

1. Takeda Y., Kato H. The solvent extraction of bivalent metal picrates by 15-crown-5, 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, 52, N 4, p. 1027—1030.
2. On the extractability of univalent cation as dibenzo-18-crown-6 complexes with picrate ion / Hasegawa Yuko, Wakabayashi Hiroji, Sakuma Manabu, Sekine Tatsuya.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1981, 54, N 8, p. 2427—2429.
3. Iwachido T., Sadakane A., Tōei K. The extraction of alkali metal picrates into benzene by means of 18-crown-6.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, 51, N 2, p. 629—630.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики, библиография.— М.: Мир, 1976.—543 с.
5. Индикаторы / Под ред. Э. Бишопа.— М.: Мир, 1976.—496 с.
6. Шмидт В. С. Экстракция аминами.— М.: Атомиздат, 1980.—262 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
22 июня 1982 г.

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИБРОМДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И АНИОНАМИ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Ю. Назаренко

Макроциклические полиэфиры — перспективный класс экстракционных реагентов и поэтому являются объектом многочисленных исследований. Дибензо-18-краун-6 — один из наиболее эффективных реагентов этого класса, экстракция его комплексов изучена относительно детально [1—3]. Представляет интерес изучение влияния заместителей на экстракцию комплексов с макроциклическими лигандами. Исследована [4] экстракция металлов ацил- и винилзамещенными дибензо-18-краун-6. Несмотря на то, что дибромпроизводное дибензо-18-краун-6 известно уже давно [5], комплексобразование и экстракцию с этим реагентом не изучали.

Цель настоящей работы — исследовать экстракцию разнолигандных комплексов некоторых одно- и двухзарядных катионов с 4,4-дибромдибензо-18-краун-6 и анионами красителей различного строения. В работе применяли нитраты натрия, калия, таллия, свинца «ч. д. а.», тропеолин 00 (Тр00) «Сметарол», бромкрезоловый зеленый (БКЗ) и бромтимоловый синий (БТС) «ч. д. а.». Дибромдибензо-18-краун-6 получали по [5] бромированием раствора дибензо-18-краун-6 в хлороформе хлороформным раствором брома. Полученный продукт промывали ацетоном и перекристаллизовывали. По данным элементного анализа, препарат содержал 31,4 % брома (для $C_{20}H_{22}O_6Br_2$ вычислено 30,9 %). Исходный раствор макроциклического лиганда в хлороформе (0,001—0,003 моль/л) готовили растворением навески. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-16, величину рН контролировали на рН-метре рН-262.

Для определения состава комплексов в трехкомпонентных системах широко применяется метод треугольной диаграммы. Обычный способ ее построения требует проведения не менее 50—60 экспериментов, что делает метод трудоемким и сопряжено с большим расходом реактивов. Для ускоренного поиска максимума на треугольной диаграмме в настоящей работе применен метод симплекс-планирования: в произвольной области треугольной диаграммы строим равносторонний треугольник, сторону которого выбираем равной $1/10$ — $1/12$ стороны всей диаграммы (рис. 1, 2). Первые три эксперимента проводим в точках, соответствующих вершинам этого треугольника. К двум вершинам, в которых получены большие значения оптической плотности, достраиваем третью — в этой точке и проводим следующий эксперимент. Затем рассматриваем новый треугольник. После достижения точки максимума система треугольников начинает вращаться вокруг нее, что и доказы-

вает ее максимальность. Как и обычно, соотношение компонентов в комплексе полагаем равным соотношению их общих концентраций в точке с наибольшим значением оптической плотности. В некоторых случаях определение состава комплексов проводили методом сдвига равновесия.

Разнолигандные комплексы калия, таллия, свинца с дибромдibenзо-18-краун-6 и анионами красителей эффективно экстрагируются хлороформом. Значительно слабее протекает экстракция бензолом либо

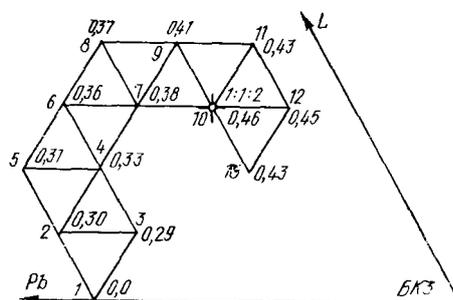
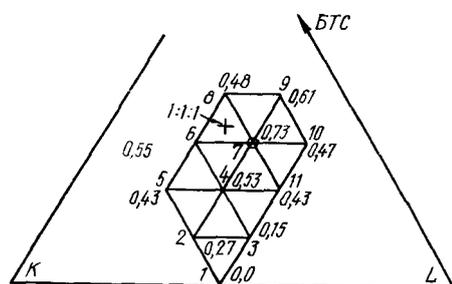


Рис. 1. Определение состава комплекса калий — бромтимоловый синий — дибромдibenзо-18-краун-6 методом треугольной диаграммы. $C_{\text{общ}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. (Указаны оптическая плотность и порядковый номер эксперимента).

Рис. 2. Определение состава комплекса свинец — бромкрезоловый зеленый — дибромдibenзо-18-краун-6 методом треугольной диаграммы. $C_{\text{общ}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

четырёххлористым углеродом. Экстракция комплексов с тропеолином протекает в широком интервале рН (2—14, для свинца экстракция при высоких рН подавляется вследствие гидролиза). Для сульфоталеиновых красителей область экстракции уже:

3—6 для БКЗ и 5—8 для БТС. Эти значения рН совпадают с областями существования однозарядных анионов соответствующих красителей. Спектры поглощения комплексов (таблица) практически не меняются при замене металла и зависят только от аниона красителя.

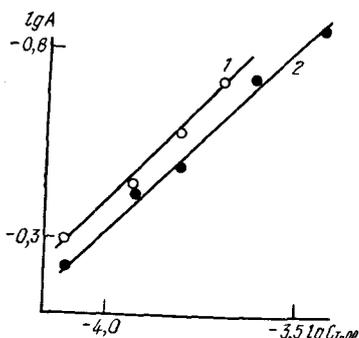


Рис. 3. Определение состава комплексов натрия (1) и калия (2) с Тр00 и дибромдibenзо-18-краун-6 методом сдвига равновесия. $C_M = 0,583$ (1); $0,0023$ моль/л (2), $C_L = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 405$ нм.

Заметно протекает также экстракция серебра, рубидия, цезия, натрия, стронция, однако эти элементы экстрагируются хуже, чем калий, таллий и свинец. Дальнейшие эксперименты проводили поэтому только для калия, таллия и свинца. Для сравнения определены также константы экстракции натрия.

Основные характеристики разнолигандных комплексов металлов с дибромдibenзо-18-краун-6 и анионами красителей

Катион	Тр00 ($\lambda_{\text{макс}} = 405$ нм)		БКЗ ($\lambda_{\text{макс}} = 418$ нм)		БТС ($\lambda_{\text{макс}} = 415$ нм)	
	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lg K_{\text{экс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lg K_{\text{экс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lg K_{\text{экс}}$
Na ⁺	2,5	2,0	1,8	3,25	—	—
K ⁺	2,5	4,3	1,8	6,0	1,8	7,4
Tl ⁺	2,5	4,2	1,8	5,83	1,8	7,2
Pb ²⁺	5,0	6,5	3,6	10	3,6	12

Данные метода треугольной диаграммы и метода сдвига равновесия (рис. 1—3) позволяют утверждать, что однозарядные катионы экстрагируются в виде комплексов MLA , а свинец — в виде комплекса $PbLA_2$ (где L — 4,4-дибромдобензо-18-краун-6, A^- — анион красителя). Следовательно, реакцию образования экстрагирующихся разнолигандных комплексов можно записать следующим образом:



Для константы равновесия справедливо уравнение

$$K_{экс} = \frac{[MLA_n]}{[M^{n+}][L][A^-]^n} \quad (1)$$

Значения констант экстракции, вычисленные по уравнению (1), исходя из данных по распределению красителя в различных концентрационных условиях, приведены в таблице. Наибольшие значения констант наблюдаются в случае однозарядных катионов для калия. Таллий экстрагируется несколько хуже, значительно хуже — натрий. При этом следует заметить, что коэффициент разделения калий — натрий для БКЗ несколько больше, чем для Тр00. В ряду красителей константы экстракции во всех случаях меняются в последовательности $Тр00 < БКЗ < БТС$. Комплексы металлов с сульфоталеиновыми красителями и дибромдобензо-18-краун-6 имеют более высокие константы экстракции, чем соответствующие пикратные комплексы с дибензо-18-краун-6 [1, 2].

Для дибромпроизводного сохраняются все основные закономерности, наблюдавшиеся ранее для дибензо-18-краун-6: порядок устойчивости комплексов по металлу и аниону, оптимальное значение ионного радиуса. Как и для других макроциклов, комплексы свинца и таллия экстрагируются значительно лучше, чем комплексы стронция и рубидия, имеющих весьма близкие значения ионных радиусов. Некоторое понижение констант экстракции по сравнению с небромированным макроциклом (для одного и того же металла и аниона) можно объяснить индуктивным эффектом атома брома, понижающим величину отрицательного заряда на донорных атомах кислорода. Альтернативным объяснением может быть пониженная растворимость самого лиганда и его комплексов в органическом растворителе.

Для изучения трехкомпонентных систем с новыми макроциклическими лигандами эффективно применение симплекс-планирования, позволяющее существенно (в 5—10 раз) снизить затраты реагента.

1. Sekine T., Wakabayashi H., Hasegawa Y. The solvent extraction of thallium as a dibenzo-18-crown-6 complex with the picrate ion.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, 51, N 2, p. 645—646.
2. Takeda Y., Kato H. The solvent extraction of bivalent metal picrates by dibenzo-18-crown-6.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, 52, N 4, p. 1027—1030.
3. Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю. Экстракция однозарядных катионов металлов в виде смешанных комплексов с дибензо-18-коронной-6 и бромфеноловым синим.—Журн. неорганической химии, 1980, 25, № 4, с. 1064—1067.
4. Синтез и экстракционная способность некоторых производных дибензо-18-краун-6 / Н. Г. Лукьяненко, А. В. Богатский, В. Н. Пастушок и др.—Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 5, с. 599—603.
5. Shchori E., Jagur-Grodzinsky J. Protonation of macrocyclic polyethers.—J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, N 23, p. 7957—7963.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
1 февраля 1982 г.