесие сорбции ионов некоторых переходных металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах

В сорбционное равновесие с участием комплексообразующих материалов существенный вклад вносят как удельное содержание лигандных групп, так и их протолитические свойства. Для аминополестириролов функциональные аминогруппы являются координационно активными, если они находятся в депротонированной форме. Это обуславливает значительное влияние концентрации ионов водорода в растворе на комплексообразующие свойства сорбентов. Поэтому наряду с C_M следует варьировать и общие концентрации сильной кислоты (или щелочи) C_H в системе и включать pH в набор регистрируемых параметров.

Для количественного физико-химического анализа необходимо, чтобы изменение концентраций сорбтива M за счет процессов комплексообразования намного превосходило погрешность измерений начальных (общих) концентраций C_M и остаточных (равновесных) концентраций $[M]$, а реакция комплексообразования давала высокий выход продукта, но не протекала настолько полно, чтобы остаточную концентрацию нельзя было измерить с приемлемой точностью. В данной работе были приняты необходимые меры для выполнения этих условий. В том числе измерения начальных и остаточных концентраций сорбтива M проводили надежными методами рМ-потенциометрии, спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии или их комбинацией.

С другой стороны, если оказывается, что остаточная концентрация $[M]$ близка к начальной C_M , то в выражении для сорбции a появляются малые разности $C_M - [M]$. Тогда значения сорбции a будут сопровождаться недопустимо большими погрешностями, и вместо остаточных концентраций следует определять непосредственно свойство a . В этом случае трудоемкость эксперимента возрастает, поскольку для измерения свойства a необходима количественная десорбция M с дальнейшим измерением содержания M в растворе регенеранта.

4.2.1 Зависимость сорбции ионов некоторых переходных металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах от кислотности среды

Для установления зависимости сорбции ионов меди (II), серебра (I) и палладия (II) на *орто*-сульфоаминополистиролах от кислотности среды получены изотермы сорбции согласно методике (2.14).

В качестве примера, на рисунке 4.4 представлена изотерма сорбции ионов серебра (I) на **САП 0.35**. Полыми точками изображены экспериментальные данные, полученные методом потенциометрии, сплошной кривой – зависимость, полученная в результате

моделирования с помощью программного пакета CLINP 2.1 (см. раздел 2.16). В основу для моделирования изотерм сорбции брали набор данных в соответствии с таблицей 4.3. Для расчета логарифмов констант образования комплексов на поверхности сорбента стехиометрического состава MQ использовали количественные характеристики **САП 0.35**, полученные в разделах 4.1.1 и 4.1.2, удельное содержание лигандных групп q и показатели констант кислотной диссоциации pK_a , соответственно.

Таблица 4.3 – Набор входных данных для моделирования систем Н – Q – М в CLINP 2.1

№	Химическая форма	i	j	k	Равновесие	$\lg \beta_{ijk}$	Фаза
1	Н	1	0	0	$H = H$	0	I
2	Q	0	1	0	$Q = Q$	0	II
3	М	0	0	1	$M = M$	0	I
4	HQ	1	1	0	$H + Q = HQ$	pK_a	II
5	MQ	0	1	1	$M + Q = MQ$	?	II

Примечания: Q – лигандная группа сорбента; I – фаза раствора; II – фаза сорбента.

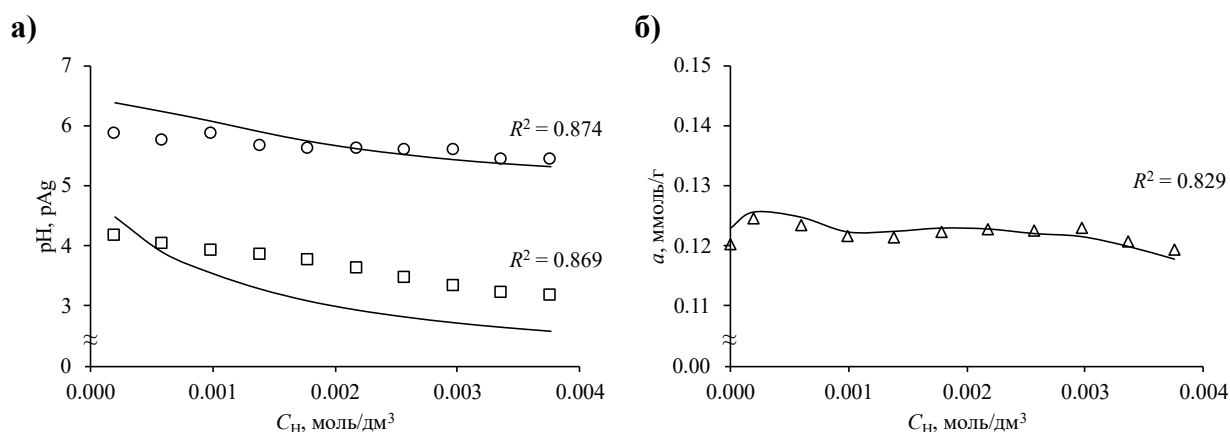


Рисунок 4.4 – Полученная экспериментально («□» канал pH; «○» канал pAg; «△» канал a) и рассчитанная по модели «—» изотерма сорбции ионов серебра (I) на **САП 0.35** в координатах: $pX = f(C_H)$ (а) и $a = f(C_H)$ (б) (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.04$ г, $V = 0.05$ дм³, $C_M = 0.0001$ моль/дм³, $I = 1.0$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C; варьируемая характеристика: C_H от 0 до 0.004 моль/дм³; регистрируемые свойства: pH и pM; метод регистрации: потенциометрия)

Для обработки данных применяли алгоритм модифицированного метода Ньютона, задав величину процента грубых выбросов $\delta = 0$ %. В качестве измеряемых свойств A , аппроксимацию которых осуществляет модель, выбрали равновесные активности Н и М, а относительное среднее квадратическое отклонение измерений свойства A приняли равной $s_r(A) = 0.02$, соответствующее абсолютной погрешности измерений $\Delta pX \approx \pm 0.05$ [150].

Так как при построении градуировочных зависимостей электродных систем использование буферных растворов для регулирования общей ионной силы (БРОИС) в настоящей работе не предусмотрено, при калибровке иономера осуществляли передачу единицы величины активности ионов аналитов с использованием соответствующих рабочих эталонов. А поскольку, пересчет оценок активностей в равновесные концентрации обеспечивает расчет концентрационных констант равновесия, и, если пересчет активностей в концентрации не выполнялся, определяемые по программе CLINP 2.1 константы равновесия реакций, в которых участвуют ионы аналитов, будут смешанными.

Результаты моделирования изотерм сорбции ионов меди (II) и серебра (I) на **САП 0.35**, измеренных в условиях с постоянными характеристиками: $g_{\text{САП}} = 0.04$ г, $V = 0.05$ дм³, $C_M = 0.0001$ моль/дм³, $I = 1.0$ моль/дм³ – KCl/KNO₃, $T = (25 \pm 1)$ °C; варьируемыми характеристиками: C_N от 0 до 0.004 моль/дм³; регистрируемыми свойствами: pH и pM (метод регистрации: потенциометрия); представлены в таблице 4.4. В качестве критерия адекватности модели рассчитаны коэффициенты детерминации R^2 по каналам прямых измерений свойств pX и косвенного измерения свойства a .

Таблица 4.4 – Десятичные логарифмы смешанных констант устойчивости монокомплексов на поверхности сорбента **САП 0.35** с указанием R^2 по каналам измерений ($I = 1.0$ моль/дм³ – KCl/KNO₃, $T = (25 \pm 1)$ °C; метод регистрации: потенциометрия)

Система	Комплекс в фазе II	$\lg\beta_i$	R^2 по каналу измеряемого свойства		
			pH	pM	a
H – Q – Cu	CuQ	3.0 ± 0.3	0.971	0.920	0.847
H – Q – Ag	AgQ	5.4 ± 0.2	0.860	0.870	0.831

В случае системы H – Q – Cu разности $(C_M - [M])_i$ недопустимо малы и не превышают погрешность измерения свойства $[M]$ ($s_r(A) = 0.02$, $\Delta \approx \pm 0.05$ единиц шкалы pX), а в случае системы H – Q – Ag измеряемые величины $[M]_i$ находятся на нижней границе диапазона линейности градуировочной зависимости (6.3–1.0 единиц шкалы pX) серебро-селективного электрода серии ЭЛИС-131Ag, что делает изотермы, измеренные данным способом, мало-надежными, а также объясняет плохую согласованность ($R^2 < 0.9$) модели с экспериментом. Как следствие, значения определяемых физико-химические характеристики $\lg\beta_i$ сопровождаются широкими доверительными интервалами. Однако несмотря на то, что метод мало-пригоден для изучения данных систем в конкретных условиях, привлекательным остается его экспрессность.

С целью увеличения точности определения физико-химических параметров $\lg\beta_i$ измерение изотерм сорбции ионов меди (II) и палладия (II) проводили в условиях с постоянными

характеристиками: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $V = 0.05$ дм³, $C_{\text{М}} = 0.0001$ моль/дм³, $I = 1.0$ моль/дм³ или 3.0 моль/дм³ – HCl + NaCl/KCl, $T = (25 \pm 1)$ °С; варьируемой характеристикой: $-\lg C_{\text{Н}}$ от 0 до 4; регистрируемым свойством: $[M]$ (метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия или спектрофотометрия). В качестве примера на рисунке 4.5 представлены изотермы сорбции ионов меди (II) и палладия (II), полученные при $I = 1.0$ моль/дм³.

Полыми точками изображены данные, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии согласно методике 2.11 или спектрофотометрии согласно методике 2.12, сплошной кривой – зависимость, полученная в ходе моделирования с помощью программного пакета CLINP 2.1. В основу для моделирования изотерм сорбции брали набор данных в соответствии с таблицей 4.3. Для расчета $\lg \beta_i$ металлокомплексов на поверхности сорбента использовали количественные характеристики САП 0.35, полученные в разделах 4.1.1 и 4.1.2.

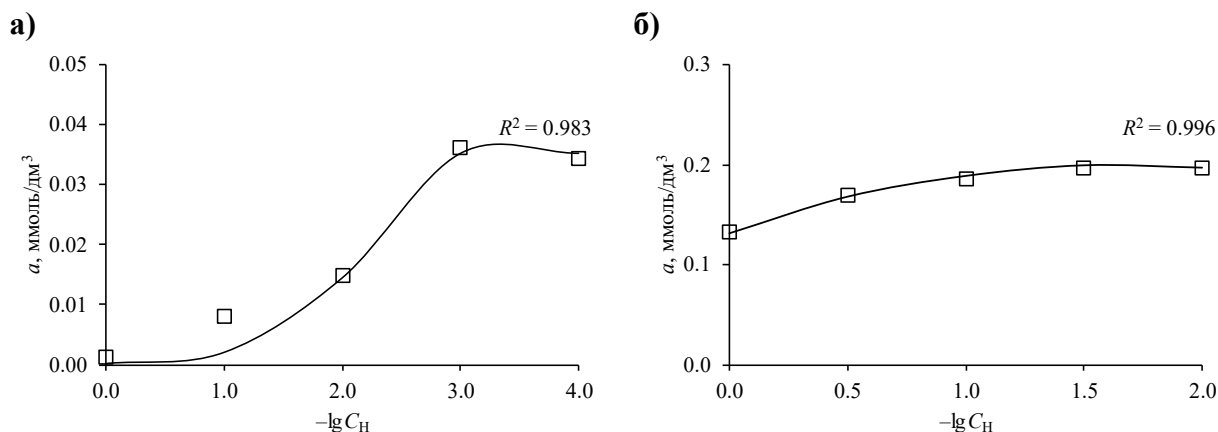


Рисунок 4.5 – Полученные экспериментально «□» и рассчитанные по модели «—» изотермы сорбции ионов меди (II) (а) и палладия (II) (б) на САП 0.35 (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $V = 0.05$ дм³, $C_{\text{М}} = 0.0001$ моль/дм³, $I = 1.0$ моль/дм³ – HCl + NaCl/KCl, $T = (25 \pm 1)$ °С; варьируемая характеристика: $-\lg C_{\text{Н}}$ от 0 до 4; регистрируемое свойство: $[M]$; методы регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия (а) или спектрофотометрия (б))

Для обработки данных применяли алгоритм модифицированного метода Ньютона, задав величину процента грубых выбросов $\delta = 0$ % [150]. В качестве измеряемых свойств выбрали остаточную концентрацию $A = [M]$, в случае регистрации методом атомно-абсорбционной спектроскопии относительное среднее квадратическое отклонение измерений свойства A приняли равной $s_r(A) = 0.05$ (согласно описанию типа средства измерения SOLAAR серии М; номер ГПСИ РФ 15675-05), а в случае регистрации методом

спектрофотометрии абсолютное среднее квадратическое отклонение измерений свойства A приняли равной $s(A) = 0.0035$ [150].

Результаты моделирования изотерм сорбции ионов меди (II) и палладия (II) на **САП 0.35**, измеренных в условиях с постоянными характеристиками: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $V = 0.05$ дм³, $C_M = 0.0001$ моль/дм³, $I = 1.0$ моль/дм³ или 3.0 моль/дм³ – HCl + NaCl/KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C; варьируемой характеристикой: $-\lg C_H$ от 0 до 4; регистрируемым свойством: $[M]$ (метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия или спектрофотометрия); представлены в таблице 4.5. В качестве глобальных критериев адекватности модели рассчитаны коэффициенты детерминации R^2 по каналам прямого измерения свойства $[M]$ и косвенного измерения свойства a и модифицированные критерии $\chi^2_{\text{эксп}}$ (см. раздел 2.16).

Таблица 4.5 – Десятичные логарифмы условных констант устойчивости монокомплексов на поверхности сорбента **САП 0.35** с указанием R^2 и $\chi^2_{\text{эксп}}$ ($I = 1.0$ моль/дм³ – HCl + NaCl/KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия или спектрофотометрия)

Система	Комплекс в фазе II	I , моль/дм ³	$\lg \beta'_i$	R^2 по каналу измерения свойства		$\chi^2_{\text{эксп}}$	$\chi^2_f(0.05)$
				$[M]$	a		
H–Q–Cu	CuQ	1	2.63 ± 0.02	0.996	0.983	$4.76 \cdot 10^{-7}$	9.49
		3	2.60 ± 0.02	0.997	0.978	$1.88 \cdot 10^{-1}$	11.07
H–Q–Pd	PdQ	1	5.92 ± 0.02	0.996	0.996	$2.59 \cdot 10^{-7}$	9.49
		3	5.5 ± 0.2	0.865	0.861	$4.60 \cdot 10^{-5}$	9.49

Значения критерия $\chi^2_{\text{эксп}}$ (см. раздел 2.16), приведенные в таблице 4.5, позволяют считать модель (см. таблицу 4.3) адекватной эксперименту для систем, свойства которых регистрировались методом атомно-абсорбционной спектроскопии или спектрофотометрии. Однако модель H – Q – M – упрощенная модель, в которой не учитываются: аналитическая (общая) концентрация хлорид-ионов и конкурирующие процессы комплексообразования с хлорид-ионами; предполагается, что ионы палладия (II) сорбируются в виде хлорокомплексов, стехиометрический состав которых не изменяется; в случае ионов меди (II) образование хлорокомплексов маловероятно, ввиду их крайне низкой устойчивости (см. таблицу 4.6). Как следствие, рассчитанные с использованием данной модели константы устойчивости, являются условными, так как являются функциями от аналитической (общей) концентрации хлорид ионов, $\lg \beta'_i = f(C_{\text{Cl}})$.

Таблица 4.6 – Десятичные логарифмы констант устойчивости хлорокомплексов ионов меди (II) и палладия (II) ($I = 1.0$ моль/дм³ и $T = 25$ °C) [16]

n	Химическая форма	Равновесие	Cu^{2+}	Pd^{2+}
			$\lg\beta_i$	
1	MCl	$\text{M} + \text{Cl} = \text{MCl}$	-0.2	4.47
2	MCl ₂	$\text{M} + 2\text{Cl} = \text{MCl}_2$	—	7.74
3	MCl ₃	$\text{M} + 3\text{Cl} = \text{MCl}_3$	—	10.2
4	MCl ₄	$\text{M} + 4\text{Cl} = \text{MCl}_4$	—	11.5

Для расчета концентрационных констант устойчивости комплексов на поверхности сорбента требуется использование расширенной модели $\text{H} - \text{Q} - \text{M} - \text{Cl}$, набор входных данных для моделирования систем $\text{H} - \text{Q} - \text{M} - \text{Cl}$ представлен в таблице 4.7. Химическая форма стехиометрического состава HMQCl_n по природе взаимосвязи с протонированной лигандной аминогруппой HQ^+ не является комплексным соединением, так как сближение химических форм HQ^+ и MCl_n реализуется не за счет возникновения новых химических связей, а за счет электростатического взаимодействия. Для расчета $\lg\beta_i$ металлокомплексов на поверхности сорбента использовали количественные характеристики сорбента, полученные в разделах 4.1.1 и 4.1.2, а также справочные данные по устойчивости хлорокомплексов ионов меди (II) и палладия (II) при $I = 1.0$ моль/дм³ и $T = 25$ °C (см. таблицу 4.6).

Таблица 4.7 – Набор входных данных для моделирования систем $\text{H} - \text{Q} - \text{M} - \text{Cl}$ в CLINP 2.1

№	Химическая форма	i	j	k	l	Равновесие	$\lg\beta_{ijkl}$	Фаза
1	H	1	0	0	0	$\text{H} = \text{H}$	0	I
2	Q	0	1	0	0	$\text{Q} = \text{Q}$	0	II
3	M	0	0	1	0	$\text{M} = \text{M}$	0	I
4	Cl	0	0	0	1	$\text{Cl} = \text{Cl}$	0	I
5	MCl	0	0	1	1	$\text{M} + \text{Cl} = \text{MCl}$	$\lg\beta_1$	I
⋮					⋮		⋮	
$5 + n$	MCl_n	0	0	1	n	$\text{M} + n \text{Cl} = \text{MCl}_n$	$\lg\beta_n$	I
$6 + n$	HQ	1	1	0	0	$\text{H} + \text{Q} = \text{HQ}$	$\text{p}K_a$	II
$7 + n^*$	$\text{MQCl}_{(n-2)}$	0	1	1	$(n-2)$	$\text{Q} + \text{M} + (n-2) \text{Cl} = \text{MQCl}_{(n-2)}$	?	II
$8 + n$	$\text{MQCl}_{(n-1)}$	0	1	1	$(n-1)$	$\text{Q} + \text{M} + (n-1) \text{Cl} = \text{MQCl}_{(n-1)}$	?	II
$9 + n^{**}$	MQCl_n	0	1	1	n	$\text{Q} + \text{M} + n \text{Cl} = \text{MQCl}_n$	?	II
$10 + n^*$	HQMCl_n	1	1	1	n	$\text{H} + \text{Q} + \text{M} + n \text{Cl} = \text{HQMCl}_n$	?	II

Примечания: * – в случае систем, содержащих ионы меди (II), данное равновесие не учитывали; ** – в случае систем, содержащих ионы палладия (II), данное равновесие не учитывали; $n = 1$ для ионов Cu^{2+} ; $n = 4$ для ионов Pd^{2+} .

Результаты моделирования по расширенной модели $\text{H} - \text{Q} - \text{M} - \text{Cl}$ изотерм сорбции ионов меди (II) и палладия (II) на **САП 0.35**, измеренных в условиях с постоянными характеристиками: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $V = 0.05$ дм³, $C_{\text{M}} = 0.0001$ моль/дм³, $I = 1.0$ моль/дм³ или

3.0 моль/дм³ – HCl + NaCl/KCl, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$; варьируемой характеристикой: $-\lg C_H$ от 0.5 до 4; регистрируемым свойством: $[M]$ (метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия или спектрофотометрия); представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Десятичные логарифмы концентрационных констант устойчивости монокомплексов на поверхности сорбента **САП 0.35** с указанием ряда статистик: $\chi^2_{\text{эксп}}$, s^2 и $\pm\Delta$ ($I = 1.0$ моль/дм³ или 3.0 моль/дм³ – HCl + NaCl/KCl, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия или спектрофотометрия)

Система	I , моль/дм ³	Комплекс в фазе II	$\lg\beta_i$	s^2	$\pm\Delta$	$\chi^2_{\text{эксп}}$	χ^2_f (0.05)
H–Q–Cu–Cl	1	CuQ	2.84	$5.00 \cdot 10^{-3}$	0.06	$4.03 \cdot 10^{-1}$	7.82
		CuQCl	–1.80	$8.13 \cdot 10^6$			
	3	CuQ	2.39	$1.34 \cdot 10^{-2}$	0.09	$2.69 \cdot 10^{-1}$	9.48
		CuQCl	2.55	$1.38 \cdot 10^{-3}$	0.03		
H–Q–Pd–Cl	1	PdQCl ₂	11.88	$2.86 \cdot 10^{-14}$		$2.54 \cdot 10^{-7}$	5.99
		PdQCl ₃	17.09	$7.26 \cdot 10^{-4}$	0.02		
		HQPdCl ₄	6.85	$1.68 \cdot 10^{-24}$			
	3	PdQCl ₂	10.2	$3.50 \cdot 10^{-16}$		$4.43 \cdot 10^{-5}$	5.99
		PdQCl ₃	16.9	$8.19 \cdot 10^{-2}$	0.2		
		HQPdCl ₄	6.2	$-3.70 \cdot 10^9$			

При анализе значений дисперсий s^2 можно сделать вывод, что провести интервальную оценку и определить константы образования ассоциатов CuQCl (при $I = C_{\text{Cl}} = 1.0$ моль/дм³), PdQCl₂ и HQPdCl₄ (см. таблицу 4.8) по имеющимся данным невозможно. Причину избыточности модели проясняет анализ рассчитанных равновесных концентраций: во всех точках изотерм выход обсуждаемых ассоциатов на много порядков меньше погрешности измерения свойства A . Значения модифицированного глобального критерия $\chi^2_{\text{эксп}}$ (см. раздел 2.16) позволяют считать, что модели, включающие образование комплексов стехиометрического состава CuQ, CuQCl (при $I = C_{\text{Cl}} = 3.0$ моль/дм³) и PdQCl₃, адекватны эксперименту. Как и в случае с использованием упрощенной модели, удастся надежно оценить образование монокомплексов на поверхности сорбента, однако использование расширенной модели позволяет дополнительно определить стехиометрию образующихся на поверхности сорбента комплексных соединений, исключить образование ассоциатов наименее вероятного стехиометрического состава (например, CuQCl, PdQCl₂ и HQPdCl₄) и установить значения концентрационных констант образования монокомплексов смешаннолигандной природы.

4.2.2 Зависимость сорбции ионов некоторых переходных металлов на орто-сульфоаминополистиролах от концентрации сорбтива

Для установления зависимости сорбции ионов некоторых переходных металлов на орто-сульфоаминополистиролах от концентрации сорбтива получены изотермы сорбции согласно методике (2.14). В качестве примера на рисунке 4.6 представлены изотермы сорбции ионов некоторых переходных металлов на **САП 0.35**. Сорбционный эксперимент осуществляли с применением аммиачно-ацетатных буферных подсистем для установления постоянства водородного показателя $pH = 5.0$, серию растворов готовили по методике 2.14. Измерение свойства a осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с методикой 2.11.

Для сопоставительного анализа моделей физической адсорбции и хемосорбции применительно к орто-сульфоаминополистиролам полученные экспериментальные зависимости аппроксимировали известными моделями физической адсорбции. Минимизацию параметров, характеризующих равновесие сорбции ионов некоторых d -металлов на орто-сульфоаминополистиролах, проводили встроенным инструментом Nonlinear Curve Fit программного пакета OriginPro на пользовательской библиотеке функций (см. раздел 1.7, таблицу 1.24).

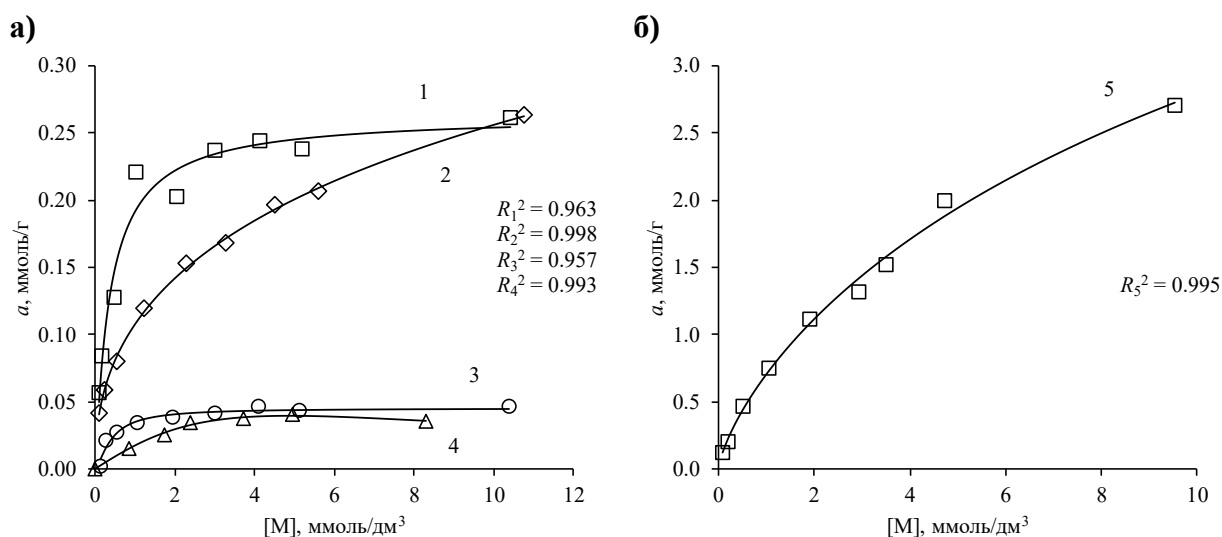


Рисунок 4.6 – Изотермы сорбции ионов 2 – меди (II), 1 – никеля (II), 3 – кобальта (II), 4 – цинка (II) (а) и 5 – серебра (I) (б) на **САП 0.35** (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $pH = 5.0$ – аммиачно-ацетатный буферный раствор, $V = 0.05$ дм³, $T = (25 \pm 1)$ °C; варьируемая характеристика: C_M от 0.0001 до 0.01 моль/дм³; регистрируемое свойство: a ; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия; полые точки – изотермы, полученные экспериментально; сплошные линии – изотермы, рассчитанные по программе OriginPro)

Таблица 4.9 – Константы изотерм сорбции ионов некоторых переходных металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах

Модель	Параметр	САП 0.35					САП 0.87				
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
Ленгмюра	$a_{\max}$	0.27	0.26	0.05	0.05	4.29	0.48	0.11	0.13	0.08	0.13
	K_L	0.63	2.69	1.98	0.79	0.17	0.5	4.35	1.53	0.58	1.02
	R^2	0.946	0.963	0.934	0.937	0.988	0.944	0.799	0.802	0.959	0.927
Фрейндлиха	K_F	0.10	0.17	0.03	0.02	0.73	0.16	0.08	0.07	0.03	0.06
	n	2.62	4.15	3.77	3.52	1.69	2.34	4.98	3.66	2.42	3.28
	R^2	0.997	0.863	0.766	0.87	0.991	0.974	0.764	0.982	0.951	0.872
Редлиха – Петерсона	K_{RP}	1.6	0.76	0.09	0.02	1.61	0.93	0.72	1.81	0.08	0.14
	α_{RP}	14.52	2.98	1.67	0,08	1.25	4.54	7.17	2.64	1.72	1.23
	ϕ	0.65	0.98	1.04	1.76	0.58	0.66	0.92	0.73	0.79	0.97
	R^2	0.998	0.964	0.925	0.989	0.993	0.979	0.813	0.982	0.973	0.928
Тота	K_T	18.49	0.27	0.05	0.04	25.23	4.72	0.13	597.97	0.14	0.15
	α_T	0.67	0.37	0.52	222.28	2.12	0.87	0.26	0.39	1.06	0.74
	m	0.09	0.92	1.39	6.19	0.32	0.19	0.62	0.04	0.48	0.68
	R^2	0.998	0.963	0.93	0.977	0.995	0.977	0.808	0.979	0.971	0.933
Ленгмюра – Фрейндлиха	K_{LF}	0.12	0.65	0.16	0.03	0.77	0.19	0.31	0.05	0.04	0.12
	p	2.21	1.07	0.71	0.49	1.33	1.88	1.36	5.51	1.39	1.28
	α_{LF}	0.12	2.43	3.48	0.83	0.10	0.14	2.58	-0.27	0.381	0.81
	R^2	0.998	0.964	0.957	0.993	0.995	0.977	0.807	0.985	0.969	0.937

Примечание: $a_{\max}$ – максимальная сорбционная емкость, ммоль/г; K_F – константа изотермы Фрейндлиха, (ммоль/г) · (дм³/ммоль)^{1/n}; K_L – константа изотермы Ленгмюра, дм³/ммоль; K_{RP} – константа изотермы Редлиха-Петерсона, дм³/г; ; K_T – константа изотермы Тота, дм³/г; K_{LF} – константа изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха, дм³/г; α_{RP} – коэффициент сродства, (дм³/ммоль)^φ; α_T – константа изотермы Тота, (ммоль/дм³)^{1/m}; α_{LF} – коэффициент сродства, дм³/ммоль; 1/n, φ, 1/m, 1/p – коэффициенты гетерогенности; R^2 – коэффициентов детерминации.

Константы изотерм сорбции на **САП 0.35** и **САП 0.87** с указанием коэффициентов детерминации R^2 представлены в таблице 4.9.

Исходя из полученных значений коэффициентов детерминации R^2 , установлено, что изотермы сорбции ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II) и серебра (I) на **САП 0.35** наилучшим образом описываются моделью Ленгмюра – Фрейндлиха, из предположений данной модели следует, что структурные единицы сорбтива М взаимодействуют только с центрами сорбции и не взаимодействуют друг с другом, как следствие, на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой, природа возникновения которого обусловлена в основном физическими взаимодействиями (главным образом Ван-дер-Ваальсовыми силами), что в целом мало применимо к исследуемым объектам.

Также были рассчитаны и проанализированы значения сорбционной емкости **САП 0.35** по ионам исследуемых металлов. Наибольшее значение емкости получены для ионов серебра (I) с использованием модели Ленгмюра $a_{\max} = 4.29$ ммоль/г ($R^2 = 0.988$). По значению емкости сорбента исследуемые ионы металлов можно расположить в следующей последовательности: $\text{Ag(I)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} = \text{Co(II)}$. Полученная последовательность соответствует ряду Ирвинга – Вильямса, за исключением ионов серебра (I), так как данный вид ионов не обсуждается в оригинальной работе [49]. Данная зависимость может свидетельствовать о химическом взаимодействии сорбтива М с сорбционными центрами, но не объясняется моделями физической адсорбции.

Закономерности, которые удастся сформулировать с использованием моделей физической адсорбции, можно объяснить и количественно оценить с использованием модели хемосорбции, в которой сорбция в основном обусловлена образованием комплексных соединений с лигандными группами сорбента. Для количественной оценки равновесий хемосорбции провели моделирование изотерм, полученных ранее (см. рисунки 4.6), в программном пакете CLINP 2.1 (см. раздел 2.16). В основу для моделирования изотерм сорбции брали набор данных в соответствии с таблицей 4.3. Отличие оформления входных данных заключалось в том, что вместо общей концентрации C_H использовали равновесную концентрацию $[H]$, соответственно равную $[H] = 10^{-pH} = 10^{-5}$ моль/дм³, pH = 5.0 устанавливали с применением аммиачно-ацетатных буферных подсистем. Для расчета логарифмов условных констант образования комплексов с лигандными группами Q сорбента **САП 0.35** использовали количественные характеристики сорбента, полученные ранее и описанные в разделах 4.1.1 и 4.1.2.

Десятичные логарифмы условных констант устойчивости монокомплексов на поверхности сорбента **САП 0.35** с указанием R^2 по каналу измерения свойства a представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Десятичные логарифмы условных констант устойчивости монокомплексов на поверхности сорбента **САП 0.35** с указанием R^2 по каналу измерения свойства a ($T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.0$ – аммиачно-ацетатный буферный раствор, метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия)

Система	Комплекс в фазе II	$\lg\beta'_i$	R^2
H – Q – Ag	AgQ	2.96 ± 0.05	0.875
H – Q – Cu	CuQ	1.52 ± 0.07	0.922
H – Q – Ni	NiQ	1.6 ± 0.1	0.610
H – Q – Co	CoQ	0.7 ± 0.1	0.489
H – Q – Zn	ZnQ	0.7 ± 0.1	0.558

Значения критерия R^2 по каналу измерения свойства a , приведенные в таблице 4.10, позволяют считать модель (см. таблицу 4.3) адекватной эксперименту для систем, содержащих ионы серебра (I) и меди (II). Однако модель H – Q – M – упрощенная модель, в которой не учитываются: аналитическая (общая) концентрация компонентов аммиачно-ацетатной буферной подсистемы и конкурирующие процессы комплексообразования с их участием; предполагается, что ионы металлов сорбируются в виде аммиакатов, стехиометрический состав которых не изменяется. Как следствие, рассчитанные с использованием данной модели константы устойчивости являются условными, так как являются функциями от pH, определяющегося в основном общим содержанием компонентов аммиачно-ацетатной буферной подсистемы, $\lg\beta'_i = f(\text{pH})$.

4.2.3 Комплексообразующие свойства *орто*-сульфоаминополистиролов

Как показано в предыдущих разделах 4.2.1 и 4.2.2, определение концентрационных констант устойчивости комплексов на поверхности сорбента – задача нетривиальная. Зачастую, в современных работах [115, 117, 118] для решения подобных задач выбирают путь наименьшего сопротивления и ведут расчет условных констант, планируя сорбционный эксперимент так, чтобы один или несколько параметров системы были постоянными, например, pH среды. Как следствие, сличать полученные в различных условиях сорбционного эксперимента условные константы сорбционных равновесий нецелесообразно. Однако допустимо, на наш взгляд, сравнивать условные константы, полученные в схожих условиях сорбционного эксперимента. Так, в работе [115] в качестве условных констант предлагается среднее значение $\lg\beta'_i$ для интервала pH 4.0 – 7.0 (pH устанавливался, как и в настоящей работе, с помощью аммиачно-ацетатной буферной подсистемы).

В таблице 4.11 представлены логарифмы условных констант устойчивости монокомплексов на поверхности сорбента **САП 0.35**, полученных в следующих условиях сорбционного эксперимента: $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.0$ – аммиачно-ацетатный буферный раствор; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия. Указаны соответствующие величины для анилина и **ОК** – низкомолекулярного аналога структурного звена **САП 0.35**. Также перечисляются соответствующие величины для сорбентов: N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-аминополистирола (бис-КЭПАС) и N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-полиаллиламина (бис-КЭПАА).

Таблица 4.11 – Десятичные логарифмы условных констант устойчивости монокомплексов на поверхности сорбентов: **САП 0.35**, бис-КЭПАС и бис-КЭПАА

Сорбент	pKa	Ag ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Литера- тура
САП 0.35	3.7±0.1	2.96±0.05	1.52±0.07	1.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	Наст. работа
ОК*	1.96±0.05	5.4 ± 0.3	4.4 ± 0.4	4.3 ± 0.3	4.2 ± 0.2	—	
Анилин**	4.64	1.40	—	1.6	—	—	[16]
бис-КЭПАС	7.07±0.04	—	7.53	6.68	6.45	6.76	[115]
бис-КЭПАА	7.06±0.04	—	6.36	5.24	5.29	5.82	
Примечания: * – для реагента ОК представлены концентрационные константы равновесий, полученные методом спектрофотометрического титрования (см. раздел 3.5 и 3.6); ** – для анилина представлены справочные значения констант равновесий [16].							

Для удобства сравнения представленных в таблице 4.11 величин на рисунке 4.7 информация представлена в графическом виде. При сравнении ряда физико-химических характеристик **САП 0.35** и бис-КЭПАС (см. рисунок 4.7 (а)) можно сделать вывод о том, что замена лигандных групп – фрагмента иминодипропионовой кислоты на ароматические амино- и сульфогруппы во взаимном *орто*-расположении – приводит к существенному понижению основности функциональной аминогруппы, константа кислотной диссоциации аммонийной группы уменьшается примерно на 3.5 порядка. Это обстоятельство хорошо объясняется возникновением протяженной цепи сопряжения между амино- и сульфогруппой с участием электронных *p*-орбиталей бензольного ядра. Поскольку пара π -электронов атома азота принадлежит общей электронной π -системе в большей мере в случае **САП 0.35**, аминогруппа становится менее донорной. Однако понижение устойчивости монокомплексов двухвалентных катионов ряда *d*-металлов на поверхности сорбентов нельзя объяснить этой же причиной, значения констант устойчивости уменьшаются примерно на 6 порядков. Если в случае бис-КЭПАС образование одного или даже двух хелатных циклов с участием фрагмента иминодипропионовой кислоты в процессе сорбции не вызывает сомнений, то в случае сорбента **САП 0.35** замыкание хелатного цикла – вопрос открытый и требует дополнительного исследования и обсуждения.

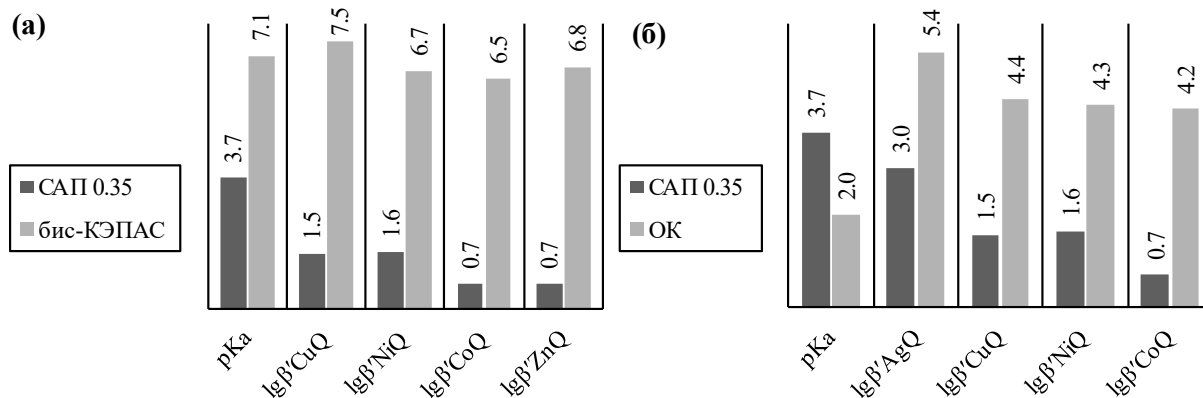


Рисунок 4.7 – Графическое представление физико-химических характеристик САП 0.35 и бис-КЭПАС (а); САП 0.35 и ОК (б)

Так, сравнение значений констант образования металлокомплексов анилина и ОК (см. таблицу 4.11) косвенно свидетельствует о том, что понижение основности аминогруппы при введении электроноакцепторной сульфогруппы в *орто*-положение, значительно компенсируется, по всей видимости, замыканием шестичленных хелатных циклов с участием сульфогруппы. Но, как это видно из рисунка 4.7 (а), такая компенсация оказывает незначительное влияние на устойчивость монокомплексов двухвалентных катионов ряда *d*-металлов на поверхности сорбента САП 0.35, их устойчивость мала, а значения десятичных логарифмов констант изменяются в интервале 0.7–1.6 логарифмической шкалы.

При сравнении ряда физико-химических характеристик САП 0.35 и ОК (см. рисунок 4.7 (б)), можно сделать вывод о том, что значительное влияние на комплексообразующие свойства лигандных групп оказывает полимерная матрица, ароматическая природа которой является одной из причин понижения основности функциональной аминогруппы. Ранее нами показано (см. раздел 3.6), что устойчивость монокомплексов катионов некоторых *d*-металлов незначительна и уменьшается в ряду изомерных сульфоновых ароматических кислот: ОК > МК > СК. Данный ряд изомеров показал высокую селективность к ионам серебра (I), особенно хорошо данное свойство проявлялось в случае *орто*-изомера – мономолекулярного структурного аналога САП 0.35. При установлении физико-химических характеристик САП 0.35 показано, что селективность к ионам серебра (I) не только сохраняется, но несколько улучшается. Так, разница в значениях логарифмов констант устойчивости монокомплексов ионов серебра (I) и других ионов варьируется в диапазоне 1.5–2.0 логарифмической шкалы. Общее понижение устойчивости монокомплексов ряда ионов *d*-металлов: серебро (I), медь (II), никель (II) и кобальт (II) – приводит к сужению

ряда ионов *d*-металлов, данный подход является одним из вариантов известного в химии способа дифференцирования свойства посредством его ослабления.

При анализе результатов, приведенных в данной главе, ожидается селективное извлечение ионов серебра (I) *орто*-сульфоаминополистиролами из многокомпонентных растворов, не содержащих ионы других благородных металлов, которые могут составить существенную конкуренцию в хемосорбционных равновесиях. Установлено, что с ионами палладия (II) на поверхности **САП 0.35** образуются устойчивые комплексы смешаннолигандной природы, не исключено распространение данной тенденции на ионы других благородных металлов, например, ионов золота (III) и платины (IV). С этих позиций, можно предположить, что сорбция из многокомпонентных растворов, содержащих ионы нескольких благородных металлов, будет малоизбирательна.

Перспективой дальнейшей разработки темы исследования является проверка гипотез о селективности *орто*-сульфоаминополистиролов в условиях конкурентной сорбции и оценка физико-химических предпосылок практического использования *орто*-сульфоаминополистиролов.

ГЛАВА 5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРТО-СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛОВ

5.1 Определение эксплуатационных характеристик орто-сульфоаминополистиролов

Для оценки перспективности использования исследуемых сорбентов необходимо определить их эксплуатационные характеристики, такие как термическая устойчивость, удельная поверхность, а также степень набухания.

Удельная поверхность сорбентов определена по методике 2.7. Установлено, что значения удельной поверхности для орто-сульфоаминополистиролов не превышают $3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Термическая устойчивость сорбентов определена по методике 2.8. Полученные термограммы (ТГ), дифференциальные термограммы (ДТГ) и ДСК-кривые (ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия) для **САП 0.35** и **САП 0.87** представлены на рисунке 5.1.

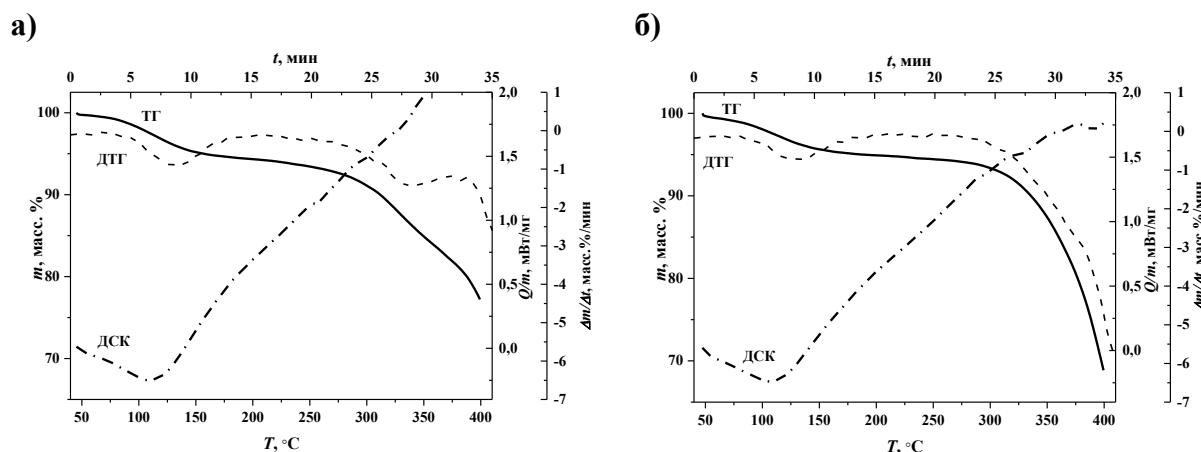


Рисунок 5.1 – Термоаналитические кривые для **САП 0.35** (а) и **САП 0.87** (б) (скорость нагрева $10.0 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)

На основании совместного анализа полученных масс-спектрограмм и ТГ-кривых установлено, что первый участок на кривой ТГ в области $50\text{--}150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующий потере массы в 5% от исходной, связан с испарением физически адсорбированной на поверхности сорбента воды. При этом на ДСК-кривой наблюдается эндотермический эффект. Из полученных данных также видно, что сорбенты являются термически устойчивыми до температуры $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Определение равновесной степени набухания *орто*-сульфоаминополистиролов проводили весовым методом по методике 2.13. По результатам эксперимента строили зависимости степени набухания (α , г H₂O/ г САП) сорбентов от времени и определяли равновесные значения степени набухания **САП 0.35** и **САП 0.87** в парах воды, которые представлены в таблице 5.1 с соответствующими величинами для некоторых аминополимеров.

Таблица 5.1 – Значения равновесного набухания некоторых функционализированных аминополестиролов в парах воды

Сорбент	α , г H ₂ O/ Г САП	Время достижения равновесного набу- хания, ч	Литература
<u>САП 0.35</u>	0.15	315	Наст. работа
<u>САП 0.87</u>	0.20		
СЭПАС 0.5	0.34	504	[4]
СЭПАС 0.7	0.57		
СЭПАС 1.0	0.73		
СЭПАА 0.5	0.20	672	
СЭПАА 1.0	0.63		
ПАС	0.12	нет данных	[1]
бис-КЭПАС	0.05		
бис-КЭПАМС	0.03		

По данным из таблицы 5.1 можно сделать вывод, что степень набухания исследуемых сорбентов увеличивается с увеличением содержания гидрофильных сульфогрупп в их составе. Стоит отметить, что невысокая степень набухания **САП 0.35** и **САП 0.87** не должна вызывать существенных затруднений при проведении сорбционного эксперимента.

5.2 Влияние кислотности и состава среды на селективность сорбции ионов переходных металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах в статических условиях

5.2.1 Влияние кислотности и состава среды на селективность сорбции ионов серебра (I) на *орто*-сульфоаминополистиролах

Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов серебра (I) в присутствии меди (II), кадмия (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кальция (II), магния (II) в эквимольных количествах из аммиачно-ацетатных буферных растворов **САП 0.35** и **САП 0.87** в статических условиях изучали по методике 2.14. По полученным данным строили зависимости сорбции ионов металлов **САП 0.35** и **САП 0.87** от pH раствора, приведенные на рисунке 5.2.

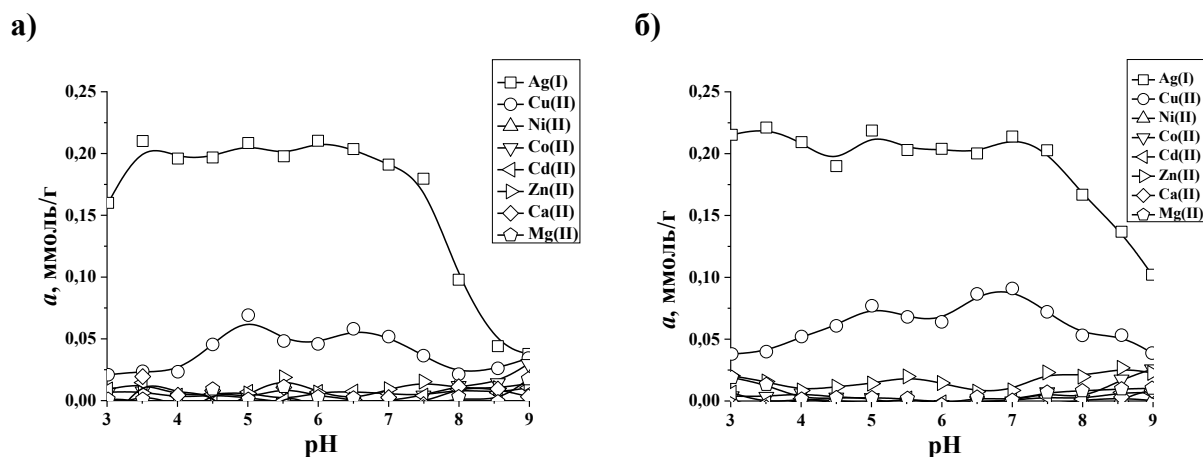


Рисунок 5.2 – Влияние кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора на селективность сорбции ионов серебра (I) САП 0.35 (а) и САП 0.87 (б) (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $C_M = 0.0001$ моль/дм³, $V = 0.05$ дм³, $T = (25 \pm 1)$ °C; варьируемая характеристика: рН от 3.0 до 9.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор); регистрируемое свойство: [M]; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия)

Установлено, что исследуемые сорбенты селективно извлекают ионы серебра (I) из аммиачно-ацетатного буферного раствора сложного состава в широком диапазоне рН от 3.0 до 7.5. Наибольшее мешающее влияние при этом оказывают ионы меди (II), сорбция остальных ионов металлов незначительна.

По полученным данным можно сделать вывод, что сорбция ионов серебра (I) и меди (II) повышается примерно на 10 % с увеличением степени модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов от 0.35 до 0.87. Однако коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) по отношению к меди (II) изменяются немонотонно в исследуемом диапазоне рН.

Дополнительно изучено влияние кислотности аммиачного буферного раствора на селективность сорбции ионов серебра (I) в присутствии меди (II), кадмия (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кальция (II), магния (II) в эквимоллярных количествах, полученные зависимости представлены на рисунке 5.3.

Установлено, что при использовании аммиачного буферного раствора сорбция ионов серебра (I) увеличивается. Наибольшее мешающее влияние оказывают ионы меди (II). Сорбция остальных ионов металлов является незначительной. Сорбция ионов серебра (I) и ионов меди (II) при рН > 8.0 уменьшается вследствие того, что с увеличением рН растет общая концентрация аммиака, и, следовательно, увеличивается вклад конкурирующего процесса образования аммиакатов.

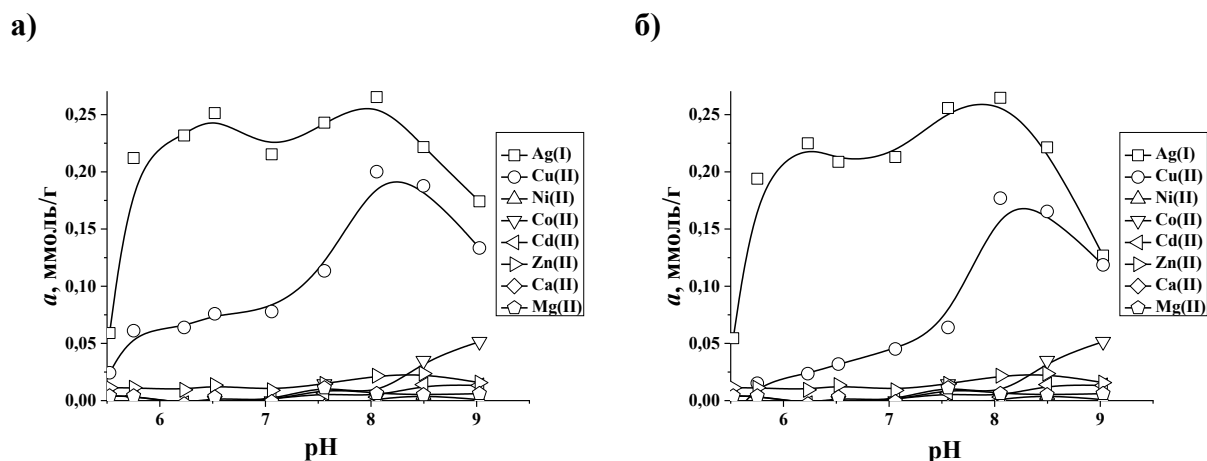


Рисунок 5.3 – Влияние кислотности аммиачного буферного раствора на селективность сорбции ионов серебра (I) **САП 0.35** (а) и **САП 0.87** (б) (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $C_M = 0.0001$ моль/дм³, $V = 0.05$ дм³, $T = (25 \pm 1)$ °С; варьируемая характеристика: рН от 5.5 до 9.0 (аммиачный буферный раствор); регистрируемое свойство: $[M]$; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия)

В таблице 5.2 приведены степени извлечения серебра (I) и меди (II) *орто*-сульфоаминополистиролами для систем с эквимольным количеством и в 10-кратном избытке ионов *d*-металлов. Из приведенных в таблице данных можно заметить, что степень извлечения серебра (I) во всех случаях превышает 80 %. При установлении избытка *d*-металлов степень извлечения ионов серебра (I) в исследуемом диапазоне рН от 6.0 до 8.5 меняется незначительно и в среднем составляет 85 % для **САП 0.35** и **САП 0.87**. Как следствие, степень модифицирования сорбентов не влияет на сорбцию серебра (I). Также стоит отметить, что при увеличении концентрации ионов других переходных металлов их сорбция уменьшается, наибольшая степень извлечения достигается для ионов меди (II) при рН = 6.5 и принимает значение менее 5 %.

Таблица 5.2 – Степени извлечения ионов серебра (I) и меди (II) *орто*-сульфоаминополистиролами для систем с эквимольным и избыточным содержанием ионов *d*-металлов

рН среды	Эквимольное содержание ионов <i>d</i> -металлов				10-кратный избыток ионов <i>d</i> -металлов			
	САП 0.35		САП 0.87		САП 0.35		САП 0.87	
	$R_{\text{Ag}}, \%$	$R_{\text{Cu}}, \%$	$R_{\text{Ag}}, \%$	$R_{\text{Cu}}, \%$	$R_{\text{Ag}}, \%$	$R_{\text{Cu}}, \%$	$R_{\text{Ag}}, \%$	$R_{\text{Cu}}, \%$
6.0	82.5	24.2	81.7	8.9	86.1	0.1	86.3	0.1
6.5	89.5	29.9	72.8	12.6	86.1	3.8	88.0	0.1
7.0	80.7	30.4	80.6	17.6	86.0	0.1	83.7	0.1
7.5	90.5	45.5	92.4	25.6	90.1	0.8	88.0	0.3
8.0	95.2	78.0	95.4	69.0	88.1	0.1	88.9	0.3

Дополнительно изучено влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов серебра (I) в присутствии таурина и **трис-ГММТ**. В качестве примера полученные зависимости для **САП 0.35** представлены на рисунке 5.4. Установлено, что в присутствии таурина или его N-производного – **трис-ГММТ** селективность сорбции серебра (I) *орто*-сульфоаминополистиролами уменьшается. Это происходит из-за низкой устойчивости металлокомплексов таурина и **трис-ГММТ**, как это показано нами в разделе 3.4. Как следствие, таурин и его N-функционализированные аналоги малоэффективны в качестве маскирующих агентов. Стоит отметить, что степень извлечения ионов серебра (I) в диапазоне pH от 6.0 до 9.0 в среднем составляет 90 % для **САП 0.35** и **САП 0.87**.

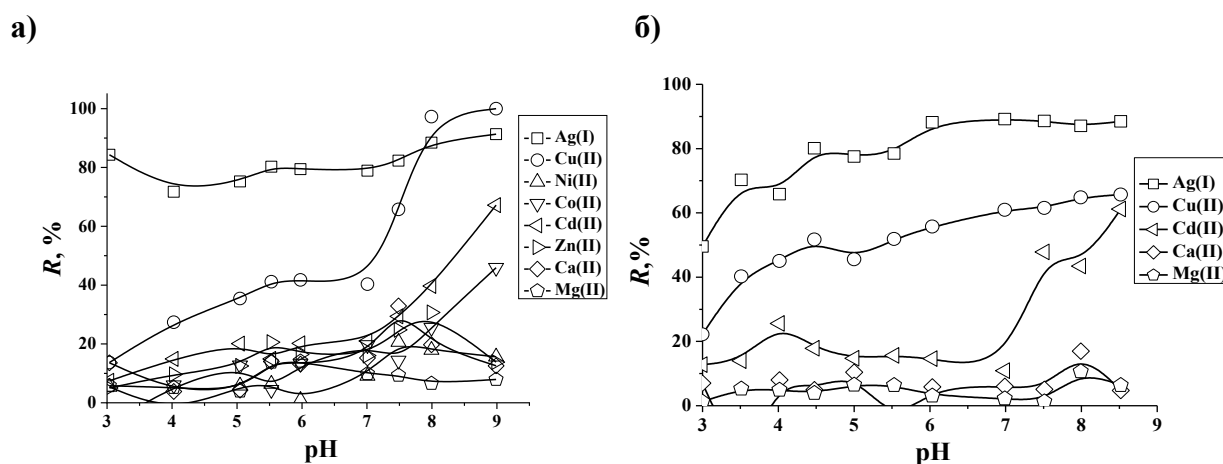


Рисунок 5.4 – Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов металлов **САП 0.35** в присутствии 0.01 моль/дм³ таурина (а) и **трис-ГММТ** (б) (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $C_{\text{М}} = 0.0001$ моль/дм³, $C_{\text{Л}} = 0.01$ моль/дм³, $V = 0.05$ дм³, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$; варьируемая характеристика: pH от 3.0 до 9.0; регистрируемое свойство: [М]; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия)

Таким образом, в диапазоне pH от 4.0 до 9.0 сорбент **САП 0.35** извлекает ионы серебра (I) в большей степени в присутствии β -аминокислот. Однако сорбция мешающих ионов, по сравнению с сорбцией из аммиачно-ацетатного или аммиачного буферного раствора, становится более значительной. Так, наибольшая степень извлечения ионов серебра (I) из аммиачно-ацетатного буферного раствора составила 80 %, из системы с **трис-ГММТ** – 90 %. Незначительное изменение в степени извлечения ионов серебра (I) связано с тем, что константы устойчивости аммиакатов и металлокомплексов **трис-ГММТ** близки по значению. Однако для меди (II) с переходом к системе с комплексом **трис-ГММТ** степень извлечения увеличивается практически вдвое, что является нежелательным явлением.

По полученным данным рассчитаны значения коэффициентов селективности сорбции *орто*-сульфоаминополистиролами ионов серебра (I) по отношению к ионам меди (II) $K_{Ag/Cu}$, представленные в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Коэффициенты селективности сорбции *орто*-сульфоаминополистиролами ионов серебра (I) по отношению к ионам меди (II), $K_{Ag/Cu}$

Сорбент	Среда	$K_{Ag/Cu}$					
		pH					
		4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
<u>САП 0.35</u>	Аммиачно-ацетатный буферный раствор	27.2	15.8	18.4	15.7	12.8	5.0
	Аммиачный буферный раствор	—	—	14.8	9.57	5.56	1.72
	трис-ГММТ	78.8	4.65	2.24	0.41	—	—
	Таурин	6.73	5.54	5.38	5.54	0.21	—
	Аммиачный буферный раствор при 10-кратном избытке <i>d</i> -металлов	—	—	>10³	>10³	>10³	—
<u>САП 0.87</u>	Аммиачно-ацетатный буферный раствор	39.5	14.9	25.8	14.1	7.4	1.5
	Аммиачный буферный раствор	—	—	45.5	19.4	9.4	1.0
	Аммиачный буферный раствор при 10-кратном избытке <i>d</i> -металлов	—	—	>10³	>10³	>10³	—

Наибольшая селективность сорбции серебра (I) **САП 0.35** и **САП 0.87** достигается в присутствии 10-кратного избытка ионов *d*-металлов. Также стоит отметить, что при увеличении степени модифицирования селективность сорбции серебра (I) по отношению к ионам меди (II) незначительно повышается.

Наиболее близким строением структурного звена *орто*-сульфоаминополистирола обладает сульфозетилованный полиаминостирол (СЭПАС). В работе [4] приведены коэффициенты селективности сорбции серебра (I) по отношению к ионам меди (II) из аммиачных буферных растворов. Наибольшая селективность достигается при pH = 6.0 для СЭПАС 1.0, так же, как и для **САП 0.35**. Однако значения коэффициентов селективности $K_{Ag/Cu}$ оказываются больше для СЭПАС 1.0 по сравнению с **САП 0.35**. Наибольшая селективность сорбции серебра (I) из аммиачно-ацетатных буферных растворов достигается при pH = 6.0 для СЭПАС 1.0, для **САП 0.35** коэффициенты селективности $K_{Ag/Cu}$ принимают максимальные значения при pH = 4.0.

5.2.2 Влияние кислотности среды и степени модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов на сорбцию ионов палладия (II), платины (IV) и золота (III) из индивидуальных растворов

Влияние кислотности среды и степени модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов на сорбцию палладия (II), золота (III) и платины (IV) из индивидуальных растворов проводили по методике 2.14. По полученным данным строили зависимости сорбции хлоридных комплексов ионов металлов от pH раствора, в качестве примера некоторые зависимости приведены на рисунке 5.5.

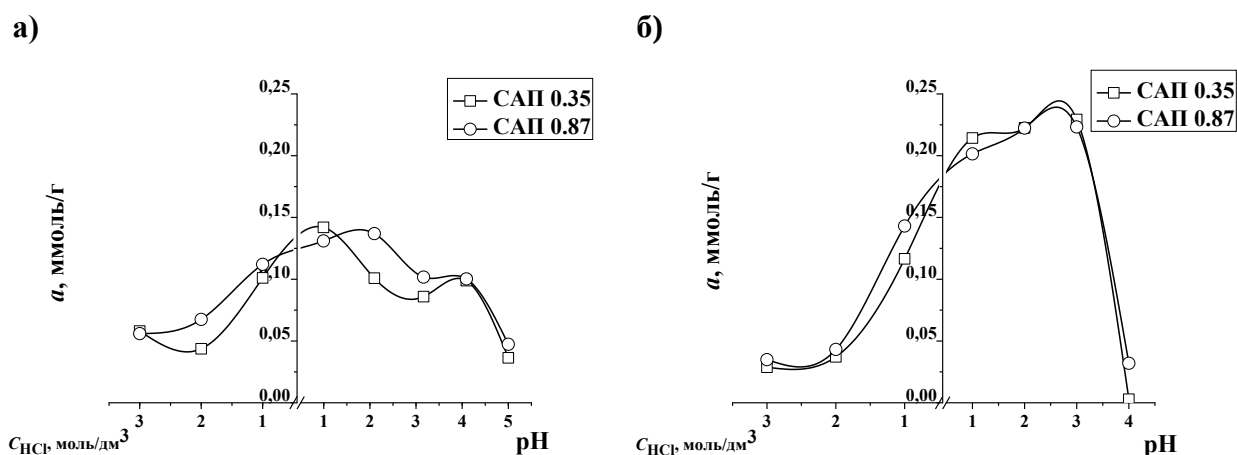


Рисунок 5.5 – Влияние кислотности среды на сорбцию палладия (II) (а) и платины (IV) (б) *орто*-сульфоаминополистиролами (постоянные характеристики: $g_{САП} = 0.02$ г, $C_M = 0.0001$ моль/дм³, $V = 0.05$ дм³, $T = (25 \pm 1)$ °С; варьируемая характеристика: C_H от 3.0 до 1.0 моль/дм³; pH от 0 до 4.0; регистрируемое свойство: [M]; метод регистрации: спектрофотометрия)

Установлено, что сорбция ионов палладия (II), золота (III) и платины (IV) практически не зависит от степени модифицирования сорбента. Сорбция золота (III) резко повышается при переходе от 3 моль/дм³ растворов соляной кислоты к pH = 0 и остается практически неизменной в остальном исследуемом диапазоне pH от 1.0 до 4.0. Установлено, что наибольшие значения сорбции платины (IV) достигаются в диапазоне pH от 1.0 до 3.0. Меньшее значение сорбции в среде концентрированной соляной кислоты объясняется конкурирующими процессами образования хлорокомплексов и протонирования лигандных групп. Предполагаемый механизм сорбции ионов золота (III), палладия (II), платины (IV) – образование комплексов смешаннолигандной природы на поверхности сорбента, как это

показано методом CLINP 2.1 в разделе 4.2.1 на примере систем, содержащих ионы палладия (II), так, нами доказано образование комплексов стехиометрического состава PdQCl_3 и проведена оценка логарифма концентрационной константы образования при ионной силе раствора $I = 1.0$ моль/дм³ $\lg \beta_{\text{PdQCl}_3} = 17.09 \pm 0.02$.

Максимальная степень извлечения золота (III) в данном интервале pH составляет около 90 % для обоих сорбентов. Палладий (II) же извлекается в меньшей степени, но максимальная степень извлечения достигается при $\text{pH} = 1.0$ и принимает значение примерно 90 % для **САП 0.35** и 80 % для **САП 0.87**. Максимальная степень извлечения платины (IV) достигается при $\text{pH} = 2.0$ и принимает значение около 75 % для обоих сорбентов.

5.2.3 Влияние кислотности среды и степени модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов на сорбцию ионов палладия (II), платины (IV) и золота (III) при их совместном присутствии

Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов благородных металлов **САП 0.35** при их совместном присутствии в статических условиях изучали по методике 2.14. По полученным данным строили зависимости сорбции ионов металлов **САП 0.35** от pH раствора, приведенные на рисунке 5.6.

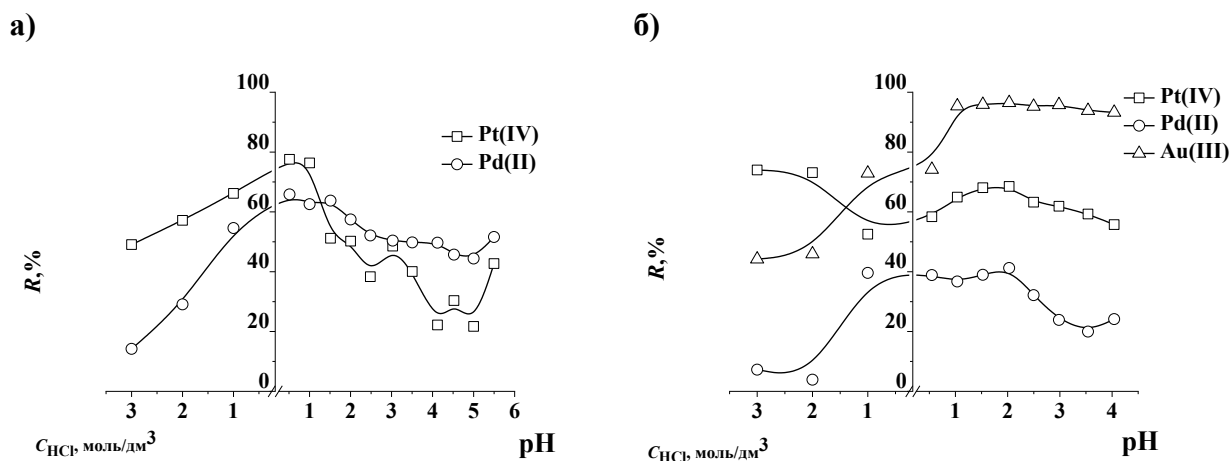


Рисунок 5.6 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов благородных металлов **САП 0.35** при их совместном присутствии в двойной системе Pd (II) – Pt (IV) (а); в тройной системе Au (III) – Pd (II) – Pt (IV) (б) (постоянные характеристики: $g_{\text{САП}} = 0.02$ г, $C_{\text{М}} = 0.0001$ моль/дм³, $V = 0.05$ дм³, $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$; варьируемая характеристика: $C_{\text{Н}}$ от 3.0 до 1.0 моль/дм³; pH от 0 до 4.0; регистрируемое свойство: $[M]$; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия)

Установлено, что из двойной системы Pd (II) – Pt (IV) при pH от 2 до 6 в большей степени извлекается палладий (II), из тройной системы Au (III) – Pd (II) – Pt (IV) при pH от 0 до 4.0 – ионы золота (III). Причем, золото (III) в диапазоне pH от 1.0 до 4.0 извлекается практически количественно. В большинстве случаев наблюдается уменьшение сорбции в более кислой области, что связано с конкурирующим процессом образования хлоридных комплексов.

Влияние кислотности среды и степени модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов на сорбцию ионов палладия (II) и золота (III) при их совместном присутствии в статических условиях изучали по методике 2.14. По полученным данным строили зависимости сорбции ионов металлов на **САП 0.35** и **САП 0.87** от кислотности раствора, представленные на рисунке 5.7.

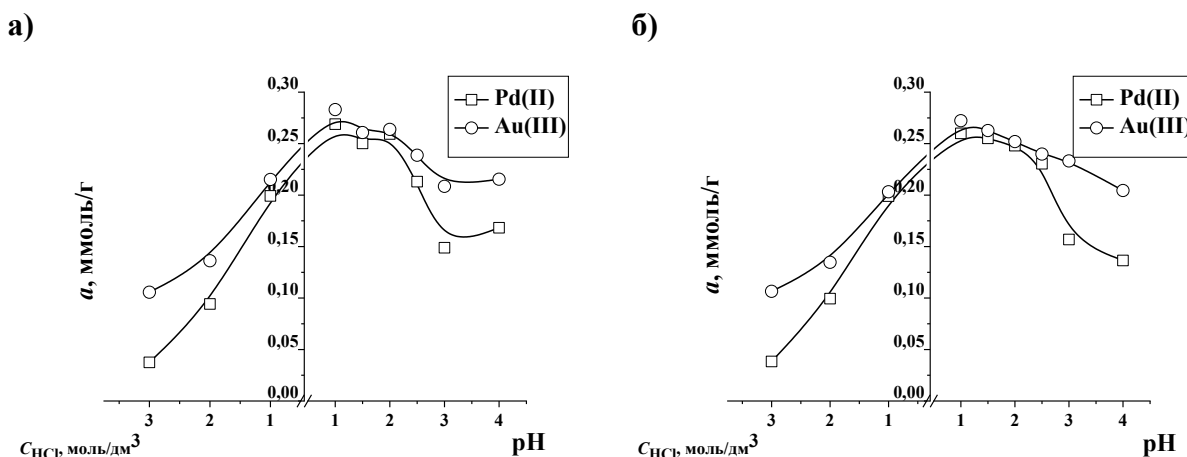


Рисунок 5.7 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов палладия (II) и золота (III) при их совместном присутствии на **САП 0.35** (а) и **САП 0.87** (б) (постоянные характеристики: $g_{САП} = 0.02$ г, $C_M = 0.0001$ моль/дм³, $V = 0.05$ дм³, $T = (25 \pm 1)$ °С; варьируемая характеристика: C_H от 3.0 до 1.0 моль/дм³; pH от 0 до 4.0; регистрируемое свойство: [M]; метод регистрации: атомно-абсорбционная спектроскопия)

Установлено, что сорбция как золота (III), так и палладия (II) из двойных систем Au (III) – Pd (II) в интервале pH от 1.0 до 2.0 является количественной. Также стоит отметить, что степень модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов незначительно влияет на сорбцию исследуемых ионов. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов. Наибольшее значение коэффициента селективности сорбции золота (III) в присутствии палладия (II) достигается при использовании соляной кислоты с концентрацией 3 моль/дм³ и составляет 3.51 для **САП 0.35** и 4.45 при pH = 3.0 для **САП 0.87**.

В таблице 5.4 приведены степени извлечения ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами из систем различного состава. Установлено, что сорбция золота (III) во всех системах принимает наибольшие значения и не подавляется ионами других благородных металлов. Сорбция палладия (II) так же не подавляется в присутствии золота (III), однако в системе с ионами платины (IV) извлечение палладия (II) заметно снижается.

Таблица 5.4 – Степени извлечения ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами, R, %

Ион металла	Сорбент	Среда						
		C_{HCl} , моль/дм ³			pH			
		3.0	2.0	1.0	1.0	2.0	3.0	4.0
Au (III) – Pd (II)								
Au (III)	<u>САП 0.35</u>	41	49	79	92	92	79	60
	<u>САП 0.87</u>	43	50	73	92	92	88	77
Pd (II)	<u>САП 0.35</u>	16	39	82	99	97	61	51
	<u>САП 0.87</u>	17	42	80	99	97	64	56
Pd (II) – Pt (IV)								
Pd (II)	<u>САП 0.35</u>	14	29	54	62	57	50	49
Pt (IV)		49	57	66	76	50	48	22
Au (III) – Pd (II) – Pt (IV)								
Au (III)	<u>САП 0.35</u>	44	46	73	95	96	96	93
Pd (II)		7	4	39	36	41	24	24
Pt (IV)		74	7	52	65	68	62	56

Так же рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов **САП 0.35**, приведенные в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов **САП 0.35** при их совместном присутствии

Среда	Pd (II) – Pt (IV)	Pd (II) – Au (III)	Pd (II) – Au (III) – Pt (IV)		
	$K_{Pd/Pt}$	$K_{Au/Pd}$	$K_{Au/Pt}$	$K_{Pt/Pd}$	$K_{Au/Pd}$
3 моль/дм ³ HCl	0.2	3.5	0.3	36.5	10.1
2 моль/дм ³ HCl	0.3	1.6	10.8	1.9	21.0
1 моль/дм ³ HCl	0.6	0.8	2.3	1.7	4.1
pH = 1.0	0.5	0.1	11.1	3.2	35.4
pH = 2.0	1.3	0.3	12.6	3.1	39.1
pH = 3.0	1.1	2.5	14.0	5.2	72.5
pH = 4.0	3.5	1.5	10.9	3.9	20.9

Из приведенных данных в таблице 5.5 следует, что наибольшее значение коэффициента селективности сорбции палладия (II) по отношению к ионам платины (IV) **САП 0.35** в двойной системе Pd (II) – Pt (IV) достигается при pH = 4.0 и равен 3.5, тогда как в двойной системе Au (III) – Pd (II) наибольшая селективность сорбции золота (III) по отношению к ионам палладия (II) **САП 0.35** достигается в среде 3 моль/дм³ соляной кислоты. В целом, коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов из двойных систем ($K_{Pd/Pt}$ и $K_{Au/Pd}$) принимают низкие значения, следовательно, в исследуемых условиях невозможно разделить данные ионы металлов. В тройной системе Pd (II) – Au (III) – Pt (IV) наиболее селективно извлекаются ионы золота (III).

Коэффициенты селективности $K_{Pd/Pt}$ в бинарных системах принимают большие значения при использовании СЭПАС [4], а также в этом случае характер зависимости имеет отличный вид от зависимостей, полученных для *орто*-сульфоаминополистиролов. При увеличении pH сорбция палладия (II) СЭПАС не уменьшается, а остается на неизменном уровне.

5.2.4 Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов золота (III) и палладия (II) в присутствии 100-кратного избытка *d*-металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах

Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов благородных металлов **САП 0.35** при их совместном присутствии в статических условиях изучали в присутствии 100-кратного избытка *d*-металлов по методике 2.14. Установлено, что в данных условиях сорбция ионов палладия (II) принимает меньшие значения по сравнению с системой в отсутствии *d*-металлов. Однако в интервале pH от 2.0 до 3.0 ионы палладия (II) извлекаются количественно, тогда как степень извлечения ионов золота (III) достигает максимального значения в 84 %. Степень извлечения *d*-металлов не превышает 5 %. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты селективности, представленные в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Коэффициенты селективности сорбции золота (III) и палладия (II) в присутствии 100-кратного избытка *d*-металлов **САП 0.35**

[illegible]

Из приведенных в таблице 5.6 данных можно сделать вывод, что при $\text{pH} = 2.0$ и $\text{pH} = 3.0$ можно селективно извлекать ионы золота (III) и палладия (II) в присутствии ионов d -металлов. Однако разделить ионы золота (III) и палладия (II) в данных условиях не получится.

5.3 Исследование сорбции ионов переходных металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах в динамических условиях

5.3.1 Исследование влияния степени модифицирования и состава среды на селективность сорбции ионов серебра (I) на *орто*-сульфоаминополистиролах

Влияние степени модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов на селективность сорбции ионов серебра (I) и меди (II) из аммиачного буферного раствора в динамическом режиме проводили по методике 2.14. Установлено, что исследуемые ионы металлов количественно извлекаются при пропускании 180.0 см^3 раствора. Выходные динамические кривые **САП 0.35** и **САП 0.87** имеет аналогичный вид, следовательно, степень модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов не влияет на сорбцию в динамических условиях. Необходимо отметить, что ни одна выходная динамическая кривая в условиях эксперимента не вышла на насыщение.

Также исследована динамика сорбции серебра (I) в присутствии комплексона **трис-ГММТ**, полученные зависимости представлены на рисунке 5.8.

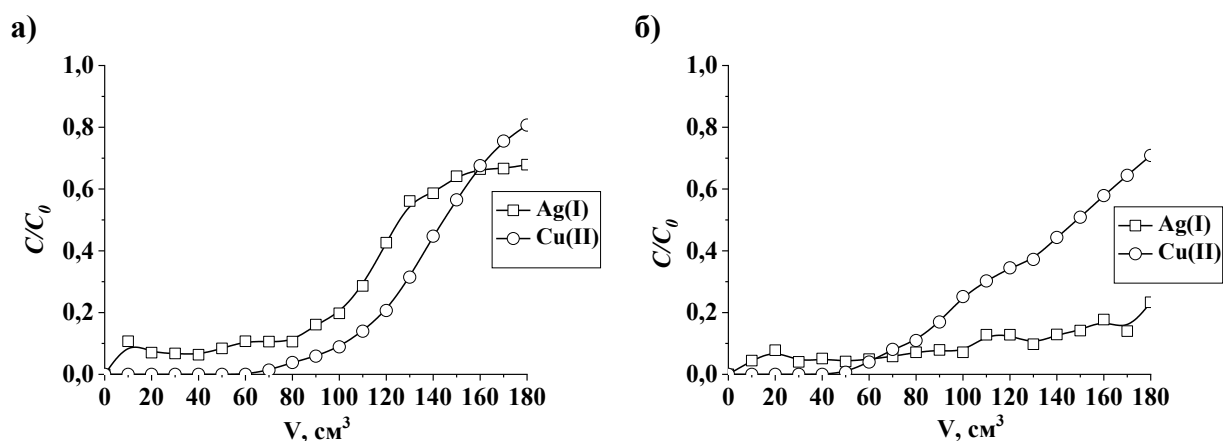


Рисунок 5.8 – Выходные динамические кривые сорбции серебра (I) и меди (II) (**а** – **САП 0.35**, **б** – **САП 0.87**) в присутствии **трис-ГММТ**, $\text{pH} = 6.0$. Скорость пропускания раствора $2 \text{ см}^3/\text{мин}$; $C_M = 0.0001 \text{ моль/дм}^3$; $g_{\text{САП}} = 0.05 \text{ г}$.

По рисунку 5.8 можно сделать вывод, что ионы серебра (I) и меди (II) извлекаются *орто*-сульфоаминополистиролами в значительной степени на начальных участках выходных динамических кривых. Также стоит отметить, что **САП 0.35** количественно извлекает ионы меди (II) при пропускании около 70.0 см³ исследуемого раствора, когда **САП 0.87** насыщается ионами меди (II) уже после пропускания 50.0 см³ раствора, что обусловлено тем, что серебро (I) **САП 0.87** извлекается в большей степени, чем **САП 0.35**. Кроме того, необходимо отметить, что ни одна выходная динамическая кривая в условиях эксперимента не вышла на насыщение.

Также для данных условий оценены значения динамической обменной емкости (ДОЕ_М), представленные в таблице 5.7. Исходя из полученных данных, наибольшее значение динамической емкости по ионам серебра (I) достигается при использовании массы сорбента 0.05 г и в среде аммиачного буферного раствора при pH = 6.0. Однако, судя по выходной динамической кривой, в данных условиях нет селективности сорбции серебра (I).

Таблица 5.7 – Значения динамической обменной емкости *орто*-сульфоаминополистиролов по ионам серебра (I) и меди (II)

Сорбент	Условия сорбционного эксперимента				ДОЕ _М , ммоль/г	
	<i>g</i> _{САП} , г	<i>C</i> _М , моль/дм ³		Среда	Ag (I)	Cu (II)
		Ag (I)	Cu (II)			
САП 0.35	0.10	3.5·10 ⁻⁵	6.0·10 ⁻⁵	Аммиачный буферный раствор, pH = 6.0	> 0.04	0.03
		5.0·10 ⁻⁵	1.5·10 ⁻⁵	Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 5.0	> 0.08	0.008
		9.0·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁴	Аммиачный буферный раствор, pH = 6.0	> 0.11	0.05
САП 0.35	0.05	1.1·10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻⁴	Аммиачный буферный раствор, pH = 6.0	> 0.43	> 0.52
		5.2·10 ⁻⁵	8.0·10 ⁻⁵	Нитрат аммония, 0.6 %	> 0.14	0.07
		9.6·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁴	трис-ГММТ , <i>C</i> _L = 0.01 моль/дм ³	> 0.24	> 0.32
САП 0.87	0.05	1.1·10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻⁴	Аммиачный буферный раствор, pH = 6.0	> 0.46	> 0.63
		9.6·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁴	трис-ГММТ , <i>C</i> _L = 0.01 моль/дм ³	> 0.32	> 0.32

В динамических условиях *орто*-сульфоаминополистиролы извлекают ионы серебра (I) и меди (II) совместно, в отличие от сорбции в статических условиях, которая характеризуется высокой селективностью сорбции серебра (I). Это объясняется тем, что в динамическом режиме преобладает вклад ионного обмена в механизм сорбции ионов металлов, скорость данного процесса гораздо больше по сравнению со скоростью комплексообразования. Однако ионный обмен менее селективный процесс. Поэтому *орто*-сульфоаминополистиролы подходят для совместного извлечения серебра (I) и меди (II) в динамических условиях.

Участок до проскока на выходной динамической кривой сорбции серебра (I) в присутствии ионов меди (II) СЭПАС наблюдается при использовании сорбента со степенью модифицирования 1.0 [4]. При этом достигается селективность сорбции серебра (I). Максимальные значения емкости СЭПАС 1.0 по ионам серебра (I) и меди (II) достигаются при скорости пропускания $2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Также участок до проскока наблюдается на выходных динамических кривых сорбции серебра (I) и меди (II) СЭХ 0.5, сшитого глутаровым альдегидом [202]. Для селективного извлечения ионов серебра (I) наиболее подходящими являются сульфозетилированные сорбенты на основе аминополимеров.

5.3.2 Исследование влияния степени модифицирования и состава среды на сорбцию ионов платины (IV) и золота (III) на *орто*-сульфоаминополистиролах

Исследование сорбции ионов платины (IV) *орто*-сульфоаминополистиролами в динамическом режиме проводили по методике 2.14. Полученные выходные динамические кривые представлены на рисунке 5.9.

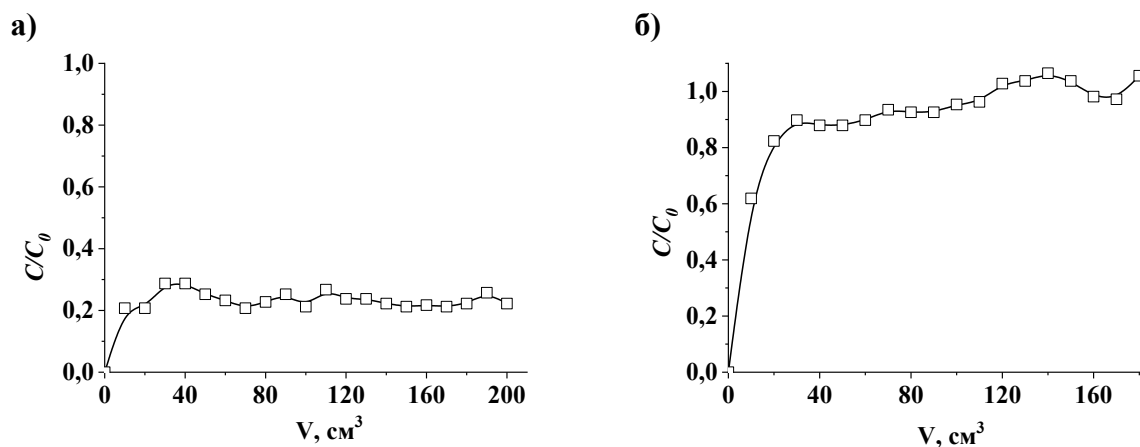


Рисунок 5.9 – Выходные динамические кривые сорбции платины (IV) **САП 0.35** в среде 0.1 моль/дм^3 соляной кислоты. Скорость пропускания раствора $2 \text{ см}^3/\text{мин}$; $C_M = 0.0001 \text{ моль/дм}^3$; $g_{\text{САП}} = 0.20 \text{ г}$ (а); $g_{\text{САП}} = 0.02 \text{ г}$ (б).

Установлено, что степень модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов не влияет на сорбцию ионов платины (IV). Также необходимо отметить, что масса сорбента $g_{\text{САП}} = 0.20 \text{ г}$ не подходит для сорбционного извлечения платины (IV) в динамическом режиме. На выходных динамических кривых не наблюдается участка, на котором возможно количественное извлечение ионов металла, также кривые не выходят на насыщение. При уменьшении

навески сорбента в 10 раз кривая выходит на насыщение, однако участка, на котором возможно количественное извлечение ионов металла по-прежнему не наблюдается.

Исследование сорбции ионов золота (III) в динамическом режиме проводили по методике 2.14. Полученные выходные динамические кривые представлены на рисунке 5.10. Установлено, что при использовании массы сорбента $g_{\text{САП}} = 0.05$ г ионы золота (III) извлекаются количественно при пропускании около 30.0 см^3 и 100.0 см^3 исследуемого раствора при $\text{pH} = 0.62$ и $\text{pH} = 0.82$ соответственно. По полученным данным рассчитана емкость **САП 0.35** до проскока по ионам золота (III), составившая 0.06 ммоль/г при $\text{pH} = 0.62$, и 0.23 ммоль/г при $\text{pH} = 0.82$. Во всех исследуемых условиях динамические кривые не выходят на насыщение.

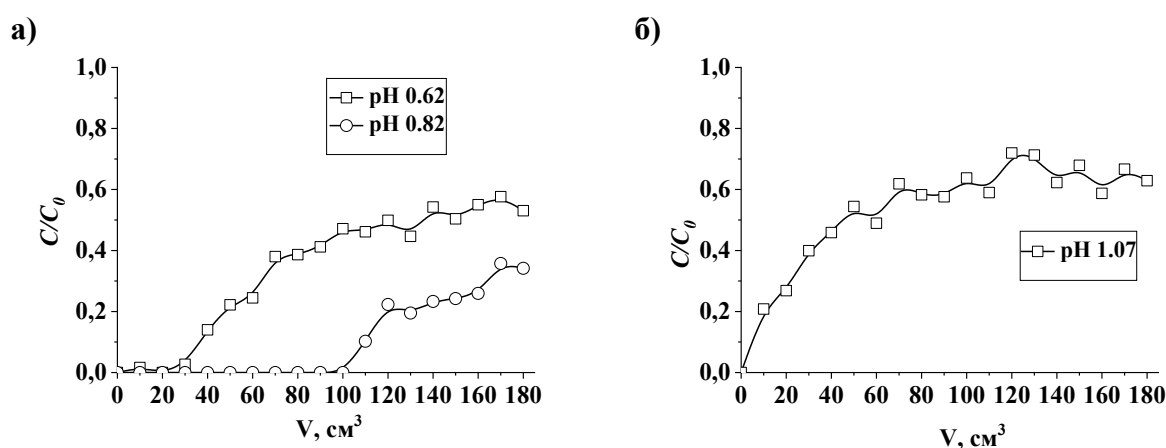


Рисунок 5.10 – Выходные динамические кривые сорбции золота (III) **САП 0.35**. Скорость пропускания раствора $2 \text{ см}^3/\text{мин}$. $C_M = 0.0001 \text{ моль/дм}^3$; $g_{\text{САП}} = 0.05 \text{ г}$ (а); $g_{\text{САП}} = 0.025 \text{ г}$ (б).

5.4 Регенерационные свойства *орто*-сульфоаминополистиролов в статическом и динамическом режимах

Регенерация сорбционных материалов является важнейшей стадией изучения сорбционных характеристик материала. Исследование регенерационных свойств *орто*-сульфоаминополистиролов проводили по методике 2.14. Полученные данные представлены в таблице 5.8.

В статических условиях количественная десорбция серебра (I) и меди (II) после сорбции из двойных систем $\text{Ag (I)} - \text{Cu (II)}$ достигается при использовании 1 % раствора тиомочевина в 1.0 моль/дм^3 азотной кислоте. При использовании 1.0 моль/дм^3 раствора азотной кислоты в качестве регенеранта десорбция является неколичественной.

Десорбция ионов золота (III) и платины (IV) в статических условиях после сорбции из индивидуальных систем не является количественной при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм³ соляной кислоты. Десорбция палладия (II) после сорбции из индивидуальных систем проходит на 80 % при использовании 3 моль/дм³ соляной кислоты в качестве регенеранта.

В динамических условиях количественная десорбция серебра (I) и меди (II) после сорбции из двойных систем Ag (I) – Cu (II) достигается при использовании 1.0 моль/дм³ раствора азотной кислоты, при этом большая часть серебра (I) десорбируется первой порцией регенеранта, равной 10.0 см³.

Таблица 5.8 – Степень десорбции ионов благородных металлов различными регенератами с поверхности *орто*-сульфоаминополистиролов в статическом и динамическом режиме

Ион металла	Состав раствора регенеранта (50.0 см ³)	D _{дес} , %	
		САП 0.35	САП 0.87
Статический режим			
После сорбции из двойных систем Ag (I) – Cu (II)			
Серебро (I)	1.0 моль/дм ³ азотная кислота	14	13
	1 % раствор тиомочевины в 1.0 моль/дм ³ азотной кислоте	100	100
После сорбции из индивидуальных систем			
Золото (III)	1 % раствор тиомочевины в 3.5 моль/дм ³ соляной кислоте	69	68
Палладий (II)	3 моль/дм ³ соляная кислота	80	72
Платина (IV)	1 % раствор тиомочевины в 3.5 моль/дм ³ соляной кислоте	42	51
Динамический режим			
После сорбции из двойных систем Ag (I) – Cu (II)			
Серебро (I)	1.0 моль/дм ³ азотная кислота	100	100
После сорбции из индивидуальных систем			
Золото (III)	1 % раствора тиомочевины в 3.0 моль/дм ³ соляной кислоте	100	100
Платина (IV)		100	100

Десорбция платины (IV) и золота (III) в динамических условиях после сорбции из индивидуальных систем является количественной при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3.0 моль/дм³ соляной кислоте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами потенциометрии и спектрофотометрии, с последующей математической обработкой результатов, определены схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп реагентов: N-функционализированных β -аланинов, иминодипропионовых кислот и тауринов; изомерных ароматических аминокислот – и константы образования их комплексов с рядом катионов переходных металлов: палладием (II), медью (II), никелем (II), кобальтом (II), кадмием (II) и серебром (I). Показано, что N-функционализация и замена карбоксильной группы на сульфогруппу в структуре β -аминокислот приводит к ослаблению основности функциональных аминогрупп. Основность аминогрупп ароматических аминокислот ослабевает в ряду: *мета*-, *пара*-, *орто*-изомер. Установлено, что наиболее устойчивые комплексы N-функционализированных β -аланинов и иминодипропионовых кислот образуются с катионами палладия (II), устойчивость комплексов с катионами меди (II) занимает промежуточное место, с ионами серебра (I) – последнее. Показано, что при понижении устойчивости комплексных соединений двухвалентных ионов *d*-металлов в ряду N-замещенных тауринов и сульфоновых ароматических аминокислот свойства реагентов по отношению к ионам серебра (I) в значительной степени дифференцируются.

2. Определены схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов, значение показателя константы кислотной диссоциации аммонийных групп для **САП 0.35** и **САП 0.87** (3.7 ± 0.1 и 3.8 ± 0.2 при $I = 1.0$ моль/дм³; 4.9 ± 0.2 и 5.0 ± 0.2 при $I = 3.0$ моль/дм³, соответственно). Для сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** удельное содержание лигандных групп практически одинаковое (1.6 ± 0.2 и 1.5 ± 0.2 ммоль/г, соответственно) и на порядок выше, чем для **САП 0.5** и **САП 0.6**. Получены изотермы сорбции ряда катионов переходных металлов из индивидуальных растворов, проведена их обработка моделями физической адсорбции и хемосорбции. Определены константы образования металлокомплексов на поверхности сорбентов, значение которых для **САП 0.35** составило $\lg\beta_{CuQ} = 3.0 \pm 0.3$, $\lg\beta_{AgQ} = 5.4 \pm 0.2$ и $\lg\beta_{PdQC13} = 17.09 \pm 0.02$ при $I = 1.0$ моль/дм³. Выявлено, что значительное влияние на протолитические и комплексообразующие свойства функциональных аминогрупп оказывает полимерная матрица. Показано, что селективность *орто*-сульфоаминополистиролов к ионам серебра (I) сохраняется, как в случае низкомолекулярного структурного аналога – ортаниловой кислоты.

3. Установлены эксплуатационные характеристики *орто*-сульфоаминополистиролов. Определено, что величины удельной поверхности *орто*-сульфоаминополистиролов не превышают 3 м²/г. Выявлено, что сорбенты являются термически устойчивыми до температуры

250 °С. Установлено, что степень набухания сорбентов растет с увеличением степени модифицирования сульфогруппами ($\alpha_{\text{САП 0.35}} = 0.15$ и $\alpha_{\text{САП 0.87}} = 0.20$ г H₂O/ г САП).

4. Выявлено влияние pH и состава среды на селективность сорбции ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами в статическом режиме. Исследуемые сорбенты могут быть рекомендованы для селективного извлечения серебра (I) из аммиачно-ацетатного буферного раствора и в присутствии реагента **трис-ГММТ**. Показано, что в максимальной степени золото (III), палладий (II) и платина (IV) из солянокислых растворов извлекаются *орто*-сульфоаминополистиролами при pH 1–2 совместно. Показано, что сорбция ионов благородных металлов в статическом режиме практически не зависит от степени модифицирования сорбента.

5. Выявлено влияние различных факторов на сорбцию ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами в динамическом режиме. В динамических условиях **САП 0.35** позволяет количественно извлекать ионы меди (II) и серебра (I) из аммиачного буферного раствора при pH 6.0, и золото (III) – из солянокислых сред. Показано, что сорбция ионов благородных металлов в динамическом режиме не зависит от степени модифицирования сорбента.

6. Показано, что количественная десорбция серебра (I) с поверхности **САП 0.35** в статическом режиме обеспечивается применением 1 % раствора тиомочевины в 1.0 моль/дм³ азотной кислоте; в динамическом – 1.0 моль/дм³ азотной кислоты. Десорбция золота (III) и платины (IV) в статическом режиме при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм³ соляной кислоте незначительная. Десорбция палладия (II) проходит на 80 % при использовании 3 моль/дм³ соляной кислоты. Десорбция платины (IV) и золота (III) в динамическом режиме является количественной при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3 моль/дм³ соляной кислоте.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В данной работе исследованы сорбенты на основе *орто*-сульфоаминополистирола, изучено влияние различных факторов на селективность сорбции ионов благородных металлов в статическом и динамическом режимах. Это в перспективе может быть использовано для разработки сорбционно-спектроскопических методик, позволяющих определять металлы платиновой группы и серебро на фоне других *d*-металлов. Планируется создание таких методик для определения следовых количеств благородных металлов. Данные разработки могут оказаться полезными при анализе руд цветных металлов, их сплавов, а также отходов предприятий, занимающихся переработкой сырья, содержащего драгоценные металлы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2,3-ДГПИДЭС – N-(2,3-дигидроксипропил)-иминодиэтансульфоновая кислота;
 2-ГЭИДА – N-(2-гидроксиэтил)-иминодиуксусная кислота;
 2-ГЭИДП – N-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовая кислота;
 2-ГЭИДЭС – N-(2-гидроксиэтил)-иминодиэтансульфоновая кислота;
 3-ГПИДА – N-(3-гидроксипропил)-иминодиуксусная кислота;
 3-ГПИДЭС – N-(3-гидроксипропил)-иминодиэтансульфоновая кислота;
 бис-ГММТ – N-[бис-(гидроксиметил)метил]-таурин;
 бис-ГМЭТ – N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-таурин;
 ИДА – иминодиуксусная кислота;
 ИДП – иминодипропионовая кислота;
 ИПА – иминодипропионовая-уксусная кислота;
 моно-2-ГЭБА – N-моно(2-гидроксиэтил)-β-аланин;
 НДПА – нитрилодипропионовая-уксусная кислота;
 НПДА – нитрилопропионовая-диуксусная кислота;
 НТА – нитрилотриуксусная кислота;
 НТП – нитрилотрипропионовая кислота;
 ПАС – аминополистирол;
 моно-КЭПАС – N-(2-карбоксиэтил)-аминополистирол;
 бис-КЭПАС – N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-аминополистирол;
 бис-КЭПАМС – N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирол;
 бис-КЭПАА – N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-полиаллиламин;
 КЭХ – карбоксиэтилированный хитозан;
 СЭПАА – сульфозэтилированный полиаллиламин;
 СЭПАМС – сульфозэтилированный полиаминометилстирол;
 СЭПАС – сульфозэтилированный полиаминостирол;
 СЭПЭИ – сульфозэтилированный полиэтиленимин;
 СЭХ – сульфозэтилированный хитозан;
 САП – *орто*-сульфоаминополистирол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Баранова, Н. В. Сорбция ионов переходных металлов на хелатных сорбентах с функциональными группами иминодипропионовой кислоты : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Баранова Наталья Викторовна. Екатеринбург, 2013. – 169 с.
- 2 Скорик, Ю. А. Координационные соединения двухзарядных ионов 3d-элементов с производными β -аланина : дис. ... д-р. хим. наук : 02.00.01 / Скорик Юрий Андреевич. Санкт-Петербург, 2014. – 283 с.
- 3 Капитанова, Е. И. Разделение и концентрирование ионов металлов на сульфозетилированных аминополимерах : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Капитанова Елена Ивановна. Екатеринбург, 2021. – 147 с.
- 4 Алифханова, Л. М. Физико-химические закономерности сорбции ионов благородных металлов на сульфозетилированных полиаминостиролах и полиаллиламинах : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Алифханова Латифа Махир кызы. Екатеринбург, 2022. – 130 с.
- 5 Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попков К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М. : Химия, 1970. – 544 с.
- 6 Chidambaram, M. V. Studies in amine-amino acid mixed ligand chelates—I / M. V. Chidambaram, P. K. Bhattacharya // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1970. – V. 32, № 10. – P. 3271–3275. – DOI 10.1016/0022-1902(70)80210-x
- 7 Nair, M. S. Ternary Complexes of Copper(II) Containing Some Similar Types of Amino Acids / M. S. Nair, M. Santappa // Indian Journal of Chemistry. – 1981. – V. 20A, № 10. – P. 990–993. – DOI <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/50344>
- 8 Nagypál, I. NMR relaxation studies in solution of transition metal complexes. 2. Comparative study of the dynamics of equilibrium in aqueous solution of some copper(II) complexes / I. Nagypál, F. Debreczeni, F. Erdödi // Inorganica Chimica Acta. – 1982. – V. 57. – P. 125–134. – DOI 10.1016/s0020-1693(00)86960-1
- 9 Gaizer, F. Protonation and complex formation of the cis and trans isomers of alicyclic β -amino acids / F. Gaizer, G. Göndös, L. Gera // Polyhedron. – 1986. – V. 5, № 6. – P. 1149–1156. – DOI 10.1016/s0277-5387(00)81385-6
- 10 Bismondo, A. Uranyl(VI) complexes of 3-aminopropanoic acid and 4-aminobutanoic acid in aqueous solution: a potentiometric and calorimetric study / A. Bismondo, L. Rizzo, P. Di Bernardo [et al.] // Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions. – 1987. – № 4. – P. 695–698. – DOI 10.1039/dt9870000695

- 11 Sovago, I. Critical survey of the stability constants of complexes of aliphatic amino acids (Technical Report) / I. Sovago, T. Kiss, A. Gergely // *Pure and Applied Chemistry*. – 1993. – V. 65, № 5. – P. 1029–1080. – DOI 10.1351/pac199365051029
- 12 Kiss, T. Critical survey of stability constants of complexes of glycine / T. Kiss, I. Sovago, A. Gergely // *Pure and Applied Chemistry*. – 1991. – V. 63, № 4. – P. 597–638. – DOI 10.1351/pac199163040597
- 13 Masowska, J. Potentiometric studies on mixed complexes of Ni(II) with taurine, dl-methionine and dl-ethionine in aqueous solution / J. Masowska, L. Chruściński // *Polyhedron*. – 1984. – V. 3, № 12. – P. 1329–1331. – DOI 10.1016/S0277-5387(00)84696-3
- 14 Petrova, Yu. S. Potentiometric study of complexation between taurine and metal ions / Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 58, № 5. – P. 617–620. – DOI 10.1134/S0036023613050173
- 15 Gridchin, S. N. Thermodynamic characteristics of the acid-base equilibria of taurine in aqueous solutions, according to calorimetry data / S. N. Gridchin, R. F. Shekhanov, D. F. Pyreu [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – V. 89, № 2. – P. 341–343. – DOI 10.1134/S0036024415020120
- 16 NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, Version 8.0, 2004
- 17 Bjerrum, N. Die Konstitution der Ampholyte, besonders der Aminosäuren, und ihre Dissoziationskonstanten / N. Bjerrum // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1923. – V. 104U, № 1. – P. 147–173. – DOI 10.1515/zpch-1923-10410
- 18 King, E. J. The Ionization Constants of Taurine and its Activity Coefficient in Hydrochloric Acid Solutions from Electromotive Force Measurements / E. J. King // *Journal of the American Chemical Society*. – 1953. – V. 75, № 9. – P. 2204–2209. – DOI 10.1021/ja01105a053
- 19 Uhlig, E. Stabilitätsmessungen an Komplexen des N-(β -Hydroxyäthyl)- β -alanins und Verwandter Verbindungen / E. Uhlig, D. Linke // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1964. – V. 331, № 1-2. – P. 112–120. – DOI 10.1002/zaac.19643310117
- 20 Chaberek, Jr. S. Stability of Metal Chelates. I. Iminodiacetic and Iminodipropionic Acids / Jr. S. Chaberek, A. E. Martell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74, № 20. – P. 5052–5056. – DOI 10.1021/ja01140a018
- 21 Chaberek, Jr. S. Stability of Metal Chelates. II. β -Hydroxyethyliminodiacetic Acid / Jr. S. Chaberek, R. C. Courtney, A. E. Martell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74, № 20. – P. 5057–5060. – DOI 10.1021/ja01140a019
- 22 Chaberek, Jr. S. Stability of Metal Chelates. III. Iminopropionic-acetic and Aspartic Acids / Jr. S. Chaberek, A. E. Martell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74, № 23. – P. 6021–6025. – DOI 10.1021/ja01143a059

- 23 Chaberek, Jr. S. Stability of Metal Chelates. VIII. 3-Hydroxypropyliminodiacetic and 2-Hydroxyethyliminodipropionic Acids / Jr. S. Chaberek, A. E. Martell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1954. – V. 76, № 1. – P. 215–218. – DOI 10.1021/ja01630a055
- 24 Mederos, A. Equilibria in aqueous solution between Be(II) and nitrilotriacetic, methyl-C-nitrilotriacetic, nitrilodiaceticpropionic, nitriloaceticdipropionic and nitrilotripropionic acids / A. Mederos, S. Domínguez, A. M. Medina [et al.] // *Polyhedron*. – 1987. – V. 6, № 6. – P. 1365–1373. – DOI 10.1016/S0277-5387(00)80897-9
- 25 Roy, R. N. Second-stage dissociation of N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid (“bes”) in water and in 50 mass per cent methanol + water from 278.15 to 328.15 K / R. N. Roy, J. J. Gibbons, K. Krueger [et al.] // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1977. – V. 9, № 4. – P. 325–332. – DOI 10.1016/0021-9614(77)90053-2
- 26 Vega, C. A. Buffers for the physiological pH range: thermodynamic constants of four substituted aminoethanesulfonic acids from 5 to 50°C / C. A. Vega, R. G. Bates // *Analytical Chemistry*. – 1976. – V. 48, № 9. – P. 1293–1296. – DOI 10.1021/ac50003a010
- 27 Kitamura, Y. Reaction volume of protonic ionization for buffering agents. Prediction of pressure dependence of pH and pOH / Y. Kitamura, T. Itoh // *Journal of Solution Chemistry*. – 1987. – V. 16, № 9. – P. 715–725. – DOI 10.1007/bf00652574
- 28 Azab, H. A. Potentiometric determination of the second-stage dissociation constant of N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid in various water + organic solvent mixtures / H. A. Azab, A. Hassan, Z. A. Khafagy // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1993. – V. 38, № 2. – P. 231–233. – DOI 10.1021/jc00010a011
- 29 Azab, H. A. Potentiometric determination of the second stage dissociation constant of N-[Tris-(hydroxymethyl)-methyl]-2-aminoethane-sulphonic acid (TES) in different solvent mixtures / H. A. Azab, A. M. El-Nady, M. S. Saleh // *Monatshefte For Chemie Chemical Monthly*. – 1994. – V. 125, № 3. – P. 233–240. – DOI 10.1007/bf00811308
- 30 Roy, R. N. Second Dissociation Constant of Two Substituted Aminomethanesulfonic Acids in Water from 5 to 55°C / R. N. Roy, C. P. Moore, J. A. Carlsten [et al.] // *Journal of Solution Chemistry*. – 1997. – V. 26, № 12. – P. 1209–1216. – DOI 10.1023/a:1022937324983
- 31 Naidoo, V. B. Enthalpies of proton transfer of aminoalkylsulphonic acids in methanol–water mixtures by direct calorimetry / V. B. Naidoo, M. Sankar // *Journal of Solution Chemistry*. – 1999. – V. 28, № 1-2. – P. 73–79. – DOI 10.1016/s0040-6031(98)00626-1
- 32 Naidoo, V. B. A New Perspective of Enthalpies of Proton Transfer of Aliphatic Amines, Hydroxyamines, and Aminoalkylsulfonic Acids in Methanol–Water Mixtures by Direct Calorimetry / V. B. Naidoo, M. Sankar // *Journal of Solution Chemistry*. – 2001. – V. 30, № 9. – P. 825–836. – DOI 10.1023/a:1012240400954

- 33 Bulos, B. N. Calorimetric determination of enthalpies for the proton ionization of N,N-bis[2-hydroxyethyl]-2-aminoethanesulfonic acid (BES) and N-tris[hydroxymethyl]methyl-2-aminoethanesulfonic acid (TES) in water–methanol mixtures / B. N. Bulos, F.H. Jumean // *Thermochemica Acta*. – 2004. – V. 411, № 1. – P. 91–94. – DOI 10.1016/j.tca.2003.08.003
- 34 Good, N. E. Hydrogen Ion Buffers for Biological Research / N. E. Good, G. D. Winget, W Winter [et al.] // *Biochemistry*. – 1996. – V. 5, № 2. – P. 467–477. – DOI 10.1021/bi00866a011
- 35 Жарков, Г. П. Влияние строения N-производных таурина на их комплексообразующие свойства / Г. П. Жарков, Е. И. Бueva, О. В. Филимонова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68, № 4. – С. 537–545. – DOI 10.31857/S0044457X22601791
- 36 Мелкозеров, В. П. Спектрофотометрическое и потенциометрическое изучение состояния N-арил-3-аминопропионовых кислот в водных растворах / В. П. Мелкозеров, Л. К. Неудачина, А. А. Вшивков // *Журнал общей химии*. – 1997. – Т. 67, № 1. – С. 98–103
- 37 Skorik, Yu. A. Copper(II) complexes with N-(2-carboxyethyl)anthranilic acid H₂CEAnt. Synthesis and crystal structure of [Cu(CEAnt)(H₂O)] · H₂O / Yu. A. Skorik, E. V. Osintseva, N. V. Podberezskaya [et al.] // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2005. – V. 54, № 7. – P. 1563–1568. – DOI 10.1007/s11172-006-0004-x
- 38 Скорик, Ю. А. Комплексные соединения N-(2-карбамоилэтил)антраниловой кислоты H(Ce-anth) с ионами меди(II). Синтез и кристаллическая структура [Cu(Ce-anth)₂] · 6H₂O / Ю. А. Скорик, Е. В. Осинцева, Л. К. Неудачина [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 437–445
- 39 Azab, H. A. Potentiometric Determination of the Dissociation Constants of Some Monocarboxylic Acids in Various Hydroorganic Media / H. A. Azab, I. T. Ahmed, M. R. Mahmoud // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1995. – V. 40, № 2. – P. 523–525. – DOI 10.1021/jc00018a038
- 40 Miche, H. Copper(II) interactions with nonsteroidal antiinflammatory agents. II. Anthranilic acid as a potential OH-inactivating ligand / H. Miche, V. Brumas, G. Berthon // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 1997. – V. 68, № 1. – P. 27–38. – DOI 10.1016/S0162-0134(97)00005-6
- 41 Uhlig, E. Zum komplexchemischen Verhalten der Phenylglycin-o-carbonsäure und ihrer Derivate / E. Uhlig, D. Walther // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1973. – V. 397, № 2. – P. 187–197. – DOI 10.1002/zaac.19733970213
- 42 Lu, TH. Crystal Structure of 2-Aminobenzoic Acid / TH. Lu, P. Chattopadhyay, FL. Liao [et al.] // *Analytical Sciences*. – 2001. – V. 17, № 7. – P. 905–906. – DOI 10.2116/analsci.17.905

- 43 Скорик, Ю. А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N, N – ди(2-карбоксиэтил)анилинов / Ю. А. Скорик, Л. К. Неудачина, А. А. Вшивков // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69, № 2. – С. 296–301
- 44 McDaniel, D. H. An extended table of Hammett substituent constants based on the ionization of substituted benzoic acids / D. H. McDaniel, H. C. Brown // Journal of Organic Chemistry. – 1958. – V. 23, № 3. – P. 420–427. – DOI 10.1021/jo01097a026
- 45 Arbad, B. R. Complex formation in the ternary systems: copper(II)-glycylsarcosine-amino acids / B. R. Arbad, D. N. Shelke, D. V. Jahagirdar // Inorganica Chimica Acta. – 1980. – V. 46. – P. L17–L19. – DOI 10.1016/s0020-1693(00)84124-9
- 46 Ohtaki, H. A Potentiometric Study on Complex Formation of Silver(I) Ion with Glycine and β -Alanine in Aqueous Solution / H. Ohtaki, M. Zama, H. Koyama [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1980. – V. 53, № 10. – P. 2865–2867. – DOI 10.1246/bcsj.53.2865
- 47 Aggarwal, A. R. Polarographic Studies on Mixed Ligand Complexes Involving Amino Acids: Ternary Systems, Cd- α -Alanine-Oxalate & Cd- β -Alanine-Oxalate / A. R. Aggarwal, K. B. Pandeya, R. P. Singh [et al.] // Indian Journal of Chemistry. – 1981. – V. 20A, № 7. – P. 752–754. – DOI <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/50207>
- 48 Ullah, M. R. Study of ternary complexes of Cu(II) involving aliphatic carboxylic acids and ammo acids / M. R. Ullah, P. K. Bhattacharya // Indian Journal of Chemistry. – 1990. – V. 29A, № 2. – P. 150–153. – DOI <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/46285>
- 49 Irving, H. The stability of transition-metal complexes / H. Irving, R. J. P. Williams // Journal of the Chemical Society. – 1953. – № 10. – P. 3192–3210. – DOI 10.1039/JR9530003192
- 50 Leussing, D. L. Stabilities, rates of formation, and rates of transimination in aqueous solutions of some zinc (II)-Schiff base complexes derived from salicylaldehyde / D. L. Leussing, B. E. Leach // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – V. 93, № 14. – P. 3377–3384. – DOI 10.1021/ja00743a013
- 51 De La Cuesta González, M. Polarographic study of the coordinated system Zn (II)-alanine-alaninate ion / M. De La Cuesta González, M. Cuesta Sánchez, J. C. Ruiz Morales [et al.] // Electroanalysis. – 1996. – V. 8, № 5. – P. 494–498. – DOI 10.1002/elan.1140080518
- 52 Micskei, K. Equilibria in aqueous solutions of some chromium (2+) complexes / K. Micskei, F. Debreczeni, I. Nagypál [et al.] // Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions. – 1983. – № 7. – P. 1335–1338. – DOI 10.1039/DT9830001335
- 53 Sharma, V. S. Stability of transition metal complexes of amino acids / V. S. Sharma, H. B. Mathur, P. S. Kulkarni // Indian Journal of Chemistry. – 1965. – V. 3, № 4. – P. 146–150

- 54 Micskei, K. Equilibria in aqueous solutions of some iron (II) complexes / K. Micskei // Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions. – 1987. – № 1. – P. 255–257. – DOI 10.1039/DT9870000255
- 55 Ohtaki, H. A Potentiometric Study on Complex Formation of Silver(I) Ion with Glycine and β -Alanine in Aqueous Solution / H. Ohtaki, M. Zama, H. Koyama [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1980. – V. 53, № 10. – P. 2865–2867. – DOI 10.1246/bcsj.53.2865
- 56 Kochergina, L. A. The thermodynamic parameters of complex formation between the copper(II) Ion and β -alanine in aqueous solution / L. A. Kochergina, O. M. Drobilova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 82, № 9. – P. 1540–1544. – DOI 10.1134/s0036024408090240
- 57 Kochergina, L. A. Thermodynamic characteristics of complex formation in the nickel(II) ion- β -alanine systems in aqueous solution / L. A. Kochergina, O. V. Platonycheva, O. M. Drobilova [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – V. 54, № 2. – P. 332–339. – DOI 10.1134/S0036023609020302
- 58 Кочергина, Л. А. Термодинамика реакций комплексообразования иона кобальта (II) с β -аланином в водном растворе / Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова, С. С. Дробилов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 1. – С. 35–38
- 59 Kochergina, L. A. Thermochemical study of coordination equilibria in the zinc(II)- β -alanine-water system in aqueous solution / L. A. Kochergina, O. M. Drobilova, S. S. Drobilov // Russian Journal of Coordination. – 2009. – V. 35, № 5. – P. 389–394. – DOI 10.1134/S1070328409050121
- 60 Дробилова, О. М. Термодинамические характеристики координационных равновесий β -аланина, L-серина, D,L- α -аланил-D,L- α -аланина, глицил-глицина и глицил-аспарагина с ионами 3d-переходных металлов(II) в водном растворе: дис. ... канд. хим. наук. / Дробилова Ольга Михайловна. – Иваново, 2011. – 172 с.
- 61 Chaberek, Jr. S. Stability of Metal Chelates. VI. Nitrilotricarboxylic Acids / Jr. S. Chaberek, A. E. Martell // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – V. 75, № 12. – P. 2888–2892. – DOI 10.1021/ja01108a030
- 62 Hancock, R. D. Critical Review. Approaches to Predicting Stability Constants A Critical Review / R. D. Hancock // Analyst. – 1997. – V. 122, № 4. – P. 51R–58R. – DOI 10.1039/A607993H
- 63 Chinae, E. Nitrilotripropionic Acid (NTP) and Other Polyamino Carboxylic Acids as Sequestering Agents for Beryllium (II). X-ray Crystal Structure of Sodium (nitrilotripropionato)beryllate (II) Trihydrate, $\text{Na}[\text{Be}(\text{NTP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / E. Chinae, S. Dominguez, A. Mederos [et al.] // Inorganic Chemistry. – 1995. – V. 34, № 6. – P. 1579–1587. – DOI 10.1021/ic00110a041

- 64 Nakon, R. Free-metal ion depletion by “Good’s” buffers / R. Nakon, C. Krishnamoorthy // *Science*. – 1983. – V. 221, № 4612. – P. 749–750. – DOI 10.1126/science.6879173
- 65 Azab, H. A. Ternary complexes in solution. Comparison of the coordination tendency of some biologically important zwitterionic buffers toward the binary complexes of Cu(II) and adenosine 5'-mono-, 5'-di-, and 5'-triphosphate / H. A. Azab, A. M. El-Nady // *Monatshefte For Chemie Chemical Monthly*. – 1994. – V. 125, № 8-9. – P. 849–858. – DOI 10.1007/bf00812698
- 66 Azab, H. A. Ternary Complexes of Co(II) with Adenosine 5'-Mono-, 5'-Di-, and 5'-Triphosphates as Primary Ligands and Some Biologically Important Zwitterionic Buffers as Secondary Ligands / H. A. Azab, A. M. El-Nady // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1995. – V. 40, № 1. – P. 83–87. – DOI 10.1021/je00017a018
- 67 Bisht, J. P. S. Studies on mixed ligand complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid & anthranilic acid/nicotinic acid / J. P. S. Bisht, N. P. S. Bisht, S. P. Singh // *Indian Journal of Chemistry*. – 1989. – V. 28A, № 9. – P. 812–813. – DOI <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/46792>
- 68 Неудачина, Л. К. N-арил-3-аминопропионовые кислоты - селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства / Л. К. Неудачина, Е. В. Осинцева, Ю. А. Скорик [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2005. – Т. 60, № 3. – С. 271–277
- 69 Скорик, Ю. А. Спектрофотометрическое определение меди в сплавах с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-анизидином / Ю. А. Скорик, Л. К. Неудачина, А. А. Вшивков [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 1998. – Т. 2, № 2. – С. 23–28
- 70 Скорик, Ю. А. Спектрофотометрическое определение меди в $\text{La}(\text{Sr})\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (М – Co, Mn) с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-хлоридином / Ю. А. Скорик, Л. К. Неудачина, Е. В. Коротовских [и др.] // *Заводская лаборатория*. – 2001. – Т. 67, № 3. – С. 15–16
- 71 Печищева, Н. В. Люминесцентные свойства некоторых N-арил-3-аминопропионовых кислот и их применение для определения меди(II) в питьевой и сточной воде / Н. В. Печищева, Е. В. Осинцева, Л. К. Неудачина [и др.] // *Доклады Академии наук*. – 2006. – Т. 408, № 2. – С. 199–203
- 72 Осинцева, Е. В. Люминесцентный метод определения меди в сухих мелочных смесях для детского питания / Е. В. Осинцева, Л. К. Неудачина, А. В. Амфитеатрова [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2006. – Т. 72, № 9. – С. 11–15
- 73 Pestov, A. V. Copper and nickel chelate complexes with polydentate N,O-ligands: Structure and magnetic properties of polynuclear complexes / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, V. N. Charushin // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – V. 84, № 3. – P. 310–333. – DOI 10.1070/RCR4461

- 74 Pestov, A. V. Complexes of mono- and bis(2-carboxyethyl)-2-picolylamine: Synthesis and crystal and molecular structures / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, Y. G. Yatluk [et al.] // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2010. – V. 36, № 10. – P. 769–777. – DOI 10.1134/S1070328410100088
- 75 Pestov, A. V. Crystal structure of N-(3-Hydroxypropyl)- β -alanine and bis(N-(3-hydroxypropyl)- β -alaninato)dicationic copper(II) [Cu₂(Pro-ala)₂] / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, M. A. Ezhikova [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 55, № 2. – P. 201–208. – DOI 10.1134/S0036023610020117
- 76 Werner, P.-E. The Crystal Structure of Aqua-bis(N-salicylidene-beta-alaninato)dicationic copper(II) Monohydrate / P.-E. Werner, A. Valent, V. Adelsköld [et al.] // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1983. – V. 37A, № 1. – P. 51–55. – DOI 10.3891/acta.chem.scand.37a-0051
- 77 Švajlenová, O. Di- μ -aqua-bis-[(N-salicylidene- β -alaninato- κ^3 O,N,O')copper(II)] urea disolvate / O. Švajlenová, J. Vančo, J.-G. Marek // *Acta Crystallographica Section C*. – 2004. – V. 60, № 6. – P. m275–m277. – DOI 10.1107/S0108270104008030
- 78 Long, L.-S. Synthesis, crystal structures and properties of copper(II) complexes of Schiff base derivatives containing imidazole and β -alanine groups / L.-S. Long, S.-P. Yang, Y.-X. Tong [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1999. – V. 1999, № 12. – P. 1999–2004. – DOI 10.1039/A903154E
- 79 Antsyshkina, A. S. Crystal structure of bis[diethylenetriamine-N'-(3-propionato)-N,N',N'',O,O']dicationic copper(II) diperchlorate, [Cu₂(4-Dtmp)₂](ClO₄)₂ / A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, V. S. Sergienko [et al.] // *Crystallography Reports*. – 2005. – V. 50, № 3. – P. 406–409. – DOI 10.1134/1.1927599
- 80 Kettmann, V. Crystal and Molecular Structure and Properties of Tetrasodium [Bis{(μ -isothiocyanato-N,S)(N-salicylidene- β -alaninato)}dicuprate(II)] Dithiocyanate Tetrahydrate / V. Kettmann, J. Krätzmár-Šmogrovič, O. Švajlenová [et al.] // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1992. – V. 47, № 11. – P. 1565–1570. – DOI 10.1515/znb-1992-1110
- 81 Murugesu, M. Polycopper(II) aggregates as building blocks for supramolecular magnetic structures / M. Murugesu, R. Clérac, E. A. Anson [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2004. – V. 65, № 4. – P. 667–676. – DOI 10.1016/j.jpcs.2003.11.036
- 82 Murugesu, M. Ferromagnetic interactions mediated by syn–anti carboxylate bridging in tetranuclear copper(II) compounds / M. Murugesu, R. Clérac, B. Pilawa [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2002. – V. 337. – P. 328–336. – DOI 10.1016/S0020-1693(02)01083-6
- 83 Molochnikov, L. S. Copper(II) complexes based on N-(2-carboxyethyl)-alkanolamines / L. S. Molochnikov, A. V. Pestov, P. A. Slepukhin [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2009. – V. 79, № 6. – P. 1133–1140. – DOI 10.1134/S1070363209060176

84 Pestov, A. V. The first cubane-like complex of copper based on N-carboxyethyl- tris(hydroxymethyl)aminomethane: Synthesis and crystal structure / A. V. Pestov, Yu. G. Yatluk, A. V. Virovets [et al.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2008. – V. 34, № 1. – P. 1–7. – DOI 10.1007/s11173-008-1001-4

85 Ul'yanova, M. I. The second example for a cubane-like copper(II) complex in a series of N-hydroxyalkyl β -alanine derivatives / M. I. Ul'yanova, S. A. Baskakova, T. V. Aksenova [et al.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2015. – V. 41, № 4. – P. 240–246. – DOI 10.1134/S1070328415040090

86 Choi, K.-Y. Synthesis and characterization of syn–anti carboxylate-bridged one-dimensional copper(II) complexes with bis(2-pyridylmethyl)amino acids / K.-Y. Choi, Y.-M. Jeon, H. Ryu [et al.] // Polyhedron. – 2004. – V. 23, № 6. – P. 903–911. – DOI 10.1016/j.poly.2003.11.058

87 Chen, H.-M. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Aquacopper(II) N-[(1-Methylimidazole-2-yl)-methylene]- β -alaninate Hexafluorophosphate and Copper(II) N-[(1-Methylimidazole-2-yl)methyl]- β -alaninate Perchlorate / H.-M. Chen, S.-P. Yang, F. Zhang [et al.] // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. – 2003. – V. 33, № 10. – P. 1787–1800. – DOI 10.1081/sim-120026548

88 Odani, A. Disulphide bond cleavage in a pyridine-containing disulphidecopper(II) system under aerobic conditions. X-Ray crystal structure analysis of the product, diaquabis{ μ -2-[(2-pyridymethyl)-amino]ethylsulphinato-O}dicopper(II) dichloride / A. Odani, T. Maruyama, O. Yamauchi [et al.] // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1982. – № 12. – P. 646–647. – DOI 10.1039/C39820000646

89 Du, Z.-X. Di- μ -chlorido-bis- {[2-(2-pyridylmethyl-amino)ethane-sulfonato- κ^3 N,N',O]copper(II)} / Z.-X. Du, J.-G. Wang // Acta Crystallographica Section E. – 2008. – V. 64, № 2. – P. m341. – DOI 10.1107/S1600536808000354

90 Li, J.-X. Poly[μ -azido- κ^2 N¹:N³- μ -2-(2-pyridylmethyl-amino)ethane-sulfonato- κ^4 N,N',O:O'-copper(II)] / J.-X. Li, J.-G. Wang // Acta Crystallographica Section E. – 2007. – V. 63, № 1. – P. m213–m215. – DOI 10.1107/S1600536806053475

91 Pestov, A. V. Crystal structure of N-(2-hydroxyethyl)- β -alanine and racemic mixture of the coordination stereoisomers of N-(2-hydroxyethyl)- β -alaninatonicel(II) / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, Yu. G. Yatluk [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2008. – V. 49, № 1. – P. 102–108. – DOI 10.1007/s10947-008-0015-6

92 Pestov, A. V. Nickel(II) and copper(II) complexes based on N-(2-Carboxyethyl) alkanolamines: Influence of the amino alcohol structure on the coordination sphere of the metal center / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, O. V. Koryakova [et al.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2014. – V. 40, № 4. – P. 216–223. – DOI 10.1134/S107032841404006X

- 93 Pestov, A. V. First example of the planar rectangular 18-nuclear nickel(II) hydroxo complex with N-(2-pyridylmethyl)iminodipropionic acid / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, Y. G. Yatluk // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2011. – V. 37, № 8. – P. 619–624. – DOI 10.1134/S1070328411070116
- 94 Pestov, A. V. Synthesis and structure of the disc-like cluster $C_{72}H_{102}N_{12}Ni_{13}O_{40}$ / A. V. Pestov, P. A. Slepukhin, A. E. Permyakov [et al.] // *Journal of Structural Chemistry*. – 2012. – V. 53, № 6. – P. 1017–1023. – DOI 10.1134/S0022476612060017
- 95 King, P. Synthesis and magnetism of oxygen-bridged tetranuclear defect dicubane Co(II) and Ni(II) clusters / P. King, R. Clérac, W. Wernsdorfer [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2004. – № 17. – P. 2670–2676. – DOI 10.1039/B405881J
- 96 Li, J.-X. Bridging chlorides and hydroxides: syntheses and crystal structures of binuclear and tetranuclear Ni (II) complexes derived from a reduced Schiff-base ligand 2-(2-pyridylmethylamino)ethanesulfonic acid / J.-X. Li, Y.-M. Jiang // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2008. – V. 61, № 11. – P. 1765–1773. – DOI 10.1080/00958970701744274
- 97 Ochs, C. An Unsymmetrical Tripodal Ligand with an N2OS Donor Set: Coordination Chemistry with Nickel(II) Ions and Aerial Oxidation to the Sulfinate Complex / C. Ochs, F. E. Hahn, R. Fröhlich [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2000. – V. 6, № 12. – P. 2193–2199. – DOI 10.1002/1521-3765(20000616)6:12<2193::aid-chem2193>3.0.co;2-a
- 98 Zemlyakova, E. O. N,N-Bis(2-Hydroxyethyl)taurine: Synthesis, Structure, and Stability of the Complexes with Cobalt(II) and Nickel(II) / E. O. Zemlyakova, A. V. Pestov, P. A. Slepukhin [et al.] // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2018. – V. 44, № 11. – P. 667–672. – DOI 10.1134/S107032841811009X
- 99 Rao, T. P. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics / T. P. Rao, R. Kala, S. Daniel // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – V. 578, № 2. – P. 105–116. – DOI 10.1016/j.aca.2006.06.065
- 100 Ling, P. Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: Simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms / P. Ling, F. Liu, L. Li [et al.] // *Talanta*. – 2010. – V. 81, № 1-2. – P. 424–432. – DOI 10.1016/j.talanta.2009.12.019
- 101 Vassileva, E. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line pre-concentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters / E. Vassileva, N. Furuta // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2003. – V. 58, № 8. – P. 1541–1552. – DOI 10.1016/s0584-8547(03)00101-0
- 102 Zainol, Z. Ion-exchange equilibria of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748 / Z. Zainol, J. M. Nicol // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 99, № 3-4. – P. 175–180. – DOI 10.1016/j.hydromet.2009.08.004

- 103 Palant, A. A. Sorption extraction of cobalt ions from nitrate media by the iminodiacetate chelating resins Lewatit TR-207 and TR-260 / A. A. Palant, O. M. Gracheva, V. A. Bryukvin // Russian Metallurgy (Metally). – 2006. – V. 2006, № 6. – P. 496–499. – DOI 10.1134/s0036029506060048
- 104 Miró, M. Application of flowing stream techniques to water analysis: Part III. Metal ions: alkaline and alkaline-earth metals, elemental and harmful transition metals, and multielemental analysis / M. Miró, J. S. Estela, V. Cerdà // Talanta. – 2004. – V. 63, № 2. – P. 201–223. – DOI 10.1016/j.talanta.2003.10.047
- 105 Rao, T. P. Styrene-divinyl benzene copolymers: Synthesis, characterization, and their role in inorganic trace analysis / T. P. Rao, R. S. Praveen, S. Daniel // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2004. – V. 34, № 3-4. – P. 177–193. – DOI 10.1080/10408340490888689
- 106 León-González, M. E. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration / M. E. León-González, L.V. Pérez-Arribas // Journal of Chromatography A. – 2000. – V. 902, № 1. – P. 3–16. – DOI 10.1016/s0021-9673(00)00942-0
- 107 Skorik, Yu. A. Carboxyethylated polyaminostyrene for selective copper removal / Yu. A. Skorik // Polymer Bulletin. – 2012. – V. 68, № 4. – P. 1065-1078. – DOI 10.1007/s00289-011-0609-6
- 108 Garg, B. S. Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions / B. S. Garg, R. K. Sharma, N. Bhojak [et al.] // Microchemical Journal. – 1999. – V. 61, № 2. – P. 94–114. – DOI 10.1006/mchj.1998.1681
- 109 Sahni, S. K. Coordination chemistry of chelating resins and ion-exchangers / S. K. Sahni, J. Reedijk // Coordination Chemistry Reviews. – 1984. – V. 59, № 9. – P. 1–139. – DOI 10.1016/0010-8545(84)85053-5
- 110 Myasoedova, G. V. Chelating sorbents in analytical chemistry / G. V. Myasoedova, S. B. Savvin // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 1986. – V. 17, № 1. – P. 1–63. – DOI 10.1080/10408348608542791
- 111 Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – М. : Наука, 1984. – 171 с.
- 112 Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
- 113 Rivas, B. L. Water-soluble polymer–metal ion interactions / B. L. Rivas, E. D. Pereira, I. Moreno-Villoslada // Progress in Polymer Science. – 2003. – V. 28, № 2. – P. 173–208. – DOI 10.1016/s0079-6700(02)00028-x
- 114 Неудачина, Л. К. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов / Л. К. Неудачина,

А. В. Пестов, Н. В. Баранова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 2. – С. 238–250

115 Неудачина, Л. К. Взаимное влияние ионов переходных металлов на физико-химические параметры их сорбции на хелатообразующих сорбентах / Л. К. Неудачина, А. В. Пестов, Н. В. Баранова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 5. – Р. 779–788

116 Скрыбина К. Г., Вихоревой Г. А., Варламова В. П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. – М. : Наука, 2002. – 368 с.

117 Петрова, Ю. С. Комплексообразующие свойства N-2-сульфоэтилхитозанов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Журнал неорганической химии. – 2014. – V. 59, № 8. – Р. 1133–1137. – DOI 10.7868/S0044457X14080169

118 Skorik, Yu. A. Complexation Models of N-(2-Carboxyethyl)chitosans with Copper(II) Ions / Yu. A. Skorik, C. A. R. Gomes, N. V. Podberezskaya [et al.] // Biomacromolecules. – 2005. – V. 6, № 1. – Р. 189–195. – DOI 10.1021/bm049597r

119 Rhazi, M. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers / M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate [et al.] // Polymer. – 2002. – V. 43, № 4. – Р. 1267–1276. – DOI 10.1016/s0032-3861(01)00685-1

120 Hernández, R. B. Chemical equilibrium in the complexation of first transition series divalent cations Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} with chitosan / R. B. Hernández, O. R. Yola, A. L. R. Mercê // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2007. – V. 18, № 7. – Р. 1388–1396. – DOI 10.1590/S0103-50532007000700015

121 Антокольская, И. И. Концентрирование и разделение элементов на хелатных сорбентах / И. И. Антокольская, Г. В. Мясоедова, Л. И. Большакова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1976. – Т. 31, № 4. – С. 742–745

122 Петрова, Ю. С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1. – С. 11–16

123 Петрова, Ю. С. Сульфоетилированный полиаминостирол: синтез в геле и селективность сорбции ионов серебра(I) и меди(II) / Ю. С. Петрова, Л. М. Алифханова, Л. К. Неудачина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 89, № 9. – С. 1211–1216

124 Петрова, Ю. С. Влияние степени сшивки N-2-сульфоэтилхитозана на селективность сорбции меди(II) и серебра(I) / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. М. К. Алифханова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 9. – С. 1288–1293

- 125 Alifkhanova, L. M. K. Sulfoethylated poly(allylamine) – a new highly selective sorbent for removal of silver(I) ions in the presence of copper(II) ions / L. M. K. Alifkhanova, A. V. Pestov, E. O. Zemlyakova [et al.] // *Separation Science and Technology*. – 2020. – V. 56, № 8. – P. 1303–1311. – DOI 10.1080/01496395.2020.1781175
- 126 Капитанова, Е. И. Сульфозетилированный полиэтиленимин: синтез в геле и сорбционные свойства / Е. И. Капитанова, Е. О. Землякова, А. В. Пестов [и др.] // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2019. – Т. 72, № 6. – С. 1252–1256
- 127 Землякова, Е. О. Разработка метода синтеза поли(N-сульфозетиламинометилстирола) как селективного сорбента по отношению к ионам благородных металлов / Е. О. Землякова, Д. В. Нестеров, А. В. Мехаев [и др.] // *Известия академии наук. Серия Химическая*. – 2023. – Т. 72, № 12. – С. 2842–2847
- 128 Петрова, Ю. С. Физико-химические свойства и аналитическое применение сульфозетилированного хитозана для определения меди и серебра : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Петрова Юлия Сергеевна. Екатеринбург, 2014. – 182 с.
- 129 Капитанова, Е. И. Влияние степени сульфозетилирования хитозана на сорбцию хлоридных комплексов палладия (II) из растворов сложного состава / Е. И. Капитанова, А. А. Ибрагимова, Ю. С. Петрова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 249–256
- 130 Алифханова, Л. М. к. Селективность сорбции палладия (II) поли(N-2-сульфозетилаллиламином) в статических и динамических условиях / Л. М. к. Алифханова, Ю. С. Петрова, К. Я. Кузнецова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2022. – Т. 95, № 3. – С. 399–408
- 131 Алифханова, Л. М. к. Особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов сульфозетилированными аминополимерами / Л. М. к. Алифханова, К. Я. Лопунова, А. А. Марчук [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66, № 6. – С. 814–821
- 132 Якурнова О. Д., Кузнецова К. Я., Цапова П. А. и др. Влияние состава раствора на сорбцию ионов палладия (II) сорбентом на основе поливинилимидазола // *Химические проблемы современности 2023 – Сборник материалов VII Международ. науч. конф. студ., асп. и мол. ученых, ДонГУ – Донецк, 2023*. – С. 98–99
- 133 Aesere, T. G. Dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked chitosan for the recovery of palladium and platinum from aqueous solution / T. G. Aesere, S. Minkle, K. Folens [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2019. – V. 141. – P. 145–154. – DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.008

- 134 Wang, L. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin / L. Wang, R. Xing, S. Liu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 180. – P. 577–582. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.04.072
- 135 Guo, Y. Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry / Y. Guo, B. Din, Y. Liu [et al.] // *Talanta*. – 2004. – V. 62. – P. 209–215. – DOI 10.1016/S0039-9140(03)00423-5
- 136 Эфендиева, Н. Т. к. Сорбция ионов серебра (I) синтетическим сорбентом из водных растворов / Н. Т. к. Эфендиева, А. М. о. Магеррамов, Ф. М. о. Чырагов // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2022. – Т. 12, № 1. – С. 30–37
- 137 Трофимчук, А. К. Достоверность и целесообразность определения констант устойчивости комплексов на поверхности сорбентов / А. К. Трофимчук // *Украинский химический журнал*. – 1994. – Т. 60, № 12. – С. 818–823
- 138 Martell A. E., Smith R. M. *Critical Stability Constants*. V. 1–6. – New York-London: Plenum Press, 1974–1993.
- 139 IUPAC Stability Constants Database, Version 6.0, 2008
- 140 Холмогорова, А. С. Сорбционно-спектроскопическое определение палладия (II), платины (IV) и серебра (I) с применением дитиооксанидированного полисилоксана : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Холмогорова Анастасия Сергеевна. Екатеринбург, 2017. – 190 с.
- 141 Onyango, M. S. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalentcation-exchanged zeolite F-9 / M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 279, № 2. – P. 341–350. – DOI 10.1016/j.jcis.2004.06.038
- 142 Deepatana, A. Comparative adsorption isotherms and modeling of nickel and cobalt citrate complexes onto chelating resins / A. Deepatana, M. Valix // *Desalination*. – 2008. – V. 218, № 1-3. – P. 334–342. – DOI 10.1016/j.desal.2007.02.029
- 143 Воюцкий С. С. *Курс коллоидной химии*. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
- 144 Toth, J. Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature / J. Toth // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – V. 225, № 2. – P. 378–383. – DOI 10.1006/jcis.2000.6723
- 145 Nan, L. Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms / L. Nan, R. Bai // *Journal of Separation and Purification Technology*. – 2005. – V. 42, № 3. – P. 237–247. – DOI 10.1016/j.seppur.2004.08.002
- 146 Redlich, O. A useful adsorption isotherm / O. Redlich, D. L. Peterson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1959. – V. 63, № 6. – P. 1024. – DOI 10.1021/j150576a611

- 147 Мережникова О. И., Алифханова Л. М., Петрова Ю. С. и др. Влияние концентрации иона комплексообразователя на сорбцию ионов металлов сульфэтилированным // Физика. Технологии. Инновации – Тез. докл. VII Международ. молодеж. науч. конф., УрФУ. – Екатеринбург, 2020. – С. 592–593
- 148 Sips, R. On the structure of a catalyst surface / R. Sips // The Journal of Chemical Physics. – 1948. – V. 16, № 5. – P. 490–495. – DOI 10.1063/1.1746922
- 149 Babatunde, K. A. Adsorption of gases on heterogeneous shale surfaces: A review / K. A. Babatunde, B. M. Negash, S. R. Jufar [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – V. 208, № 109466. – P. 1–14. – DOI 10.1016/j.petrol.2021.109466
- 150 Холин, Ю. В. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования CoCl_2 с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде / Ю. В. Холин, В. Н. Зайцев, Н. Д. Донская // Журнал неорганической химии. – 1990. – Т. 65, № 6. – С. 1569–1574
- 151 Филиппов, А. П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности / А. П. Филиппов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 463–470
- 152 Филиппов, А. П. О методах расчета равновесий комплексообразования ионов металлов с ионитами / А. П. Филиппов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 693–700
- 153 Кудрявцев, Г. В. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями / Г. В. Кудрявцев, Г. В. Лисичкин, В. М. Иванов // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 32, № 1. – С. 22–32
- 154 Кудрявцев, Г. В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. I. Модель фиксированных полидентатных центров / Г. В. Кудрявцев // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, № 2. – С. 468–474
- 155 Кудрявцев, Г. В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. II. Модель статистических полидентатных центров / Г. В. Кудрявцев // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60, № 9. – С. 2359–2363
- 156 Laskowsky, M. Thermodynamic Considerations of Protein Reactions. I. Modified Reactivity of Polar Groups / M. Laskowsky, H. Scheraga // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – V. 76, № 24. – P. 6305–6319. – DOI 10.1021/ja01653a019
- 157 Шемякина, Е. В. Исследование взаимодействия аммиачных соединений меди с коллагеном в водном растворе // Координационная химия. – 1987. – Т. 13, № 10. – С. 1346–1351

- 158 Tipping, E. A unifying model of cation binding by humic substances / E. Tipping, M. A. Hurley // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – V. 56, № 10. – P. 3627–3641. – DOI 10.1016/0016-7037(92)90158-F
- 159 Dzombak, D. A. Metal-humate interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution model / D. A. Dzombak, W. Fish, F. M. M. Moral // *Environmental Science & Technology* – 1986. – V. 20, № 7. – P. 669–675. – DOI 10.1021/es00149a004
- 160 Westall, J. C. Models for association of metal ions with heterogeneous environmental sorbents. 1. Complexation of Co(II) by leonardite humic acid as a function of pH and NaClO₄ concentration / J. C. Westall, J. D. Jones, G. D. Turner [et al.] // *Environmental Science & Technology* – 1995. – V. 29, № 4. – P. 951–959. – DOI 10.1021/es00004a015
- 161 Marinsky, J. A. Computational scheme for the prediction of metal ion binding by a soil fulvic acid / J. A. Marinsky, M. M. Reddy, J. H. Ephraim [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – V. 302, № 2–3. – P. 309–322. – DOI 10.1016/0003-2670(94)00491-4
- 162 ГОСТ 10398-2016 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения основного вещества. – 16 с.
- 163 Zharkov, G. P. Spectrophotometric Study of Palladium (II) Complexation with Elementary Amino Acids in Aqueous Solution / G. P. Zharkov, M. A. Yastremskaya, A. V. Pavlushin [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2023. – V. 68, № 3. – P. 294–300. – DOI 10.1134/s0036023622602410
- 164 ГРБА2.840.009 РЭ, 4.4.3 Градуировка прибора для измерений pH, стр. 30
- 165 ГОСТ 8.135-2004 Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. – 16 с.
- 166 ТУ 2642-072-56278322-2009 «Стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов pH 2 и 3 разрядов СТ-12. Технические условия»
- 167 Solov'ev, V. P. Supramolecular complexes: Determination of stability constants on the basis of various experimental methods / V. P. Solov'ev, A. Yu. Tsivadze // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2015. – V. 51, № 1. – P. 1–35. – DOI 10.1134/s2070205115010153
- 168 Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков : Фолио, 2000. – 294 с.
- 169 <https://chemaxon.com/marvin>
- 170 <https://labs.calculators.cxn.io/reports/pka.html>
- 171 Wallace, R. M. A Method for the Determination of Rank in the Analysis of Absorption Spectra of Multicomponent Systems / R. M. Wallace, S. M. Katz // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – V. 68, № 12. – P. 3890–3892. – DOI 10.1021/j100794a511

- 172 Хартли Ф.Р., Бёргес К., Олкок Р.М. Равновесия в растворах. – М. : Мир, 1983. – 360 с.
- 173 Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М. : Мир, 1989. – 413 с.
- 174 Anderegg, G. Complex formation of silver(I) ion with some aminopolycarboxylate ligands / G. Anderegg // *Inorganica Chimica Acta*. – 1992. – V. 194, № 1. – P. 31–35. – DOI 10.1016/S0020-1693(00)85819-3(1992)
- 175 Thiers, G. F. Ag(I) complexes of some ω -aminocarboxylic acids / G. F. Thiers, L. C. Van Poucke, M. A. Herman // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1968. – V. 30, № 6. – P. 1543–1552. – DOI 10.1016/0022-1902(68)80294-5
- 176 Anderegg, G. Pyridine derivatives as complexing agents. XIII. The stability of the palladium(II) complexes with pyridine, 2,2'-bipyridyl, and 1,10-phenanthroline / G. Anderegg, H. Wanner // *Inorganica Chimica Acta*. – 1986. – V. 113, № 2. – P. 101–108. – DOI 10.1016/S0020-1693(00)82229-X
- 177 Anderegg, G. Komplexe XLVII. The Stability of Palladium(II) Complexes with Aminopolycarboxylate Anions / G. Anderegg, S. C. Malik // *Helvetica Chimica Acta*. – 1976. – V. 59, № 5. – P. 1498–1511. – DOI 10.1002/hlca.19760590511
- 178 Elding, L.I. Palladium(II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium(II) chloro and bromo aqua complexes / L.I. Elding // *Inorganica Chimica Acta*. – 1972. – V. 6. – P. 647–651. – DOI 10.1016/S0020-1693(00)91874-7
- 179 Rasmussen, L. Palladium(II) Complexes. I. Spectra and Formation Constants of Ammonia and Ethylenediamine Complexes. / L. Rasmussen, Chr. K. Jørgensen, J. Sjövall [et al.] // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1968. – V. 22. – P. 2313–2323. – DOI 10.3891/acta.chem.scand.22-2313
- 180 Shi, T. Equilibrium and High-Pressure Kinetic Study of Formation and Proton-Assisted Aquation of Monodentate Acetate, Propionate, and Glycolate Complexes of Palladium(II) in Aqueous Solution / T. Shi, L.I. Elding // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – V. 35, № 3. – P. 735–740. – DOI 10.1021/ic950935u
- 181 Haynes W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. – Hoboken : CRC Press, 2014. – 2666 p.
- 182 Weast R. C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 57th Edition. – Cleveland : CRC Press, 1976. – 2393 p.
- 183 Nawaz, M. Synthesis of metal anthranilate complexes: catalytic and antipathogenic studies / M. Nawaz, M. W. Abbasi, M. Taria [et al.] // *BMC Chemistry*. – 2022. – V. 16, № 1. – P. 21. – DOI 10.1186/s13065-022-00817-x

- 184 Krasner, J. The dissociation of iminodiacetic acid groups incorporated in a chelating ion-exchange resin / J. Krasner, J. Marinsky // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – V. 67, № 12. – P. 2559–2561. – DOI 10.1021/j100806a014
- 185 Biesuz, R. Estimation of deprotonation coefficients for chelating ion exchange resins. Comparison of different thermodynamic model / R. Biesuz, A. A. Zagorodni, M. Muhammed // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, № 20. – P. 4721–4726. – DOI 10.1021/jp0027703
- 186 Ling, P. Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDAchelating resins: Simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms / P. Ling, F. Liu, L. Li [et al.] // *Talanta*. – 2010. – V. 81, № 1-2. – P. 424–432. – DOI 10.1016/j.talanta.2009.12.019
- 187 Manouchehri, N. Study of trace metal partitioning between soil– EDTA extracts and Chelex-100 resin / N. Manouchehri, A. Bermond // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – V. 557, № 1-2. – P. 337–343. – DOI 10.1016/j.aca.2005.10.038
- 188 Lin, L. Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins / L. Lin, R. Juang // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – V. 132, № 1-3. – P. 205–213. – DOI 10.1016/j.cej.2006.12.019
- 189 Dragan, E.S. Study on metal complexes of chelating resins bearing iminodiacetate groups / E.S. Dragan, M. V. Dinu, G. Lisa [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2009. – V. 45, № 7. – P. 2119–2130. – DOI 10.1016/j.eurpolymj.2009.03.012
- 190 Miyajima, T. Analysis of complexation equilibria of polyacrylic acid by a Donnan-Based concept / T. Miyajima, M. Mori, S. Ishiguro // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – V. 187, № 1. – P. 259–266. – DOI 10.1006/jcis.1996.4694
- 191 Soldatov, V. S. Potentiometric titration of ion exchangers / V. S. Soldatov // *Reactive and Functional Polymers*. – 1998. – № 2-3. – P. 73–112. – DOI 10.1016/S1381-5148(98)00018-2
- 192 Fisher, S. Effect of cross – linking on the properties of carboxylic polymers. I. Apparent dissociation constants of acrylic and methacrylic acid polymers / S. Fisher, R. Kunin // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – V. 60, № 8. – P. 1030–1032. – DOI 10.1021/j150542a003
- 193 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М. : Издательство иностранной литературы, 1962. – 491 с.
- 194 Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Зибарова Ю. Ф. и др. Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. – М. : Наука, 1986. – 200 с.
- 195 Alifkhanova, L. M. K. Effect of the Degree of Sulfoethylation of Polyaminostyrene on Its Acid-Basic Properties and Specificity of Interaction with Transition Metal Ions / L. M. K.

Alifkhanova, O. I. Merezhnikova, Y. S. Petrova [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – V. 93, № 9. – P. 1392–1398. – DOI 10.1134/S1070427220090128

196 Neudachina, L. K. Synthesis and physicochemical properties of chelating sorbents containing functional groups of N-aryl-3-aminopropionic acids / L. K. Neudachina, N. V. Baranova, A. A. Vshivkov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – V. 55, № 5. – P. 828–834. – DOI 10.1007/s11172-006-0339-3

197 Szabadka, Ö. Studies on chelating resins-II. Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups / Ö. Szabadka // Talanta. – 1982. – V. 29, № 3. – P. 183–187. – DOI 10.1016/0039-9140(82)80092-1

198 Абдулхакова, З. З. Определение сорбционных свойств ионообменных волокон / З. З. Абдулхакова, О. М. Зверев // Вестник МГПУ. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т. 1, № 11. – С. 31–39

199 Славинская Г. В. Определение кислотно-основных свойств ионообменных материалов. – В. : ВГАСУ, 2012. – 36 с.

200 Rumpf, P. Préparation d'acides aminoalcoylaulfonlquea en vue d'une étude physico-chimique comparative / P. Rumpf // Bulletin société chimique de france mémoires. – 1938. – V. 5, № 2. – P. 871–888

201 Pesavento, M. Characterization and applications of chelating resins as chemical reagents for metal ions, based on Gibbs-Donnan model / M. Pesavento, R. Biesuz // Reactive and Functional Polymers. – 1998. – V. 36, № 1-2. – P. 135–147. – DOI 10.1016/S1381-5148(97)00105-3

202 Петрова, Ю. С. Динамика сорбции меди (II) и серебра (I) материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана с различной степенью сшивки / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. М. к. Алифханова [и др.] // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 4. – С. 720–724