

УДК 542.61

## ЭКСТРАКЦИЯ КАТИОНОВ КРАУН-ЭФИРАМИ

А. А. Абрамов

*(кафедра радиохимии)*

На основании собственных и экспериментальных данных наших коллег по экстракции краун-эфирами составлены корреляционные уравнения, связывающие  $\lg K_{ex}$  катионов металлов с некоторыми параметрами экстракционных систем, а именно: радиусами катионов металлов, диэлектрической проницаемостью органических растворителей, свободной энергией гидратации противоионов в воде и константам диссоциации кислот, анионы которых являются противоионами катионов металлов. Найденные зависимости позволили уточнить химическую природу процесса экстракции, показав, что экстракция катионов протекает не только многостадийно, но иногда и по параллельным реакциям. Данный подход позволяет оценить надежность имеющихся литературных данных по константам экстракции катионов металлов краун-эфирами, разброс в значениях которых достигает иногда несколько порядков величины. С помощью предложенных корреляционных уравнений были рассчитаны константы экстракции катионов металлов в ряде экстракционных систем, в частности константы экстракции радия и франция, причем спрогнозированная константа экстракции пикрата радия раствором 24-краун-8 в хлороформе была подтверждена нами экспериментально. Показано, что используя концепцию Пирсона, можно качественно прогнозировать экстракцию катионов металлов тио-краун-эфирами из водных растворов различного состава.

Краун-эфиры нашли широкое применение при экстракции щелочных, щелочно-земельных и других металлов. Изучению свойств краун-, тиа-краун- и аза-краун-эфиров, закономерностям образования комплексов с катионами и экстракции металлов посвящен ряд книг и журнальных обзоров [1–8]. Однако остались нерешенными некоторые вопросы теории и практики экстракции. Накопленный экспериментальным путем материал по константам образования комплексов металлов с краун-эфирами в различных растворах и, особенно, по константам экстракции требует систематизации и унификации. Сравнительно мало экспериментальных данных по константам экстракции катионов с тиа- и аза-краун-эфирами. Необходимость поиска закономерностей, которые позволили бы предсказать с определенной вероятностью и точностью значения констант экстракции металлов и радионуклидов с малыми периодами полураспада, количественно оценить влияние противоионов (анионов) и растворителей краун-эфиров на константы экстракции обусловили появление данного обзора собственных и литературных данных.

### 1. Образование комплексов металлов с краун-эфирами в воде

Обычно для экстракции катионов используют краун-, аза-краун- и тиа-краун-эфиры, растворенные в несмешивающейся с водой органической жидкости (растворителе, разбавителе). Катион переходит в органическую фазу с противоионом. Поэтому необходимо рассматривать равновесия в воде и органическом растворителе при экстракции катионов, учитывая роль противоионов и разбавителей. К настоящему времени накоплен достаточно большой экспериментальный материал по константам образо-

вания катионов в воде, спиртах и других органических жидкостях [2–8].

Еще Педерсен [9], используя модели Кори–Полинга–Колтона и Фишера–Хартфельда–Тейлора, оценил величину полости в различных краун-эфирах и получил значения, отличающиеся друг от друга. Он же сформулировал принцип соответствия размера (радиуса) полости краун-эфира и радиуса катиона: прочность комплекса (константа устойчивости) тем больше, чем меньше различие в размерах полости макроцикла и иона металла. Различие в радиусах полости краун-эфиров, вычисленных по различным моделям, достигает 0,45–0,5 Å. Отличие же в радиусах катионов щелочных и щелочно-земельных металлов составляет меньшую величину (0,15–0,20 Å). Структуры краун-эфиров и комплексов катионов металлов с разными анионами в твердом состоянии (монокристаллах) подробно рассмотрены в работах [1–9].

Так как краун-эфиры могут находиться в различных конформациях, то величина полости и ее структура меняются в зависимости от той конформации, в которой находится краун-эфир в комплексе. В растворах, вероятно, существуют различные возможные конформации свободных краун-эфиров, причем доля каждой определяется температурой раствора и энергией, которая требуется для перехода в данную конформацию из конформации с самой низкой энергией. В зависимости от природы растворителя и указанных выше факторов преобладающей является эндолитофильная или эндогидрофильная полость краун-эфира [3].

При образовании комплексов металлов с краун-эфирами, например  $ML^{+n}$ , реализуется одна или несколько конформаций эфира, однако при росте монокристаллов

из раствора кристаллизуется соль, в которой существует только одна конформация краун-эфира. Поэтому, по нашему мнению, нельзя полностью переносить результаты структурного анализа солей с разными противоionsами на водные или другие растворы. Влияние противоionsа на структуру комплекса и ее устойчивость в растворах меньше, чем в монокристаллах. Возможно, следует учитывать еще и конкуренцию между молекулами растворителя и ионами металла за входение в полость краун-эфира. Величины заряда катионов и заряда на атомах кислорода, азота или серы в краун-эфирах определяют электростатическую составляющую энергии комплексообразования и, таким образом, влияют на константу устойчивости комплекса. Гидратация (сольватация) катионов и краун-эфиров также влияют на величину константы устойчивости комплекса. Влияние всех или части перечисленных выше факторов можно оценить при помощи различных моделей с использованием квантово-механических расчетов, расчетов Монте-Карло, а также методами молекулярной механики и динамики [4].

Согласно принципу соответствия [9], при образовании комплекса, например (1:1), только ион металла с радиусом, равным или мало отличающимся от радиуса полости той конформации краун-эфира, в которой он взаимодействует со всеми гетероатомами цикла, находится в плоскости гетероцикла (входит полностью в полость). Если же радиус катиона больше радиуса полости, то ион выходит из плоскости макроцикла, образуя "насос"; если же радиус катиона меньше радиуса полости, то катион смещен в какую-либо сторону полости макроцикла и связан преимущественно с частью гетероатомов краун-эфира [2–6].

В ряде работ [2, 3, 5] рассматривалась зависимость логарифма константы устойчивости ( $\lg K_1$ ) комплексов щелочных и щелочно-земельных металлов с краун-эфирами в воде и других жидкостях от радиуса катиона или от отношения радиуса катиона к радиусу полости краун-эфира. Например, для щелочных металлов и краун-эфиров на основе 18-краун-6 получалась ломаная линия, восходящая (растущая) от лития к натрию и калию и нисходящая от калия к рубидию и цезию. Для щелочно-земельных металлов получалась одна восходящая прямая линия. Данная закономерность описывалась корреляционным уравнением, предложенным в работе [12]:

$$\lg K_{1(\text{H}_2\text{O})} = a + b \cdot (R - r),$$

где  $r$  – радиус катиона,  $R$  – радиус полости краун-эфира.

Мы упростили данное корреляционное уравнение [14]

$$\lg K_1 = a \pm b \cdot r, \quad (1)$$

где  $r$  – радиус катиона.

Используя ионные радиусы катионов с координационным числом 6, предложенные Шенноном [13], которые в настоящее время считаются наиболее надежными, мы рассчитали параметры корреляционного уравнения для катионов щелочных и щелочно-земельных металлов и краун-эфиров на основе 18-краун-6 [14]. При расчетах мы воспользовались опытными данными, опубликованны-

ми в работах [4, 8, 10, 11]. Сопоставление нашего корреляционного уравнения (1) и уравнения, опубликованного в работе [12], показало, что квадраты коэффициентов корреляции для обоих уравнений практически одинаковы ( $R^2 > 0,94$ ).

Ломаная линия для катионов щелочных металлов и краун-эфиров на основе 18-краун-6 получается потому, что только у калия наступает полное соответствие радиуса иона с радиусом полости. У щелочно-земельных же металлов полное соответствие отвечает положению между величиной радиуса иона бария и радия, так как радиус иона бария (1,35 Å) меньше радиуса иона калия (1,38 Å).

Для указанных выше систем были получены корреляционные уравнения с высоким значением квадрата коэффициента корреляции  $R^2$  [14]

$$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, 18\text{-краун-6 в воде:} \\ \lg K_1 = 6,9935 - 3,5887 \cdot r; \quad R^2 = 0,9987;$$

$$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{ДЦГ-18-краун-6 в воде:} \\ \lg K_1 = 6,91847 - 3,5892 \cdot r; \quad R^2 = 0,9710;$$

$$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Б-18-краун-6 в воде} \\ \lg K_1 = 5,753 - 2,9517 \cdot r; \quad R^2 = 0,9474;$$

$$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{ДБ-18-краун-6 в воде} \\ \lg K_1 = 5,5835935 - 2,8819 \cdot r; \quad R^2 = 0,9390;$$

$$\text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}, 18\text{-краун-6 в воде} \\ \lg K_1 = 5,9108 \cdot r - 4,1317; \quad R^2 = 0,9987.$$

По нашим корреляционным уравнениям [14] были впервые вычислены константы устойчивости катионов франция и радия в воде, ранее не известные.

$\text{Fr}^+$ с 18-краун-6	$\lg K_1 = 0,53;$
$\text{Fr}^+$ с ДЦГ -18-краун-6	$\lg K_1 = 0,46;$
$\text{Fr}^+$ с ДБ-18-краун-6	$\lg K_1 = 0,40;$
$\text{Ra}^{+2}$ с 18-краун-6	$\lg K_1 = 4,38.$

Во всех корреляционных уравнениях использовали ионные радиусы для координационного числа 6. Возможно, что вычисленное значение  $\lg K_1$  для радия несколько завышено, так как для краун-эфиров на основе 18-краун-6 появляется нисходящий участок, и константа для радия равна или меньше соответствующей величины для бария.

Рассмотрим влияние заместителей в гетероцикле краун-эфиров на устойчивость комплексов с катионами в воде. Как видно из табл. 1, появление одного, а затем двух бензольных колец в гетероцикле 18-краун-6 заметно и последовательно понижает устойчивость комплексов металлов, за исключением натрия. Это вызвано увеличением жесткости всей молекулы лиганда и нарушением симметрии расположения атомов кислорода в цикле. Два циклогексильных заместителя в 18-краун-6, наоборот, вызывают увеличение прочности комплексов. Эти

Т а б л и ц а 1

**Константы устойчивости комплексов катионов (lg K<sub>1</sub>) с краун-эфирами в воде [1, 4, 8, 10, 11]**

Краун-эфир	lg K <sub>1</sub> ,					
	Na <sup>+</sup> (1,02)*	K <sup>+</sup> (1,38)*	Cs <sup>+</sup> (1,67)*	Tl <sup>+</sup> (1,50)*	Sr <sup>+2</sup> (1,18)*	Pb <sup>+2</sup> (II) (1,19)*
18-краун-6	0,80	2,03	0,99	2,27	2,72	4,27
Б-18-краун-6	1,38	1,74	0,88	1,68	2,41	3,19
ДБ-18-краун-6	1,16	1,67	0,83	1,50	1,00	1,90
ДЦГ-18-краун-6	1,21	2,18	–	2,44	3,24	5,29

\*В скобках указан радиус иона r, ˚.

Т а б л и ц а 2

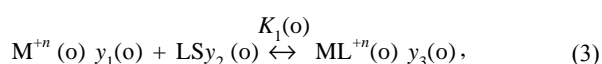
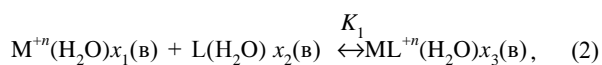
**Свободные энергии гидратации и сольватации катионов метиловым спиртом и константы устойчивости комплексов в воде и метиловом спирте**

Катион	ΔG <sub>х<sub>1</sub>(в)</sub> , кДж/моль	ΔG <sub>у<sub>1</sub>(о)</sub> , кДж/моль	18-краун-6		Б-18-краун-6		15-краун-5		ДЦГ-18-краун-6	
			I	II	I	II	I	II	I	II
Na <sup>+</sup>	388,7	379,1	0,80	4,36	1,38	4,03	0,70	3,30	1,21	4,40
K <sup>+</sup>	315,2	308,5	2,03	6,05	1,74	5,20	0,74	3,35	2,18	5,97
Ag <sup>+</sup>	451,4	438,9	1,50	4,58	1,83	–	0,94	–	2,36	–

Примечание. I – lgK<sub>1</sub>(в), II – lgK<sub>1</sub>(о).

заместители не увеличивают жесткость лиганда и за счет экранирования иона металла в полости увеличивают устойчивость комплексов. Ион натрия, как было сказано выше, не одинаково связан со всеми атомами кислорода в цикле, однако, бензолные кольца, вероятно, экранируют катионы в цикле и этим увеличивают прочность комплекса с Б-18-краун-6 и ДБ-18-краун-6, по сравнению с 18-краун-6.

Константы устойчивости ионов металлов в органических жидкостях больше, чем в воде для всех краун-эфиров [4, 8]. В табл. 2 приведены константы устойчивости комплексов натрия, калия и серебра (I) в воде и метиловом спирте с различными краун-эфирами, а также значения энергии гидратации и сольватации спиртом [15] этих ионов. Реакции комплексообразования в воде и метиловом спирте с учетом гидратации и сольватации могут быть представлены следующим образом:



где n = 1 или 2.

На основании уравнений (2) и (3) получаем

$$2,3RT \lg K_1(в) = \Delta G(вакуум) + \Delta Gx_3(в) - \Delta Gx_1(в) - \Delta Gx_2(в), \quad (4)$$

$$2,3RT \lg K_1(о) = \Delta G(вакуум) + \Delta G y_3(о) - \Delta G y_1(о) - \Delta G y_2(о). \quad (5)$$

Вычитая из уравнения (5) уравнение (4) получим

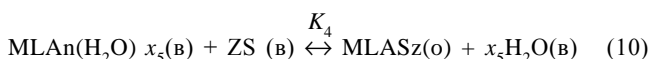
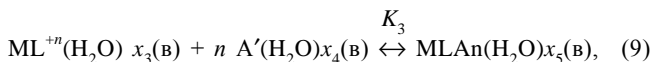
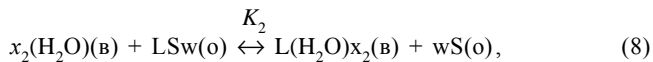
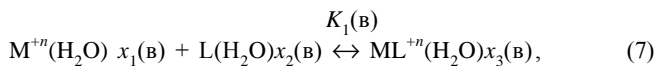
$$2,3 RT [\lg K_1(о) - \lg K_1(в)] = [\Delta G y_3(о) - \Delta G x_3(в)] + [\Delta G x_1(в) - \Delta G y_1(о)] + [\Delta G x_2(в) - \Delta G y_2(о)]. \quad (6)$$

Как видно из табл. 2, свободные энергии гидратации и сольватации катионов отличаются на небольшую величину (~10 кДж/моль), следовательно, основной вклад в разность энергий образования комплексов с краун-эфирами вносят другие составляющие правой части равенства (6).

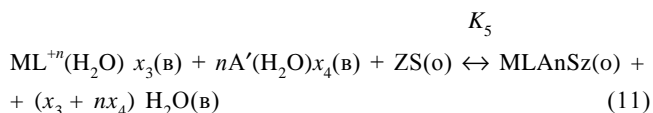
Гидратация и сольватация краун-эфиров и их металлокомплексов достаточно подробно рассмотрена в работе [4]. Из данной работы следует, что меньшие значения констант устойчивости комплексов металлов с краун-эфирами в воде, по сравнению с органическими жидкостями, связаны с большой энергией гидратации конформации краун-эфира, образующего металлокомплекс (например, для 18-краун-6-Д3d). Молекулы воды входят в полость краун-эфира, образуя нейтральный комплекс «гость-хозяин». Органические жидкости в меньшей степени сольватируют краун-эфир (y<sub>2</sub> < x<sub>2</sub>). Отличие же энергий гидратации и сольватации самого комплекса ML<sup>+n</sup> незначительно. Поэтому различие в константах образования комплекса в воде и органическом растворителе обусловлено, в основном, малой сольватацией лиганда в органической жидкости и большей – в воде.

## 2. Экстракция ионов металлов краун-эфирами

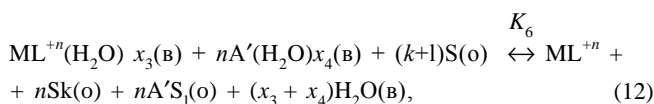
По мнению многих исследователей [2, 3, 5, 6, 10, 11, 16–21], процесс экстракции катионов краун-эфирами протекает многостадийно. Мы считаем, что экстракция катионов протекает не только многостадийно, но иногда и по параллельным реакциям. Запишем схему процесса экстракции иона металла  $M^{+n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) с учетом гидратации и сольватации начальных, промежуточных и конечных продуктов в водной (в) и органической фазах (о).



и (или)

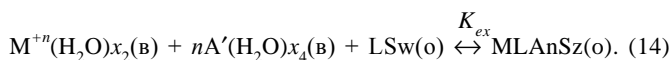


и (или)



где L – краун-эфир.

Если  $n > 1$ , то может происходить последовательное присоединение аниона  $A'$  к комплексу  $ML^{+n}$ , и переход в органическую фазу катиона в составе  $MLA^{+(n-1)}$  и даже  $MLA_2^{+1}$ . Эти реакции могут протекать и последовательно, и параллельно. Ионная пара  $MLASz$  может диссоциировать в органической фазе, причем ее константа диссоциации является обратной величиной константы ассоциации  $K_7$ . При большой концентрации ионов в органической фазе могут образовываться тройники и ионные пары из тройников [15]. Процесс экстрагирования является суммарной реакцией всех последовательных и параллельных реакций



Константа экстракции связана с константами уравнений (7–13) соотношениями (15)

$$K_{ex} = \sum_{i=1}^7 K_i \quad \text{и} \quad \lg K_{ex} = \sum_{i=1}^7 \lg K_i. \quad (15)$$

Коэффициент распределения металла  $D$  равен

$$D = \frac{[MLAnSz](o) + [ML^{+n}Sk](o)}{[M^{+n}(H_2O)](в) + [ML^{+n}(H_2O)x_3](в) + [MLAn(H_2O)x_5](в)}. \quad (16)$$

Поскольку почти всегда слагаемые  $[ML^{+n}Sk](o)$  и  $[MLAn(H_2O)x_5](в)$  малы и ими можно пренебречь, уравнение (16) упрощается и, при отсутствии диссоциации в органической фазе, получаем

$$D = \frac{[MLAnSz](o)}{[M^{+n}(H_2O)x_1](в) + [ML^{+n}(H_2O)x_3](в)} = \frac{[MLAnSz](o)}{[M^{+n}(H_2O)x_1](в) \cdot [1 + K_1 \cdot K_2 [LS]](o)} \quad (17)$$

или короче

$$D = \frac{[MLAn](o)}{[M^{+n}](в) (1 + K_1 \cdot K_2 [L](o))} = \frac{K_{ex} [A']^n(в) [L](o)}{1 \cdot (1 + K_1 \cdot K_2 [L](o))}. \quad (18)$$

Если  $K_1 \cdot K_2 \ll 1$ , то

$$D \cong K_{ex} [A']^n(в) [L](o). \quad (19)$$

Мы изучали экстракцию катионов натрия, цезия, таллия (I), стронция и свинца (II) [17–25] различными краун-, аза-краун- и тиа-краун-эфирами в разных растворителях. Коэффициенты распределения ( $D$ ) определялись радиометрически при помощи  $Na^{22}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Pb^{210}$ , причем всегда выполнялись условия:  $[M^{+n}](в)_{нач} \ll [L](o)$  и  $[M^{+n}](в)_{нач} \ll [A'](в)$ . Поэтому при вычислении константы экстракции использовали формулы (18) или (19) и начальные концентрации краун-эфира в органической фазе  $[L](o)$  и противоиона (аниона) в водной фазе  $[A](в)$ . Чаще всего противоионом был пикрат ( $Pr'$ ), причем его вводили в водную фазу в виде пикрата лития. Для экстракции вышеперечисленных металлов использовались краун-эфиры, практически не экстрагирующие ионы лития, что было проверено специальными опытами. Состав экстрагируемого соединения при очень низких концентрациях извлекаемого металла определялся методом сдвига равновесия.

Вернемся к равновесиям (7–14). Константа ассоциации в водной фазе  $K_3$  в уравнении (9), по нашему мнению, пропорциональна константе ассоциации в воде кислоты  $HA$  и, следовательно, логарифм ее величины обратно пропорционален  $pK_{ac}$  кислоты  $HA$  в водной фазе. Для многих кислот  $pK_{ac}$  в водной фазе пропорциональна  $pK_{ac}$  в органических растворителях [15, 26]. По теории Бьеррума [15] константа ассоциации кислот прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости растворителя в третьей степени

$$(K_{\text{дис}} \sim \epsilon^3) \text{ и } \lg K_{\text{ac}} = a_1 + b_1 \cdot \lg \epsilon. \quad (20)$$

Так как  $\lg K_{\text{ex}} = \sum_{i=1}^7 K_i$ ,

то должна наблюдаться зависимость

$$\lg K_{\text{ex}} = a_1 + b_1 \cdot \lg \epsilon. \quad (21)$$

Следовательно, если мы определим константы экстракции  $K_{\text{ex}}$  одного и того же катиона с одним и тем же противоионом и одним и тем же краун-эфиром, растворенным в разных органических растворителях, имеющих разную диэлектрическую проницаемость, то  $\lg K_{\text{ex}}$  будет изменяться с логарифмом диэлектрической проницаемости согласно уравнению (21). Другими словами мы получим корреляционное уравнение (21).

Для той же серии  $\lg K_{\text{ex}}$  в зависимости от  $\epsilon$  мы должны получить другое корреляционное уравнение, если в процессе экстракции катиона протекают последовательная (параллельная) реакции (12, 13):

$$\lg K_{\text{ex}} = a_2 - b_2 \cdot 1/\epsilon \quad (22)$$

Действительно, по формуле Борна

$$2,3RT \lg K_{\text{переход}} = (z_1 \cdot z_2) e^2 / 2r [1/\epsilon(\text{в}) - 1/\epsilon(\text{о})],$$

где  $\epsilon(\text{в,о})$  – диэлектрические проницаемости воды и органической жидкости, в которую переходят катион и анион. По теории Бернала и Фаулера [27], если пренебречь ион-дипольными взаимодействиями в растворах, также приходим к формуле Борна, что является обоснованием корреляционного соотношения (22).

Мы изучили экстракцию пикратов натрия и свинца 15-краун-5 и ДБ-18-краун-6 в разных растворителях (бензоле, толуоле, хлороформе, хлорбензоле, дихлорметане, 1,2 дихлорбензоле и 1,2 дихлорэтане), имеющих различную диэлектрическую проницаемость [17, 21]. Изменение  $\lg K_{\text{ex}}$  в зависимости от  $\lg \epsilon$  и  $1/\epsilon$  хорошо описывались уравнениями (21) и (22).

$\lg K_{\text{ex}}(\text{Na}^+) = 2,4335 \lg \epsilon + 1,890$	$R^2 = 0,9513$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Na}^+) = 4,7553 - 4,7398 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,9893$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Pb}^{2+}) = 4,2231 \lg \epsilon + 3,7786$	$R^2 = 0,9997$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Pb}^{2+}) = 9,2536 - 12,389 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,9893$

где  $R^2$  – квадрат коэффициента корреляции.

Следует отметить, что опытные значения  $\lg K_{\text{ex}}$  для 15-краун-5 в гексиловом спирте уже не укладываются в корреляционные уравнения (21) и (22). Причина этого, на наш взгляд, в том, что углеводороды и их хлорпроизводные сольватируют ионы (ионные пары) неспецифически и в небольшой степени. В то же время спирты, кетоны, нитрилы и некоторые другие органические растворители сольватируют ионы в органической фазе уже в большей мере и часто специфически (например, в результате образования водородных связей). Поэтому простые физические модели не отражают реальных особенностей про-

цессов, протекающих при использовании спиртов и других, содержащих кислород, органических жидкостей в качестве растворителей краун-эфиров.

В литературе есть данные об экстракции пикратов металлов различными краун-эфирами. Мы отобрали литературные данные, в которых в качестве разбавителей краун-эфиров использовались углеводороды и их хлоропроизводные, и предлагаем следующие корреляционные уравнения:

а) экстракция пикрата калия 18-краун-6 в бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорэтане и дихлорметане [28]

$\lg K_{\text{ex}}(\text{K}^+) = 5,7172 + 0,6892 \lg \epsilon$	$R^2 = 0,9811$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{K}^+) = 6,0506 - 1,2560 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,8763$

б) экстракция пикратов натрия, калия, рубидия и цезия в бензоле, хлороформе и дихлорметане [11]

$\lg K_{\text{ex}}(\text{Na}^+) = 3,0066 + 0,7553 \lg \epsilon$	$R^2 = 0,8534$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Na}^+) = 3,8857 - 1,243 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,9692$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{K}^+) = 5,8963 + 0,2291 \lg \epsilon$	$R^2 = 0,9551$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{K}^+) = 6,1577 - 0,4288 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,8763$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Rb}^+) = 5,1039 + 0,8589 \lg \epsilon$	$R^2 = 0,9840$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Rb}^+) = 6,0573 - 1,501 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,8994$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Cs}^+) = 3,8679 + 1,2752 \lg \epsilon$	$R^2 = 0,9379$
$\lg K_{\text{ex}}(\text{Cs}^+) = 5,2687 - 2,170 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,8126$

в) для экстракции нитрата калия ДЦГ-18-краун-6 в бензоле, толуоле, хлороформе и тетрахлорэтане [16]:

$\lg (D + 3)_{\text{K}^+} = 4,9352 \lg \epsilon - 1,1971$	$R^2 = 0,9769$
$\lg (D + 3)_{\text{K}^+} = 4,1453 - 8,4155 \cdot 1/\epsilon$	$R^2 = 0,9942$

Как следует из вышеизложенного, наши и литературные экспериментальные данные хорошо удовлетворяют корреляционным уравнениям (21), (22) и согласуются с предложенной схемой протекания параллельных и последовательных реакций (11–13).

Полученные корреляционные уравнения позволяют выбрать подходящий для данного случая растворитель краун-эфира и вычислить константы экстракции катионов с данным противоионом (анионом) и краун-эфиром. Следует напомнить, что корреляционные уравнения (21), (22) применимы для растворителей, которые сольватируют ионы и ионные пары неспецифически (по терминологии Н. А. Измайлова [15] – интегральные растворители).

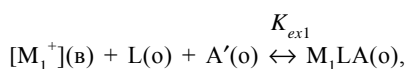
### 3. Взаимное влияние катионов при экстракции краун-эфирами

Во всех рассмотренных случаях константа экстракции или коэффициент распределения увеличивается с ростом диэлектрической проницаемости растворителя, обеспечивающей частичную или полную диссоциацию экстрагирующейся ионной пары [5, 46, 47]. Поэтому логично ожидать подавления экстракции одного катиона другим не только за счет связывания макроцикла в комплексы (конкуренция за лиганд) и уменьшения концентрации лиганда в органической фазе, но и за счет эффекта общего иона (аниона).

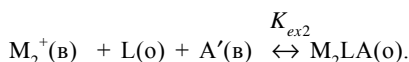
Подавление экстракции одного металла другим изучено на примере экстракции комплексных кислот кислородосодержащими растворителями [48, 49]. В случае экстракции макроциклическими соединениями нам не удалось найти в литературе описания подавления экстракции одного катиона другим при их совместном извлечении.

При экстракционном выделении микроколичеств металлов или изотопов без носителя из облученных ядерными частицами мишеней при помощи краун-эфиров с разбавителями с большой диэлектрической проницаемостью можно столкнуться с подавлением экстракции. Коэффициент распределения микроколичеств изотопа без носителя будет заметно меньше в результате подавления экстракции катиона макроколичествами элементов из мишени, несмотря на малые значения их коэффициентов распределения. Следствием этого является некорректность расчета коэффициентов разделения элементов по индивидуальным коэффициентам распределения.

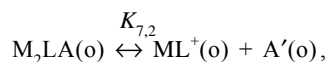
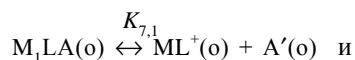
Рассмотрим схему экстракции краун-эфирами микроколичеств катиона  $M_1$  совместно с макроколичествами катиона  $M_2$  ( $[M_2^+](в)_{нач} \gg [M_1^+](в)_{нач}$ ), где  $[M_1^+]_{нач}$  и  $[M_2^+]_{нач}$  – начальные концентрации ионов в воде. При выводе данных уравнений мы не учитывали гидратацию и сольватацию частиц



причем  $[A](в)_{нач} \gg [M_2](в)_{нач}$ ,



Отметим, что  $M_1LA$  и  $M_2LA$  диссоциируют в органической фазе



где  $K_{7,1}$ ,  $K_{7,2}$  – константы диссоциации (см. (13)).

$$K_{7,1} = \frac{[M_1L^+](o) [A^-](o)}{[M_1LA](o)},$$

$$K_{7,2} = \frac{[M_2L^+](o) [A^-](o)}{[M_2LA](o)} \cong \frac{[M_2L^+]^2(o)}{[M_2LA](o)}$$

В органической фазе  $[M_1L^+](o) + [M_2L^+](o) = [A^-](o)$ . Поскольку  $[M_2](в)_{нач} \gg [M_1](в)_{нач}$ , то всегда  $[A^-](o) \cong [M_2L^+](o)$ .

Коэффициент распределения  $M_1$  запишется следующим образом:

$$D_1 = \frac{[M_1LA](o) + [M_1L^+](o)}{[M_1^+](в) + [M_1L^+](в)} = \frac{[M_1LA](o) + [M_1L^+](o)}{[M_1](в) (1 + K_1K_2[L](o))} =$$

$$= \frac{[M_1LA](o) + [M_1L^+](o)}{[M_1^+](в) \cdot \omega} = D_{01} + \frac{[M_1L^+](o)}{\omega [M_1^+](o)},$$

$$\text{где } \omega = 1 + K_1K_2[L](o); \quad D_{01} = \frac{[M_1LA](o)}{[M_1^+](в) \cdot \omega}.$$

$$\text{Из } K_{7,1} \cong \frac{[M_1L^+](o) [M_2L^+](o)}{[M_1LA](o)} \text{ получаем}$$

$$[M_1L^+](o) = \frac{K_{7,1}[M_1LA](o)}{[M_2L^+](o)},$$

$$D_1 = D_{01} + \frac{K_{7,1}[M_1LA](o)}{[M_2L^+](o) \cdot \omega [Me_1^+](в)} = D_{01} +$$

$$+ \frac{K_{7,1}[M_1LA](o)}{\omega (K_{7,2}[M_2LA])^{1/2}(o) [Me_1^+](в)} =$$

$$= D_{01} + \frac{K_{7,1}D_{01}}{\omega (K_{7,2}D_{02}[M_2^+])^{1/2}(в)}, \quad \text{где } D_{02} = \frac{[M_2LA](o)}{[M^+](в) \cdot \omega},$$

$\omega = 1 + K'_1K_2[L](o)$ ,  $K'_1$  – константа равновесия из уравнения (2) для макрокомпонента

или

$$D_1 = a_1 + b ([M_2])^{1/2}(в).$$

Последнее соотношение описывает изменение (уменьшение) коэффициента распределения  $M_1$  в зависимости от концентрации  $M_2$  в водной фазе. Именно этот коэффициент распределения  $M_1^+$  необходимо использовать при вычислении коэффициента разделения:

$$\gamma = D_1/D_2 (\lg \gamma = \lg D_1 - \lg D_2).$$

Мы экспериментально проверили наши предположения на примере экстракции натрия-22 15-краун-5 в дихлорэтано и цезия-137 18-краун-6 в дихлорэтано в присутствии различных щелочных металлов (табл. 3, 4). Как видно из полученных данных, эффект общего иона наблюдается и при экстракции ионных пар краун-эфиром.

**4. Вклад в константу экстракции катионов краун-эфиром константы образования комплекса в водной фазе**

В литературе имеются сведения об использовании других физико-химических констант и эмпирических величин для растворителей краун-эфиром при составлении линейных корреляционных уравнений, связывающих  $\lg K_{ex}$  или  $\lg D$  с этими величинами

$$\lg K_{ex}(\lg D) = a \pm bx,$$

где  $x$  – физико-химическая константа или эмпирическая величина, характеризующая растворитель краун-эфира, например  $\delta$  – параметр растворимости лиганда для регулярных растворов;  $E_t$  и константы полярности, основности растворителей;  $BP$  и  $BP^*$  – эмпирические величины Шмидта [31].

Т а б л и ц а 3

**Коэффициенты распределения цезия-137 в присутствии солей щелочных металлов при экстракции 0,01M раствором 18-краун-6 в дихлорэтано**

$C_{\text{соли}}, M$	Коэффициент распределения Cs-137 в присутствии солей		
	KNO <sub>3</sub>	CsCl	RbNO <sub>3</sub>
*	13,01	13,01	13,01
1·10 <sup>-4</sup>	10,82	10,03	12,31
2·10 <sup>-4</sup>	8,63	9,63	11,40
5·10 <sup>-4</sup>	8,05	6,70	11,37
1·10 <sup>-3</sup>	5,95	5,31	10,15

\*Только Cs-137 (CsCl) с концентрацией 10<sup>-5</sup>.

Т а б л и ц а 4

**Коэффициенты распределения натрия-22 в присутствии солей щелочных металлов при экстракции 0,05M раствором 15-краун-5 в дихлорэтано**

$C_{\text{смм}}, M$	Коэффициент распределения Na-22 в присутствии солей		
	KNO <sub>3</sub>	CsCl	RbNO <sub>3</sub>
1·10 <sup>-4</sup>	3,8	3,7	3,3
2·10 <sup>-4</sup>	3,6	3,3	3,2
5·10 <sup>-4</sup>	3,4	3,2	3,2
1·10 <sup>-3</sup>	3,1	2,8	3,1

По нашему мнению, применение теории регулярных растворов к неспецифически сольватирующим растворителям краун-эфиром вполне оправдано. Так, в работе [28] найдена линейная зависимость от параметра растворимости Гильдебранда  $\delta$  ( $\delta = (\Delta DH/V)^{1/2}$ ) для экстракции пикрата калия растворами 18-краун-6 в дихлорметано, 1,2 дихлорэтано, хлороформе, бензоле и толуоле. Мы составили корреляционное уравнение  $\lg K_{ex} = a + b \cdot \delta$  и, обработав литературные данные [28], получили, что квадрат коэффициента корреляции равен 0,9629.

Вернемся к уравнениям (10–15). Как отмечалось выше, логарифм констант реакций  $K_3$  и (или)  $K_7$  должен быть пропорционален  $pK_a$  кислот в воде, анионы которых участвуют в процессе экстракции катионов краун-эфиром. Поэтому для подобных кислот будут правомочны корреляционные уравнения:

$$\lg K_{ex} = a \pm b \cdot pK_a, \quad \lg K_{ex} = a \pm b [H], \quad (23)$$

где  $[H] = pK_{ac} + 1,74$  [30, 31].

Константы экстракции должны также зависеть от энергии гидратации анионов: чем больше энергия гидратации противоиона, тем меньше константа экстракции. Поэтому можно предположить, что соблюдается корреляционное соотношение

$$\lg K_{ex} = a - b \cdot \Delta G, \quad (24)$$

где  $\Delta G$  – свободная энергия гидратации анионов в изученной серии.

Использование собственных и литературных опытных данных, позволило определить параметры корреляционных уравнений типа (23) и (24). На основании опытных данных при экстракции таллия (I) 18-краун-6 и ДБ-18-краун-6 в хлороформе с близкими по природе анионами: бензоат, 4-нитробензоат-, 2-хлор-5-нитробензоат-, 2,4-динитробензоат-, и 2,4,6-тринитробензоат-противоионами, имеющими различные  $pK_a$  соответствующих кислот [15], получены корреляционные уравнения.

18-краун-6	$\lg K_{ex}(Tl^+) = 4,4348 - 0,3203 pK_a$ $R^2 = 0,9757$
ДБ-18-краун-6	$\lg K_{ex}(Tl^+) = 3,2300 - 0,4972 pK_a$ $R^2 = 0,9758$

При экстракции таллия (I) тем же краун-эфиром в хлороформе с подобными анионами (фенолят-, 4-нитрофенолят-, 2,4-динитрофенолят; 2,6-динитрофенолят; 2,4,6-тринитрофенолят-(пикрат)-противоионами) получены следующие соотношения для зависимостей  $pK_{ex}$  от  $pK_a$ .

18-краун-6	$\lg K_{ex}(Tl^+) = 6,1586 - 0,3838 pK_a$ $R^2 = 0,9378$
ДБ-18-краун-6	$\lg K_{ex}(Tl^+) = 4,6422 - 0,3781 pK_a$ $R^2 = 0,9641$

Получены также соотношения для зависимостей  $pK_{ex}$  от свободной энергии гидратации аниона  $\Delta G$ ,

18-краун-6	$\lg K_{ex}(Tl^+) = 10,685 - 0,0257\Delta G$ $R^2 = 0,8328$
ДБ-18-краун-6	$\lg K_{ex}(Tl^+) = 9,2077 - 0,0258\Delta G$ $R^2 = 0,8848$

где  $\Delta G$  – свободная энергия гидратации, выраженная в кДж/моль [31].

В литературе отсутствуют значения энергии гидратации для некоторых анионов (нитропроизводных бензойной кислоты). В этих случаях корреляционные уравнения типа (24) не составляли.

Нами была также изучена экстракция свинца (II) 0,05 М раствором ДЦГ-18-краун-6 (смесь изомеров) в хлороформе из растворов литиевых солей нитропроизводных фенола (фенолят-, 4-нитрофенолят-, 2,4-динитрофенолят, 2,6-динитрофенолят и пикрат-анионов) и бензойной кислоты (бензоат-, 2,4,6-тринитробензоат-анионов). Получены следующие корреляционные уравнения:

Нитропроизводные фенола	$\lg K_{ex}(Pb^{+2}) = 12,956 - 0,0295\Delta G$ $R^2 = 0,9633$
	$\lg K_{ex}(Pb^{+2}) = 7,6396 - 0,4137pK_a$ $R^2 = 0,9606$
Нитропроизводные бензойной кислоты	$\lg K_{ex}(Pb^{+2}) = 21,891 - 0,0572\Delta G$ $R^2 = 0,832$
	$\lg K_{ex}(Pb^{+2}) = 6,5885 - 0,5803pK_a$ $R^2 = 0,868$

Как видно из приведенных уравнений, наши опытные данные вполне удовлетворительно укладываются на прямые линии. Теперь приведем корреляционные уравнения, полученные нами на основании литературных опытных данных. В работе [32] была изучена экстракция ионов калия 18-краун-6, ДЦГ-18-краун-6 и ДБ-18-краун-6 в дихлорметане, причем в качестве анионов использовались также нитропроизводные фенола: фенолят, 4-нитрофенолят- и пикрат-анионы. Нами были вычислены следующие корреляционные соотношения

18-краун-6	$\lg K_{ex} = 7,9306 - 0,6581 pK_a$ , $R^2 = 0,9904$ ; $\lg K_{ex} = 15,877 - 0,0449 \Delta G$ $R^2 = 0,9085$
ДЦГ-18-краун-6	$\lg K_{ex} = 8,3371 - 0,6532 pK_a$ , $R^2 = 0,9977$ ; $\lg K_{ex} = 16,352 - 0,045 \Delta G$ , $R^2 = 0,9351$
ДБ-18-краун-6	$\lg K_{ex} = 4,9433 - 0,5508 pK_a$ , $R^2 = 0,9767$ ; $\lg K_{ex} = 11,474 - 0,0371 \Delta G$ , $R^2 = 0,8742$

Приведенные корреляционные соотношения хорошо описывают зависимости  $\lg K_{ex}$  от  $pK_{ac}$  и  $\Delta G$  кислот, что позволяет прогнозировать значения констант экстракции для других анионов. В некоторых работах в качестве противоионов использовали различные красители – слабые кислоты. Так, в [33] их использовали в качестве противоионов для изучения экстракции ионов свинца, лития, натрия и калия 18-краун-6 в хлороформе.

Для составления корреляционных уравнений были выбраны следующие анионы: Тс – тимоловый синий ( $pK_{ac} = 1,65$ ), БФЗ(С) – бромфеноловый зеленый (синий) ( $pK_{ac} = 4,1$ ) и БКЗ – бромкрезоловый зеленый (синий) ( $pK_{ac} = 4,9$ ). Полученные результаты приведены ниже.

Свинец	$\lg K_{ex} = 9,8675 + 0,8641pK_a$ , $R^2 = 0,9621$
Литий	$\lg K_{ex} = 2,7131 + 0,5163pK_a$ , $R^2 = 0,9101$
Натрий	$\lg K_{ex} = 2,6412 + 0,6287pK_a$ , $R^2 = 0,9567$
Калий	$\lg K_{ex} = 4,6866 + 0,4977pK_a$ , $R^2 = 0,8862$

Подобные красители использовали украинские ученые [34] для изучения экстракции ионов натрия, калия, рубидия, цезия и таллия (I) ДБ-18-краун-6 в хлороформе (БФС, БКЗ(С), БТС). По этим данным мы определили корреляционные уравнения, приведенные ниже.

Натрий	$\lg K_{ex} = 0,6998 + 0,5865pK_{ac}$ , $R^2 = 0,9169$
Калий	$\lg K_{ex} = 2,3525 + 0,775pK_{ac}$ , $R^2 = 0,9137$
Рубидий	$\lg K_{ex} = 2,2539 + 0,6226pK_{ac}$ , $R^2 = 1,0000$
Цезий	$\lg K_{ex} = 1,8089 + 0,5726pK_{ac}$ , $R^2 = 0,9949$
Таллий	$\lg K_{ex} = 2,1362 + 0,7841pK_{ac}$ , $R^2 = 0,9531$

Как видно, получено удовлетворительное согласие опытных данных с корреляционными уравнениями. Следует заметить, что для красителей константа экстракции растет с  $pK_{ac}$  кислоты, а для нитропроизводных фенола и бензойной кислоты, наоборот, падает.

И наконец рассмотрим одну из работ по влиянию неорганических анионов на экстракцию катионов краун-эфирами. В обзоре Ласкорина и Якшина [16] обобщен полученный авторами экспериментальный материал по экстракции катионов краун-эфирами. Мы воспользовались приведенными в этой работе значениями коэффициентов распределения катионов калия при его экстракции



0,43 М раствором ДЦГ-18-краун-6 в дихлорэтано. В качестве противоионов использовали хлорид, бромид, иодид, нитрат и перхлорат-ионы. В данном случае нам пришлось воспользоваться вместо  $pK_{ac}$  значением  $[H] = pK_{ac} + 1,74$ . При обработке данных для хлорид, бромид, и иодид-анионов была получена корреляционная прямая с квадратом коэффициента корреляции, равным 1. Если же присоединить к этим анионам еще фторид, нитрат и гидроксид, то корреляционное соотношение принимает вид:

$$\lg(D + 3) = 0,6553 - 0,5328[H]; \quad R^2 = 0,8054.$$

Поскольку энергии гидратации известны для всех анионов с достаточной точностью, получено корреляционное уравнение, включающее почти все анионы (галогенид-, нитрат-, перхлорат-анионы):

$$\lg(D + 3) = 11,938 - 0,0321 \cdot \Delta G; \quad R^2 = 0,9699.$$

Данное корреляционное уравнение позволяет прогнозировать коэффициенты распределения ионов калия ДЦГ-18-краун-6 в дихлорэтано для роданид-, периодат-, бромат и других ионов. Для неорганических анионов с известными эффективными радиусами ионов, используя данные работы [16], можно составить следующее корреляционное уравнение:

$$\lg(D + 3) = 0,3625 - 0,1139 \cdot r; \quad R^2 = 0,8451,$$

где  $r$  – эффективный радиус фтор-, бром-, иод-, гидроксид-, нитрат- и перхлорат-ионов [35]. Это уравнение также позволяет прогнозировать значения коэффициентов распределения для других анионов.

Как было показано в самом начале статьи, существует линейная корреляция между  $\lg K_1$  в воде и радиусом катионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Поэтому можно искать линейные корреляционные уравнения вида:

$$\lg K_{ex} = a \pm b \cdot r. \quad (25)$$

Использование опытных данных работ [11, 15, 36, 37], позволило составить следующие корреляционные уравнения [10, 14]:

а) *экстракция пикратов щелочных металлов краун-эфиром в хлороформе:*

18-краун-6	$\lg K_{ex} = 12,998 - 4,9525 r_{M^{+2}}$ $R^2 = 0,955$
Б-18-краун-6	$\lg K_{ex} = 13,694 - 6,1315 r_{M^{+2}}$ $R^2 = 0,955$
ДБ-18-краун-6	$\lg K_{ex} = 11,537 - 4,954 r_{M^{+2}}$ $R^2 = 0,950$

б) *экстракция нитратов щелочно-земельных металлов ДЦГ-18-краун-6 в хлороформе:*

$$\lg(D + 4) = 5,8351 \cdot K_M^{+2} - 4,0342; \quad R^2 = 0,9378.$$

Корреляционные уравнения (25) для краун-эфиров на

основе 18-краун-6 составлялись не для всех щелочных металлов, а только для калия, рубидия, цезия, причем у калия наблюдаются максимальные значения  $\lg K_{ex}$  и  $\lg K_1$  для всех краун-эфиров с шестью гетероатомами. Действительно, только у калия ионный радиус равен радиусу полости  $3d^3$  конформации всех краун-эфиров на основе 18-краун-6. Из всех щелочных металлов максимальное значение  $\lg K_{ex}$  и  $\lg K_1$  наблюдается у натрия при экстракции краун-эфиром на основе 15-краун-5, поэтому корреляционные уравнения вида (1), (25) можно искать для катионов от натрия, через калий и рубидий к цезию, причем обе константы должны уменьшаться от натрия к цезию. Для краун-эфиров на основе 12-краун-4 уменьшение  $\lg K_1$  и  $\lg K_{ex}$  наблюдается от лития через натрий, калий, рубидий к цезию. Используя литературные данные [43] мы составили корреляционные уравнения экстракции пикратов щелочных металлов 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 в бензоле.

12-краун-4	$\lg K_{ex} = 2,1915 - 1,292 r_{M^{+2}}$ $R^2 = 0,9851$
15-краун-5	$\lg K_{ex} = 7,4955 - 3,5336 r_{M^{+2}}$ $R^2 = 0,9994$
Б-18-краун-5	$\lg K_{ex} = 7,1795 - 3,8012 r_{M^{+2}}$ $R^2 = 0,9992$

Для пикратов щелочных металлов константы экстракции ДБ-24-краун-8 в  $C_6H_6$  растут от лития к цезию. Это полностью согласуется с точкой зрения о необходимости соответствия радиуса катиона полости краун-эфира. Для ДБ-24-краун-8, у которого радиус полости большой ( $r > 4\text{\AA}$ ), при переходе от лития к цезию имеет место все большее соответствие радиуса катиона размеру полости. При экстракции пикратов щелочных металлов ДБ-24-краун-8 в бензоле [10] корреляционное уравнение типа (25) принимает вид

$$\lg K_{ex} = 2,3689 - 0,6072 r; \quad R^2 = 0,9636.$$

Экстракция пикратов щелочно-земельных металлов ( $Ca^{+2} - Ba^{+2}$ ) ДБ-24-краун-8 в хлороформе изучена в [37]. По данным работы [37] составлено уравнение:

$$\lg K_{ex} = 10,773 r_M^{+2} - 8,0457; \quad R^2 = 0,9097.$$

По данным корреляционным уравнениям были вычислены логарифмы констант экстракции в хлороформе [14] для:

*пикрата франция (I)*

18-краун-6	$\lg K_{ex} = 3,08$
Б-18-краун-6	$\lg K_{ex} = 2,66$
ДБ-18-краун-6	$\lg K_{ex} = 2,62$

Т а б л и ц а 5

**Значения логарифмов констант устойчивости в водной среде, констант экстракции и свободной энергии гидратации рубидия, таллия, стронция и свинца с краун-эфирами в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Катион (радиус, Å)	ΔG, кДж/моль	18-краун-6 в C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		18-краун-6 в CHCl <sub>3</sub>		18-краун-6 в CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Б-18-краун-6 в CHCl <sub>3</sub>		ДБ-18-краун-6 в CHCl <sub>3</sub>		ДЦГ-18-краун-6 в CHCl <sub>3</sub>	
		lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>ex</sub>	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>ex</sub>	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>ex</sub>	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>ex</sub>	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>ex</sub>	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>ex</sub>
Rb <sup>+</sup> (1,52)	309,3	1,56	5,43	1,56	5,65	1,56	5,96	1,15	4,61	1,08	4,20	1,52	5,50
Tl <sup>+</sup> (1,50)	334,4	2,27	6,31	2,27	6,30	2,27	6,71	1,68	5,23	1,50	4,70	2,44	6,69
Δ *	–	–0,017		+0,06		–0,04		–0,09		–0,08		–0,27	
Sr <sup>+2</sup> (1,18)	1425,4	2,72	10,24	2,72	–	–	–	2,41	6,62	1,00	4,90	3,29	10,17
Pb <sup>+2</sup> (1,19)	1475,5	4,27	11,8	4,27	–	–	–	3,19	9,18	1,90	6,60	5,29	12,11
Δ **	–	–0,01		–		–		–1,78		–0,82		+0,11	

$$*\Delta = (\lg K_{ex} - \lg K_1)_{Rb^+} - (\lg K_{ex} - \lg K_1)_{Tl^+}$$

$$**\Delta = (\lg K_{ex} - \lg K_1)_{Sr^{+2}} - (\lg K_{ex} - \lg K_1)_{Pb^{+2}}$$

*пикрата радия (II)*

$$\begin{aligned} \text{ДБ-24-краун-6 в хлороформе: } \lg K_{ex} &= 7,47; \\ K_{ex} &= (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^7. \end{aligned}$$

Мы экспериментально определили константу экстракции пикрата радия ДБ-24-краун-8 в хлороформе с использованием радий-228 без носителя. Были получены значения констант экстракции пикрата радия в пределах указанной точности. Предсказание констант экстракции радия краун-эфирами 18-краун-6 и его производными может вызвать возражение. Дело состоит в следующем: ионный радиус радия (1,44Å) меньше радиуса полости краун-эфиров на основании 24-краун-8 и 21-краун-7, но больше радиуса полости краун-эфиров на основании 18-краун-6. Полное соответствие радиусов иона металла и полости наступает при  $r \cong R \cong 1,38\text{Å}$  (радиус катионов калия). Поэтому константа экстракции радия и константа устойчивости в воде с краун-эфирами на основе 18-краун-6 могут быть равными или меньше таковых величин для иона бария. Максимум соответствия лежит между размерами иона бария и радия, поэтому величина константы устойчивости комплекса иона радия с 18-краун-6, которая вычислена по соответствующему корреляционному уравнению [14], может быть завышена.

Можно было бы составить корреляционное уравнение с квадратами коэффициентов корреляции близкими к единице, используя другие литературные данные. Однако нам кажется, что представленный материал убедительно подтверждает все наши соображения об экстракции катионов краун-эфирами. Приведенные выше корреляционные соотношения, составленные по нашим и литературным данным, вполне согласуются с предположением, что экстракция краун-эфирами протекает многостадийно и по па-

раллельным реакциям. Эти уравнения позволяют объяснить влияние природы аниона и растворителя краун-эфира на константы экстракции и коэффициенты распределения катионов, позволяют прогнозировать их значения для других катионов (металлов). Совпадение величин констант экстракции (коэффициентов распределения), полученных из разных составленных корреляционных уравнений, дают достаточную гарантию их достоверности и надежности.

Из всех элементов таблицы Д. И. Менделеева только несколько пар или троек катионов имеют равные или очень мало отличающиеся радиусы при одинаковом координационном числе [13]; например, при координационном числе равном 6 отличие в величинах ионных радиусов для некоторых групп катионов составляет не более 0,01–0,02Å.

Катион	1		2		3		
	Rb <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Sr <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Sn <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Hg <sup>+2</sup>
Радиус, °	1,52	1,50	1,18	1,19	1,02	1,00	1,02
Катион	4		5			6	
	Co <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	La <sup>+3</sup>	Bi <sup>+3</sup>
Радиус, °	0,66	0,67	0,72	0,74	0,73	1,03	1,03

Данные пары и тройки катионов отличаются только внешней электронной конфигурацией. По размерам эти пары катионов занимают в полости одного и того же краун-эфира одинаковое положение в растворах. В табл. 5 сопоставлены физико-химические величины для Tl<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, взятые из разных работ. Разности энергии гидратации и  $\lg K_{ex} - \lg K_1$  в воде для различных краун-эфиров для этих пар очень малы и лежат часто в пределах

погрешностей определяемых величин. Для других пар катионов такое сопоставление невозможно из-за недостатка опытных данных. Разность энергии гидратации на один заряд составляет ~25 кДж/моль и в два раза больше на два заряда (50 кДж/моль). На этом основании можно утверждать, что при экстракции почти вся специфика и индивидуальность катиона выражены константой образования в воде комплекса с краун-эфиром. Комплексы пар катионов ведут себя при экстракции практически одинаково. Это явление наблюдается при экстракции как незамещенным 18-краун-6, так и ДБ-18-краун-6 и ДЦГ-18-краун-6 в разных растворителях.

Из этого факта следует, что для выявления закономерностей экстракции пар катионов краун-эфирами можно пользоваться или константами экстракции или константами образования комплексов катионов с краун-эфирами, так как, повторяем, почти вся специфика катиона отражена в константах образования комплекса в воде. Для комплексов, образованных катионами разных размеров, это явление отсутствует.

### 5. Концепция Пирсона и экстракция краун-эфирами и их производными

В литературе приводится наибольшее число значений констант экстракции для одного противоиона – иона пикрата. По номенклатуре Пирсона, пикрат – «мягкий» анион, а краун-эфиры с кислородными гетероатомами – «жесткие» экстрагенты. Большое количество публикаций посвящено экстракции катионов из нитратных растворов. В последнее время появилось много публикаций об использовании в качестве противоионов различных красителей. Поскольку молекулы красителей имеют большой размер, вычисленные константы экстракции щелочных и щелочно-земельных металлов оказались также очень большими. Мы попытались проанализировать селектив-

ность экстракции катионов краун-эфирами, но противоречивость литературных данных не позволила это сделать. Непротиворечивые опытные данные найдены только для экстракции пикратов щелочных металлов краун-эфирами на основе 18-краун-6 в разных разбавителях.

В табл. 6 приведены значения разностей логарифмов констант экстракции (селективности) щелочных металлов в разных разбавителях, полученные разными авторами. Мы проверили некоторые значения констант экстракции и получили аналогичные результаты. Для 18-краун-6 селективность растет с уменьшением диэлектрической проницаемости инертного растворителя, а для ДБ-18-краун-6, наоборот, падает. Селективность разделения катионов также увеличивается с увеличением разностей величин ионных радиусов. Селективность разделения пар катионов посредством 18-краун-6 и ДБ-18-краун-6 практически одинакова. Вероятно, для других пар катионов будет наблюдаться подобная картина, если катионы относятся к одной категории по классификации Пирсона. Использование аза-, тиа-, азатиа-краун-эфиров может повысить селективность разделения пар катионов, относящихся к «мягким» и «жестким» веществам.

Мы изучили экстракцию пикрата натрия и цезия краун-, аза-, диаза-краун-эфирами [22]. Полученные данные приведены в табл. 7. Как видно из табл. 7, краун-эфиры на основе 15-краун-5, с пятью гетероатомами в цикле, больше экстрагируют ионы натрия, чем цезия. Из краун-эфиров на основе 18-краун-6 лучше извлекают натрий бисгидроксоэтил-диаза-18-краун-6. Краун-эфиры на основе 18-краун-6, наоборот, больше экстрагируют ионы цезия, чем натрия.

Поданты I и II извлекают в большей мере натрий, при этом фактор разделения за одну экстракцию заметно меняется. Нитрогруппы в бензольных кольцах ДБ-18-краун-6 понижают фактор разделения. Появление двух атомов азота в гетероцикле ДБ-18-краун-6 понижает значения констант экстракции натрия и цезия и фактор их разделения. Напротив, появление одного атома азота в цикле 15-краун-5 значительно повышает фактор разделения натрия и цезия.

Поданты I и II фактически одинаково экстрагируют натрий и цезий. Сравнивая наши результаты и литературные данные (табл. 6, 7), заметим, что наши результаты несколько отличаются от литературных. Мы получили больший фактор разделения для ДБ-18-краун-6 и меньший для 18-краун-6 (различие в пределах ошибок опытов). Есть основания предположить, что факторы разделения при экстракции щелочных и, возможно, щелочно-земельных металлов не будут сильно отличаться от таковых при экстракции с другими противоионами (анионами), если не учитывать подавления одного металла большим количеством другого (об этом сказано ранее).

В последнее время синтезировано большое количество новых краун-, аза-краун- и тиакраун-эфиров и изучается

Т а б л и ц а 6

**Коэффициенты распределения цезия-137 в присутствии солей щелочных металлов при экстракции 0,01М раствором 18-краун-6 в дихлорэтано**

Разность радиусов разделяемых катионов, -	$\lg K_{ex, Me_1} - \lg K_{ex, Me_2}$				
	18-краун-6			ДБ-18-краун-6	
	CH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
I	+2,34	+2,60	+2,69	+2,50	+2,30
II	+0,24	+0,42	+0,57	+0,40	+0,60
III	+0,79	+1,03	+1,15	+1,03	+0,90
IV	+1,28	+1,15	+0,97	+1,07	+0,80

Примечание. I – ( $r_{(K^+)} - r_{(Na^+)} = +0,36$ ), II – ( $r_{(K^+)} - r_{(Rb^+)} = -0,14$ ), III – ( $r_{(Rb^+)} - r_{(Cs^+)} = -0,15$ ), IV – ( $r_{(Cs^+)} - r_{(Na^+)} = +0,65$ )

## Селективность разделения натрия и цезия (в виде пикратов) при их экстракции краун-эфирами

Экстрагент	$\lg K_{ex}(\text{Na}^+)$	$\lg K_{ex}(\text{Cs}^+)$	$\lg K_{ex}(\text{Na}^+) - \lg K_{ex}(\text{Cs}^+)$	$\lg K_1(\text{Na}^+) - \lg K_1(\text{Cs}^+)$
15-Краун-5	3,92	3,68	+0,24	-0,11
Аза-15-краун-5	3,56	2,96	+0,60	-
Гидроксо-этилаза-15-краун-5	2,77	2,48	+0,26	-
18-краун-6	3,76	4,59	-0,83	-0,19
ДБ-18-краун-6	2,28	3,94	-1,66	+0,33
ДЦГ-18-краун-6 (смесь изомеров)	3,18	4,45	-1,27	-
Диаза-18-краун-6	1,58	2,58	-1,00	-
Бигидроксоэтил-диаза-18-краун-6	4,13	3,03	+1,10	-
Динитро-ДБ-18-краун-6	2,30	3,34	-1,04	-
ДБ-24-краун-8	2,51	2,73	-0,22	-
Подант I*	2,49	2,41	+0,08	-
Подант II**	2,59	2,49	+0,10	-

\* Подант I – 1,10-дихинолин-5,6-бензо-1,4,7,10-тетраоксадекан-5-ен

\*\* Подант II – 1,16-дихинолин-5,6,11,12-добензо-1,4,7,10,13,16-гексаоксадекан-5,11-диен.

экстракция катионов этими экстрагентами. Золотов с сотрудниками [41] изучили экстракцию свинца, серебра и других катионов дитиа-краун-18-краун-6. Мы попытались сопоставить экстракцию «жесткого» стронция (+2) с экстракцией «мягкого» серебра и «промежуточного» свинца (+2) с «мягким» противооном пикратом и «жестким» нитратом, извлекаемые «жесткими» краун-эфирами, «мягкими» тиакраун-эфирами и «промежуточными» азкараун-эфирами. Для такого сопоставления использовали наши результаты и литературные данные [22–25, 42–44].

Прежде всего остановимся на влиянии заместителей водорода в Б-18-краун-6 и ДБ-18-краун-6. Мы изучили экстракцию близких по размерам ионов стронция ( $r = 1,18 \text{ \AA}$ ) и свинца ( $r = 1,19 \text{ \AA}$ ) (в виде пикратов) Б-18-краун-6 и ДБ-18-краун-6 в хлороформе [24]. Замещение водорода на адамантан в бензольном кольце Б-18-краун-6 уменьшает значение константы экстракции ( $\lg K_{ex}$ ) для стронция и свинца от 6,62 до 4,78 и от 9,18 до 6,55 соответственно. Значение селективности их разделения ( $\lg K_{ex} \text{Sr}^{+2} - \lg K_{ex} \text{Pb}^{+2}$ ) также уменьшается (-2,63 и -1,77 соответственно). Однако замещение одного или двух бензольных колец в дибензо-18-краун-6 вызывает обратное действие: появление одного адамантинового заместителя увеличивает значение константы экстракции ( $\lg K_{ex}$ ) у стронция и свинца с 4,9 до 6,50 и с 6,60 до 9,29 соответственно. Появление двух адамантиновых заместителей в разных бензольных кольцах увеличивает значение констант экстракции ( $\lg K_{ex}$ ) для стронция и свинца несколько мень-

ше: с 4,9 до 5,60 и с 6,60 до 8,89 соответственно. Селективность разделения стронция и свинца увеличивается по сравнению с ДБ-18-краун-6:  $\lg K_{ex \text{Sr}} - \lg K_{ex \text{Pb}} = -1,70$  и  $\lg K_{ex \text{Sr}} - \lg K_{ex \text{Pb}} = -3,29$  соответственно.

Перейдем к экстракции стронция, свинца и серебра близким по размеру бензо-тиа-18-краун-6. Значения констант экстракции ( $\lg K_{ex}$ ) пикратов серебра, свинца и стронция соответственно понижаются при извлечении «мягким» экстрагентом БДТ-18-краун-6: 9,75; 6,41; 4,78 [28].

Введение в бензольное кольцо БДТ-18-краун-6 брома или альдегидной группы (-СОН) несколько увеличивает значение константы экстракции ( $\lg K_{ex}$ ) стронция (с 4,78 до 4,9) и практически не изменяет значение указанной константы для ионов свинца (6,41; 6,44; 6,40). Если сопоставить экстракцию стронция и свинца БДТ-18-краун-6 [24] и Б-18-краун-6 [36], то полученные результаты полностью согласуются с качественной теорией Пирсона [40]. Значения логарифмов констант экстракции пикратов свинца БДТ-18-краун-6 в хлороформе меньше по сравнению с Б-18-краун-6. Мы также сопоставили извлечение серебра ( $r = 1,15 \text{ \AA}$ ), стронция ( $r = 1,18 \text{ \AA}$ ) и свинца ( $r = 1,19 \text{ \AA}$ ) экстрагентами тиа- и смешанными тиаоксо-краун-эфиров в присутствии «жесткого» аниона-нитрата и «мягкого» противоиона – пикрата. Были выбраны экстрагенты с 4-, 5- и 6-членными циклами с бензол- и циклогексил-заместителями [23–25]. Коэффициенты распределения пикратов и нитратов серебра, свинца и стронция при эк-

стракции тиа- и тиаокса- краун-эфирами на основе 12-краун-4 сильно уменьшаются в данной последовательности. Следовательно, извлечение катионов «мягкими» экстрагентами уменьшается независимо от аниона в последовательности: «мягкий» катион > «промежуточный» катион > «жесткий» катион. При увеличении числа атомов серы в тиа-окса-краун-эфирах значения констант эк-

стракции немного уменьшается у свинца и стронция. Заменители СООЕт в ЦГ-заместителях несколько увеличивают значения константы экстракции свинца и стронция. Можно отметить интересный факт, что 3-бром-бензо-дита-18-краун-6, 3-СОН-бензодитиа-18-краун-6 и 3-нитробензодитиа-15-краун-5 практически одинаково экстрагируют пикрат стронция.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Педерсен Ч.И., Френсдорф Х.К.* // Усп. хим. 1973. **43**. С. 493.
2. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства, применение. М., 1986.
3. *Фегтле Ф., Вебер Э.* Химия комплексов «гость-хозяин», синтез, структуры и применение. М., 1988.
4. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М., 1991.
5. *Золотов Ю.А., Формановский И.В., Плетнев И.В.* и др. Макроциклические соединения в аналитической химии. М., 1993.
6. *Ласкорин Б.Н., Якишин В.В.* // ЖВХО. 1985. **30**. С. 584.
7. *Антонович В.П., Шелехина Е.И.* // ЖАХ. 1980. **35**. С. 992.
8. *Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D.* // Chem. Rev. 1985. **85**. Р. 271.
9. *Pedersen C.I.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. **92**. № 1. Р. 391.
10. *Takeda Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979. **52**. Р. 2501.
11. *Takeda Y., Tanara A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. **56**. Р. 733.
12. *Bo-long P.* // Tetrahedron. 1991. **41**. Р. 2903.
13. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. A. 1979. **32**. Р. 469.
14. *Абрамов А.А., Елисеева О.В., Иофа Б.З.* // Радиохимия. 1998. **40**. С. 292.
15. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М., 1976.
16. *Ласкорин Б.Н., Якишин В.В.* // Ж. Всесоюзного хим. Общества им. Д.И. Менделеева. 1985. **30**. С. 579.
17. *Иофа Б.З., Овчаренко В.П., Фернандес К.Э.* // Радиохимия. 1986. **28**. С. 432.
18. *Ким Е.Г., Иофа Б.З.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. **32**. С. 258.
19. *Иофа Б.З., Ким Е.Г.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. **33**. С. 160.
20. *Иофа Б.З.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. С. 446.
21. *Иофа Б.З., Абрамов А.А., Сапожников Ю.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 283.
22. *Фан Б.И., Эрнандес Э.Х., Абрамов А.А., Иофа Б.З.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. **32**. С. 475.
23. *Архипов А.А., Абрамов А.А., Иванова И. А.* // Химия химических гетероциклических соединений. 1996. № 11–12. С. 1647.
24. *Абрамов А.А., Аверина Н.В., Иофа Б.З.* и др. // Химия химических гетероциклических соединений. 1997. № 8. С. 1125.
25. *Kalmykov S.N., Arhipov A. Y., Abramov A.A.* // Radioanalyt. and Nucl. Chem. 1998. **228**. № 1–2. Р. 33.
26. *Гамет Л.* Основы физической органической химии. М., 1972.
27. *Бернал Д., Фаулер Р.* // Успехи физических наук. 1934. **14**. С. 586.
28. *Noguch H.* // J. Chem. Soc. Jpn. 1990. № 9. Р. 939.
29. *Takeda Y., Takagi C.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. **67**. № 1. Р. 56.
30. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977.
31. *Шмидт В.С.* // Усп. хим. 1987. **56**. № 8. С. 1387.
32. *Bunsel E., Shin H.S., Barnad A.B.* // Canad. J. Chem. 1984. **62**. Р. 926.
33. *Мчедлов-Петросян Н.О., Егорова С.И., Кардова Э.А.* // ЖАХ. 1994. **49**. № 11. С. 1177.
34. *Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю.* // ЖАХ. 1980. **25**. № 4. С. 1064.
35. *Шмидт В.С.* Экстракция аминами. М., 1972.
36. *Tareda Y., Nishida M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. **62**. № 2. Р. 1468.
37. *Sukan V. V., Nazarenko A. J.* // ISE-88. 1988. **4**. Р. 49.
38. *Ouchi M., Inoue Y., Wada K., Ixetani S., Weber E.* // J. Org. Chem. 1987. **5**. № 12. Р. 2420.
39. *Inoue Y., Lin Y., Amano F., Ouchi M., Tai A., Hakuchi T.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. № 11. Р. 2735.
40. *Pearsan R.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. **85**. № 22. Р. 3533.
41. *Золотов Ю.А., Ионов В. П., Бодня Б.А. и др.* // Пленарные доклады на XII Менделеевском съезде. М., С. 212.
42. *Назаренко А.Ю., Сухан В.В., Тимошенко В.М., Калинин В.М.* // ЖНХ. 1990. **35**. № 11. С. 2974.
43. *Золотов Ю.А., Поддубных Л.П., Дмитриенко С.Г., Кузьмин Н.М., Формановский А.А.* // ЖАХ. 1986. **41**. № 6. С. 1046.
44. *Поддубных Л.П., Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Дмитриенко С.Г.* // ЖАХ. 1987. **42**. С. 393.
45. *Takada Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. **53**. № 8. Р. 2393.
46. *Sevdic B., Fekete L., Meider H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. **42**. Р. 885.
47. *Беклемишев М.К., Кузьмин Н.М., Кардиваренко Л.М.* // ЖНХ. 1988. **33**. № 1. С. 185.
48. *Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чугалин Л.К.* Экстракция галогенидных комплексов металлов. М., 1973.
49. *Иофа Б.З., Абрамов А.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. С. 497.

Поступила в редакцию 01.12.99