

На правах рукописи

Баулин Владимир Евгеньевич

**ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОДАНДЫ.
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

02.00.03 - Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Черноголовка 2012

**Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институт физиологически активных веществ (ИФАВ РАН)**

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук,
заведующий лабораторией, Институт
биоорганической химии им. М.М.
Шемякина и Ю.А. Овчинникова
РАН.

**Формановский Андрей
Альфредович**

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией Ведущий
научно-исследовательский институт
химической технологии.

Якшин Владимир Васильевич

Доктор химических наук, профессор,
Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеев

Синегрибова Оксана Афанасьевна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт
общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова.

Защита состоится «27» марта 2012 года в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.102.01 при Учреждении Российской академии
наук Институт физиологически активных веществ РАН по адресу: 142432
Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, Северный проезд, дом 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения
Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН
Автореферат разослан « __ » _____ 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат биологических наук

Афанасьева М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтез и исследование свойств новых комплексообразующих органических соединений, способных избирательно связывать катионы металлов, является традиционным фундаментальным направлением научных исследований в области органической химии. Синтетически доступные ациклические аналоги краун-эфиров (поданды) являются весьма перспективным классом эффективных и селективных комплексообразующих соединений для использования в качестве активных компонентов экстракционных систем, экстракционно-хроматографических материалов и пластифицированных мембран ион-селективных электродов. Поскольку фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью, фосфорилсодержащие поданды представляют значительный интерес. Однако, до начала настоящего исследования в литературе были описаны лишь отдельные соединения, относящиеся к классу фосфорилподандов и систематического исследования фундаментальных проблем синтеза, комплексообразующей способности и прикладных свойств этих соединений не проводилось.

Диссертационная работа посвящена разработке научных основ синтеза фосфорилсодержащих моно-, ди- и триподандов нейтрального и кислотного типа, исследованию закономерностей изменения комплексообразующих и экстракционных свойств в зависимости от их строения, а также разработке на их основе инновационных ион-селективных материалов.

Работа выполнена в Группе химии комплексообразователей Института физиологически активных веществ в соответствии с планом по теме: «Поиск и развитие методов синтеза физиологически активных веществ на основе фосфорорганических соединений» (№ государственной регистрации – 0120.504026). Работа выполнялась при частичной поддержке Фонда Сороса, грантов РФФИ (№ 93-08-32298, № 09-03-12235-офи_м, №11-03-509_a и №11-03-589_a), неоднократно поддерживалась научными программами Президиума РАН: «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Фундаментальные науки – медицине», «Поддержка инноваций и разработок». Финансовую поддержку также оказывали Фонд содействия развития малых предприятий в научно-технической сфере (Фонд И.М.Бортника) и Федеральное агентство по науке и инновациям (Гос. контракт № 02.740.11.0402).

Цель работы заключалась в разработке эффективных методов получения фосфорилподандов различной дентатности нейтрального и кислотного типа, в установлении корреляций между строением фосфорилподандов и их комплексообразующей и экстракционной способностью по отношению к s-, d- и f- элементам. Кроме того, важной задачей являлась практическая реализация полученных фундаментальных результатов при создании экстракционно-хроматографических сорбционных материалов.

Достижение поставленных целей потребовало решения следующих научных задач:

1. Разработка синтетически доступных методов получения и функционализации о-фосфорилированных фенолов – исходных соединений для получения фосфорилподандов.

2. Поиск эффективных подходов к синтезу фосфорилсодержащих моно-, ди-, и триподандов различной дентатности нейтрального и кислотного типа с использованием таких синтетических приемов как межфазный катализ, темплатная сборка на катионе металла и микроволновой нагрев.

3. Изучение влияния строения фосфорилподандов на их комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов с использованием кондуктометрического, калориметрического и ЯМР методов определения констант устойчивости комплексов.

4. Установление корреляций между структурой фосфорилсодержащих подандов, составом экстракционных систем и экстракционной способностью по отношению к s-, d-, и f-элементам.

5. Изучение фосфорилподандов в качестве комплексообразующих компонентов экстракционно-хроматографических материалов, используемых для концентрирования, разделения и выделения ряда практически значимых элементов.

Научная новизна диссертации. Разработано новое научное направление – химия фосфорилсодержащих подандов, сущность которого заключается в разработке научных основ целенаправленного препаративного получения соединений этого класса с заданными комплексообразующими свойствами.

Научная новизна определяется полученными результатами и научными положениями, которые выносятся на защиту:

1. Разработаны высокоэффективные методы получения ранее не описанных о-фосфорилированных фенолов различного строения – исходных соединений для получения фосфорилподандов.

2. Впервые проведено систематическое исследование особенностей взаимодействия о-фосфорилсодержащих фенолов с дитозильными или дихлорпроизводными полиэтиленгликолей. На основе полученных результатов разработаны новые подходы к получению фосфорилподандов различной дентатности с концевыми группами нейтрального и кислотного типа с применением методов межфазного катализа, темплатной сборки на катионе металла и микроволнового нагрева.

3. Установлено, что фосфорилподанды обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к катионам щелочных металлов, при этом эффективность связывания этих катионов определяется строением концевого фрагмента и числом звеньев в полиэфирной цепи. Синтезированы фосфорилподанды, эффективно связывающие катионы Li^+ и Cs^+ , а также обладающие высокой Li^+/Na^+ селективностью и превосходящие по этим

параметрам не только известные фосфорилсодержащие лиганды, но и 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6.

4. Исследовано влияние строения концевых групп на комплексообразующую способность фосфорилподандов. Введено новое понятие «фосфорильный эффект» как меры повышения комплексообразующей способности фосфорсодержащего моноподанда по отношению к катионам щелочных металлов по сравнению с изодентатным глимом. Проведено сопоставление фосфорильного и макроциклического эффектов в зависимости от числа донорных центров в молекуле лиганда ($m=3-8$), катиона металла, строения фосфорилподандов и природы растворителя.

5. Установлены основные корреляции между структурой фосфорилсодержащих подандов и экстракционной способностью по отношению к ряду s-, d-, и f-элементов.

6. На основе фосфорилподандов производных дифосфоновых кислот разработан ряд высокоэффективных сорбционных материалов для селективного разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu(IV) из азотнокислых растворов техногенного происхождения.

Практическая значимость работы. Разработанные методы синтеза фосфорилподандов являются основой для развития теории и практики направленного получения органических комплексообразующих соединений с заданными свойствами. На основе предложенных методов синтезирован ряд новых фосфорилподандов, обладающих высокой комплексообразующей способностью по отношению к катионам Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Запатентован ряд структур фосфорилподандов в качестве активных компонентов мембран ион-селективных электродов (ИСЭ) для ионометрического определения катионов Li^+ и Pb^{2+} и ряда катионов первичных аминов. На основе фосфорилподандов кислотного типа разработаны импрегнированные сорбенты для селективного разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu(IV) из азотнокислых растворов, которые по своим характеристикам превосходят существующие аналоги.

Личный вклад автора. В совокупности исследований, составляющих диссертационную работу, личный вклад автора заключается в общей постановке целей и задач исследования, планировании экспериментов, проведении синтезов исходных, промежуточных и целевых соединений, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов. Вместе с тем, в диссертации использованы данные, полученные и опубликованные в соавторстве с академиком А. Ю. Цивадзе, д.х.н. Е. Н. Цветковым, к.х.н. В. И. Евреиновым, к.х.н. В. Х. Сюдюковой, З. Н. Вострокнутовой, З. В. Сафроновой, д.х.н. Н. А. Бондаренко, д.х.н. О. А. Раевским, д.х.н. В. П. Соловьевым, к.х.н. А. Ф. Солотновым, к.х.н. Т. И. Игнатъевой, н.с. Н. Н. Страховой и с.н.с. В. П. Казаченко. Спектральные эксперименты ядерного магнитного резонанса выполнены сотрудниками Лаборатории прикладной спектроскопии ИФАВ РАН к.ф.х.н. В. О. Завельским, м.н.с. В. И. Шестовым, и н.с. И. П. Калашниковой. Синтез металлокомплексов

фосфорилподандов, запись и интерпретация ИК-спектров проведены совместно с к.х.н. И. К. Киреевой, к.х.н. И.С. Ивановой и Е. Н. Пятовой.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены к.х.н. Л. Х. Миначевой (ИОНХ РАН).

Экстракционные свойства фосфорилподандов изучены совместно с член-корр. РАН И. Г. Тананаевым, д.х.н. А. Н. Турановым, к.х.н. В. К. Карандашевым к.х.н. А. М. Сафиулиной, к.х.н. А. В. Левкиным, к.х.н. В. И. Жиловым. Автор выражает благодарность Т. А. Орловой и А. Е. Лежневу (ИСМАН РАН) за помощь в проведении ICP-MS-измерений.

Составы ион-селективных мембран на основе фосфорилподандов разрабатывались совместно с сотрудниками кафедры аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева под руководством профессора А. М. Петрухина и директора малого предприятия ООО «Ионикс-альфа» к.х.н. А. В. Копытина. Исследование фосфорилподандов в качестве компонентов мембран ИСЭ для определения катионов органических соединений проводилось в сотрудничестве с кафедрой аналитической химии химического факультета МГУ под руководством д.х.н. И. В. Плетнева.

Экстракционно-хроматографические сорбенты для селективного разделения радионуклидов разработаны и исследованы при активном участии Д. В. Баулина и О. В. Коваленко, к.х.н. А. Н. Усолкина.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на II Всесоюзной конференции по химии макроциклов (Одесса 1984 г.), VIII Всесоюзной конференции по химии ФОС (Казань 1985 г.), XVI - XVII Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Красноярск 1987 г., Минск 1990 г.), VI Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону 1987 г.) 15-th International Symposium on Macrocyclic Chemistry Odessa 1990), XII International conference on Phosphorus chemistry (Toulouse, France 1992 .), IX и X Конференциях по экстракции (Москва 1991 г., Уфа 1994 г.), XI International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds ICCPC-XI. (Kazan, Russia, 1996), Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium Modern aspects of analytical chemistry (Moscow 1997), International Congress on Analytical Chemistry Abstracts (Moscow, Russia, 1997), International Symposium on Electrochemical and Biosensors (Matrafured. Hungary 1998.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г) Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток 2008 г). International conference "Organic Nanophotonics (ICON-RUSSIA 2009) St. Petersburg, Russia 2009), VI Российской конференции по радиохимии. Радиохимия-2009, Москва, 2009 г.) I и II Международных молодёжных школах-конференциях по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе 2009 г., 2010 г.), Первом научно-практическом совещании «Наноиндустрия и наноматериалы в радиохимической технологии» (Озерск, 2009 г). XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г)

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 82 статьях в отечественных и международных научных журналах (Журн. общей химии, Журн. неорг. химии, Координационная химия, Журн. физич. химии, Журн. аналит. химии, Изв. Академии наук, Сер. Хим., Доклады РАН, Кристаллография, Радиохимия, Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, J. Molec. Struct., Solvent Extr. and Ion Ex., Jourtal Chem. Soc. Perk. Tr. II, Analytical Chemica Acta), 4 авторских свидетельства СССР, 4 патентах РФ и в 12 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованных библиографических источников, включающего 232 ссылки на отечественные и зарубежные работы. Материалы работы изложены на 382 страницах машинописного текста и содержат 63 таблицы и 122 рисунка.

Во введении отмечены место и роль фосфорилсодержащих подандов в современной химии полиэфирных комплексообразующих соединений. Подчеркнуто, что фосфорилподанды нейтрального и кислотного типа, которым посвящена диссертация, являются наименее изученными классом органических лигандов. В первой главе обсуждаются известные из литературы методы синтеза и физико-химические свойства фосфорилподандов. Во второй главе содержатся экспериментальные данные. В третьей главе описаны разработанные автором методы получения о-фосфорилированных фенолов - исходных соединений для синтеза фосфорилподандов. Четвертая глава включает обсуждение результатов синтеза фосфорилсодержащих моно-, ди- и триподандов нейтрального и кислотного типа, различающихся строением концевых фрагментов и полиэфирной цепи. Пятая глава содержит результаты изучения комплексообразующей способности фосфорилподандов в зависимости от строения концевой фрагмента и полиэфирной цепи. В шестой главе приведены данные по экстракционной способности фосфорилподандов нейтрального и кислотного типа по отношению к некоторым s-, d- и f-элементам. Седьмая глава посвящена разработке комплексообразующих импрегнированных сорбентов на основе фосфорилподандов кислотного типа и практическим результатам экстракционно-хроматографического разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu (IV) из азотнокислых растворов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Известно, что ациклические поданды, как правило, уступают краун-эфирам по эффективности катионного связывания (сказывается неблагоприятное влияние энтропийного фактора), но в присутствии комплементарных катионов конформационно подвижные поданды могут образовывать псевдомакроциклические структуры, в которых реализуется кооперативное взаимодействие большинства координирующих центров с катионом, что существенно увеличивает их комплексообразующую способность. Введение в структуру поданда конформационно жестких фрагментов, как правило, существенно усиливает связывание катионов металлов за счет дополнительной степени предорганизации. Еще одной

возможностью увеличения комплексообразующей способности подандов является использование эффективных координирующих группировок (фрагментов 8-оксихинолина, производных салициловой кислоты и др.) в качестве концевых групп. Объектами настоящего исследования являются ранее не изученные фосфорилсодержащие моно-, ди- и триподанды нейтрального

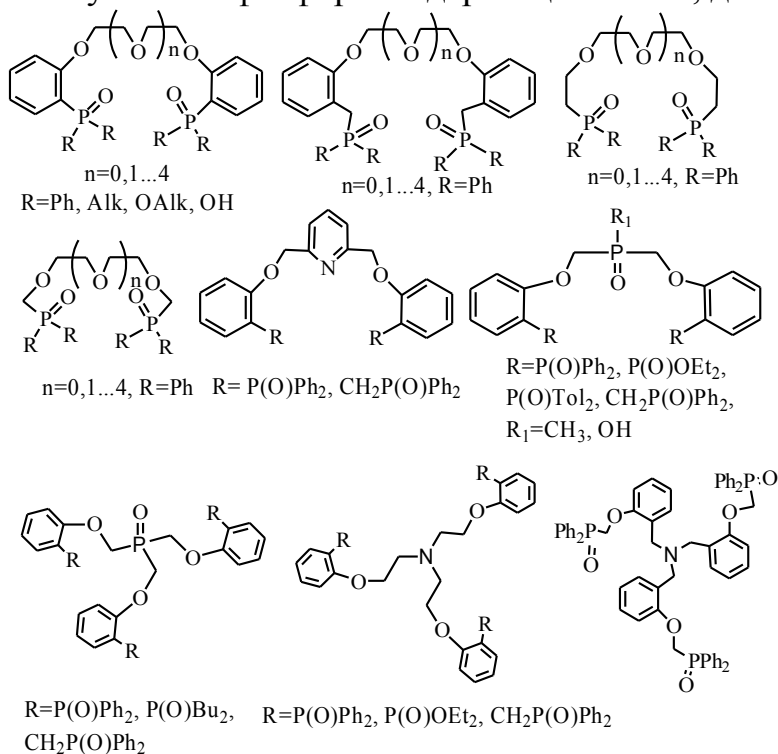
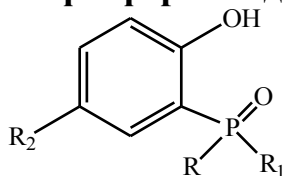


Рис. 1- Структуры синтезированных фосфорилсодержащих моно-, ди- и триподандов

и кислотного типа различающиеся количеством и структурой фосфорилсодержащих фрагментов, длиной и строением полиэфирной цепи (рис. 1). В этих соединениях в качестве концевых групп, как правило, использованы фрагменты о-фосфорилфенолов (рис. 2), конформационно жесткие структуры которых, с одной стороны, придают фосфорилподанду определенную степень предорганизации. С другой – увеличивают его комплексообразующую способность за счет фосфорильной группы, которая является весьма сильным координирующим фрагментом. Варьирование заместителей при фосфорильной группе о-фосфорилированных фенолов является весьма эффективным подходом к изменению ее координирующих свойств, что вместе с введением алкильных и хромофорных заместителей в фенольное кольцо открывает дополнительные возможности для направленной модификации комплексообразующих и физико-химических свойств фосфорилподандов этого типа.

1 Синтез о-фосфорилсодержащих фенолов - исходных соединений для получения фосфорилподандов



$R = R_1 = \text{Ph; p-Tol; Et; Bu; OEt; OBu; OH}$
 $R \neq R_1 = \text{Ph, OEt; Ph, OH; Et, OEt; H, OH; OBU, CH}_2\text{P(O)Ph}_2; \text{o-HOC}_6\text{H}_4, \text{OEt; o-HOC}_6\text{H}_4, \text{OH}$
 $R_2 = \text{H, Et, t-Bu, OCH}_3, \text{Br, NO}_2, \text{SO}_3\text{Na, N=N-Ar}$

Рис. 2- Структуры полученных о-фосфорилфенолов

и кислотного типа различающиеся количеством и структурой фосфорилсодержащих фрагментов, длиной и строением полиэфирной цепи (рис. 1). В этих соединениях в качестве концевых групп, как правило, использованы фрагменты о-фосфорилфенолов (рис. 2), конформационно жесткие структуры которых, с одной стороны, придают фосфорилподанду определенную степень предорганизации. С другой – увеличивают его комплексообразующую способность за счет фосфорильной группы, которая является весьма сильным координирующим фрагментом. Варьирование заместителей при фосфорильной группе о-фосфорилированных фенолов является весьма эффективным подходом к изменению ее координирующих свойств, что вместе с введением алкильных и хромофорных заместителей в фенольное кольцо открывает дополнительные возможности для направленной модификации комплексообразующих и физико-химических свойств фосфорилподандов этого типа.

Среди известных методов получения о-фосфорилфенолов наибольший интерес представляют реакции о-ариллитиевых соединений эфиров фенолов с хлорангидами или алкиловыми эфирами кислот фосфора. В настоящей работе в качестве исходных соединений использовались метоксиметилловые эфиры

фенолов **1a-d**, для синтеза которых был разработан специальный метод алкилирования фенолов метилхлорметиловым эфиром в двухфазной системе бензол/40 % раствор NaOH в присутствии тетрабутиламмония бромидом (ТБАБ) в качестве катализатора межфазного переноса (рис. 3).

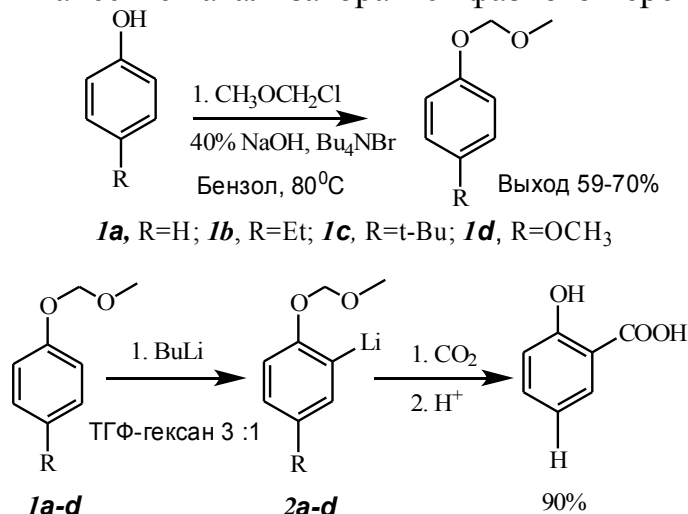


Рис. 3 - Схема получения 2-метоксиметокси-фениллития **2a**

одной стороны, стабилизирует о-метоксиметоксифениллитий, с другой уменьшает степень ассоциации n-Bu-Li в растворе, что существенно увеличивает его активность в реакции литирования эфиров фенолов.

Взаимодействием **2a-d** с хлорангидридами диалкил- и диарилфосфиновых кислот с последующим кислотным гидролизом метоксиметильной группы получены 2-фосфорилсодержащие фенолы **5-11** (рис. 4), являющиеся производными окисей третичных фосфинов. При получении фенолов **8-11**

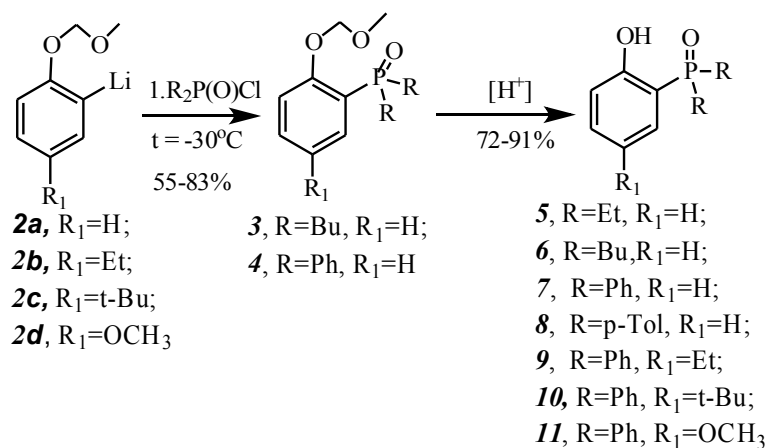


Рис. 4 - Схема получения 2-фосфорилфенолов - производных окисей фосфинов

температуре позволяет осуществить избирательное замещение атома хлора (рис. 5). При смешении эквивалентных количеств этих же реагентов при температуре выше минус 30 °С помимо соединения **13**, в качестве побочного продукта было выделено соединение **19** с выходом 15%. При целенаправленном прибавлении двух эквивалентов **2a** к раствору диэтилхлорфосфата в ТГФ при

Ключевые литийорганические реагенты **2a-d** получены взаимодействием метоксиметильных эфиров фенолов **1a-d** с n-Bu-Li в смеси растворителей тетрагидрофуран (ТГФ) – гексан с выходом 80 %-90 %, который оценивали по количеству салициловой кислоты, выделенной после карбонизации реакционной смеси углекислым газом (рис. 3). Оптимальное соотношение ТГФ-гексан составляет 3:1. ТГФ, с

промежуточные метоксиметильные эфиры не выделялись, процесс вели по так называемому «сквозному» методу. Реакцией литийорганических соединений **2a-d** с диэтил- или с дибутилхлорфосфатом при температуре минус 60±5 °С получены соединения **12-18**, являющиеся О,О'-диалкиловыми эфирами 2-оксифенилфосфоновой кислоты. Проведение этой реакции при низкой

температуре минус 20 ± 5 °С после удаления защитной группы был выделен бисфенол **19** с выходом 54 %. Это же соединение было получено и взаимодействием фосфоната **12** с эквивалентным количеством **2a** с выходом 64 %, при этом использование 50 % избытка **2a** не влияет на выход соединения **19**. Аналогичный подход использован и при получении соединения **20**, при этом выход составил 74 %.

Изучено взаимодействие **2a** и с более реакционноспособными диалкилхлорфосфитами, и показано, что для получения препаративных выходов соединений **21**, **22** необходимо строго соблюдать соотношение реагентов (1:1), температурный режим (минус 78 ± 5 °С) и как можно медленней проводить смешение реагентов (рис. 5). Установлено, что избыток **2a** приводит к ступенчатому замещению двух алкоксигрупп. Взаимодействием раствора фосфонита **21** в кипящем бензоле с серой впервые синтезирован тиофосфонат **23**. Соединения **21**, **22** легко вступают в реакцию Арбузова как с иодистым этилом, так и с менее реакционноспособной окисью дифенилхлорметилфосфина, давая метоксиметильные производные фосфиновых кислот **24** и **25**, из которых, после удаления защитной группы получены о-фосфорилированные фенолы **26** и **27**. Нами впервые была разработана удобная схема получения фенола **30** – фосфорильного аналога салициловой кислоты (рис. 6).

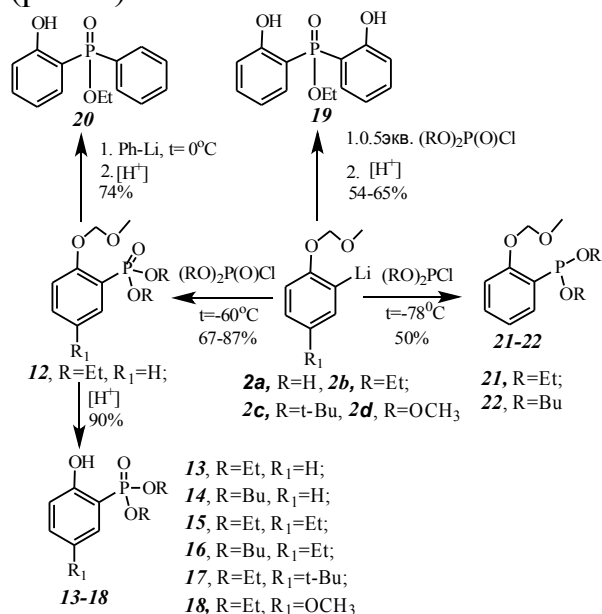


Рис. 5 - Схема получения 2-фосфорилфенолов - производных фосфоновых и фосфиновых кислот

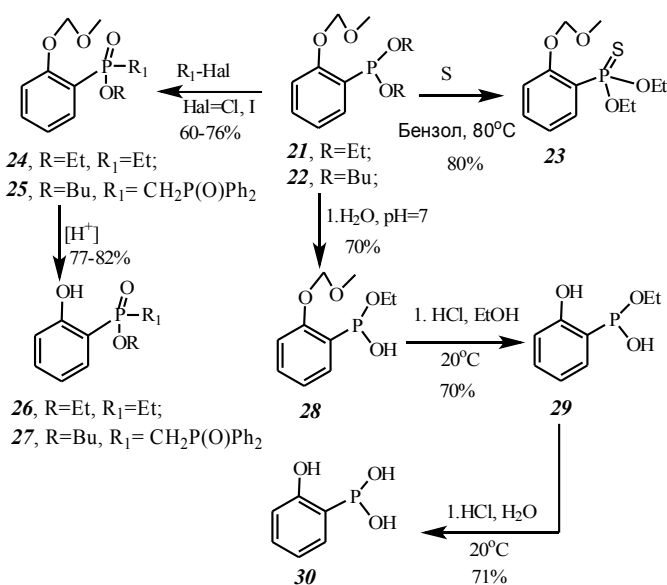


Рис. 6 - Некоторые химические превращения 2-фосфорилфенолов – производных фосфонистых кислот

Соединение **21** гидролизуеться в нейтральной водной среде в кислый эфир фосфонистой кислоты **28**, который после его обработки раствором HCl в абсолютном этаноле дает фосфорилированный фенол **29**, Дальнейший гидролиз смесью концентрированной HCl и этанола в соотношении (1:1) приводит к получению 2-оксифенилфосфонистой кислоты **30** (рис. 6). Бис(триметилсилиловый) эфир **31** был впервые синтезирован взаимодействием фосфоната **13**

с триметилбромсиланом (ТМБС) в кипящем ацетонитриле (рис. 7). Алкоголизом **31** была получена 2-оксифенилфосфоновая кислота **32**. Было установлено, что гидролиз соединения **31** водой при комнатной температуре также приводит к соединению **32**, сильно загрязненному побочными продуктами, что затрудняет его выделение и очистку. Синтезировать 2-оксифенилфосфоновую кислоту **32** классическим способом - кипячением соединения **13** в концентрированной HCl не удалось - через 15 мин появлялись окрашивание и запах, характерные для фенола, который и был выделен из эфирных экстрактов реакционной смеси. Синтез соединений **33-35** осуществлен из соответствующих алкиловых эфиров **19, 20** и **27** по методу, аналогичному для соединения **32**, при этом промежуточные силиловые эфиры не выделялись.

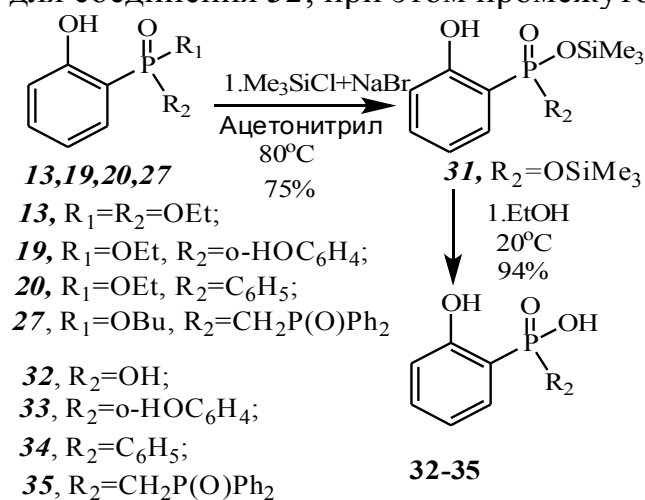


Рис. 7 - Схема получения 2-оксифенилфосфоновой кислоты

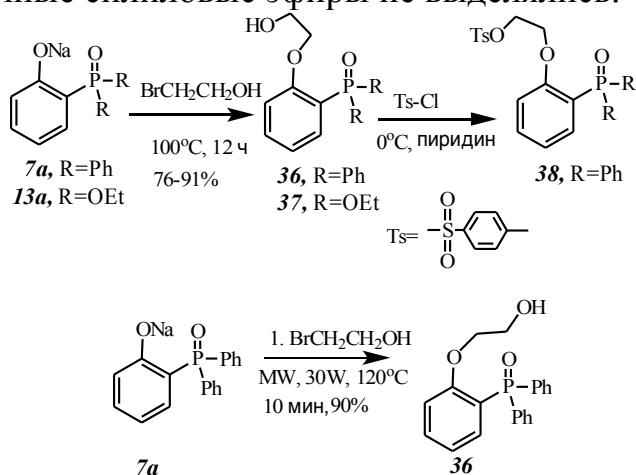


Рис. 8 - Схема O-алкилирования 2-фосфорил фенолов этиленхлоргидрином

Исходя из стратегии синтеза и функционализации фосфорилподандов, очевиден интерес к алкилированным по атому кислорода и замещенным в бензольном кольце 2-фосфорилфенолам, использование которых в синтезе фосфорилподандов существенно расширяет круг синтезируемых соединений. Взаимодействием фенолятов **7a** и **13a** с этиленбромгидрином (ЭБГ) в диоксане при 100 °C получены соединения **36** и **37** с невысокими (20 %) выходами, что обусловлено побочной реакцией циклизации ЭБГ с образованием окиси этилена и бромистого натрия, в результате расходуется основание, устанавливается нейтральная среда, а окись этилена удаляется из реакционной смеси. Для получения препаративного выхода **36** и **37** в реакцию необходимо вводить дополнительные количества щелочи и ЭБГ, при этом данную процедуру надо повторять как минимум три раза, что существенным образом увеличивает расход реагентов. Проведение этой реакции в запаянной ампуле при соотношении реагентов 1:1 (100 °C -120 °C) повышает выход соединений **36** и **37** до 76 %-90 %. В этом случае, образующаяся окись этилена остается в реакционной среде и достаточно медленно (12 ч) реагирует с фенолами **7** и **13**. Наиболее эффективно процесс O-алкилирования фенолята **7a** ЭБГ протекает в условиях фокусированного микроволнового нагрева (10 мин., 50 W, T_{макс.}=120 °C), при этом выход **36** составляет 91 % (рис. 8). Использование

избытка ЭБГ приводит к образованию неидентифицированных смолообразных продуктов. Взаимодействием **36** с *p*-толуолсульфохлоридом в сухом пиридине получено тозилное производное **38** – ценное промежуточное соединение для синтеза фосфорилподандов с несимметричными концевыми группами (рис. 8). Реакцией фенола **7** с избытком трет-бутилового спирта в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) было

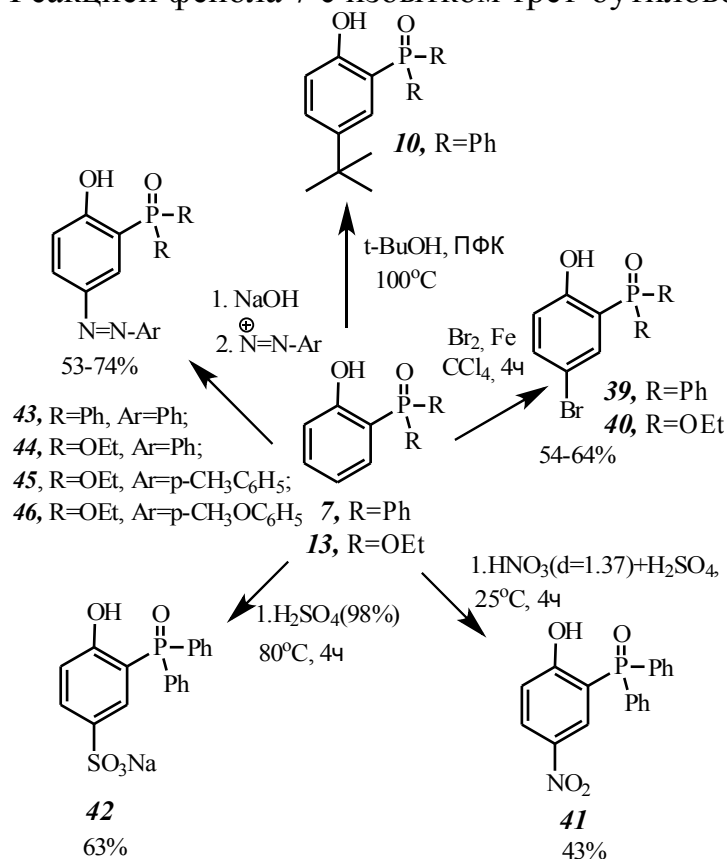


Рис. 9 – Некоторые превращения 2-фосфорилфенолов

получено трет-бутильное производное **10** (выход 60 %), при этом побочными продуктами реакции, по-видимому, являются *o*-изомеры и/или продукт дизамещения. Взаимодействием фенолов **7** и **13** с бромом в CCl₄ в присутствии восстановленного железа в качестве катализатора впервые получены 4-бром-производные **39** и **40**. Сульфопроизводное **42** синтезировано взаимодействием **7** с избытком серной кислоты при 80 °С с выходом 63 %. При взаимодействии щелочных суспензий или растворов **7**, **13** с солями арилдиазония впервые синтезированы соединения **43-46** с хромофорными диазфрагментами (рис. 9).

Синтез фосфорилсодержащих моноподандов С целью оптимизации методик получения фосфорилподандов изучено алкилирование *o*-дифенилфосфорилфенола **7** дитозилатами и дихлоридами полиэтиленгликолей в различных реакционных условиях. При получении соединений **47a-c** нами была исключена специальная стадия предварительного приготовления фенолята **7a**, который получали «in situ» добавлением суспензии NaN в вазелиновом масле к раствору фенола **7** в диоксане (рис. 10). NaN использовали в качестве основания и при получении соединения **47m**, в полиэфирную цепь которого встроен пиридиновый фрагмент (рис. 10).

Алкилирование фенола **7** 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктаном в двухфазной системе (40 % водный раствор NaOH/толуол) в присутствии ТБАБ в качестве катализатора межфазного переноса (8-16 ч, 100±10 °С) дает соединение **47c** (выход 51 %). Следует отметить, что **47c** может быть синтезирован в аналогичных условиях и без применения ТБАБ (выход 48 %). По-видимому, в этом случае образующийся на начальном этапе синтеза фосфорилподанд **47c** выступает в качестве катализатора межфазного переноса. Снижение выхода по сравнению с системой, содержащей NaN, тозилат триэтиленгликоля и без-

водный диоксан (100 °С, 8 ч) можно объяснить конкурирующим гидролизом дихлорпроизводного триэтиленгликоля. Поэтому использование безводных двухфазных систем оказалось более эффективным. Так, алкилирование фенола **7** 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктаном в безводной двухфазной системе (NaOH тв./сухой диоксан, 100°С, интенсивное перемешивание, 8-12 ч, 100°С) повышает выход соединения **47c** до 84% (рис.10). Однако выход фосфорилподандов **47d-f**

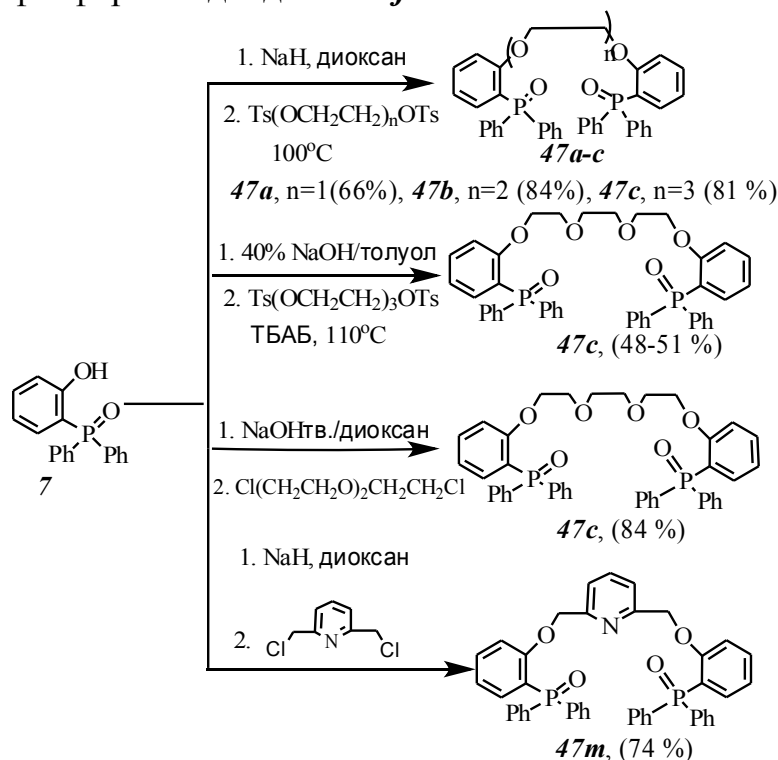


Рис.10 – Схемы получения фосфорилподандов **47a-c** алкилирования *o*-дифенилфосфорилфенола

в аналогичных условиях при использовании дихлоридов тетра-, пента-, гепта-, гекса- и октаэтиленгликолей составил 60%, 55%, 51%, 46% и 43% соответственно (рис. 11). Такое снижение выхода соединений **47d-f**, по-видимому, обусловлено эффектом темплатной сборки полидентатной молекулы фосфорилподанда на катионе Na⁺, проявление которого уменьшается с увеличением дентатности синтезируемого соединения. Дальнейшие исследования показали, что при получении фосфорилподандов с достаточно длинной полиэфирной цепью $n \geq 4$ (рис. 11), максимальный выход достигался при использовании в качестве основания катиона Cs⁺, для которого характерны значительно большие координационные числа (10-12), чем для катиона Na⁺(6-8). Синтез проводился в безводных двухфазных системах CsOH тв./диоксан или Cs₂CO₃тв./диоксан, 8-12 ч, при 100 °С, выход **47d-h** составил 90 %, 90 %, 83 %, 87 % и 80 %, соответственно. В спектрах ЯМР ³¹P конечной реакционной смеси фиксировались два синглета, по-видимому, соответствующие сигналам фосфорилподанда и его комплекса с катионом Cs⁺. Применение цезиевых оснований существенно повышающее выход соединений **74d-h**, может быть результатом увеличения вклада темплатного эффекта, связанного с увеличением размера катиона. В пользу этого свидетельствует и ряд дополнительных экспериментальных фактов. Так, на примере получения производного тетраэтиленгликоля **47e** в системе NaOHтв./безводный диоксан было установлено, что добавление безводного CsNO₃ повышает выход с 55 % до 75 %, при этом сигнал **47e** в спектре ЯМР ³¹P реакционной смеси состоял из двух синглетов, отличающихся на 0.28 м.д. Данные сигналы превращались в

один синглет после обработки хлороформного раствора **47e** разбавленной HCl и появлялись вновь после кипячения аналитического образца **47e** в диоксане в присутствии безводного Cs₂CO₃.

При микроволновом и термическом способе нагрева при реакции алкилировании фенолята **7a** дитозилатом триэтиленгликоля выход соединения **47c** составил 94 % и 81 % соответственно, но применение микроволнового нагрева сокращало время синтеза до 10-15 мин (рис. 11).

В процессе оптимизации методов выделения и очистки синтезированных фосфорилподандов были получены и охарактеризованы кристаллические комплексы **47b** состава 1:1 с ацетоном, бензолом и состава 2:1 (M : L) с NaSCN. Структура последнего комплекса установлена методом РСА (рис. 12)

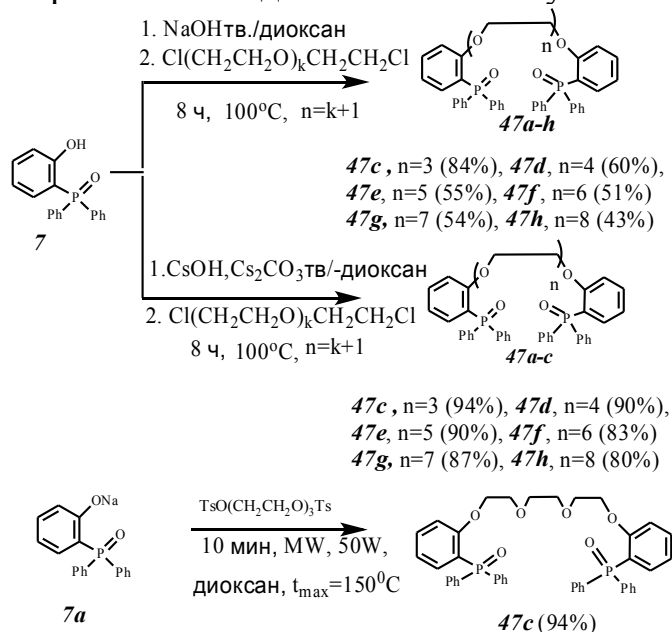


Рис. 11 - Схемы алкилирования *o*-дифенилфосфорилфенола в безводных межфазных системах

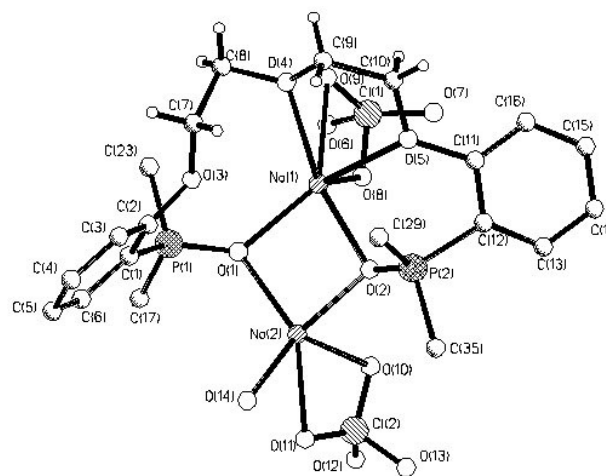


Рис. 12 - Структура комплекса **47b** с NaSCN

Фосфорилподанды **48a-e**, содержащие трет-бутильные заместители в пара- положении по отношению к фенольному атому кислорода, получены алкилированием 2-дифенилфосфорил-4-трет-бутилфенола **10** дитозилатами полиэтиленгликолей в диоксане при 100 °C (рис. 13). Синтезировать соединение **48c** взаимодействием соединения **47c** с трет-бутанолом в присутствии ПФК не удалось – из реакционной смеси выделено 90 % исходного соединения (рис. 13). Осуществить алкилирование нитро-, сульфо – и азо-фенолов **41-43** дитозилатами полиэтиленгликолей как в присутствии NaN и Cs₂CO₃ в качестве оснований, так и диоксана и ДМФА в качестве растворителей не удалось – из реакционной смеси выделяли лишь исходные соединения. Отрицательный результат получен и при использовании микроволнового нагрева. 4-Нитро-фосфорилподанды **47i** и **47j** были синтезированы нитрованием фосфорил-подандов **47b** и **47c** смесью 60 %-ой азотной кислоты и 98%-ой серной кислоты при комнатной температуре, выход составил 40 %-50 %. Сульфированный фосфорилподанд **47k** синтезирован из

соединения **47c** действием концентрированной (98 %) серной кислоты при 80 °С и был выделен и идентифицирован в виде динатриевой соли (рис. 14).

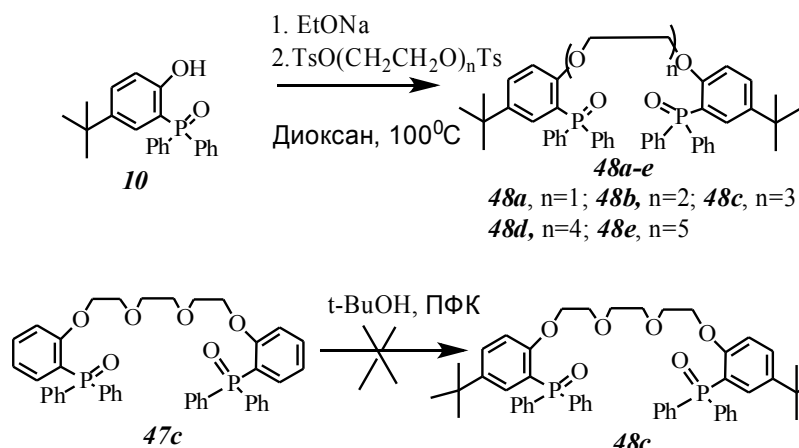


Рис. 13- Схема синтеза фосфорилподандов **48a-e**

фосфорилметилфенильными концевыми фрагментами являются аналогами соединений **47a-h**. Впервые синтез соединений **50a-e** нами был осуществлен алкилированием о-дифенилфосфинилметилфенолята натрия дитозилатами олигоэтиленгликолей в диоксане при 100 °С, при этом фенолят специально получали отдельной реакцией с этилатом натрия.

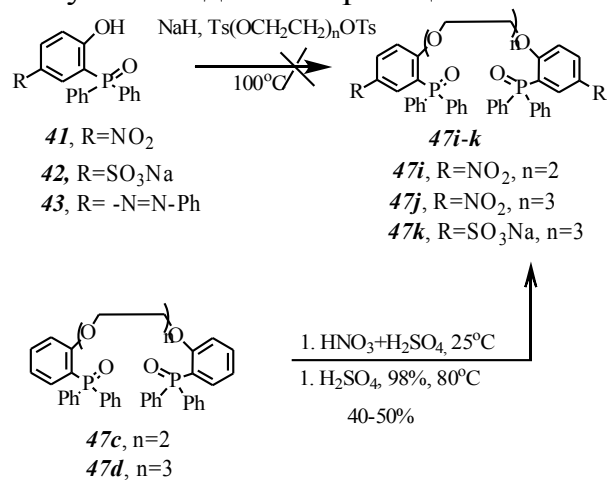


Рис. 14 - Схема получения фосфорилподандов **47i-k**

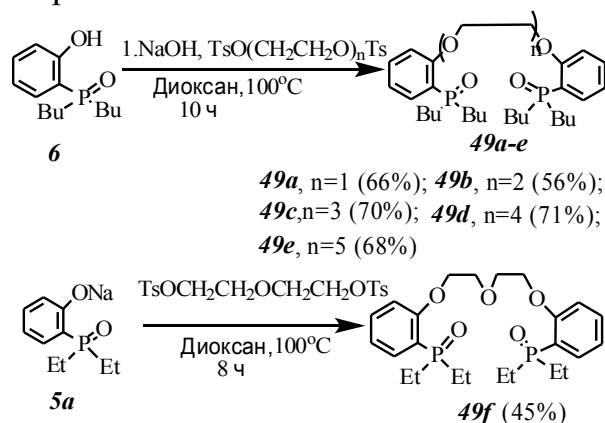


Рис. 15 - Схема получения фосфорилподандов **49a-f**

При алкилировании о-дифенилфосфорилметилфенола дитозилатом диэтиленгликоля в двухфазной системе (40 % водный раствор NaOH/толуол) в присутствии ТБАБ целевое соединение **50b** было получено с выходом 37 %, что существенно ниже, чем в случае алкилирования его близкого структурного аналога **7**. По-видимому, это связано с малой устойчивостью о-дифенилфосфорилметилфенола в водно-щелочных средах. В безводных условиях о-дифенилфосфорилметилфенол достаточно устойчив к щелочам и моноподанды **50a-e** мы смогли получить в межфазных условиях в присутствии безводных NaOH или Cs₂CO₃. Это позволило использовать в синтезе как менее реакционноспособные, но более доступные дихлориды, так и более реакцион-

неспособные и менее доступные дитозилаты тетра- и пентаэтиленгликолей с практически одинаковым выходами целевых соединений (рис. 16). Следует отметить, что при получении соединения **50c** алкилированием 2-дифенилфосфорилметилфенола 1,8-дихлор-3,6-диокса-октаном в присутствии твердого NaOH, в реакционной смеси методом ТСХ и ^{31}P обнаружены побочные продукты в достаточно больших количествах, что существенно затрудняло его очистку. Однако, **50c** количественно образует комплекс с NaI состава 1 : 1, малорастворимый в сухом ацетонитриле. После обработки этого комплекса раствором разбавленной HCl, выделяется практически чистое соединение **50c**. Синтез пиридинового производного **50f** осуществлен алкилированием соответствующего фенола 2,6-бис-(метокситозил)пиридином в присутствии NaN в кипящем диоксане (рис.16).

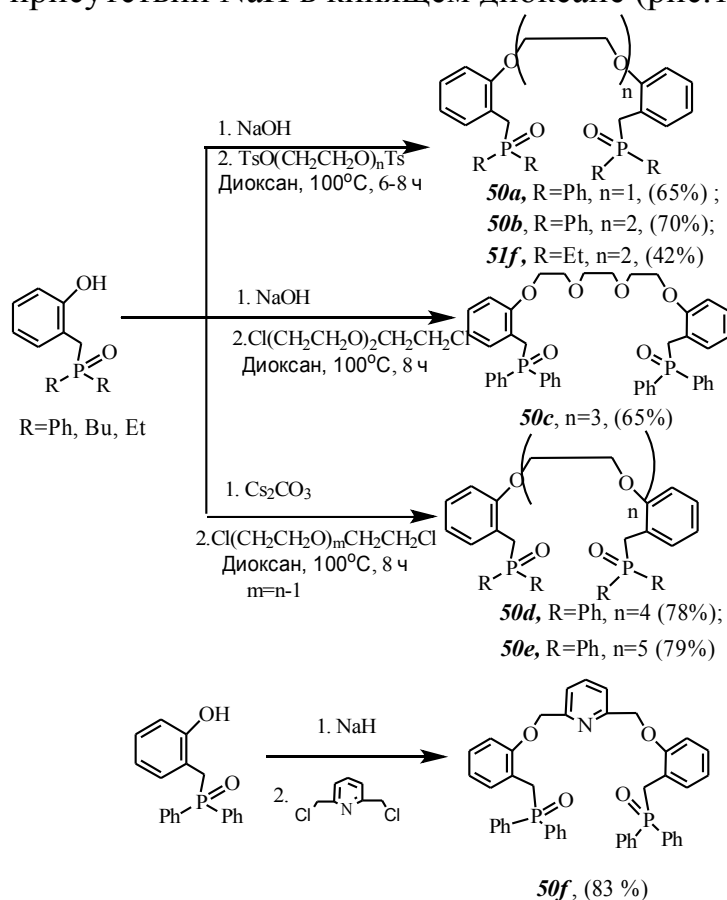


Рис. 16 - Схема получения фосфорилподандов **50a-c**, и **50f** с фосфорилметильными концевыми группами

выход целевых продуктов и не изменяет соотношение изомеров.

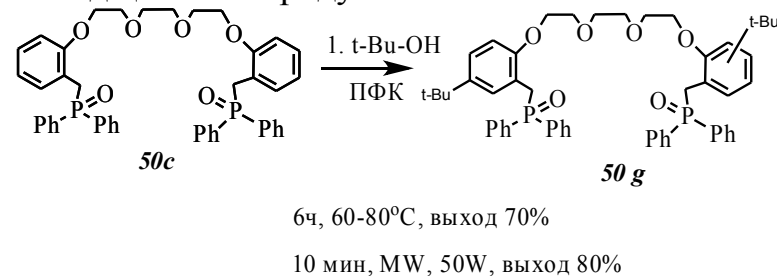


Рис. 17 - Схема алкилирования фосфорилподандов трет-бутанолом в ПФК

Для повышения растворимости фосфорилподандов в малополярных органических средах нами разработан метод прямого введения трет-бутильных заместителей в фенольное кольцо подандов с фосфорилметильными концевыми группами с использованием трет-бутилового спирта и ПФК (6 ч при 80 °C - 90 °C, выход 70 %). Соединение **50g** (рис.17) на основании данных ПМР и ЯМР ^{31}P было идентифицировано как смесь изомеров с двумя трет-бутильными группами в положениях 4, 4' и 4, 5'. Проведение этой реакции в условиях микроволнового нагрева существенно сокращает время процесса, однако практически не увеличивает

Соединения **51a-e** с бутильными и **51f** с этильными заместителями при фосфорильной группе синтезированы алкилированием соответствующих фенолов дитозилатами полиэтиленгликолей в присутст-

вии безводного Cs_2CO_3 (рис. 18). Для фосфорилподандов **50a-d** и **51d** разработана и альтернативная схема получения реакция присоединения дифенил- или дибутилфосфинов к соответствующим 2-формилфенокси производным, которые сравнительно легко синтезируются из натриевой соли салицилового альдегида и дитозилатов моно-, ди, три и тетраэтиленгликолей (рис. 19). Данный подход очень эффективен при получении низкоплавких соединений с дибутильными заместителями при атоме фосфора, которые легко отделяются от побочных продуктов промывкой петролейным эфиром.

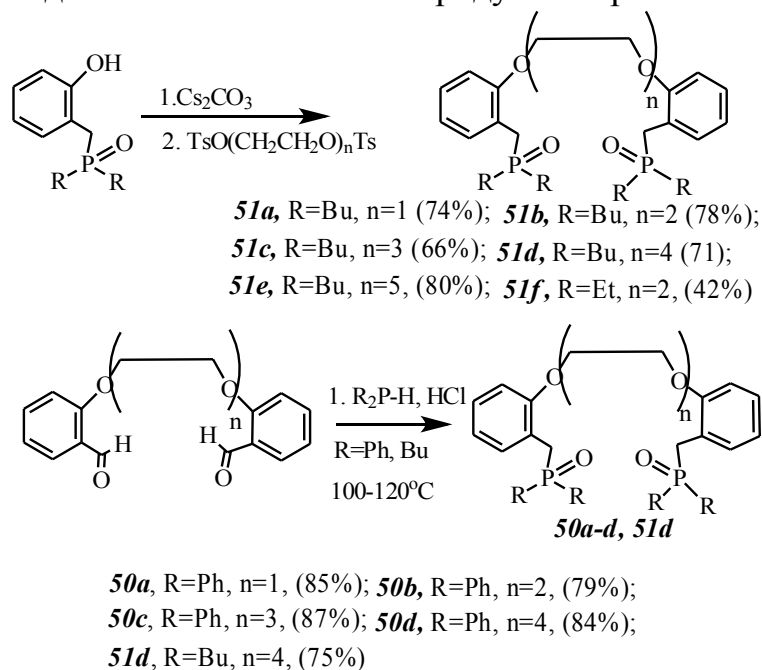


Рис. 18 - Схема получения фосфорилподандов **50a-d** и **51a-f** с фосфорилметильными концевыми группами

пирокатехина **52j** и пиридинсодержащее соединение **52k** (рис. 19). Поскольку исходная окись винилдифенилфосфина является сравнительно труднодоступным соединением, нами был разработан новый метод получения фосфорилподандов **52**, основанный на реакции синтетически доступного триметилсилилового эфира дифенилфосфинистой кислоты с дигалоид-производными полиэтиленгликолей (рис. 19). Используя данный синтетический подход, были получены соединения **52b-52h**. Установлено, что в случае бромидов и тозилатов полиэтиленгликолей реакция протекает при 140 °С -150 °С, хлориды требуют более жестких условий (180 °С -200 °С). По данной схеме впервые был получен фосфорилподанд **52h** – производное ди(п-толил)-фосфининовой кислоты, хорошо растворимое в малополярных растворителях. Следует также заметить, что моноподанды **52d** (n=2) и **52e** (n=3), описанные в литературе как маслообразные вещества, данным методом получены в кристаллическом виде с т.пл.=79 °С -82 °С и с т.пл. 52°С -55 °С соответственно, что свидетельствует о его высокой эффективности.

В отличие от соединений **52** в концевых фрагментах фосфорилподандов **53** имеется лишь одно метиленовое звено. Простейший представитель этого типа подандов **53a** получен с выходом 85 % взаимодействием окиси оксиметил-

Моноподанды **52** с 2-(дифенилфосфорил)этильными концевыми группами (рис. 19) можно рассматривать как структурные аналоги соединений **47**, у которых конформационно жёсткое бензольное кольцо заменено подвижным этановым фрагментом. Первоначально для получения **52** нами использовалась реакция присоединения полиэтиленгликолей к окиси винилдифенилфосфина. Этим методом впервые синтезирован фосфорилподанд несимметричного строения **52a**, производное

дифенилфосфина с дифенилфосфорилметанолтозилатом в безводной двухфазной системе Cs_2CO_3 тв./диоксан при 100°C (рис. 20). Соединения **53b-g** синтезированы в аналогичных условиях алкилированием окиси оксиметилдифенилфосфина дитозилатами или дихлоридами соответствующих гликолей с выходами 71 %-85 % (рис. 20).

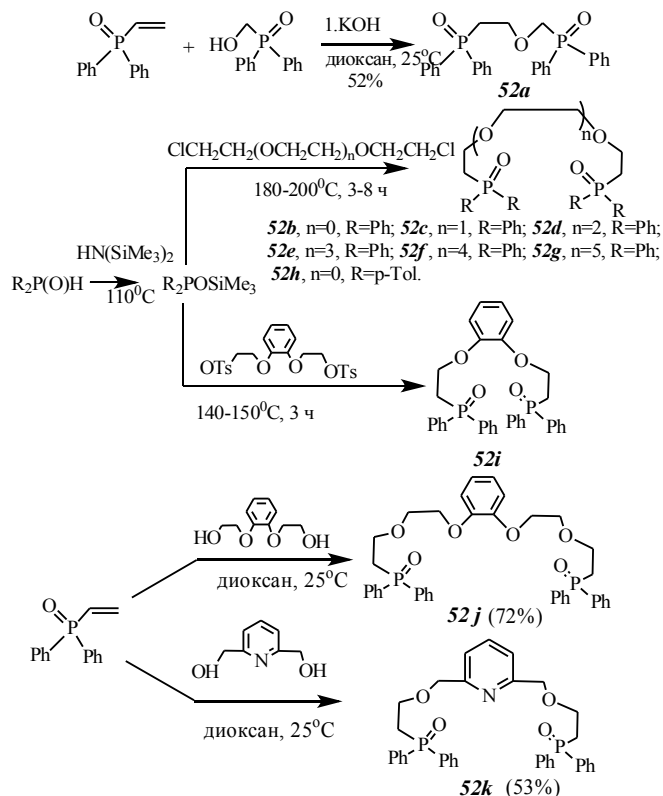


Рис. 19 - Схема получения фосфорилподандов **52a-k**

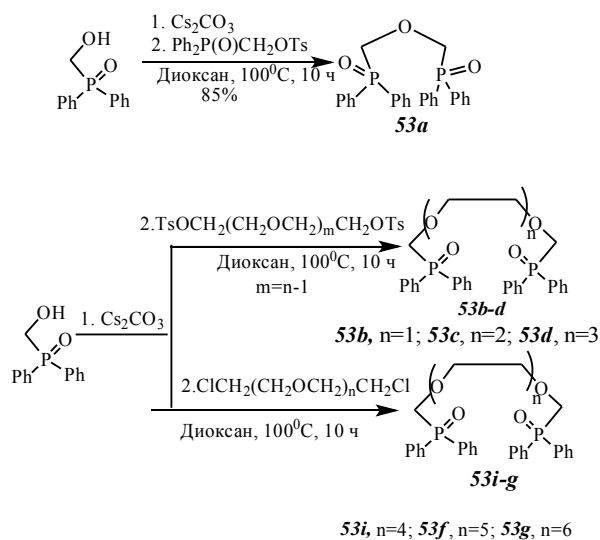


Рис. 20 - Схема получения фосфорилподандов **53a-53h**

Моноподанды с о-диэтоксифосфинилфенильными концевыми группами **54a-n** представляют самостоятельный интерес не только как нейтральные комплексообразующие соединения, но и являются исходными веществами для получения фосфорилподандов кислотного типа. Соединения **54a-e** и пирокатехиновое производное **54f** получены взаимодействием безводного фенолята **13a** с соответствующими дитозилатами полиэтиленгликолей в диоксане при 80°C - 100°C (рис. 21). С целью изучения влияния структурных факторов на физико-химические свойства фосфорилподандов типа были синтезированы производные диэтиленгликоля **54g-m**, их тетрадентатный аналог **54h** и несимметричный нейтральный фосфорилподанд **54n** с концевыми группами фос-финоксидного и фосфонатного типа (рис. 21).

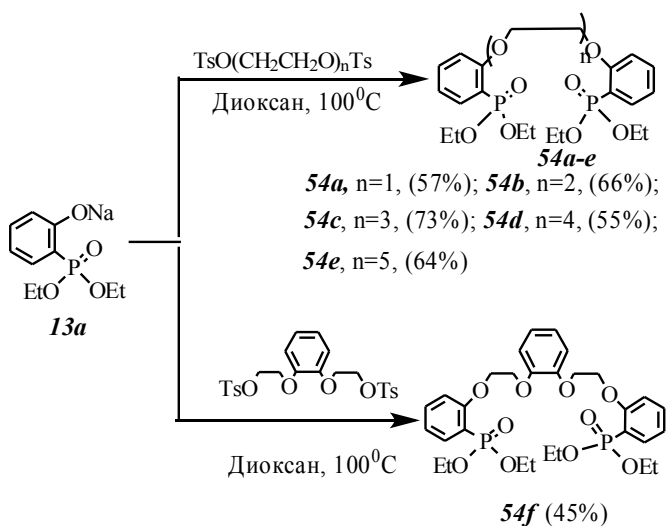


Рис. 21- Схема получения фосфорилподандов **54a-f**

кислотных фосфонатов, путем их обработки триэтилортоформиатом с одновременной отгонкой фракций с т. кип. ≤ 130 °С.

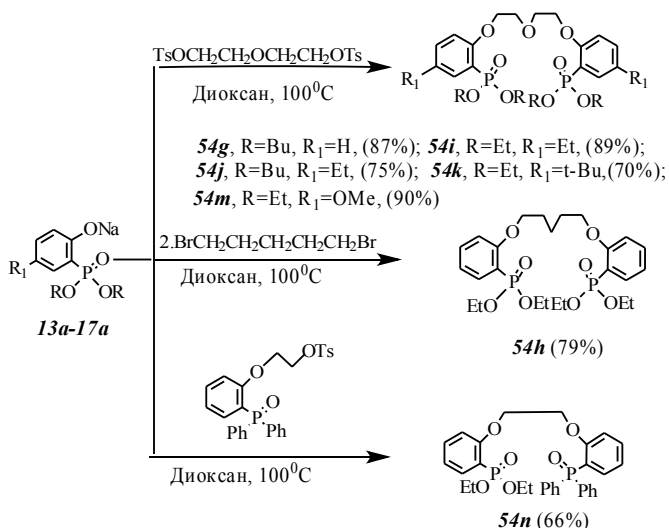


Рис. 22- Схема получения нейтральных фосфорилподандов **54g-m**, **54h** и **54n**

Дальнейшие исследования показали, что алкилирование фенолов **13-17** в двухфазной системе NaОНтв./диоксан сопровождается частичным (до 25 %) щелочным гидролизом конечных соединений **54** до соответствующих кислых полуэфиров **55**, поэтому для препаративного получения нейтральных фосфонатов **54a-f** требуется дополнительная стадия этерификации

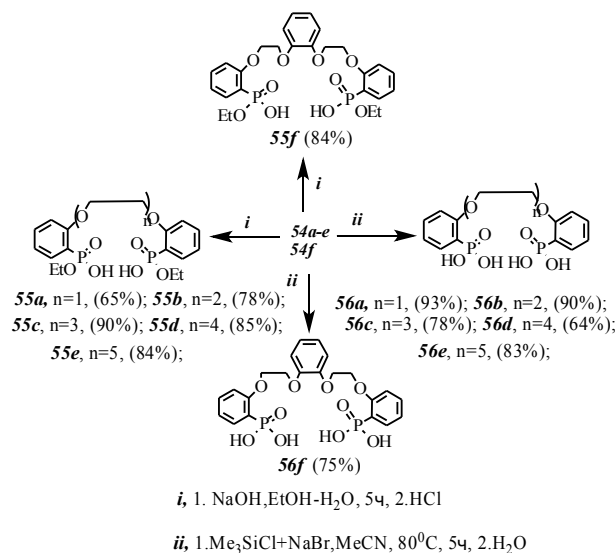


Рис. 23 - Схема получения фосфорилподандов кислотного типа

Двухосновные дифосфоновые кислоты **55a-f** препаративно получены щелочным гидролизом нейтральных фосфорилподандов **54a-f** в водно-спиртовой среде (рис. 23), четырехосновные дифосфоновые кислоты **56a-f** синтезированы гидролизом соответствующих триметилсилиловых эфиров при комнатной температуре. Последние, в свою очередь были получены из нейтральных **54a-f** или кислых **55a-f** фосфонатов действием ТМБС, который генерировался в реакционной среде из NaBr и триметилхлорсилана (рис. 23).

Фосфорилсодержащие ди- и триподанды можно рассматривать как разомкнутые аналоги криптанов, полиэфирные цепочки которых имеют фосфорилсодержащие концевые группы, а в качестве узловых фрагментов используются нейтральные **57a-c**, **59a-c**, **60a-c** или кислотные **58a-b** фосфорилсодержащие группы, фрагменты триэаноламина **61a-b** и трибензиламина **61c**. Впервые нейтральные диподанды **57a-c** нами были

получены взаимодействием натриевых солей соответствующих о-фосфорилированных фенолов окисью метилди(дихлорметил)фосфина в диоксане при 100 °С в течение 16 ч (рис. 24). Применение метода МФК с использованием систем NaОНтв./диоксан и Cs₂CO₃тв./диоксан не дает существенных синтетических преимуществ, в то время как использование микроволнового нагрева при мощности 30 W позволяет существенно сократить время реакции. Фосфиновые кислоты **58a-b** получены алкилированием о-фосфорилфенолов менее реакционноспособной натриевой солью бис(хлор-метил)фосфиновой кислоты в диоксане при 100 °С. Фосфорилподанд **58a** является высокоплавким соединением и легко выделяется кристаллизацией из диоксана или ТГФ. Для выделения и очистки стеклообразного соединения **58b**, его этерифицировали триэтилортоформиатом в соответствующий этиловый эфир **59b**, который очищали препаративной колоночной хроматографией на силикагеле и затем гидролизовали до **59b** (рис. 24). В дальнейшем нами было установлено, что этиловые эфиры **59a-c** могут быть получены алкилированием соответствующих фенолов

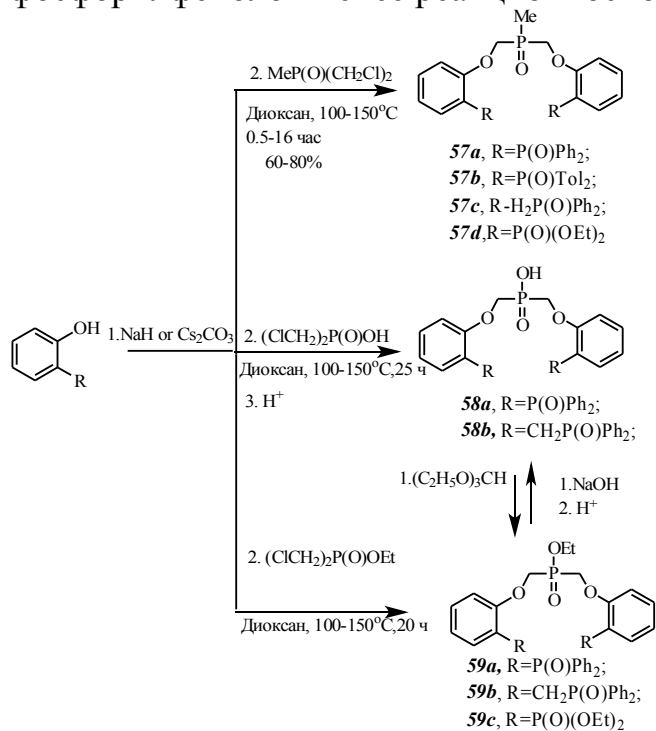


Рис. 24 - Схема получения фосорилсодержащих диподандов нейтрального **57a-c** и **59a-c** кислотного **58a-b** типов

этиловым эфиром бис(хлор-метил)фосфиновой кислоты в условиях МФК (NaОНтв./диоксан и Cs₂CO₃тв./диоксан). Однако и в этом случае для получения препаративных выходов этих соединений необходимы дополнительные стадии этерификации и щелочного гидролиза (рис. 24).

Соединения **60a-c** синтезированы в условиях МФК в системе Cs₂CO₃ тв./диоксан при температуре 100 °С, выделение и очистка осуществлена препаративной колоночной хроматографией на силикагеле. Выход составил 90 % и 75 % соответственно (рис. 25). Для получения(триподандов **61a** и **61b** производных триэтаноламина использовались межфазные условия NaОНтв./диоксан и Cs₂CO₃тв./диоксан при температуре 100 °С, очистка производилась колоночной хроматографией на нейтральной окиси алюминия (рис. 25).

Фосфорилсодержащий триподанд **61c** впервые нами получен алкилированием трис(2-оксибензил)амин дифенилфосфорилметанолтозилатом в двухфазной системе NaОНтв. / диоксан при 100 °С с выходом 61 % (рис. 25).

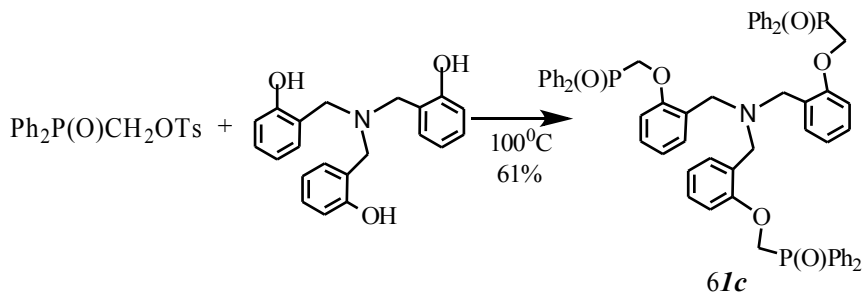
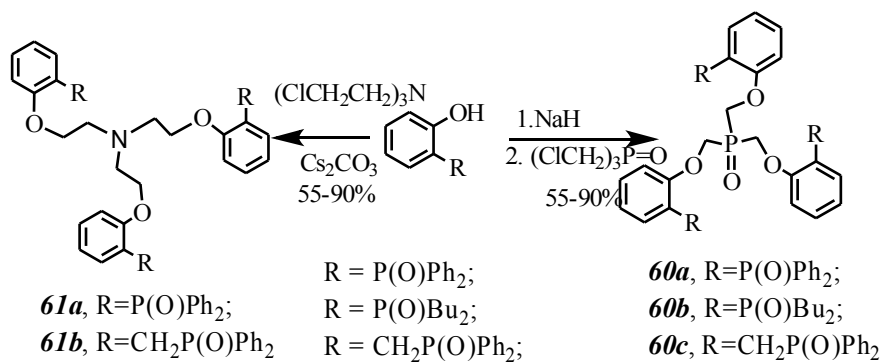


Рис. 25 - Схема получения фосфорилсодержащих триподандов **60a-c**, **61a-b** и **61c**

Зависимость комплексообразующей способности моно-, ди-, и трифосфорилподандов от их строения

На примере нейтральных фосфорилподандов фосфиноксидного типа **47a-e**, их более липофильных трет-бутильных аналогов **48a-e**, конформационно подвижных фосфорилподандов **50a-e** и фосфонатных соединений **54a-e** изучено влияние длины полиэтиленгликолевой цепочки на комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов (ЩМ). Количественно комплексообразующую способность оценивали по значениям констант устойчивости комплексов M^+L , которые были определены кондуктометрическим методом в смешанном растворителе ТГФ - хлороформ (4:1, по объему) при 25 °С (рис. 26 а-г).

Установлено, что увеличение числа полиэфирных звеньев (n) в структуре фосфорилподандов **47a-e** и **48a-e** приводит, как правило, к увеличению комплексообразующей способности по отношению ко всем катионам ЩМ. Наиболее отчетливо эта тенденция проявляется в случае катионов большого радиуса - K^+ , Rb^+ и Cs^+ , что нашло свое отражение в монотонном увеличении $\lg K$ с ростом n (рис. 26а и 26б). Для катионов малого радиуса Li^+ и Na^+ зависимости $\lg K$ от n не являются монотонными. В случае катиона Li^+ наблюдаются два резко выраженных максимума при $n=1$ и 3 и один минимум при $n = 2$, а для катиона Na^+ - один максимум при $n=4$. Характер зависимостей $\lg K$ от длины полиэфирной цепочки лиганда, по-видимому, обусловлен жесткими пространственными требованиями катионов Li^+ и Na^+ к структуре фосфорилподанда, которая не при всех значениях n обеспечивает оптимальное участие донорных центров во взаимодействии с катионом M^+ . С этой точки зрения структуры тетра- (**47a**, **48a**) и гексадентатных моноподандов **47c**, **48c** в

случае катиона Li^+ и гептадентатных **47d**, **48d** моноподандов в случае катиона Na^+ оказываются наиболее благоприятными для достижения оптимального расположения всех донорных центров лиганда вокруг M^+ , что подтверждается высокими значениями $\lg K$ соответствующих комплексов, особенно с катионом Li^+ . Закономерности влияния длины полиэфирной цепочки на комплексообразующую способность фосфонатных моноподандов **54a-e** с 2-диэтоксифосфорилфенильными концевыми группами (рис. 26г) аналогичны полученным для **47a-e** и **48a-e**. Это, безусловно, указывает на принципиальное сходство процессов образования комплексов катионов Li^+ и Na^+ с изодентатными фосфорилподандами обоих типов.

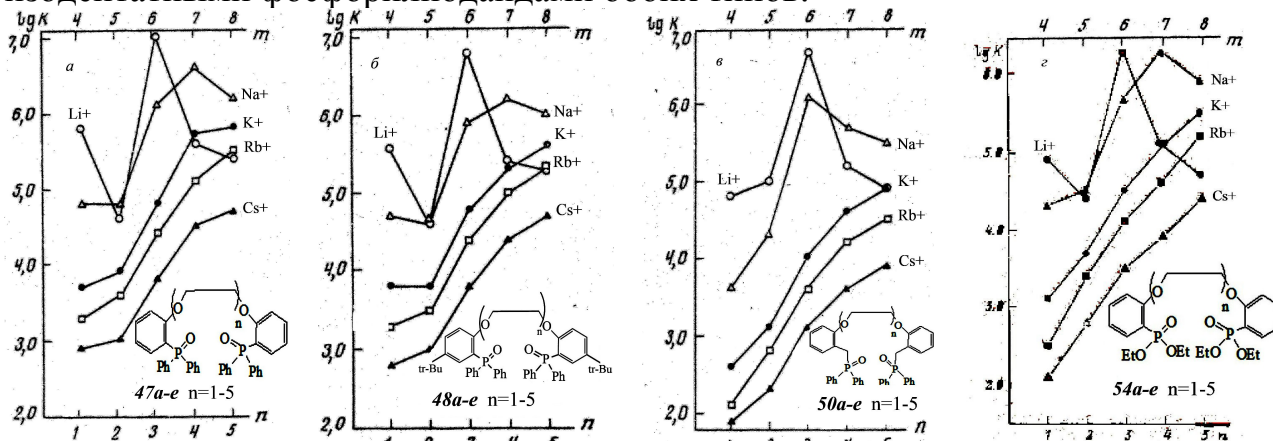


Рис. 26а-г. Зависимости логарифмов констант устойчивости комплексов M^+L фосфорилподандов **47a-e** (а), **48a-e** (б), **50a-e** (в) и **54 a-e** (г) с 2,4-динитрофенолятами щелочных металлов в смеси ТГФ-хлороформ (4:1) от числа координирующих центров m и числа этиленгликолевых звеньев n

Моноподанды **47a-e** практически всегда более эффективно связывают катионы щелочных металлов, чем их изодентатные аналоги **50a-e** (рис. 26а и 26в). Особенно четко эта закономерность обнаруживается в случае катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ , для которых различия в $\lg K$ соответствующих комплексов достигают 0,7-1,2 лог. ед. Для комплексов Na^+ изодентатных лигандов **47a-e** и **50a-e** различия в $\lg K$ примерно такие же (от 0,5 до 1,2 лог. ед.), за исключением гексадентатных лигандов **47с** и **50с** проявляющих одинаковую эффективность относительно катиона Na^+ . И только в ряду соответствующих комплексов Li^+ имеет место единственный случай, когда эффективность пентадентатного моноподанда **50b** оказывается выше (на 0,4 лог. ед.) его изодентатного аналога **47b**, тогда как комплексообразующая способность остальных лигандов **47** на 0,3-1,0 лог. ед. больше, чем соответствующих лигандов **50**.

Следует отметить, что значения $\lg K$ литиевых комплексов соединений **47с**, **47n** и **48с** существенно превышают аналогичные величины для наиболее сильных фосфорсодержащих комплексообразователей и краун-эфиров (табл. 1). Установлено, что $\lg K$ комплексов фосфорилподандов **48a-e**, содержащих в концевой группе трет-бутильный заместитель, всегда оказываются несколько ниже, чем соответствующие $\lg K$ комплексов лигандов **47a-e** без таких заместителей (рис. 26 б).

Таблица 1 - Логарифмы констант устойчивости комплексов M^+L фосфорилподандов **47a-e** и **48a-e** и ряда краун-эфиров с 2,4-динитрофенолятами щелочных металлов в смеси ТГФ-хлороформ (4:1)

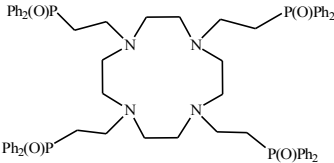
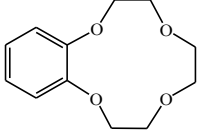
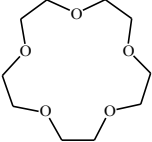
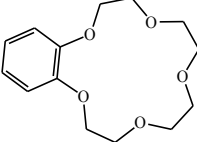
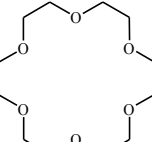
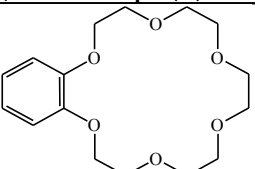
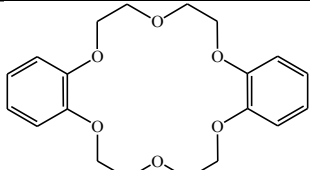
Соединение	lgK				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
47a	5.8	4.8	3.7	3.3	2.9
48a	5.6	4.7	3.8	3.3	2.8
47b	4.6	4.8	3.7	3.6	3.0
48b	4.6	4.6	3.8	3.5	3.0
47c	7.0	6.1	4.8	4.4	3.8
48c	6.8	5.9	4.8	4.4	3.8
47d	5.6	6.6	5.7	5.1	4.5
48d	5.4	6.2	5.3	5.0	4.4
47e	5.4	6.2	5.8	5.5	4.7
48e	5.3	6.0	5.6	5.3	4.7
	5.9	6.3	5.0	-	3.6
	2.8	3.0	2.6	2.4	2.2
	4.6	4.9	4.9	4.7	4.0
	3.9	4.5	4.4	3.8	3.3
	5.5	6.6	5.5	4.9	4.5

Таблица 1 - Продолжение					
	5.1	6.3	5.4	4.7	4.5
	5.6	6.0	5.0	4.6	4.4

Теоретически наличие большего числа фосфорильных групп, обладающих повышенной координационной способностью, должно приводить к увеличению эффективности взаимодействия этих фосфорилподандов с катионами металлов. Однако, при сравнии значений $\lg K$ для диподандов **57a-c** и изодентатного моноподанда **47b** (табл. 2), оказалось, что введение дополнительной фосфорильной группы приводит к незначительному увеличению комплексообразующей способности по отношению к катионам Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Но в случае Li^+ происходит довольно существенное упрочнение комплекса, по-видимому, только в этом случае реализуется эффективное взаимодействие большинства координирующих центров диподандов **57a-c** с катионом.

Таблица 2 - Логарифмы констант устойчивости комплексов состава M^+L и коэффициенты селективности фосфорилсодержащих ди- и триподандов **57a-c**, **60a** и моноподандов **47b** и **50b** с 2,4-динитрофенолятами щелочных металлов в смеси ТГФ-хлороформ (4:1)

Соединение	$\lg K$					$K_{\text{Li}}/K_{\text{Na}}$
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	
57a	6.0	5.0	4.0	3.7	3.3	10.0
57b	6.1	5.1	4.1	3.7	3.2	10.0
57c	6.2	4.6	3.3	3.2	2.7	39.8
60a	6.9	5.9	4.8	4.4	3.9	10.0
47b	4.6	4.8	3.7	3.6	3.0	0.1
50b	5.0	4.3	3.1	2.8	2.3	5.0

47с	7.0	6.1	4.8	4.4	3.8	10.0
-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Особенностью соединения **57с** является проявление высокой Li^+/Na^+ селективности ($K_{\text{Li}}/K_{\text{Na}} = 39.8$), которое значительно выше аналогичной величины как для моноподанда **50b**, так и для диподанда **57a** (табл. 2).

Наличие третьего полиэфирного фрагмента в триподанде **60a** приводит к довольно существенному увеличению комплексообразующей способности по сравнению с диподандом **57a**. Однако, это соединение незначительно уступает по эффективности взаимодействия с катионом Li^+ более синтетически доступному гексадентатному моноподанду **47с**. Вероятно, в этом случае конформационно жесткая структура триподанда препятствует реализации оптимального взаимодействия координирующих центров с катионом Li^+ .

Влияние алкильных и фенильных заместителей при фосфорильной группе на комплексообразующую способность нейтральных моноподандов по отношению к катионам щелочных металлов

Среди исследованных фосфорилподандов наиболее высокие значения $\lg K$ комплексов M^+L с катионами ЩМ имеют комплексы соединений **47a-e** и **50a-e** с катионами Li^+ и Na^+ (рис. 26 а-в). Замена фенильных радикалов при атоме фосфора в фосфорилподандах **47a-e** на более электроотрицательные этокси-группы (соединения **54a-e**) приводит к заметному снижению значений $\lg K$, обусловленному, по-видимому, уменьшением координирующей способности фосфорильных атомов кислорода концевых групп. Однако, характер зависимостей $\lg K$ от длины полиэфирной цепочки лиганда в интервале n от 1 до 5 для всех катионов ЩМ сохраняется (рис. 26 г). Ожидалось, что электронодонорные алкильные заместители при фосфорильной группе позволят увеличить комплексообразующую способность фосфорилподандов данного типа. С этой целью были синтезированы моноподанды **49a-e** с 2-(дибутилфосфорил)фенильными и **51a-e** с 2-(дибутилфосфорилметил)фенильными концевыми группами. На рис. 27 б и 28 б представлены зависимости $\lg K$ комплексов катионов щелочных металлов M^+L от числа звеньев $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в полиэфирной цепи n и общего числа m донорных центров моноподандов **49a-e** и **51a-e**. На рис. 27 а и 28 а приведены аналогичные зависимости для моноподандов **50a-e** и **51a-e**. Оказалось, что замена фенильных групп при атоме фосфора на бутильные, т. е. переход от соединений **47a-e** к **49a-e** и от **50a-e** к **51a-e** приводит не к повышению, а к заметному, а иногда и резкому падению эффективности последних по отношению ко всем катионам щелочных металлов независимо от длины полиэфирной цепочки фосфорилподанда, при сохранении характера изменения значений $\lg K$ от длины полиэфирной цепи (рис. 27 а,б).

Несмотря на симбатность зависимостей $\lg K$ от n , отражающую, по-видимому, принципиальное сходство процессов образования комплексов M^+L

моноподандами **47a-e** и **49a-e**, с одной стороны, и соединениями **50a-e** и **51a-e** – с другой, замена электроноакцепторных фенильных заместителей при атоме фосфора на электронодонорные бутильные в подавляющем большинстве не только не приводит к ожидаемому усилению комплексообразующей способности бутильных моноподандов, но, наоборот, почти всегда снижает ее, иногда на несколько порядков.

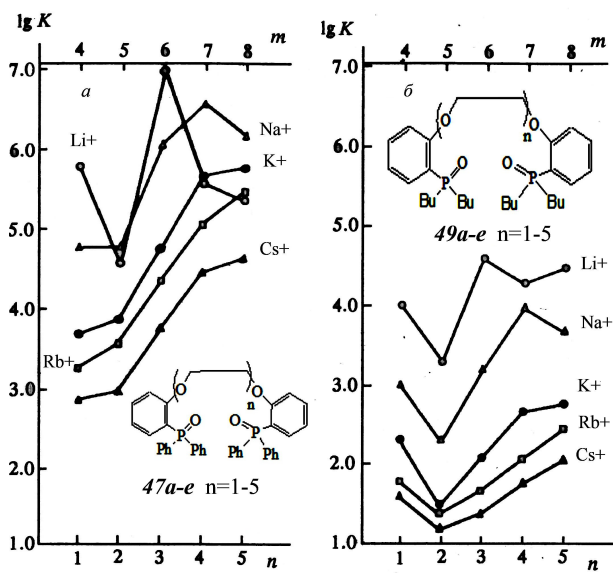


Рис. 27 а-б - Зависимости $\lg K$ комплексов катионов щелочных металлов M^+L от числа звеньев CH_2CH_2O в полиэфирной цепи n и общего числа донорных центров m для моноподандов **47a-e** (б) и **49a-e** (а) соответственно.

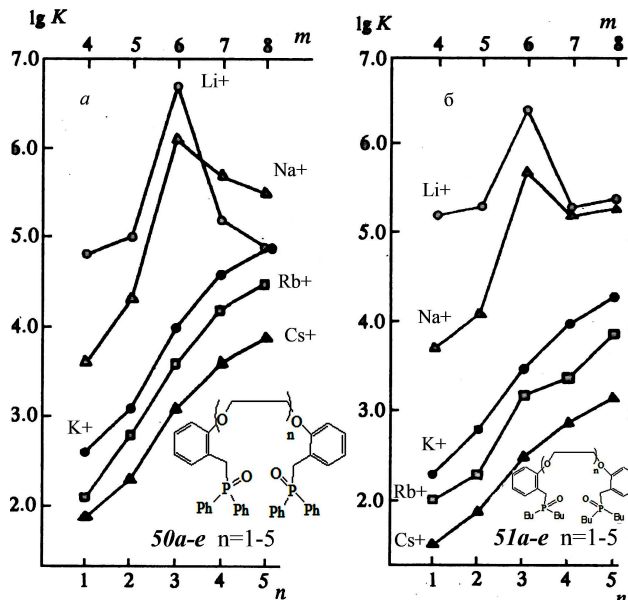
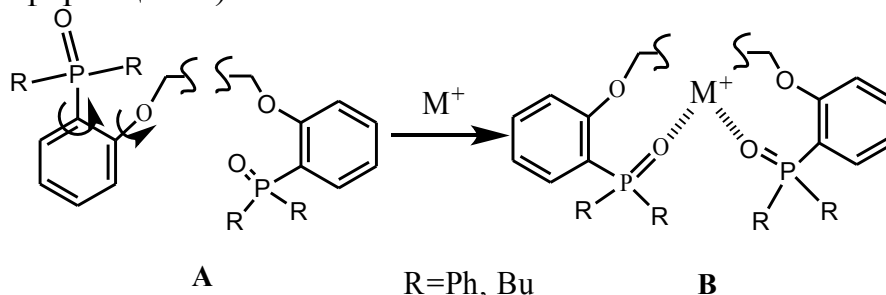


Рис. 28 а-б - Зависимости $\lg K$ комплексов катионов щелочных металлов M^+L от числа звеньев CH_2CH_2O в полиэфирной цепи n и общего числа донорных центров m для моноподандов **50a-e** (б) и **51a-e** (а) соответственно.

Для объяснения такого аномального эффекта алкильных заместителей были проведены структурные исследования фосфорилподандов и о-фосфориланизолов – соединений, которые моделируют их концевые группы. Показано, что в свободном состоянии фосфорилподанды с фенильными заместителями при фосфорильной группе находятся, как правило, в *S*-образной форме, при этом фосфорильные и анизольные атомы кислорода максимально разобщены (конформация А).

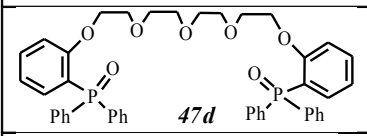
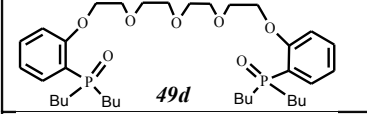
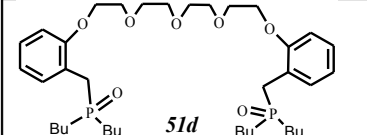


При комплексообразовании фосфорилподанд переходит и *S*-образную форму, при этом, по-видимому, происходит поворот фосфорильных групп вокруг связей P-C и фосфорильные группы, направленные в свободном лиганде наружу, оказываются направленными внутрь молекулы фосфорилподанда (конформация В). Вероятно, бутильные заместители в соединениях **49a-e**

создают несколько большие препятствия вращению фосфорильных групп вокруг Р-С связи, чем в фенильные в *47a-c*. Введение СН₂-фрагмента между бензольным кольцом и фосфорильной группой практически полностью нивелирует различия в барьерах вращения в соединениях *50 a-e* и *51a-e*.

Анализ термодинамических характеристик комплексообразования LiNCS с фосфорилподандами *47d*, *49d*, *51d* в ацетонитриле при 25 °С, полученных методом растворной калориметрии (табл. 3) явился еще одним подтверждением влияния стерических факторов на комплексообразующую способность данного типа фосфорилподандов. При переходе от соединения *47d* с фенильными заместителями при фосфорильной группе к его изодентатному дибутильному аналогу *49d*, фосфорильная группа которого обладает более высокой координирующей способностью, действительно происходит существенное увеличение вклада энтальпийной составляющей, которая, однако, компенсируется энтропийным эффектом, что в итоге приводит к понижению значения lgK устойчивости комплекса.

Таблица 3 - Термодинамические характеристики комплексообразования LiNCS с фосфорилподандами *47d*, *49d*, *51d* в ацетонитриле при 25 °С для комплексов состава 1:1

Фосфорилподанд	lg K	ΔH кДж моль ⁻¹	ΔS Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG кДж моль ⁻¹
	2.40	-17.9	-14.0	-13.72
	2.19	-26.5	-47.0	-12.50
	3.44	-17.1	8.5	-19.64

Фосфорильный и макроциклический эффект в комплексообразовании на примере катионов щелочных металлов

По аналогии с хорошо известным макроциклическим эффектом нами было сформулировано понятие фосфорильного эффекта как меры повышения комплексообразующей способности фосфорилсодержащего моноподанда по сравнению с изодентатным глимом. Количественно фосфорильный и макроциклический эффекты определяются как изменение lgK для катиона М⁺ при переходе от глима к изодентатному фосфорилсодержащему моноподанду или изодентатному краун-эфиру в соответствии с соотношениями:

$$\Delta \lg K = \lg K (M^+, P(O)\text{-поданд}) - \lg K (M^+, \text{глим})$$

$$\Delta \lg K = \lg K (M^+, \text{краун-эфир}) - \lg K (M^+, \text{глим})$$

где: $\lg K$ - логарифм константы устойчивости соответствующего комплекса M^+L .

Для каждого катиона щелочного металла и трех серий лигандов - краун-эфиров, глимов и близким к ним по структуре фосфорилподандов **52b-g** получены зависимости $\lg K$ комплексов M^+L от общего числа донорных центров (m) лиганда в интервале $m=3 \div 8$ для катиона Li^+ и $m=4 \div 8$ для остальных M^+ в смешанном растворителе ТГФ : $CHCl_3$ (рис. 29).

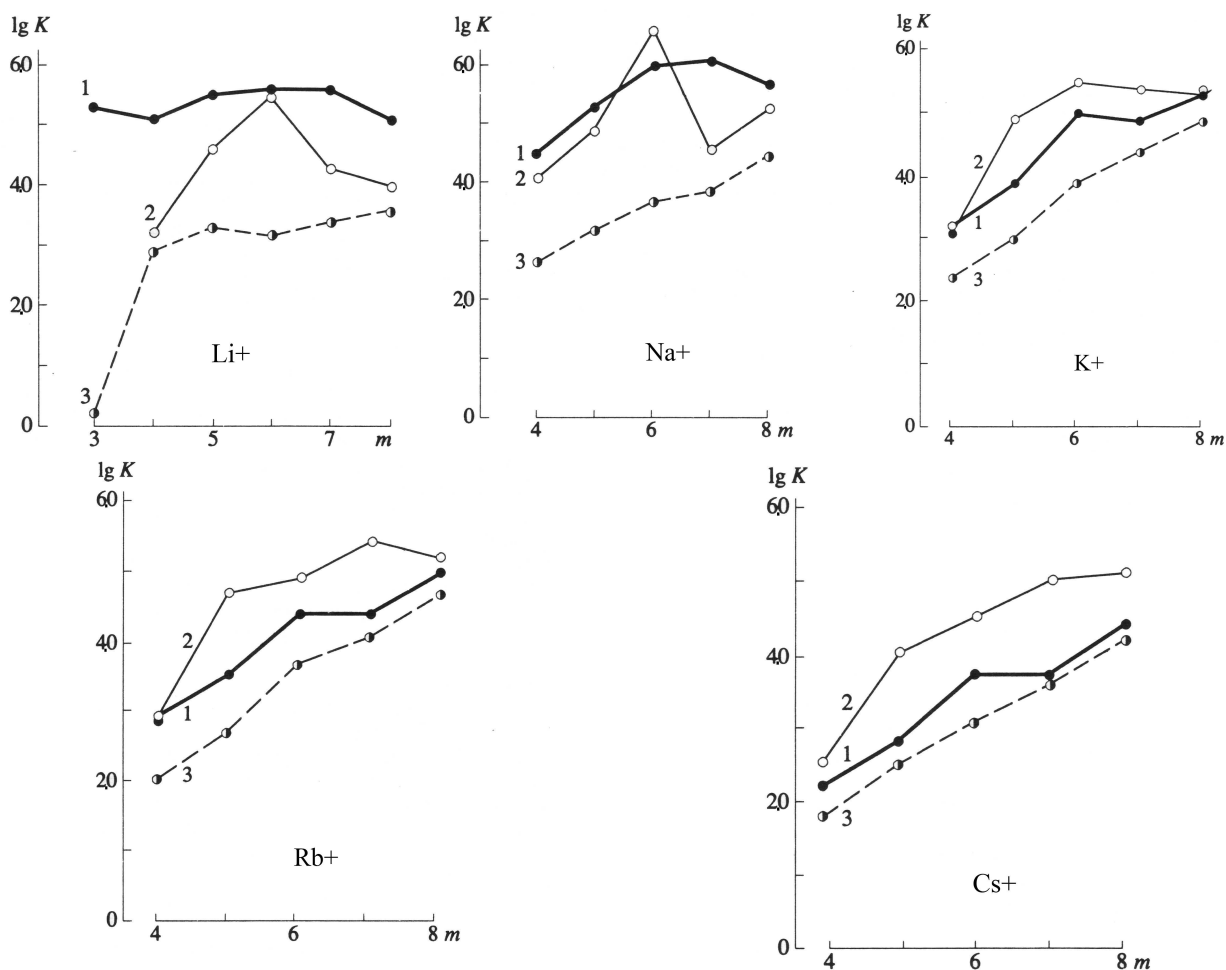


Рис. 29 - Зависимости $\lg K$ комплексов M^+L катионов щелочных металлов от числа m донорных центров лиганда (ТГФ : $CHCl_3$, 4 : 1 по объему; 25°C) 1-фосфорилподанды **52b-g**; 2-краун-эфиры(12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-21-краун-7, дибензо-24-краун-8); 3-глимы $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ $n=2-7$.

Эти зависимости позволяют проследить тенденции изменения фосфорильного и макроциклического эффектов для каждого из катионов M^+ при последовательном увеличении дентатности лигандов в каждой серии. Установлено, что для катионов Li^+ и Na^+ фосфорильный эффект всегда выше макроциклического за исключением гексадентатных лигандов, для которых оба эффекта практически совпадают (рис. 29). В случае катиона Na^+ фосфорильный эффект также всегда больше макроциклического (на 0.4 - 1.5 лог. ед.), и только для гексадентатных лигандов макроциклический эффект превышает фосфорильный на 0.6 лог. ед.

В случае катионов большого радиуса K^+ , Rb^+ и Cs^+ , напротив, макроциклический эффект оказывается больше фосфорильного на 0,5-1,2 лог. ед. при любой дентатности лигандов в интервале $m = 4\div 8$ (рис. 29). Сравнение аналогичных зависимостей $\lg K$ от числа донорных центров m для глимов и фосфорилподандов **52b-g** показывает, что вклад фосфорильных групп в координацию катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ последовательно уменьшается (рис. 29). Наиболее отчетливо эта закономерность проявляется при $m = 7$ и 8. Таким образом, установлено, что высокая дентатность лиганда приводит к выравниванию различий в способности подандов **52b-g** и глимов в координации с относительно "большими" катионами щелочных металлов, и особенно катиона Cs^+ . Это по-видимому, связано с тем, что катионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ обладают малой плотностью заряда по сравнению с катионами Li^+ и Na^+ и, как следствие, в меньшей степени чувствительны к "силе" донорных центров лиганда. Этот эффект особенно заметен в случае "длинных" лигандов с большим числом донорных центров, где роль концевых фосфорильных групп в общем ион-дипольном взаимодействии относительно невелика.

Высокая конформационная подвижность фосфорилподандов допускает образование металлокомплексов различной стехиометрии. Так, например, пентадентатный фосфорилподанда **47b** образует комплекс с двумя катионами Na^+ и его строение подтверждено методом рентгено-структурного анализа (рис. 12). Методом растворной калориметрии, было установлено, что фосфорилподы **47a-e** и **52f** с $CaCl_2$ в этаноле образуют комплексы состава 1:1 и 1:2 (M:L), при этом величины ступенчатых констант устойчивости комплексов 1:2, как правило, выше констант устойчивости комплексов состава 1:1. Высокие значения ступенчатых констант устойчивости обусловлены в большей степени энтальпийным вкладом для комплексов состава 1:1 и энтропийным вкладом для комплексов состава 1:2. В ацетонитриле фосфорилподанд **52f** с катионами K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} образует комплексы состава 1:1 и 1:2 (M:L), а с катионом Na^+ комплекс состава 1:1. Однако с катионом Li^+ , обладающим наименьшим радиусом в ряду щелочных металлов, этот фосфорилподанд способен образовывать как комплекс состава Li^+L ($\lg K_1=3.5$), так и биядерный комплекс $2Li^+L$ ($\lg K_2=6.0$). Селективность связывания **52f** с катионом Li^+ существенно выше, чем у краун-эфиров.

Нами было впервые проведено изучение комплексообразования и катионной селективности нейтрального фосфорилсодержащего триподанда – трис[(2-дифенилфосфорилметил)феноксиптил]амина **61b** с катионами Li^+ и Na^+ в ацетонитриле с совокупным использованием методов растворной калориметрии, ЯМР 7Li и ^{23}Na и масс-спектрометрии. Состав комплексов, логарифмы констант равновесий, энтальпии

комплексообразования в случае метода калориметрии и химические сдвиги ЯМР ^7Li и ^{23}Na комплексов были рассчитаны из экспериментальных кривых титрования с использованием компьютерной программы CHEM-EQUI. Для подтверждения состава комплексов **61b** с LiNCS и NaNCS в ацетонитриле использовался метод электрораспылительной масс-спектрографии ЭРИАД (экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении), который позволяет непосредственно определить формы существования катионов в растворе. В масс-спектрах ацетонитрильного раствора, содержащего LiNCS и триподанд **61b** с $M = 1019.5$, по наиболее распространенным изотопам зафиксированы следующие основные

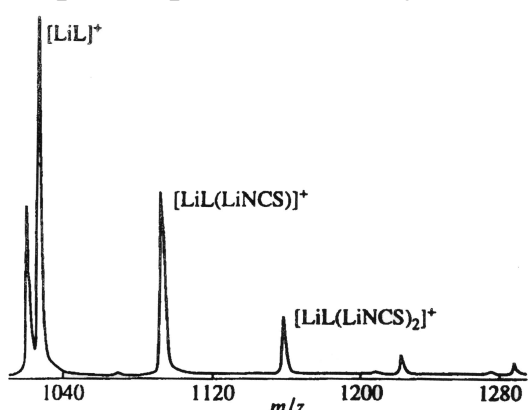


Рис.30– Масс-спектр раствора LiNCS и **61b** в ацетонитриле

ионы, m/z : $[\text{Li}_2\text{L}]^{2+}$, 516.7; $[\text{LiL}]^+$, 1026.7; $[\text{LiL}(\text{LiNCS})]^+$, 1091.7; $[\text{LiL}(\text{LiNCS})_2]^+$, 1157.7; $[\text{LiL}(\text{LiNCS})_3]^+$, 1221.7 (рис. 30). Состав комплексов (M:L) согласуется с калориметрическими данными и данными ЯМР ^7Li . По-видимому, можно считать, что в состав комплексного иона литий входит как в виде катиона, так и в виде недиссоциированной соли. В масс-спектре раствора триподанда **61b** в ацетонитриле с добавкой NaCl - зафиксированы следующие ионы m/z : $[\text{NaHL}]^{2+}$, 521.7; $[\text{HL}]^+$, 1020.5;

$[\text{NaL}]^+$, 1042.5 - полиядерные комплексы не обнаружены.

Экстракционная способность фосфорилподандов

Известно, что конструирование эффективных и селективных экстрагентов является актуальной и достаточно сложной проблемой. Поскольку в структуры фосфорилсодержащих подандов входят как фрагменты полиэфиров - хорошо известных экстрагентов щелочных, щелочноземельных металлов (краун-эфиры, глимы и полиэтиленгликоли), так и фрагменты эффективных экстрагентов лантанидов и актининов (трибутилфосфат (ТБФ), триоктилфосфиноксид и др.), целенаправленное изучение влияния структурных особенностей фосфорилподандов на извлечение ряда типичных представителей s-, d- и f-элементов представляет несомненный интерес.

Влияние структурных особенностей фосфорилподандов на экстракцию пикратов щелочных и щелочноземельных металлов

Высокие значения lgK устойчивости комплексов ряда фосфорилподандов с катионами ЩМ, послужили толчком к изучению процессов экстракции этих элементов. Первое изучение экстракционных свойств ряда фосфорилподандов было выполнено для пикратов ЩМ и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) из водных растворов 0.01 M растворами **52b-e** в CHCl_3 и CH_2Cl_2 (табл. 4). Полученные результаты показали, что для LiPic значения коэффициентов

распределения (D) в хлороформе максимальны для тридентатного **52b** и пентадентатного соединения **52d**, в то время как NaPic наиболее эффективно экстрагируют пента- и гексадентатные соединения **52d** и **52e**. Для других щелочных металлов значения D с увеличением дентатности, как правило, проходят через максимум, который соответствует оптимальному количеству донорных центров. В сопоставимых экспериментальных условиях фосфорилподанды **52b-e** проявляют существенно меньшую экстракционную способность по отношению к катионам ЩМ по сравнению с краун-эфирами, содержащими от 4 до 8 атомов кислорода.

Таблица 4 - Экстракция пикратов ЩМ растворами подандов **52b-e** в CHCl_3 и CH_2Cl_2 ($C_{\text{me}}=0.01 \text{ M}$, $C_{\text{L}} = 0.01\text{M}$)

Поданд	D x 10 ³ (CHCl ₃)					D x 10 ³ (CH ₂ Cl ₂)				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
52b	1.8	1	28	2	<1	33	23	49	10	15
52c	0.9	0.1	52	0.8	<1	22	18	127	8	27
52d	2	7	38	0.5	<1	59	17	63	1	<1-
52e	1.6	5	32	3	2	100	64	81	19	32

Пикраты ЩМ по сравнению с пикратами ЩМ в целом более эффективно экстрагируются подандами **52b-e**. Максимальные значения коэффициента распределения получены при экстракции $\text{Sr}(\text{Pic})_2$, причем они последовательно возрастают с увеличением длины полиэфирной цепи, то есть с увеличением числа донорных центров в фосфорилподанде. (табл.5). Пикрат магния независимо от длины полиэфирной цепи экстрагируется соединениями **52b-e** лучше, чем краун-эфирами. $\text{Ca}(\text{Pic})_2$ экстрагируется фосфорилподандом **52e** на уровне таких краун-эфиров, как диаза-18-краун-6 и дициклогексил-18-краун-6 (изомер А). Фосфорилподанды **47d-e**, **50b** и **50d-e** экстрагируют катионы ЩМ лучше, чем дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8

Таблица 5 - Экстракция пикратов ЩМ растворами подандов в **52b-e** в CHCl_3 и CH_2Cl_2 ($C_{\text{me}}=0.01\text{M}$, $C_{\text{L}} = 0.01\text{M}$)

Подан д	D x 10 ³ (CHCl ₃)				D x 10 ³ (CH ₂ Cl ₂)			
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
52b	2	120	43	20	117	780	330	210
52c	3	31	79	25*	100	320	620	180*
52d	24	138	466	474	110	420	1000	1500
52e	15	310	2200	100*	180	1020	3700	230*

* Концентрация $\text{Ba}(\text{Pic})_2 = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Закономерности экстракции некоторых d- и f – элементов фосфорилподандами

Исследования экстракции фосфорилсодержащими подандами **50a-c**, **52b-e**, **53b-d** в дихлорэтан (ДХЭ) Sc(III) и Pd(II) выявили заметное влияние числа

донорных центров m и конформационной жесткости концевых групп на коэффициенты извлечения (рис. 31, 32). При относительно низкой концентрации HCl (4.5M) наибольшей экстракционной способностью по отношению к скандию обладает поданд **52b** ($m=3$). Увеличение числа атомов кислорода в молекулах **52a-d** и **50a-c** приводит к монотонному уменьшению величины коэффициента распределения скандия (D_{Sc}). Для подандов **53a-d** эта зависимость имеет экстремальный характер, причем в случае пентадентатного поданда **52c** величина D_{Sc} имеет максимальное значение. Поданды **50c** и **47b** с жестким о-фениленовым фрагментом экстрагируют скандий наименее эффективно. Наибольшей экстракционной способностью в солянокислых средах обладают конформационно гибкие поданды **52b**, **53a**, и **53c** (рис. 31a). По-видимому, в этих случаях образуются гидрофобные координационные соединения с участием сольватированного катиона Sc^{3+} , обеспечивающие эффективный переход скандия в органическую фазу. При увеличении концентрации соляной кислоты до 6.2 M характер таких зависимостей несколько изменяется (рис. 31б). Так, экстремум в зависимости величины D_{Sc} от числа атомов кислорода в молекуле экстрагента наблюдается для поданда **50b**. В случае подандов **52b-e** при такой кислотности водной фазы D_{Sc} относительно мало зависит от числа атомов кислорода (рис. 31 б, зависимость 2), а для лиганда **52b** величина D_{Sc} даже уменьшается по сравнению с экстракцией скандия этим соединением из 4.5 M раствора HCl. По-видимому, при высокой кислотности водной фазы наблюдается более сильное влияние соэкстракции HCl этими соединениями, которая подавляет извлечение скандия в органическую фазу.

При экстракции скандия из 6 M растворов HCl 0.05 M растворами тридентатного поданда **53a**, монодентатной окисью трифенилфосфина, дициклогексил-18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в ДХЭ коэффициенты распределения скандия составляют 110, 5.2, 0.08 и менее 0.01 соответственно. Для неразбавленного ТБФ значения $D_{Sc} = 3$, а 0.05 M раствор ТБФ в ДХЭ скандий практически не экстрагирует. При извлечении скандия из 4.5 M раствора HCl 0.025 M растворами поданда **52b** в нитробензоле, дихлорэтаноле, четыреххлористом углероде, толуоле, хлороформе D_{Sc} увеличиваются по мере увеличения полярности растворителя и составляют 7.95, 6.25, 3.52, 3.40 и 0.32 соответственно. Резкое снижение значения D_{Sc} в хлороформе связано, по-видимому, с сольватацией растворителем координирующих центров молекулы экстрагента.

В случае Pd (II), который, как известно, экстрагируется из солянокислых сред в виде анионных хлоркомплексов, зависимость значений D_{Pd} от числа донорных центров m в молекуле фосфорилподандов **50a-c**, **52b-e**, **53a-d** имеет экстремальный характер с максимумами для пентадентатных соединений (рис. 32). При экстракции палладия 0.025M раствором **47b** в дихлорэтане (ДХЭ) из 3.5 M раствора HCl $D_{Pd} = 2.7$. Таким образом, полученные значения D_{Pd} возрастают в следующем порядке **47b** > **52d** > **50b** > **53c**, то есть, оптимальным мостиком между и полиэфирной цепью и фосфорильной группой являются

орто-фениленовый и диметиленовый фрагменты. Существенное увеличение извлечения Pd(II) фосфорилподандом **47b**, по-видимому, объясняется большей конформационной жесткостью структуры **47b**, по сравнению с изодентатным соединением **52d**. Следует отметить, что аналог соединения **52b**, не содержащий эфирного атома кислорода - диоксид дифосфина $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ проявляет значительно меньшую экстракционную способность по отношению к Pd(II) (рис. 32).

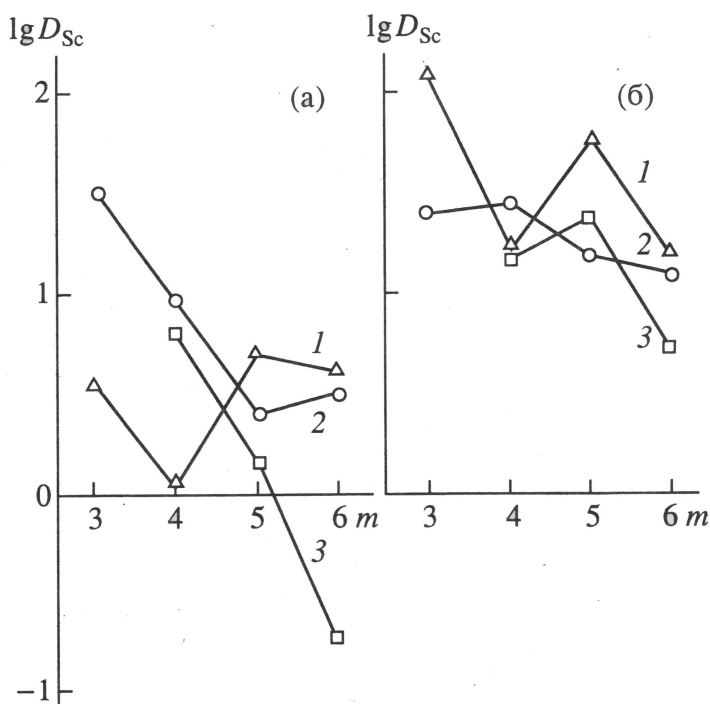


Рис. 31 -Зависимость D_{Sc} между 4.5М (а) и 6.2М (б) растворами HCl и 0.05 4.5М растворами фосфорилподандов **53a-d** (1), **52b-e** (2) и **50a-c** (3) в ДХЭ от числа донорных центров m

Рис. 32 - Зависимость D_{Pd} между 3.5М растворами HCl и 0.05 М растворами фосфорилподандов **50a-c**, **53a-d**, **52b-e** в ДХЭ от числа донорных центров m

При изучении экстракции золота и платины из солянокислых растворов в ДХЭ фосфорилсодержащими подандами **50a-c**, **53a-d**, **52b-e** и **47b** было установлено, что характер изменения величин D для этих элементов от числа донорных центров в целом симбиотен аналогичным экстремальным зависимостям для палладия (рис.32).

Увеличение концентрации HCl в водной фазе приводит к увеличению экстракции анионных комплексов PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} и AuCl_4^- , что позволяет полагать, что катионной частью экстрагируемых комплексов в данном случае является протонированная молекула воды, оптимальное связывание которой реализуется в случае пентадентатных фосфорилподандов **47b**, **52d**, **50d** и **53c**.

Замена катиона оксония на более липофильные катионы протонированных органических аминов должна приводить к увеличению экстракции анионных хлорокомплексов платиноидов, что было экспериментально подтверждено проявлением синергетического эффекта на примере экстракции PdCl_4^{2-} и PtCl_6^{2-} эквимольными смесями фосфорилподанда **52d** с октиламином (ОА), диоктиламином (ДОА) и триоктиламином

(ТОВА) в дихлорэтан (табл. 6). Сравнение величин коэффициента синергизма (S) показывает, что для ТОВА эта величина меньше, чем для ДОВА и ОА (табл. 6). При образовании комплекса "гость-хозяин", способствующего проявлению синергетического эффекта, протонированная молекула ТОВАхНСI может образовывать только одну водородную связь с РО-группой поданда, в случае же ДОВАхНСI и ОАхНСI возможное число таких связей соответственно возрастает до 2 и 3 (рис. 33). Это и определяет большую склонность ДОВА и ОА к образованию комплексов протонированный амин-фосфорилподанд и, соответственно, более высокие значения коэффициента синергизма.

Таблица 6 - Коэффициент синергизма (S) при экстракции эквимольными смесями (0.025M) фосфорилподанда **52d** с аминами в дихлорэтане из 2 M раствора HCl

Элемент			
S	ТОВА		
	1.20	1.20	68.5
Pt	2.45	1.30	6.40

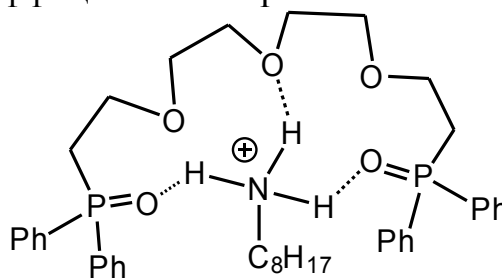
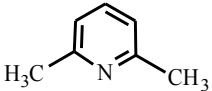


Рис. 33 - Предполагаемая структура катионного комплекса гидрохлорида октиламина с фосфорилподандом **52d**

На примере соединения **50f**, при изучении экстракции палладия, в присутствии сопоставимых количеств урана, тория установлено, что введение пиридинового фрагмента в полиэфирную цепь пентадентатных фосфорилподандов значительно увеличивает экстракцию Pd(II) и одновременно приводит к снижению извлечения U и Th, т.е. селективность экстракции палладия возрастает (табл. 7), при этом сопутствующие элементы Sc, Mn, Cu, Ni, Zn, Ga, Mo, Cd, In, Sb, Tl, Pb и Bi практически не экстрагируются (значения $D < 0.02$).

Таблица 7- Логарифмы коэффициентов распределения (lgD) Pd, U и Th при экстракции из 2M раствора HNO₃ 0.05 M растворами фосфорилподандов в дихлорэтане

Фосфорилподанд	lg D		
	Pd	U	Th
52b	<-1.2	0.75	1.13
52d	-0.75	0.09	0.16
47b	-0.78	-0.87	<-1.2
50b	<-1.2	-0.20	0.24
52k	1.82	< 1.2	0.20
52m	1.66	-0.23	< 1.2
47m	2.06	-0.64	<-1.2
50f	2.18	-0.69	<-1.2
	-0.10	<-1.2	<-1.2

Изучение экстракции рения различными фосфорилподандами показало, что величины коэффициентов распределения анионных комплексов ReO_4^- , экстрагируемых из 3М раствора H_2SO_4 , существенным образом зависят от строения концевой фрагмента и количества атомов кислорода полиэфирной цепи (рис. 34), а аналогичные значения D_{Re} между водными растворами хлоридов щелочных металлов и растворами подандов **52b-e** в ДХЭ линейно увеличиваются в ряду $\text{CsCl} < \text{RbCl} < \text{KCl} < \text{NaCl} < \text{LiCl}$. В такой же последовательности изменяются и значения констант устойчивости комплексов щелочных металлов с этими соединениями в среде смешанного растворителя тетрагидрофуран : хлороформ (4:1) (рис. 35), по-видимому, в этом случае катионной частью экстрагируемого комплекса является гидратированный катион ЦМ. Максимальные значения D_{Re} получены для пентадентатных фосфорилподандов **47b**, **52d**, **50b** и **53c.**, как это было в случае экстракции палладия.

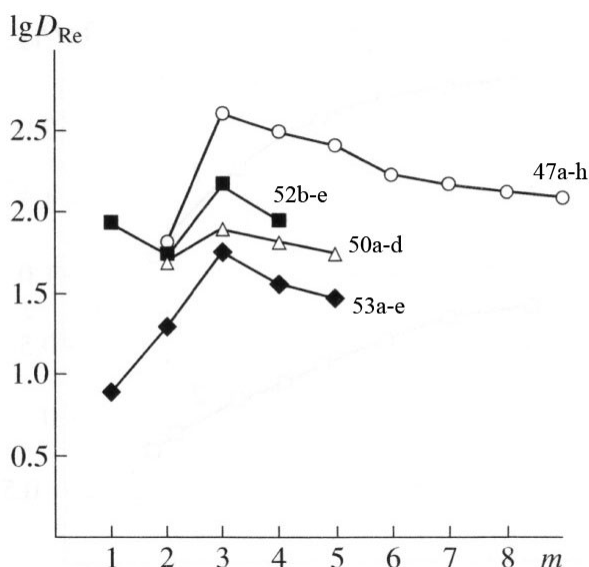


Рис. 34 - Влияние числа атомов кислорода в полиэфирной цепи фосфорилподандов **47a-h**, **50a-d**, **52b-e** и **53a-e** на изменение D_{Re} при экстракции 0.01 М растворами подандов в ДХЭ из 3 М раствора H_2SO_4 .

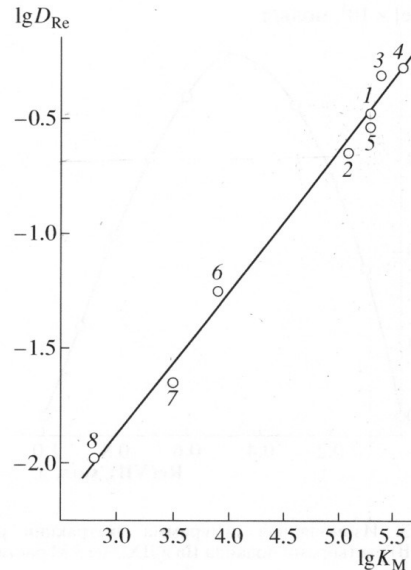


Рис. 35 – Коэффициенты распределения $Re(VII)$ при экстракции 0.005 М растворами фосфорилподандов **52b** (1), **52c** (2) **52c** 3,5-8), **52e** (4) в ДХЭ из 1М растворов $LiCl$ (1-4), $NaCl$ (5) KCl (6), $RbCl$ (7), $CsCl$ (8) в зависимости от $lg K_M$ комплексов подандов **52a-e** с катионами ЦМ

Результаты изучения экстракционной способности фосфорилподандов нейтрального типа по отношению к s-, d- элементам показали, что в целом ряде случаев как экстрагенты они превосходят макроциклические краун-эфиры (дициклогексил-18-краун-6 и дибензо-18-краун-6) и монодентатные нейтральные фосфорорганические соединения (ТБФ, ТОФО и диоксиды фосфинов). Но они оказались малоэффективными экстрагентами для f-элементов. К примеру эффективность экстракции $UO_2^{2+}(Pic)_2$ гексадентатным фосфорилподандом **47d** сравнима с монодентатными окисями трифенил- и триоктилфосфина. Методом РСА была установлена структура уранильного комплекса **47d** (рис. 36), в котором, в отличие от комплексов сферических катионов, в координации с катионом уранила участвует только одна фосфорильная группа четырех независимых молекул **47d**.

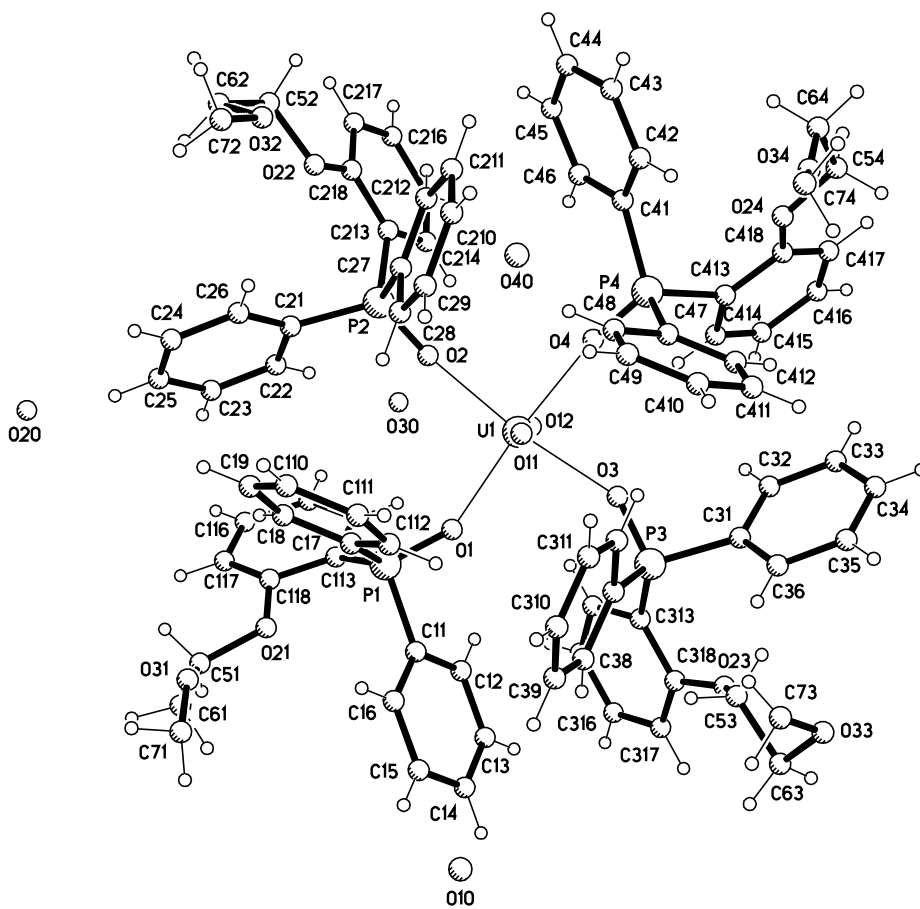


Рис. 36 - Молекулярное строение комплекса фосфорилподанда *47c* с уранилом

В настоящей работе впервые исследованы экстракционные свойства фосфорилподандов кислотного типа – производных дифосфоновых кислот *55a-f* и *56a-j* по отношению к U(VI), Th(IV) и La(III). Методом PCA было установлено, что наличие оксигрупп при атоме фосфора в этих соединениях приводит к образованию внутри - (рис. 37) и межмолекулярных водородных связей (рис. 38), что существенным образом может повлиять на экстракционную способность фосфорилподандов этого класса.

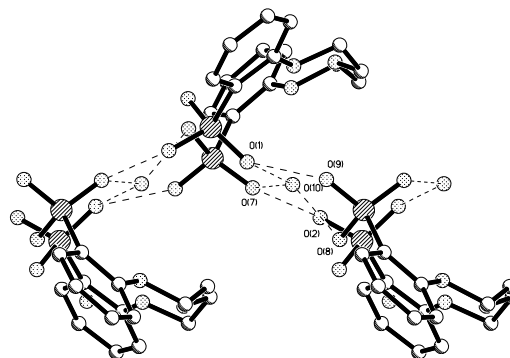
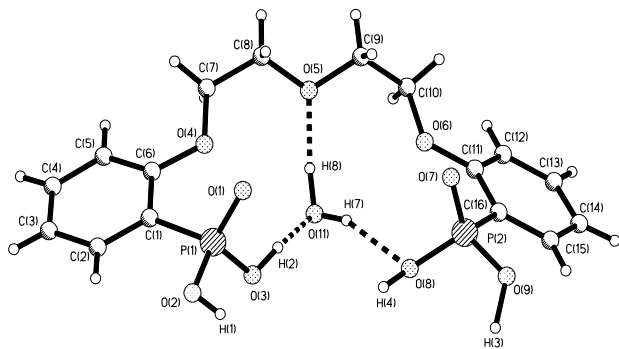


Рис. 37 - Кристаллическая структура гидрата **55b** Рис. 38 - Фрагмент цепочки структуры **55b** вдоль оси с.

Данные по извлечению U(VI), Th(IV) и La (III) из азотной кислоты растворами фосфорилподандов **55a-c**, **56b**, **55h**, **54j** и **55h** в ДХЭ (табл. 8) показывают, что все изученные соединения время эффективно извлекают Th(IV), и при этом практически не экстрагируют La(III). При экстракции Th(IV) зависимость lgD от длины полиэфирной цепи носит экстремальный характер с максимумом для полуэфира дифосфоновой кислоты **55b** - производного диэтиленгликоля. При переходе от двухосновного полуэфира **55b** к тетраосновной фосфоновой кислоте **56b**, происходит существенное снижение экстракционной способности по отношению к Th(IV), при этом значения коэффициентов распределения U(VI) практически не изменяются. Нейтральный дибутиловый эфир **54j** в тех же условиях практически не экстрагирует U(VI), Th(IV). При замене оксиэтильного радикала при атоме фосфора на оксибутильный (соединение **55g**) происходит снижение экстракционной способности по отношению к Th(IV) и неожиданное увеличение экстракции U(VI) по сравнению с аналогичными величинами для фосфорилподанда **55b**.

Таблица 8 - Экстракция U(IV), Th(IV) из азотнокислых растворов 0.01 М растворами фосфорилподандов **55a-c**, **56b**, **54j** и **55h** в ДХЭ

Поданд	D					
	C _{HNO3} M					
	0.01	0.07	0.77	1.92	2.80	5.40
U(VI)						
55a	1.14	1.14	1.13	1.10	0.97	0.80
55b	1.44	1.43	1.44	1.41	1.39	1.23
55c	1.35	1.40	1.21	1.0	0.98	0.80
56b	1.24	1.25	1.23	1.21	1.0	0.98
54j	0.02	0.02	0.04	0.16	0.30	0.30
55g	13.2	15.0	14.0	12.8	13.6	13.8

Таблица 8 - Продолжение						
<i>55h</i>	16.7	16.6	9.9	8.8	5.8	5.7
<i>55i</i>	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
<i>55k</i>	-	45.6	45.6	34.0	51.5	2.9
Th(IV)						
<i>55a</i>	0.45	0.44	0.40	0.37	0.35	0.45
<i>55b</i>	58	65	63	65	65	63
<i>55c</i>	9.70	9.90	10.3	10.5	10.4	10.3
<i>56b</i>	0.35	0.37	0.96	0.35	0.38	0.4
<i>54j</i>	0.09	0.02	0.07	0.05	0.05	0.05
<i>55g</i>	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5
<i>55h</i>	30.5	30.5	20.0	14.9	11.6	9.50
<i>55i</i>	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
<i>55k</i>	-	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0

Таким образом, для избирательного экстракционного извлечения Th(IV) в присутствии U(VI) и La(III) из азотнокислых сред, структура кислотного фосфорилподанда **55b** является оптимальной, при этом значения коэффициентов распределения практически не зависят от концентрации HNO₃. С целью увеличения растворимости дифосфоновых кислот в органических растворителях нами были синтезированы соединения **55i** и **55k** соответственно с этильным и трет-бутильным заместителями в 4, 4'-положениях фенильного кольца. Эти соединения оказались наиболее эффективными экстрагентами для избирательного извлечения Th(IV) в ряду U(VI) и La(III) из азотнокислых сред (табл. 5) и были запатентованы.

Разработка экстракционно-хроматографических материалов на основе фосфорилподандов для селективного выделения радионуклидов

Известно, что работа атомной промышленности связана с накоплением значительных количеств радиоактивных отходов, в которых содержится значительные количества ценных радионуклидов. Для их выделения целесообразно использование экстракционно-хроматографических методов. Для их реализации необходимо располагать широким набором сорбционных материалов, однако в настоящее время такие материалы серийно в России не выпускаются, а стоимость аналогичной продукции зарубежных компаний достаточно высока. Поэтому, создание новых эффективных сорбентов с заданными свойствами и разработка методик их практического использования является актуальной задачей.

Среди известных типов экстракционно-хроматографических материалов, наиболее перспективными являются сорбенты, в которых в качестве активных компонентов неподвижной фазы используются комплексообразующие органические соединения, нековалентным образом закрепленные на поверхности полимерного носителя (так называемые импрегнированные сорбенты). При этом выбор комплексообразующего агента, производится, как правило, из соединений, описанных в литературе. Такой подход требует

трудоемкого исследования сорбционной способности полученных материалов и условий селективного выделения металлов, и в конечном итоге не гарантирует эффективности сорбента. В настоящей работе в качестве комплексообразующих компонентов импрегнированных сорбентов нами использовались специально синтезированные для этих целей соединения, комплексообразующие свойства которых были предварительно оптимизированы на основании результатов систематического изучения экстракции из растворов, состав которых максимально приближен к реальным технологическим условиям.

С целью изучения влияния структуры фосфорилподандов **55b**, **55f**, **55g**, **55h** производных дифосфоновых кислот на динамические коэффициенты распределения (D_w) актиноидных элементов нами были получены импрегнированные сорбенты с одинаковым (15,5 %) содержанием этих соединений. В качестве полимерного носителя применяли сополимер стирола с дивинилбензолом с размером сферических гранул (40-250) мкм, площадью поверхности (800-1000) м²/г и средним диаметром пор (30-40) нм.

Сорбция целевых элементов изучалась методом экстракционной хроматографии из азотнокислых растворов на основе анализа фронтальных и элюативных выходных кривых. В качестве примера на рис. 39 приведены фронтальные выходные кривые Th(IV) в 0.2M HNO₃ на сорбентах на основе соединений **55b**, **55f**, **55g**, **55h**.

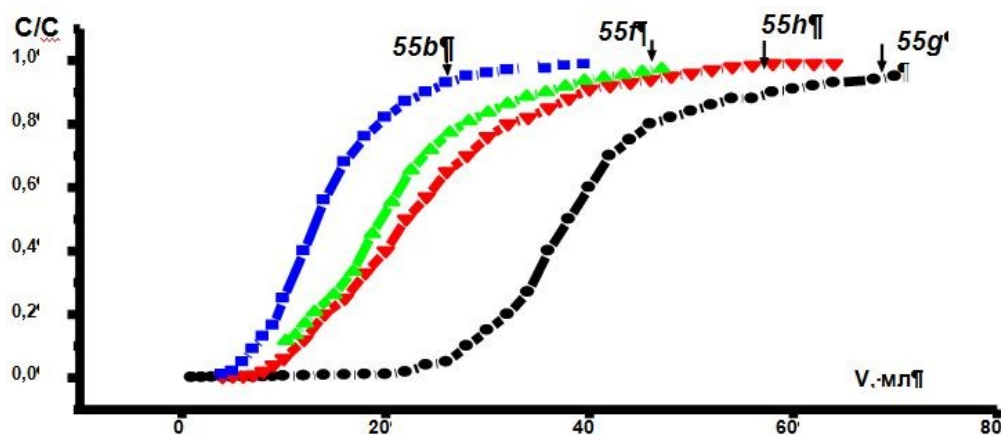


Рис. 39 - - Фронтальные выходные кривые Th(IV) в 0.2M HNO₃ на сорбентах с фосфорилподандами **55b**, **55f**, **55g**, **55h**. Содержание активного компонента 15.5 %; размер частиц полимерного носителя 40-70 мкм; масса сорбента в колонке 45 мг; массовая концентрация Th(IV) 9 мг/л; элюент 0.2 M HNO₃; скорость элюирования 0,8 мл/мин

По фронтальным выходным кривым были рассчитаны $D_{Th(IV)}$, значения которых убывают в следующем порядке: **55g** > **55h** > **55f** > **55b**. В аналогичной последовательности изменяются и полученные нами ранее значения коэффициентов распределения Th(IV) при жидкостной экстракции из растворов HNO₃ 0.01 M растворами этих соединений в дихлорэтано. Следует отметить, что значения D_w актиноидных элементов на сорбенте, полученном на основе фосфорилподанда **55g**, мало зависят от концентрации азотной кислоты, что также согласуется с данными по жидкостной экстракции Th(IV) и U(VI) в

дихлорэтан (табл. 7). Установлено, что добавление нитрат ионов практически не влияет на динамические коэффициенты распределения тория, в то время как оксалат ионы плавно уменьшают, а введение сульфат ионов резко снижает D_{Th} . Полученные результаты позволили использовать растворы H_2SO_4 для десорбции Th(IV) с данного сорбента. На основе разработанных сорбентов нами была предложена схема разделения урана и тория (рис. 41).

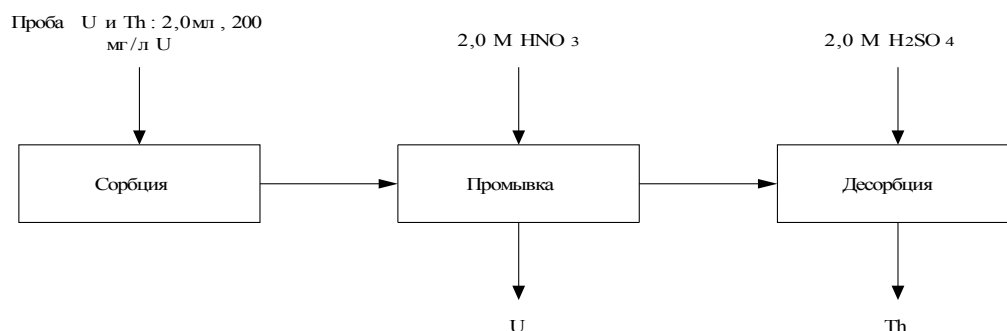


Рис. 40 – Схема разделения урана и тория

Проба, в которой необходимо проводить определение U(VI) и Th(IV), помещается в хроматографическую колонку, заполненную сорбентом. Торий извлекается сорбентом, а уран вымывается из колонки 2 М азотной кислотой, затем торий десорбируется раствором 2 М серной кислоты. Выходные элюативные кривые смеси U(VI) и Th(IV) на сорбенте импрегнированном 55g, приведены на рис. 41.

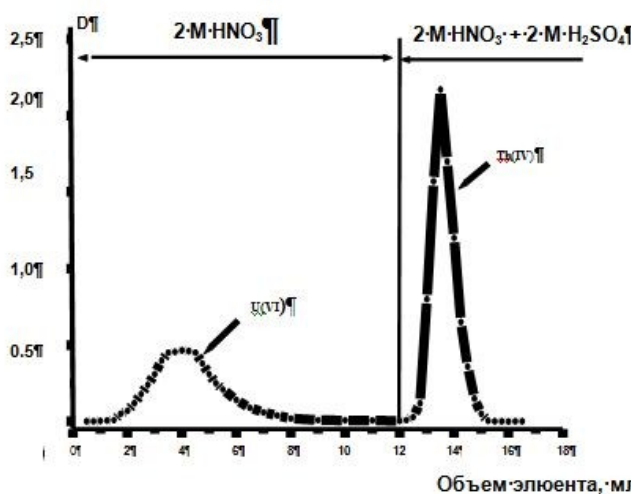


Рис. 41 - Хроматограмма смеси U(VI) и Th(IV). Состав сорбента: 15.5% 55g; размер частиц полимерного носителя 40-70 мкм; масса сорбента в колонке 300 мг. Элюент: 2М HNO_3 ; расход элюента 0.8 мл/мин

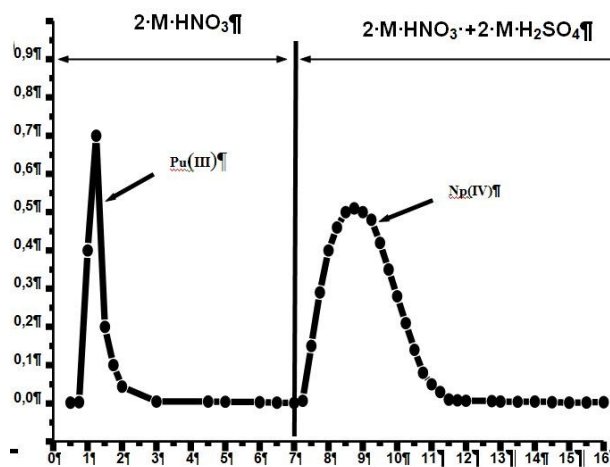


Рис. 42 - Хроматограмма смеси Pu(III) и Np(IV). Состав сорбента: 15.5 % 55g; размер частиц полимерного носителя 40-70 мкм; масса сорбента в колонке: 45 мг. Элюент: 2 М HNO_3 ; расход элюента: 0.8 мл/мин

Аналогичным образом может быть проведено разделение Pu(IV) и Np(IV), однако, при этом необходимо предварительное восстановление Pu(IV) до Pu(III) аскорбиновой кислотой в присутствии Fe (II). Соответствующие выходные кривые для смеси Pu(III) и Np(IV) представлены на рис. 42.

Особо следует подчеркнуть, что в условиях проведения экстракционно-хроматографического разделения U(VI), Th(IV), Pu(III) и Np(IV), активный компонент данного сорбента **55g** практически не вымывается азотной кислотой и после его промывки раствором 2 М HNO₃ сорбент может использоваться повторно без ухудшения рабочих характеристик. Максимальное количество рабочих циклов сорбция - десорбция определить не удалось (более 50).

Нами были разработаны составы и исследованы сорбенты, содержащие переменное количество фосфорилподанда **55g** и постоянное количество (33 %) метилтриоктиламоний нитрата (МТОАН). Анализ полученных значений D_w позволяет сделать вывод, что как в случае сорбции Th(IV), так и U(VI) использование смеси МТОАН и фосфорилподанда **55g** в качестве компонентов неподвижной фазы сорбентов приводит к существенному синергетическому эффекту, максимальное проявление которого наблюдается в смеси, содержащей 33 % МТОАН и 16 % поданда **55g**. Особо следует отметить, что значения (D_w) для Th(IV) и U(VI) в случае сорбентов, приготовленных на основе смесей МТОАН и **55g** в отличие от сорбентов на основе индивидуальных МТОАН и **55g**, уже существенно зависят от концентрации HNO₃, что позволяет селективно осуществлять десорбцию актиноидов подбором концентрации HNO₃. Полная динамическая емкость для сорбента оптимального состава (33 % МТОАН и 16 % **55g**), составляет 65.2 мг Th(IV) на 1 г сорбента.

ВЫВОДЫ

Основным итогом диссертационной работы является развитие нового научного направления в химии ациклических полиэфирных комплексообразующих соединений – фосфорилсодержащие поданды. В результате работы осуществлен синтез большого ряда ранее не описанных в литературе фосфорилподандов различной дентатности нейтрального и кислотного типа. Установлены основные корреляции между строением фосфорилподандов и их комплексообразующей и экстракционной способностью по отношению к s-, d- и f- элементам. В частности:

1. Разработаны высокоэффективные методы синтеза и функционализации о-фосфорилированных фенолов различного строения – исходных соединений для получения фосфорилподандов.

2. Впервые проведено систематическое исследование особенностей реакций Вильямсона и Арбузова применительно к синтезу фосфорилподандов. Разработаны препаративные методы получения фосфорилподандов с концевыми группами нейтрального и кислотного типа с применением межфазного катализа, темплатной сборки на катионе металла и микроволнового нагрева.

3. Установлено, что фосфорилподанды обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к катионам щелочных металлов, при этом эффективность связывания определяется строением концевой фрагмента и числом звеньев в полиэфирной цепи. Синтезированы фосфорилподанды, эффективно связывающие катионы Li⁺ и Cs⁺, а также

обладающие высокой Li^+/Na^+ селективностью, превосходящие по этим параметрам известные фосфорилсодержащие лиганды, а также краун-эфиры (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6).

5. Изучено влияние строения концевых групп на комплексообразующую способность фосфорилподандов. По аналогии с макроциклическим эффектом введено понятие фосфорильного эффекта как меры повышения комплексообразующей способности фосфорсодержащего моноподанда по отношению к катионам щелочных металлов по сравнению с изодентатным глимом. Проведено сопоставление обоих эффектов в зависимости от числа донорных центров в молекуле лиганда, природы катиона металла, строения концевых групп фосфорильных подандов и свойств растворителя.

6. Впервые получены в виде монокристаллов и методом РСА установлены структуры пентадентатного 1,5-бис(2-дифенилфосфорилметил)фенокси-3-оксапентана и гексадентатного 1,8-бис(2-дифенилфосфорилметил)фенокси-3,6-диоксаоктана. Установлена кристаллическая и молекулярная структура иодидных комплексов цинка и кадмия с 1,5-бис(2-дифенилфосфорилметил)феноксиэтаном. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы пяти- и шестивалентных актинидов (U, Np, Pu) с 1,8-бис(2-дифенилфосфорил)фенокси-3,6-диоксаоктаном и 1,8-бис(2-дифенилфосфорилметил)фенокси-3,6-диоксаоктаном.

7. Установлены основные корреляции между структурой фосфорилсодержащих подандов и экстракционной способностью по отношению к ряду s-, d- и f-элементов.

8. На основе фосфорилподандов - производных дифосфоновых кислот разработаны сорбционные материалы для селективного разделения радионуклидов, на основе которых осуществлено практическое экстракционно-хроматографическое разделение U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu (III) из азотнокислых растворов. Предложена и внедрена методика анализа содержания нормируемых примесей в товарной продукции на ФГУП «ПО Маяк» (г. Озерск Челябинская область).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Цветков Е.Н., Сюндюкова В.Х., **Баулин В.Е.** Фосфорсодержащие моно- и диподанды нейтрального и кислотного типа с фосфинилфенильными концевыми группами // Тез. докл. II Всесоюзн. конференц. по химии макроциклов. - Одесса. - 1984.- С.55.
2. Цветков Е.Н., Сюндюкова В.Х., **Баулин В.Е.** о-Фосфорсодержащие фенолы и их метоксиметилловые эфиры // Тез. докл. VIII Всесоюзн. конференции по химии ФОС. - Казань. -1985. - ч.2. -С.157.
3. Цветков Е.Н., Сюндюкова В.Х., **Баулин В.Е.**, Евреинов В.И., Вострокнутова З.В. Бис(о-дифенилфосфинилфениловые)эфиры триэтиленгликоля или О,О'-(2-оксиэтил)пирокатехина в качестве комплексообразователей для связывания лития, натрия, калия, рубидия и цезия // Авт. свид. №1300908 (СССР). непубл.

4. Цветков Е.Н., Сюдюкова В.Х., **Баулин В.Е.**, Бондаренко Н.А., Евреинов В.И. ВострокнUTOва З.В. Бис(2-дифенилфосфинил)этиловые эфиры олиго или полиэтиленгликолей в качестве комплексообразователей для связывания катионов калия, рубидия и цезия // Авт. свид. №1361964 (СССР). непубл.
5. Цветков Е.Н., Сюдюкова В.Х., **Баулин В.Е.**, Евреинов В.И., ВострокнUTOва З.В., Бондаренко Н.А. Бис(2-дифенилфосфинил)этиловый эфир в качестве избирательного комплексообразователя для катиона лития в ряду щелочных металлов // Авт. свид. №1462748 (СССР). непубл.
6. Цветков Е.Н., Сюдюкова В.Х., **Баулин В.Е.**, Евреинов В.И., ВострокнUTOва З.В., Бондаренко Н.А. Бис{(2-дифенилфосфинилэтил)фениловый} эфир этиленгликоля в качестве избирательного комплексообразователя для катиона лития в ряду щелочных металлов // Авт. свид. №1462749 (СССР). непубл.
7. Цветков Е.Н., Сюдюкова В.Х., **Баулин В.Е.** Нейтральные моно-диподанды с фосфинилфенильными концевыми группами // Журн. общей химии. -1987. -Т.57. - Вып.11. - С. 2456-2461.
8. **Баулин В.Е.**, Сюдюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Кислотные моноподанды с фосфинилфенильными концевыми группами // Журн. общей химии. - 1989. -Т.59. -Вып.1. - С.62-67.
9. Евреинов В.И., ВострокнUTOва З.В., **Баулин В.Е.**, Бондаренко Н.А., Сюдюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Влияние строения фосфорилсодержащих фрагментов диэфиров моноэтиленгликоля на их комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов // Журн. общей химии. - 1989. - Т.59. - Вып.1. - С.67-72.
10. Евреинов В.И., ВострокнUTOва З.В., **Баулин В.Е.**, Сюдюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Влияние длины полиэфирной цепочки бис[о-диэтоксифосфорил]фениловых эфиров олигоэтиленгликолей на их комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов // Журн. общей химии. - 1989. - Т.59. - Вып.1.- С.73-77.
11. Цветков Е.Н., **Баулин В.Е.**, Сюдюкова В.Х. Орто-фосфорилированные фенолы и их метоксиметилловые эфиры, фосфины и окиси фосфинов // Изв. АН СССР. - Сер. хим. - 1989.- №1. -С.147-150.
12. Игнатъева Т.И., **Баулин В.Е.**, Раевский О.А., Цветков Е.Н. Фосфорилсодержащие поданды. Кислотность и комплексообразующие свойства подандов с фосфинилфенильными концевыми группами // Журн. общей химии -1990. - Т. 60. - Вып.7. - С.1503-1506.
13. Соловьев В.П., Говоркова Л.В., Раевский О.А., **Баулин В.Е.**, Сюдюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Сообщение 4. Изучение комплексообразования с хлоридом кальция в спирте при 298К методом растворной калориметрии // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1989. - №4. - С.814-818.
14. Евреинов В.И., **Баулин В.Е.**, ВострокнUTOва З.Н., Бондаренко Н.А., Сюдюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Влияние длины полиэфирной цепочки Бис(о-дифенилфосфинилметил)фениловых эфиров олигоэтиленгликолей на их комплексообразующие и селективные свойства по отношению к катионам щелочных металлов // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1989. - №9. - С.1990-1997.
15. Соловьев В.П., Говоркова Л.В., Раевский О.А., **Баулин В.Е.**, Сюдюкова В.Х., Цветков Е.Н. Калориметрическое изучение комплексообразования 1,17-бис(дифенилфосфинил)-3,6,9,12,15-пентаоксагептадекана с солями щелочных и

щелочноземельных металлов в ацетонитриле // XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений - 29-31 мая 1990. - Минск. - С.315.

16. Krashakova I.B., **Baulin V.E.**, Sjudnjukova V.Kh., Tsvetkov E.N., Kopitin A.V., Il'in. E.G., Pjatova E.N., A.Yu.Tsivadze. Phosphorus containing podands. Synthesis podands with 2-(diphenylphosphinyl)ethyl terminal group and their applications in ion selective membrane electrodes (ISE) // 15-th International Symposium on Macrocyclic Chemistry. - 3-8 September. - Odessa. - P.63.

17. Kirejeva I.K., Ivanova I.S., **Baulin V.E.**, Sjudnjukova V.Kh., Tsvetkov E.N., Tsivadze A.Yu. Novel complexes of Li, Na and rare-earth metals with, 1,8-bis[2-(diphenylphosphinyl)methyl]phenoxy]-3,6-dioxaoctane (L) // 15-th International Symposium on Macrocyclic Chemistry. - 3-8 September. - Odessa. - P.117.

18. Evreinov V.I., Vostroknutova Z.V., **Baulin V.E.**, Fetisov V.I., Sjudnjukova V.Kh., Tsvetkov E.N. Phosphorus-containing podands. Complexing abilities of bis(orto-diethoxyphosphinyl)phenyl ethers of oligoethylene glycols towards alkali metal cations in aprotic solvents. Quantitative models // 15-th International Symposium on Macrocyclic Chemistry. - 3-8 September. - Odessa. - P.121.

19. Говоркова Л.В., Раевский О.А., Соловьев В.П., **Баулин В.Е.**, Сюднюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Сообщение 6. Калориметрическое изучение комплексообразования 1,17-бис(дифенилфосфинил)-3,6,9,12,15-пентаоксагептадекана с солями щелочных и щелочноземельных металлов в ацетонитриле // Изв. АН СССР, Серия хим. - 1991. - № 3. - С.575-581.

20. Varnek A.A., Ten Elshof Glebov J.E, Solov'ev V.P., **Baulin V.E.**, Tsvetkov E.N. Complexation of lithium and sodium cations with beta-phosphorylate ethers, modelling terminal groups of organophosphorus podands. An experimental and theoretical study // J. Molec. Struct. - 1992. - V.271. - P. 311-325.

21. Евреинов В.И., **Баулин В.Е.**, Вострокнутова, З.Н., Сафронова З.В., Крашакова И.Б., Сюднюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Сообщение 7. Комплексообразующие свойства орто-дифенилфосфинилзамещенных дифениловых эфиров олигоэтиленгликолей по отношению к катионам щелочных металлов // Изв. АН СССР. Серия хим. - 1991. - №9. - С.1992-2000.

22. Kirejeva I.K., Ivanova I.S., Minatchova L.Ch., **Baulin V.E.** Metal complexes with phosphoryl containing podands. Synthesis. Structure. Vibrational spectra // XII-International conference on phosphorus chemistry. - July 6-10. - 1992. - Toulouse. France. - Abstracts of posters. I-125.

23. **Баулин В.Е.**, Евреинов В.И., Вострокнутова З.Н., Бондаренко Н.А., Сюднюкова В.Х., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Сообщение 9. Синтез бис(дифенилфосфинилэтиловых) эфиров олигоэтиленгликолей и их комплексообразующие свойства по отношению к катионам щелочных металлов в малополярном растворителе // Изв. АН. Серия хим. - 1992. - №5. - С.1161-1167.

24. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Экстракция пикратов щелочных и щелочноземельных металлов фосфорсодержащими подандами // Журн. неорг. химии. - 1991. - Т.36. - №.9. - С.2445-2448.

25. В.И. Евреинов, З.Н.ВострокнUTOва, **В.Е.Баулин**, З.В.Сафронова, В.Х.Сюндюкова, Е.Н.Цветков. Фосфорильный и макроциклический эффекты в комплексообразовании на примере катионов щелочных металлов // Журн. неорг. химии. - 1993. - Т.38. - №9. - С.1519- 1527.
26. Евреинов В.И., **Баулин В.Е.**, ВострокнUTOва З.Н., Цветков Е.Н. Фосфорсодержащие поданды. Сообщение 10. Улучшенный метод синтеза бис[2-(дифенилфосфинил)этиловых]эфиров олигоэтиленгликолей и их комплексообразующие свойства по отношению к катионам щелочных металлов в безводном ацетонитриле // Изв. АН. Сер. хим. - 1993. - №8. - С.518-522.
27. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Экстракция пикратов щелочных и щелочноземельных металлов подандами с 2-(дифенилфосфинилметил)фенильными концевыми группами // Журн. неорг. химии. - 1993. - Т.38. - №7. - С.1251-1253.
28. Левкин А.В., Бондарева С.В., **Баулин В.Е.**, Жилов В.И., Цивадзе А.Ю. Разделение изотопов лития и кальция при химическом изотопном обмене в экстракционных системах с фосфорилсодержащими подандами // Журнал физической химии. 1993. Т.67. №11. С.2309-2311.
29. Шведене Н.В., Плетнев И.В., Немилова М.Ю., Синенко О.Д., Шейна Н.М., **Баулин В.Е.** Ионоселективные электроды на основе нейтральных переносчиков как сенсоры органических катионов. Мембранные октиламмониевые электроды на основе фосфорилсодержащих подандов // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т.48. - №12. - С.1974-1981.
30. Немилова М.Ю., Шведене Н.В., Филимонова В.Л., Плетнев И.В., **Баулин В.Е.**, Ионселективные электроды на основе нейтральных переносчиков, обратимые к органическим катионам. Пластифицированный поливинилхлоридный мембранный электрод на основе фосфорилсодержащих подандов для определения иона гуанидиния // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т.49. - №4. - С.418-421.
31. Швенене Н.В., Шейна Н.М., Немилова М.Ю., Плетнев И.В., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Мембрана ионоселективного электрода для определения первичных аминов // Патент RU 20022245 С1. Бюл. №39-40.
32. Дмитриенко С.Г. Плетнев И.В., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Экстракция пикратов аминов фосфорсодержащими подандами // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 1994. Т.35. №1. С.71-75.
33. Дмитриенко С.Г., Плетнев И.В., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Е. Применение комплексообразования «гость-хозяин» в аналитической химии. Фосфорсодержащие поданды как реагенты для определения аминов // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49. №8. С.804-807.
34. Туранов А.Н., **Баулин В.Е.**, Харитонов А.В., Цветков Е.Н., Экстракция платины из солянокислых растворов фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорг. химии. - 1994. - Т.39. - №8. - С.1394-1399.
35. Миначева Л.Х., Иванова И.С., Киреева И.К., Сахарова И.Г., **Баулин В.Е.** Кристаллическая и молекулярная структура и колебательные спектры иодидных комплексов цинка и кадмия с 1,2-бис[2-(дифенилфосфинилметил)фенокси]этаном (L) // Журн. неорг. химии. - 1994. - Т.39 - №7. - С. 1143-1154.
36. Соловьев В.П., **Баулин В.Е.**, Страхова Н.Н., Говоркова Л.В. Термодинамика и селективность комплексообразования роданидов лития и натрия с

- фосфорсодержащими подандами и соединениями, моделирующими концевые группы этих подандов // Изв.АН. Сер. хим. - 1994. - №9. - С.1581- 1586.
37. Шведене Н.В., Шишканова Т.В., Бердникова Л.П., Торочешникова И.И., Баулин В.Е., Плетнев И.В. Экстракционные и ионофорные свойства фосфорилсодержащих подандов по отношению к КПАВ // X Конференция по экстракции. - Тез. докл. - 14-18-ноября 1994 г. - Уфа. - С.118.
38. Туранов А.Н., **Баулин В.Е.**, Харитонов А.В., Цветков Е.Н. Экстракция платины и палладия из солянокислых растворов фосфорилсодержащими подандами // X Конференция по экстракции. - Тез. докл. - 14-18-ноября 1994 г. - Уфа. - С.158.
39. Туранов А.Н., Евсеева Н.К., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Экстракция скандия из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами // X Конференция по экстракции. - Тез. докл. - 14-18-ноября 1994 г. - Уфа. - С.159.
40. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Экстракция урана и тория из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами //X Конференция по экстракции. - Тез. докл. 14-18-ноября 1994 г. - Уфа. С.160.
41. Петрухин О.М, Шипуло Е.В., Крылова С.А., Рогатинская С.Л., Жуков А.Ф., Вильке Ш., Мюллер Х., Цветков Е.Н., **Баулин В.Е.**, Сюдюкова В.Х., Бондаренко Н.А. Потенциометрическая селективность подандов с фосфорилсодержащими концевыми группами по отношению к щелочным элементам. Литий-селективный электрод // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т.49. - №.12. - С.1299-1312.
42. Петрухин О.М., Евсевлева Л.Г., Урусов Ю.И., Боржицкий Ю.А., Цветков Е.Н., **Баулин В.Е.**, В.Х.Сюдюкова, Бондаренко Н.А. Динамика потенциала ионселективных электродов на основе подандов с фосфорилсодержащими концевыми группами // Журн. аналит. химии. - 1995. - Т.50. - №.1. - С.60-68.
43. Шведене Н.В., Немилова М.Ю., Затонская В.Л., **Баулин В.Е.**, Плетнев И.В., Швядас В.К. Ионселективные электроды на основе нейтральных переносчиков, обратимые к органическим катионам. ПВХ пластифицированные электроды для определения эфиров аминокислот. // Журн. аналит. химии. -1995. - Т.50. - №.4. - С.444-445.
44. Туранов А.Н., Евсеева Н.К., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Экстракция скандия из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорг. химии. - 1995. - Т.40. - №5. - С.861-865.
45. Туранов А.Н., **Баулин В.Е.**, Солотнов А.Ф., Цветков Е.Н. Экстракция галоидных комплексов палладия(II) фосфорилсодержащими подандами. // Журн. неорг. химии. -1 995. - Т.40. - №.5. - С.866-871.
46. Иванова И.С., Киреева И.К., **Баулин В.Е.**, Брусиловский Ю.Э., Цивадзе А.Ю. Координационные соединения лития, бария и ртути с 1,2-Бис[2-(дифенилфосфинилметил)фенокси]этаном // Журн. неорг. химии. - 1995. - Т.40. - №.5. - С.792-799.
47. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. Экстракция урана и тория из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами // Радиохимия. - 1995. - №2. - С.140-143.
48. Евреинов В.И., **Баулин В.Е.**, Вострокнутова З.Н., Софронова З.В., Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н. Влияние алкильных и фенильных заместителей при атоме фосфора на комплексообразующую способность нейтральных

- моноподандов. "Аномальный алкильный эффект // Журнал общей химии. - 1995. - Т.65.- Вып.2. - С.223-231.
49. **Баулин В.Е.**, Солотнов А.Ф., Цветков Е.Н. Изучение полиморфных модификаций 1,8-бис[2-(дифенилфосфинил)фенокси]-3,6-диоксаоктана методом ИК-спектроскопии // Журн. общей химии. - 1995. - Т.65. - Вып.3. -С. 387-389.
50. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н.. Экстракция следовых количеств золота фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорг. химии. - 1995. - Т.40. - №.11. - С.1926-1930.
51. Миначева Л.Х., **Баулин В.Е.**, Сахарова В.Г. Кристаллическая структура 1,8-бис[2-(дифенилфосфинил)фенокси]-3,6-диоксаоктана // Координационная химия - 1995. - Т.21. - №.3. - С.236-240.
52. Цветков Е.Н., Евреинов В.И., **Баулин В.Е.**, Рагулин В.В., Бондаренко Н.А., Вострокнутова З.Н., Сафронова З.В. Фосфорсодержащие поданды. XIII. Лиганды с литий-натриевой избирательностью в ряду бис[о-(2-дифенилфосфинилэтил)фениловых]эфиров олигоэтиленгликолей и их аналогов // Журнал общей химии. - 1995. - Т.65. - Вып.9. - С.1421-1431.
53. **Баулин В.Е.**, Соловьев В.П., Страхова Н.Н., Казаченко В.П., Завельский В.О., Комплексообразование и анализ катионной селективности нейтрального фосфориолсодержащего триподанда трис[(о-дифенилфосфиноил-метил)фенокси-этил]амин с роданидами лития,натрия и калия в ацетонитриле. Литиевая селективность и полядерные комплексы // Координационная химия -1996. - Т.22. - №.4. - .252-259.
54. Turanov A.N., Karandashev V.K., **Baulin V.E.** Extraction of Metal Chlorides Complexes by Phosphoryl-containing Podands // Solvent Extr. and Ion Ex. - 1996. - V.14. - №2. - P.227-245.
55. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. Extraction of Metal Chlorides Complexes by Phosphoryl-containing Azapodands // Solvent Extr. and Ion Ex. - 1996. - V.14. - №4.- P.689-704.
56. Н.В.Шведене, Т.В.Шишканова, **В.Е.Баулин**, Плетнев И.В. Жидкостные и твердотельные электроды для определения катиона додециламмония // Вестн. Моск. Ун-та. - Сер.2. - Химия. - 1996. - Т.37. - №.3. - С.273-277.
57. Миначева Л.Х., Ильюхин А.Б., Сахарова И.Г., **Баулин В.Е.**, Соловьев В.П. Кристаллическая и молекулярная структура нового фосфорилсодержащего триподанда - Трис[(о-дифенилфосфинилоксиметил)бензил]амин с роданидом лития // Кристаллография. - 1996. - Т.41. - №.2. - С.269-282.
58. Привалов В.П., Пятова Е.Н., Копытин А.В., **Баулин В.Е.**, Ильин Е.Г., Политов Ю.А., Буслаев Ю.А. Диффузия ионов лития из водного раствора перхлората лития в Li-селективную мембрану по данным ЯМР ³¹P и ⁷Li // Доклады академии наук. - 1996. - Т.347. - №3. - С.356-358.
59. Копытин А.Н., Ильин Е.Г, **Баулин В.Е.**, Цивадзе А.Ю., Цветков Е.Н., Ю.А.Буслаев Мембрана свинец-селективного электрода // Патент РФ №205466. Приоритет от 23.09.95. Дата публикации 20.02.1996.
60. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. Влияние алифатических аминов на экстракцию элементов фосфорилсодержащими подандами из солянокислых сред // Журн. неорг. химии. - 1997.- Т.42. - №.9. - С.1570-1576.
61. Туранов А.Н., Евсеева Н.К., **Баулин В.Е.**, Цветков Е.Н. Экстракция скандия из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорг. химии.- 1995. - Т.40. - №5. - С.861-865.

62. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция урана (VI) и молибдена (VI) фосфорилсодержащими подандами из солянокислых растворов // Радиохимия. - 1997. - Т.39. - №.5. - С.449-455.
63. Иванова И.С., Киреева И.К., Баулин В.Е., Брусиловский Ю.Э., Цивадзе А.Ю. Координационные соединения некоторых переходных металлов с 1,2-Бис[дифенилфосфинилметил]феноксиэтаном // Журн. неорг. химии. - 1997. -Т.42. - №.3. - С.454-460.
64. А.Н.Туранов, Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракционные свойства нейтральных фосфорилсодержащих подандов в солянокислых средах // Журн. неорг. химии. - 1998. - Т.43. - №.10. - С.1734-1749.
65. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракционные свойства фосфорилсодержащих подандов с 2,6-бис(диметил)пиридиновым фрагментом в солянокислых средах // Журн. неорг. химии. - 1998. - Т.43. - №2. - С 332-337.
66. Solov'ev V.P., **Baulin V.E.**, Strakhova N.N., Kazachenko V.P., Belsky V.K., Varnek A.A., Volkova T.A., Wipff G. Complexation of Phosphoryl-containing mono-, bi- and tripodands with alkali cations in acetonitrile. Structure of complexes and binding selectivity // Journal Chem. Soc. Perk. Tr. II. - 1998. - P.1489-1498.
67. Shvedene N.V. Shishkanova, T.V. Torocheshnikova I.I. Nazarova I.A., **Baulin V.E.**, Zolotov Yu. A., Pletnev I.V. Phosphoryl containing podands as carriers in plasticized membrane electrodes selective to quarternary ammonium surfactants // J. Inclusion Phenomena and Mol. Recognition in Chem. - 1998. - V.32. - P.9-21.
68. Шведене Н.В., Бельченко Н.И., Старушко Н.В., **Баулин В.Е.**, Плетнев И.В. Жидкостные мембранные электроды на основе азосоединений для определения органических анионов. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. - 1998. - Т. 39. - №6 . - С. 383-389.
69. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция урана и тория нейтральными фосфорсодержащими подандами из азотнокислых сред // Радиохимия. - 1998. - Т.40. - №1. - С.36-43.
70. Nazarenko A.Y., **Baulin V.E.**, Lamb J.D., Volkova T.A., Varnek A.A., Wipff G. Solvent extraction of metal picrates by phosphoryl-containing podands // Solvent extraction and ion exchange 1999. V.17. №.3. P.495-523.
71. Turanov A.N., Karandashev V.K., **Baulin V.E.** Extraction of Metal Species From HNO₃ Solutions by Phosphoryl-containing Podands // Solvent Extr. and Ion Ex. -1999. - V.17. - № 3. - P.525-552.
72. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция циркония, скандия и других металлов из азотнокислых сред фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорг. химии. - 1998. - Т.44. - №10. - С. 1752-1760.
73. Petrushin O.M., Frakiisky Ye.V., Kharitonov A.B., Urusov Yu.I., **Baulin V.E.** Influence of Lipophilic Anionic Compounds on the selectivity of Ion-selective Electrodes ISE Based on Podands with Phosphoryl-complexing Groups // Analytical Chemica Acta. - 1999. - V.385. - P.125-130.
74. Turanov A.N., Karandashev V.K., **Baulin V.E.** Extraction of Rare-Earth Elements From Nitric Solutions by Phosphoryl-containing Podands // Solvent Extr. and Ion Ex. - 1999. - V.17. - № 6. - P.1423-1444.
75. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция палладия из азотнокислых растворов фосфорилированными 2,6-диметилпиридинами // Журн. неорг. химии. - 2000. - Т.45. - №.7. - С.1259-1264.

76. Шведене Н. В., Бердникова Л. П., **Баулин В. Е.**, Плетнев И. В. Ион-селективные электроды для определения фенилаланина на основе комплексов фосфорилсодержащих подандов с уранилом // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2000. - № 10. - С.1729-1731.
77. Turanov A.N., Karandashev V.K., **Baulin V.E.** Extractive Properties of Phosphoryl-Substituted Aza-and Diazacrown-ethers Toward Rare - Earth Metal Ions // Solvent Extr. and Ion Ex. - 2001. - V.19. - №46. - P.597-618.
78. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция редкоземельных элементов из азотнокислых растворов бидентатными фосфорилсодержащими соединениями и их смесями // Радиохимия. - 2001. - Т.43. - №.1. - С.66-71.
79. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция палладия из азотнокислых растворов этил-трис[(дифенилтиофосфинил)метил]метаном // Журн. неорг. химии. - 2003. - Т.48. - №11. - С.1917-1920.
80. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция Am и PЗЭ из азотнокислых растворов этиловым эфиром бис(дифенил-фосфинилметил)фосфиновой кислоты // Радиохимия. - 2004. - Т.46.- №1. – С. 41-44.
81. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.**, Евсеева Н.К. Экстракция Am(III) из азотнокислых растворов бис(дифенилфосфинилметил)фосфиновой кислотой // Радиохимия. - 2004. - Т.46. - №.1. - С.45-49.
82. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Федосеев А.М., Родыгина Н.И., **Баулин В.Е.** Влияние строения диоксидов о-фенилметилендифосфинов на их экстракционную способность и селективность в азотнокислых средах // Радиохимия. 2005. Т.47, №2. С 158-161.
83. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. Экстракция нитратов редкоземельных элементов фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорг. химии. - 2006. - Т.51. - №11. - С.1942-1948.
84. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция рения фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорг. химии. - 2006. - Т.51. - №.4. - С.35-742.
85. Turanov A.N., Karandashev V.K., **Baulin V.E.** Extractive of Lantanides From nitric Acid Solutions by Selected Polyfunctional Organophosphorus Compounds // Solvent Extr. and Ion Ex. - 2007. - V.25. - №46. - P.165-168.
86. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция U(VI) Th(IV) и PЗЭ фосфоил- и карбонилсодержащими подандами из азотнокислых растворов // Радиохимия. - 2007. - Т 49. - №2. - С.226-322.
87. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Влияние ионных жидкостей на экстракцию редкоземельных элементов из хлоридных растворов бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями // Журн. неорг. химии. - 2008. - Т.53. - №.6. - С.1045-1051.
88. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракционное и сорбционное концентрирование стронция фосфорилсодержащими подандами в присутствии ионных жидкостей// Международный Симпозиум по сорбции и экстракции - 29 сентября – 4 октября 2008 г. - Владивосток - С.175-177.
89. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.** Экстракция редкоземельных элементов из азотнокислых растворов бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями в присутствии 1-бутил-3-метил имидазолий гексафторфосфата // Радиохимия. - 2008. - Т.50, - №3. – С.229-231.

90. Баулин Д.В., **Баулин В.Е.**, Сафиулина А.М., Цивадзе Г.А. Патент № 2352576 РФ 1,5-Бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(трет-бутил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения Тория(IV) в ряду Урана(VI) и Лантана(III) из азотнокислых сред./ Заявл. 23.03.2008, опубликовано 24.04.2009 (Б.И. №11).
91. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.**, Носенко С.В. Экстракционное и сорбционное концентрирование U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) из азотнокислых растворов с использованием бис[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил]фосфиновой кислоты // Радиохимия. 2009. Т.51.№3. С.234-238.
92. **Баулин В.Е.**, Баулин Д.В., Усолкин А.Н., Маркова Л.А., Цивадзе А.Ю. Дизайн новых эффективных и селективных нанопористых сорбентов для извлечения, разделения и концентрирования продуктов переработки ядерного топлива // Тезисы докладов на научно-практического совещания «Наноиндустрия и наноматериалы в радиохимической технологии». г. Озерск, 1-4 июня 2009 г. -2009.– С.38
93. Цивадзе А.Ю., **Баулин В.Е.**, Баулин Д.В., Тананаев И.Г., Сафиулина А.М. Патент № 2391349 РФ 1,5-Бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения Тория(IV) в ряду Урана(VI) и Лантана(III) из азотнокислых сред / Заявл. 03.12.2008 опубликовано 10.06.2010 (Б.И. №16).
94. Туранов А.Н., Карандашев В.К., **Баулин В.Е.**, Носенко С.В. Экстракционное и сорбционное концентрирование U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) из азотнокислых растворов с использованием бис[2-(дифенилфосфинил)феноксиметил] фосфиновой кислоты // Радиохимия. - 2009. - Т.51. - №3. - С.234-238.
95. Turanov A.N., Karandashev V.K., **Baulin V.E.**, Yarkovich A.N., Safronova Z.V. Extraction of Lantanides(III) from Aqueous Nitrate Media with Tetra(p-tolyl)[(o-Phenylene)Oxymethylene]Diphosphine Dioxide // Solvent Extr. and Ion Ex. - 2009. - V.27. - №4. - P.551-578.
96. Чарушникова И. А., **Баулин В. Е.**, Федосеев А. М., Цивадзе А. Ю., Старикова З. А. Кристаллическая структура пентавалентного нептуния- с 1,8-Бис[2-(дифенилфосфинил)]фенокси-3,6-диоксаоктаном (L) и шестивалентных актинидов (U, Np, Pu) с 1,8-Бис[2-(дифенилфосфинилметил)]фенокси-3,6-диоксиоктаном (L1) // Координационная химия. - 2010. - Т. 36. - № 2. - С.148–156.
97. **В. Е. Баулин**, Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, Е. Н. Пятова, А. В. Чураков, Д. В. Баулин, В. С. Сергиенко, А. Ю. Цивадзе Синтез, колебательные спектры, кристаллическая и молекулярная структура дигидрата 1,5-бис[2-(диоксифосфинил)фенокси]-3-оксапентана [(НО)₂(О)P(C₆H₄)(ОСН₂СН₂)₂О-(С₆H₄)P(О)(ОН)₂(Н₂О)]_xН₂О // Журн. неорг. химии. - 2011. - Т. 56. - № 8. - С. 1293–11302.
98. **В. Е. Баулин**, Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, Е. Н. Пятова, В. С. Сергиенко, А. В. Чураков, О. В. Коваленко, А. Ю. Цивадзе Ионоселективные свойства 1,8-бис[2-(диоксифосфинил)фенокси]-3,6-диоксаоктана (H₄L₃). Синтез и колебательные спектры комплексов меди и цинка с H₄L₃. Кристаллическая и молекулярная структура [Cu(H₄L₃)(H₂O)₃][(H₂L₃)(H₂O)] // Журн. неорг. химии. - 2011. - Т. 56. - № 8. - С.1303–1311.