

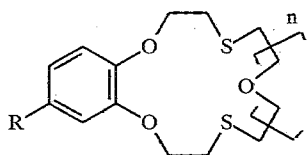
А. А. Абрамов, Н. В. Аверина, Б. З. Иофа, В. В. Самошин,
Н. А. Иванова, Ю. А. Сапожников, Н. С. Зефиров

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ СТРОНЦИЯ(II) И СВИНЦА(II) КРАУН- И ДИТИАКРАУН-ЭФИРАМИ

Исследована экстракция пикратов стронция(II) и свинца(II) хлороформенными растворами некоторых краун- и дитиакраун-эфиров. Заместители в бензольном кольце бензодитиа-18-краун-6 оказывают незначительное влияние на извлечение катионов стронция и свинца и их разделение. Введение в бензольное кольцо адамантил-радикала заметно увеличивает экстракцию свинца и селективность разделения упомянутых катионов. Применение дитиапроизводных бензо-18-краун-6 менее эффективно для извлечения как стронция, так и свинца, однако селективность их разделения остается практически той же, что и при экстракции бензо-18-краун-6.

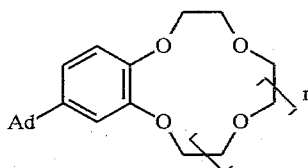
В работе, посвященной экстракции стронция, свинца и других катионов хлороформенными растворами 1,10-дитиа-18-краун-6 [1], не приводятся значения коэффициентов распределения или констант экстракции, которые содержит работа [2] для пикратов стронция и свинца при экстракции некоторыми тиакраун-эфирами. Экстракция этих же катионов краун-эфиром различного строения достаточно полно изучена (см., например, [3]).

В настоящей работе предполагалось сопоставить экстракцию пикратов стронция(II) и свинца(II) хлороформенными растворами бензо- и дибензокраун-IV, V, VII, VIII и бензодитиакраун-эфирами I—III, VI, выяснить влияние различных заместителей в бензольном кольце на извлечение этих катионов в органическую фазу.



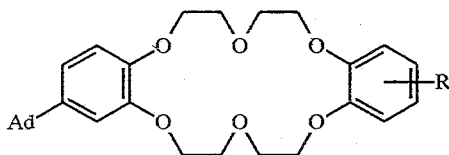
I—III, VI

I R = H, n = 2; II R = Br, n = 2;
III R = CHO, n = 2; VI R = NO₂, n = 1



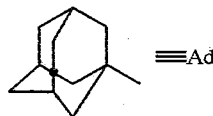
IV, V

IV n = 3; V n = 1



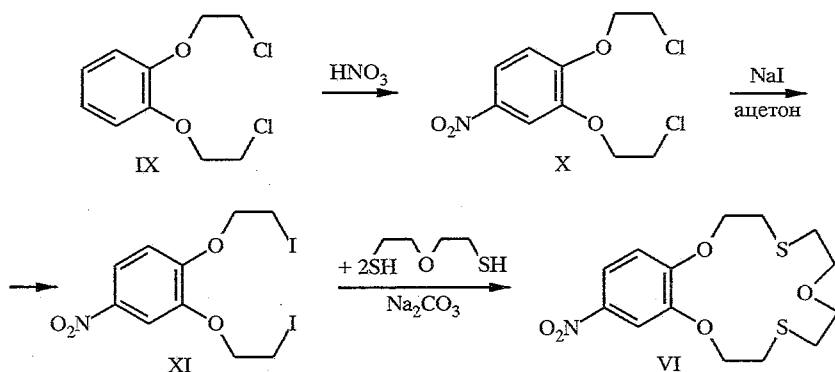
VII, VIII

VII R = H; VIII R = Ad



≡ Ad

Краун-эфир I синтезирован по методике, изложенной в работе [4], бром- и формилзамещенные II, III — по методу, приведенному в работе [5]; синтез адамантильных производных IV, V, VII, VIII описан в работе [6]. Все краун-эфиры очищали препаративной хроматографией на колонке с силикагелем марки Silpearl. Нитропроизводное VI синтезировано по общей схеме:



Стронций(II) и свинец(II) имеют несколько различающиеся ионные радиусы r ; для координационного числа 6 у стронция $r = 1,13 \text{ \AA}$ [3, 7] и $1,18 \text{ \AA}$ [8], у свинца $r = 1,19 \text{ \AA}$ [3, 7, 8]. Эти катионы могут беспрепятственно входить в полость 18-краун-6 и дитиа-18-краун-6 и их бензопроизводных, образуя комплексы 1 : 1; напротив, с адамантилбензо-14-краун-4, вероятно, образуются комплексы 1 : 2, так как катионы не могут полностью проникнуть в полость краун-эфира [3]. Комплексы 1:1 при прочих равных условиях прочнее, чем 1 : 2 [3].

Экстракцию стронция(II) и свинца(II) проводили из водных растворов пикрата лития. Литий вследствие его маленького радиуса ($r = 0,66 \text{ \AA}$ [3] и $0,59 \text{ \AA}$ [8] при координационном числе 4) не образует достаточно прочных комплексов с 15-краун-5 и 18-краун-6 и их дитиааналогами и практически не экстрагируется. Однако с 14-краун-4 литий экстрагируется достаточно хорошо. Поэтому при экстракции стронция и свинца из растворов пикрата лития 15-краун-5 и 18-краун-6 и их тиааналогов можно не считаться со связыванием этих соединений с литием и извлечением их комплексов в органическую фазу.

Мольные коэффициенты распределения D стронция(II) и свинца(II) определяли радиометрически при помощи стронция-90 и свинца-210. Методика измерения радиоактивности, определения коэффициентов распределения D и вычисления констант экстракции K_{ex} описана ранее [2].

Экспериментальные и расчетные данные представлены в табл. 1 и 2. Константы экстракции K_{ex} вычислены для экстрагентов исходя из коэффициентов распределения по формуле:

$$K_{ex} = D / [L] \times [Pi]^2,$$

где L — экстрагент, Pi — пикрат-ион, а для экстрагентов V и VI — по уравнению:

$$K_{ex} = D / [L]^2 \times [Pi]^2.$$

Дитиааналоги бензо-18-краун-6 заметно хуже экстрагируют как стронций(II), так и свинец(II) (см. табл. 2). Заместители (Br, OH) в бензольном кольце бензодитиа-18-краун-6 оказывают незначительное влияние на экстракцию этих катионов, однако наблюдается все же некоторое изменение коэффициентов распределения и констант экстракции этих металлов. Для сравнения в табл. 3 приведены величины селективности ($\lg K_{ex} Pb / \lg K_{ex} Sr$) исследованных нами экстрагентов и литературные данные [3, 7, 9, 11] для 18-краун-6 и его бензопроизводных. Как видно из табл. 3, хотя константы экстракции стронция (II) и свинца (II) для исследованных нами экстрагентов в ряде случаев и меньше по сравнению с 18-краун-6 и его бензопроизводными, однако селективность разделения этих ионов практически одинакова. Отметим, что замещение водорода в бензольном кольце краун-эфира I на адамантил-радикал увеличивает

Таблица 1

Экстракция стронция-90 из 0,01 моль/л растворов пикрата лития
0,005 моль/л растворами экстрагентов в хлороформе*

Экстрагент, L	Коэффициент распределения, D	Константа экстракции, K _{ex}
I	0,030	6,0×10 ⁴
II	0,040	8,0×10 ⁴
III	0,040	8,0×10 ⁴
IV	0,030	6,0×10 ⁴
V	0,030	1,2×10 ⁷
VI	1,60	3,2×10 ⁶
VII	0,40	8,0×10 ⁵
Смесь VII и VIII	0,20	4,0×10 ⁵
VI	0,040	1,6×10 ⁷

* C_{Sr⁺²} = 10⁻⁵ моль/л; t_{ex} = 30 мин; T = 20±5 °С.

Таблица 2

Экстракция свинца-210 из водных растворов пикрата лития
0,005 моль/л растворами экстрагентов в хлороформе*

Экстрагент, L	Концентрация пикрата лития, моль/л	Коэффициент распределения, D	Константа экстракции, K _{ex}
I	0,01	1,30	2,6×10 ⁶
II	0,01	1,37	2,74×10 ⁶
III	0,01	1,28	2,56×10 ⁶
IV	0,01	1,79	3,58×10 ⁶
V	0,01	1,10	4,40×10 ⁸
VI	0,001	9,90	1,98×10 ⁹
Смесь VII и VIII	0,001	3,80	7,9×10 ⁸

* C_{Pb(II)} = 10⁻⁶ ... 10⁻⁵ моль/л; t_{ex} = 30 мин; T = 20±5 °С.

константу экстракции свинца(II), благодаря чему заметно растет селективность при экстракции адамантилзамещенными краун-эфирами. Наибольшей селективностью обладает смесь соединений VII и VIII в мольном отношении 1 : 1.

Экстракция пикрата стронция(II) хлороформенными растворами 1,2,9,11-дибензотетрациклогексо-6,15-дитиа-18-краун-6 [2] (lg K_{ex} Sr = 4,4) заметно ниже по сравнению с изученными в настоящей работе дитиакраун-эфирами. Ниже также экстракция свинца(II) 1,2,3,11-дибензотетрациклогексогексатиа-18-краун-6 (lg K_{ex} Pb⁺² = 5,12) [2]. Вероятно, из-за большого числа заместителей в триацикле этих краун-эфиров за счет пространственных затруднений понижается прочность комплексов как стронция, так и свинца, вследствие чего снижается эффективность их экстракции.

Вызывает некоторое удивление неплохая экстракция соединениями V и VI, которые, вероятно, образуют сэндвичевые комплексы со свинцом и стронцием.

Используя теорию ЖМКО Пирсона [9, 11], можно сказать, что «жесткий» стронций хуже экстрагируется «мягкими» дитиакраун-эфирами, чем промежуточный, скорее — «мягкий» свинец (II). Искажение симметрии

Селективность экстракции стронция(II) и свинца(II) краун- и тиакраун-эфирами

Экстрагент, L	lg K _{ex}		Селективность lg K _{ex} Pb/ lg K _{ex} Sr
	Sr	Pb	
18-Краун-6 [7, 10]	9,70; 9,43	11,80; 11,70	1,21
Бензо-18-краун-6 [7]	6,62	9,18	1,39
Дибензо-18-краун-6 [7, 10]	4,90	6,60	1,35
VII	6,50	9,29	1,43
Смесь VII и VIII (1 : 1)	5,60	8,89	1,59
IV	4,78	6,55	1,37
I	4,78	6,41	1,34
II	4,90	6,44	1,31
III	4,90	6,40	1,31
V	7,08	8,64	1,22

при взаимодействии макроциклических тиакраун-эфиров с катионами снижает прочность этих комплексов.

Введение адамантила непосредственно в краун-эфиры и их тианалоги (например, адамантилбензо-18-краун-6 и диадантилдибензо-18-краун-6) приводит, по-видимому, к образованию очень прочных комплексов с катионами, благодаря чему возможна большая экстракция (большие K_{ex}). Эти экстрагенты, вероятно, лучше экстрагируют стронций(II) и свинец(II) и могут оказаться эффективнее такого экстрагента, как дициклогексано-18-краун-6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H (в CDCl₃) регистрировали на спектрометре Varian T-60, внутренний стандарт ГДМС, ИК спектры — на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле.

1,2-Ди(2-хлорэтокси)бензол (IX) получен из 1,2-ди(2-гидроксиэтокси)-бензола и SOCl₂ и по температуре плавления и спектру ПМР соответствует описанному ранее [12].

3,4-Ди(2-хлорэтокси)нитробензол (X). Соединение IX нитруют по методике, предложенной для монобензокраун-эфиров [13], выход 74% и T_{пл} 82...84 °C. ИК спектр: 1550 (ас), 1360 (s) (NO₂); 1660 см⁻¹ (аром. ядро). Спектр ПМР: 3,80 (4H, м, CH₂Cl); 4,30 (4H, м, CH₂OAr); 6,80 и 7,70 м. д. (3H, 2м, Ar).

3,4-Ди(2-йодэтокси)нитробензол (XI) получен по методу [5], T_{пл} 47...50 °C, выход 91%. Очищен препаративной хроматографией на колонке с Al₂O₃. Спектр ПМР: 3,60 (4H, м, CH₂I); 4,30 (4H, м, CH₂OAr); 6,27 и 7,80 м. д. (3H, 2м, Ar).

1,10-Дитиа-4,7,13-триокса-5,6-(4-нитробензо)циклопентадецн-5 (VI) получен с выходом 58% по методу, предложенному для синтеза аналогичного бромзамещенного краун-эфира [5] нагреванием эквимолярных количеств дийодида XI и 4-окса-1,5-пентадитиола в 50% этаноле в присутствии Na₂CO₃ в течение 36 ч. T_{пл} 125...126 °C (из этанола). Найдено, %: C 48,30; H 5,38; N 4,04. C₁₄H₁₉NO₅S₂. Вычислено, %: C 48,69; H 5,54; N 4,05. ИК спектр: 1590 (Ag кольца), 1520 и 1330 см⁻¹ (вал. кол-во. NO₂ групп). Спектр ПМР: 2,87 (8H, м, CH₂S); 3,60 (4H, м, CH₂O); 4,30 (4H, м, CH₂OAr); 6,95 и 7,70 м. д. (3H, 2м, Ar).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю. А., Ионов В. П., Бодня Б. А., Ларикова Г. А., Низьева Н. В., Власова Т. Е., Рыбакова Е. В. // Пленарные доклады на XII Менделеевском съезде. — М.: Наука, 1984. — С. 212.
2. Архитов А. Ю., Абрамов А. А., Иванова Н. А., Иофа Б. З., Пронина О. П., Сапожников Ю. А., Анисимов А. В. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1647.
3. Фегтле Ф., Бевер Э. Химия комплексов «гость-хозяин». — М.: Мир, 1988.

4. Назаренко А. Ю., Сухан В. В., Тимошенко В. М., Калинин В. М. // ЖНХ. — 1990. — Т. 35. — С. 2971.
5. Громов С. П., Федорова О. А., Ведерников А. И., Самошин В. В., Зефиоров Н. С., Амфилов М. В. // Изв. РАН. Сер.хим. — 1995. — № 1. — С. 121.
6. Аверина Н. В., Самошин В. В., Зефиоров Н. С. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32. — С. 845.
7. Takeda Y., Nishida M. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1989. — Vol. 62. — P. 1468.
8. Shannon R. D. // Acta crystallogr. — 1976. — Vol. A32. — P. 469.
9. Pearson R. G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol. 85. — P. 3533.
10. Sukan V. V., Nazarenko A. Ju. // ISEC-88 H. — 1988. — Vol. 4. — P. 48.
11. Pearson R. G. // J. Chem. Educ. — 1968. — Vol. 45. — P. 538.
12. Weber E., Köhler H., jr. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1990. — P. 1599.
13. Ungaro R., Elhay B., Smid J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 98. — P. 5198.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899

Поступила в редакцию 26.03.97