

RESEARCH OF REGULARITIES IN EXTRACTIVE SYSTEMS USING CROWN EATERS

O. Kronikovskii, D. Terechuk, V. Fomenko, O. Kronikovska

National University of Food Technologies

Key words:

Crown ethers
Polyethers
Extraction
Metals
Complexation

Article history:

Received 15.05.2018
Received in revised form
07.06.2018
Accepted 18.06.2018

Corresponding author:

O. Kronikovskii
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

This article reviewed the complex formation of a number of metal cations with macrocyclic polyethers in water and some non-water solvents. The formation of cationic complexes of metals with crown ethers in water solutions is complicated by the rather pronounced ability of polar water molecules to solvate cations of metals. During the complexation, the central metal ion should be, at least, partially dehydrated to enter the polyether cavity. To reduce the hydration that is competing with the complexation process it may be used replacing water with low solvent solvents with low solvation energy.

The values of the stability constants of these complexes have been calculated and analyzed. The influence of the chemical nature of the solvent on the mechanism of complex formation and stability of complexes have been established.

Complex compounds of metals with crown ethers in water or organic solvents, taken separately, are rarely used in analytical practice. The most promising is the use of crown ethers as extractants for the selective extraction of metals from the water phase into organic to separate them.

Extraction in the analysis is one of the most common methods of separating the mixture of elements and their concentration before the final definition. In order to solve this problem, high-level reagents are needed, among which macrocyclic polyethers can be classified, especially since in some cases the selectivity of complex reactions of metal ions with macrocyclic ligands in extraction is increasing.

The possibility of selective extraction of certain cations of metals in the form of multi-ligand complexes with polyether and corresponding protons from the aqueous phase to organic have been shown and proved in the article. The factors influencing the selectivity of extraction have been deeply analyzed, all the conclusions on the expediency of the use of certain reagents and solvents for the development of methods of extraction separation and extraction of metals in the form of complexes with crown-ethers have been made.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ В ЕКСТРАКЦІЙНИХ СИСТЕМАХ З ВИКОРИСТАННЯМ КРАУН-ЕТЕРІВ

О.І. Кроніковський, Д.О. Терещук, В.В. Фоменко, О.П. Кроніковська
Національний університет харчових технологій

У статті досліджено комплексоутворення ряду катіонів металів з макроциклічними поліетерами у воді та деяких неводних розчинниках. Утворення катіонних комплексів металів з краун-етерами у водних розчинах ускладнюється досить вираженою здатністю полярних молекул води сольватувати катіони металів. При комплексоутворенні центральний йон металу повинен бути принаймні частково дегідратований для входження в порожнину поліетеру. Зменшити конкуруючу з процесом комплексоутворення гідратацію можливо шляхом заміни води малополярними розчинниками з низькою енергією сольватації.

Розраховано та проаналізовано значення констант стійкості комплексів. Встановлено вплив хімічної природи розчинника на механізм комплексоутворення та стійкість комплексів.

Комплексні сполуки металів з краун-етерами у воді чи органічних розчинниках, взятих окремо, мало використовуються в аналітичній практиці. Найбільш перспективним є використання краун-етерів як екстрагентів для вибіркового вилучення металів з водної фази в органічну з метою їх розділення

Екстракція в аналізі є одним з найбільш поширених методів розділення сумішей елементів і їх концентрування перед заключним визначенням. Для вирішення цього завдання необхідні перш за все високовибіркові реагенти, до числа яких можна віднести макроциклічні поліетери, тим паче, що в деяких випадках вибірковість реакцій комплексоутворення йонів металів з макроциклічними лігандами при екстракції зростає.

Показана та обґрунтована можливість селективного вилучення певних катіонів металів у вигляді різнолігандних комплексів з поліетерами і відповідними протийонами з водної фази в органічну. Проаналізовано фактори, що впливають на селективність екстракції, та зроблено висновки про доцільність використання тих чи інших реагентів і розчинників для розробки методик екстракційного розділення та вилучення металів у вигляді комплексів з краун-етерами.

Ключові слова: краун-етери, поліетери, екстракція, метали, комплексоутворення.

Постановка проблеми. Для розробки ефективних методик розділення та визначення катіонів металів в об'єктах навколишнього середовища досить часто використовується рідинна екстракція. Селективність екстракції значною мірою залежить від правильності підбору реагентів, розчинників та умов проведення процесу. Досить селективними реагентами при вилученні ряду

металів зарекомендували себе макроциклічні краун-етери, тому дослідження закономірностей у таких екстракційних системах є досить актуальним.

Мета статті полягає в дослідженні та аналізі факторів, що впливають на комплексоутворення катіонів металів з макроциклічними поліетерами у воді та органічних розчинниках для встановлення можливості підвищення селективності екстракції цих комплексів з відповідними протийонами при вилученні і розділенні металів.

Викладення основних результатів дослідження. Утворення катіонних комплексів металів з краун-етерами у водних розчинах ускладнюється досить вираженою здатністю полярних молекул води сольватувати катіони металів. При комплексоутворенні центральний йон металу повинен бути принаймні частково дегідратований для входження в порожнину поліетеру. Зменшити конкуруючу з процесом комплексоутворення гідратацію можливо шляхом заміни води малополярними розчинниками з низькою енергією сольватації [1].

Так, метанол несуттєво впливає на координування катіона металу краун-етерами, оскільки є значно слабкішим, ніж вода, сольватуючим середовищем. Це зумовлює утворення більш стійких комплексів, значення констант стійкості ($K_{\text{ст}}$) яких на 3—4 порядки перевищують ті ж значення, отримані для водних розчинів (табл. 1).

Таблиця 1. Логарифми констант стійкості комплексів металів з краун-етерами складу 1:1 у воді/метанолі

Краун-етер	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ag^+	Tl^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Pb^{2+}
15C5		0,70	0,74	0,62	0,80	0,94	1,23 3,00	1,71		1,95	1,71	1,85
B15C5		0,40	0,38									
C15C5	< 1	0,3	0,6									
18C6		0,80 4,32	2,03 6,10	1,56	0,99 4,62	1,50	2,27	1,23	<0,5	2,72	3,87	4,72
DC18C6 (ізом.А)	0,6	1,6 4,08	2,18 6,01	1,52	1,25 4,61	2,36	2,44 5,20	1,33		3,24	3,57	4,95
DC18C6 (ізом.В)		1,4 3,68	1,78 5,38	0,87	0,9 3,49	1,59	1,83 5,20	0,80		2,64	3,27	4,43
C18C6	<0,7	0,8 4,09	1,90 5,89		0,8 4,30	1,8		1,1				
B18C6			2,0 5,20				1,24 4,60				3,7	
DB18C6		1,2 4,36	1,7 5,00	1,1	0,83 3,55	1,4	1,5 4,00	0,3		1,0	1,95	1,89

Залежність між $\lg K_{\text{ст}}$ та співвідношенням розміру порожнини краун-етера з діаметром катіону лишається такою ж, як і для 14—18-членних краун-етерів у водних розчинах [2].

Вплив замісників у 18-членному краун-кільці на величину $\lg K_{\text{ст}}$ незначний, але може залежати від природи катіона. Наприклад, значення $\lg K_{\text{ст}}$ комплексів K^+ та Cs^+ з дициклогексил-18-краун-6 більші, ніж з дибензо-18-краун-6, а для Na^+ спостерігається зворотна залежність [2].

Вплив хімічної природи інших розчинників на стійкість комплексів видно з табл. 2.

Таблиця 2. Логарифми констант стійкості комплексів металів з краун-етерами складу 1:1 у різних розчинниках

Краун-етер	Розчинник	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Tl ⁺
18C6	Вода	0,8	2,03	1,56	0,99	2,27
	Вода:Метанол (7:3)	2,76	4,33	3,46	2,84	
	Метанол	4,32	6,10		4,62	
	Диметилсульфоксид				3,04	
	Диметилформамід				3,95	
	Пропіленкарбонат				4,17	
B18C6	Вода		2,0			
	Метанол		5,20			4,60
	Ацетон	4,72	5,1			
	Ацетонітрил	4,90	5,30	4,40	4,05	5,70
DB18C6	Вода	1,2	1,7	1,1	0,83	1,5
	Метанол	4,36	5,0		3,55	4,0
	Диметилсульфоксид	3,31	3,43	3,37	3,31	
	Диметилформамід	3,34	3,55	3,54	3,49	3,45
	Пропіленкарбонат	3,87	5,08	3,76	3,52	
	Ацетонітрил	5,0	4,70	3,70	3,50	4,90
	Ацетон	4,6			3,0	

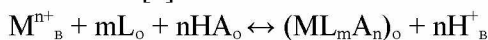
Як правило, при переході до неводних розчинників стійкість комплексів зростає. Це особливо помітно для малополярних розчинників з низькою сольватуючою здатністю. В деяких випадках природа розчинника впливає на селективність комплексоутворення. Так, для комплексів дибензо-18-краун-6 з лужними металами виявляється K⁺- вибірковість і стійкість у воді, метанолі, диметилсульфоксиді, диметилформаміді та пропіленкарбонаті змінюється в ряду K⁺ > Na⁺ > Rb⁺ > Cs⁺ [3].

Комплексні сполуки металів з краун-етерами у воді чи органічних розчинниках, взятих окремо, мало використовуються в аналітичній практиці. Найбільш перспективним є використання краун-етерів як екстрагентів для вибіркового вилучення металів з водної фази в органічну з метою їх розділення.

Екстракція в аналізі є одним з найбільш поширених методів розділення сумішей елементів і їх концентрування перед заключним визначенням. Для вирішення цього завдання необхідні перш за все високовибіркові реагенти, до числа яких можна віднести макроциклічні поліетери, тим паче, що в деяких випадках вибірковість реакцій комплексоутворення йонів металів з макроциклічними лігандами при екстракції зростає [4].

Якщо заряд катіонного комплексу MLⁿ⁺, що утворюється у водній фазі, нейтралізувати протийоном (наприклад, аніоном вихідної солі), то така йонна пара, завдяки гідрофобності краун-етера, може вилучатися органічними розчинниками. Вилучення найбільш ефективне для солей, що мають об'ємні і «м'які» аніони.

Утворення комплексів з краун-етерами та їх розподіл в органічну фазу можна описати такою схемою [5]:



або



Константи екстракції для цих процесів рівні, відповідно:

$$K^*_{ex} = [ML_mA_n]_o [H^+]^n_B / [M^{n+}]_B [L]_o^m [HA]_o^n$$

та

$$K_{ex} = [ML_mA_n]_o / [M^{n+}]_B [L]_o^m [A^-]_B^n$$

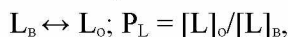
Константи K^*_{ex} та K_{ex} пов'язані між собою співвідношенням:

$$K_{ex} = K^*_{ex} / K_{ex(HA)}^n,$$

де

$$K_{ex(HA)} = [HA]_o / [H^+]_B [A^-]_B.$$

На екстракційні властивості систем з краун-етерами значною мірою впливає розподіл самих краун-етерів між водою та органічним розчинником. Процес розподілу краун-етерів між водною та органічною фазами при їх співіснуванні можна описати таким рівнянням:



де P_L — константа розподілу краун-етера, що характеризує екстракційну здатність розчинника стосовно розподілюваної речовини. Чим вище значення константи розподілу, тим краще при інших рівних умовах краун-етер переходить в органічну фазу. Для одних і тих же розчинників константи розподілу зростають зі збільшенням гідрофобності макроциклу, а при переході від одного розчинника до іншого P_L зростає зі збільшенням розчинності краун-етера в органічному розчиннику [6; 7].

Значний вплив на величини констант екстракції комплексів, що утворюються у водній фазі, має співвідношення між розмірами порожнини краун-етера та діаметром катіона металу. Залежно від природи катіона для полі-етерів з різними розмірами порожнини спостерігаються такі ряди зміни K_{ex} пікратів у системі бензен — вода (табл. 3):

Таблиця 3. Логарифми констант екстракції пікратів ряду металів краун-етерами

Краун-етер	Розчинник	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺
12C4	Бензен	0,77	0,95	0,57	0,29	0,21					
15C5	Бензен	1,29	3,90	2,58	2,14	1,90	4,45	3,71	5,19	5,69	6,45
B15C5	Бензен	1,26	3,29	1,93	1,44	1,08					
18C6	Бензен	1,92	3,39	5,97	5,43	4,38	4,44	7,02	9,71	9,71	11,74
	Хлороформ	3,53	4,29	6,11	5,77	5,28		7,81	8,86	9,34	
DB18C6	Бензен		2,21	4,65	3,75	3,07	3,6	4,00		5,37	7,15
	Хлороформ		2,1	4,7	4,2	3,2	3,3			4,9	6,6
DC18C6	Хлористий метилен		4,20	6,36							
DB24C8	Бензен	0,67	2,05	2,79	3,00	3,15	3,09	3,06	6,85	3,98	6,31

12C4:	$Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Li^+ < Na^+$;
15C5:	$Li^+ < Cs^+ < Rb^+ < K^+ < TI^+ < Na^+ < Ag^+$; $Ca^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+}$;
18C6	$Li^+ < Na^+ < Cs^+ < Ag^+ < Rb^+ < K^+ < TI^+$; $Ca^{2+} < Hg^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Pb^{2+}$;
24C8	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Ag^+ < Cs^+ < TI^+$; $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$.

Виходячи з відповідності розмірів порожнини краун-етера та діаметра катіона-комплексоутворювача, слід було очікувати, що найбільш високі значення K_{ex} спостерігатимуться для комплексів Li^+ з 12C4, Na^+ з 15C5, K^+ з 18C6 та Cs^+ з 24C8. Однак ця закономірність іноді порушується. Так, 12C4 краще вилучає Na^+ , а не Li^+ . Часто із закономірностей, побудованих на основі залежності значень K_{ex} від діаметра катіона, випадають йони Ag^+ і Tl^+ — серед однозарядних катіонів і катіони Pb^{2+} і Hg^{2+} — серед двозарядних [8].

Отже, кореляційні залежності між екстракційними властивостями краун-етерів і відповідністю розмірів порожнини краун-етера діаметра катіона-комплексоутворювача спостерігається лише у випадку жорстких катіонів лужних і лужноземельних металів.

Як правило, для внутрішньосферних комплексів металів з краун-етерами спостерігається гарна кореляція між стійкістю їх у воді та значеннями констант екстракції органічними розчинниками — чим вища стійкість комплексів у воді, тим легше вони переходять в органічну фазу (табл. 1 і 3). Хоча однозначної залежності не спостерігається. Так, для 15C5 найвищу K_{ex} маємо для Na^+ , хоча найбільш стійкий комплекс з 15C5 утворює Cs^+ [9]. Це, ймовірно, можна пояснити зміною будови гідратної оболонки катіона під час екстракції.

Значною перевагою використання краун-етерів як реагентів для екстракції катіонів металів відносно інших типів лігандів є їх висока вибірковість. Відомо, що селективність комплексоутворення має вирішальне значення для розділення близьких за властивостями елементів, і використання екстракції часто дає змогу підвищити ефективність такого розділення. Селективність комплексоутворення можна визначити за різницею значень логарифмів констант стійкості (екстракції) комплексів двох елементів:

$$\Delta \lg K = \lg K_1 - \lg K_2.$$

При переході до екстракції можна досягти більш високих значень $\Delta \lg K_{ex}$. Так, значення $\Delta \lg K_{ex}$ для комплексів K^+ та Na^+ з 15C5 рівне 0,04, з 18C6 — 1,23, а з DB18C6 — 0,5 (табл. 1). При екстракції ж пікратних комплексів цих металів бенzenом $\Delta \lg K_{ex}$ приймає, відповідно, такі значення: 1,32; 2,58; 2,44 (табл. 3).

Вибірковість вилучення металів при допомозі краун-етерів суттєво змінюється залежно від хімічної природи розчинника (табл. 3). Наприклад, при вилученні Na^+ та Cs^+ у вигляді комплексів з DB18C6 і дипікріл-амін-аніоном у хлороформ, нітробензен, хлористий метилен і хлорбензен помітна вибірковість спостерігається стосовно Cs^+ , в той же час як константи розподілу цих металів у пропіленкарбонат і нітрометан практично рівні між собою.

Вивчено [10] вплив йонної сили розчину на екстракцію йонних асоціатів металів з краун-етерами та органічними аніонами. Показано, що збільшення йонної сили (від 0 до 0,4 М LiCl) при екстракції пікрату калію за наявності 18C6 дихлорметаном призводить до зменшення K_{ex} на 0,5 порядку. Доведено, що концентраційні K_{ex} комплексів, які добре екстрагуються, отримані за умов малих значень йонної сили, в межах похибки експерименту збігаються з термодинамічними. Для сполук, що погано екстрагуються, значення термодинамічних констант екстракції, визначені при великих значеннях йонної сили, повинні бути дещо вищими за концентраційні.

Помітний вплив на селективність екстракції має будова ліганда. Наприклад, макроциклічні складні етери на основі 18C6 краще екстрагують йони Li^+ , ніж Na^+ , K^+ та NH_4^+ , хоча константи екстракції останніх з 18C6 значно вищі. Таке явище можна пояснити наявністю складноетерних груп, які забезпечують найбільш сильну взаємодію з йонами літію. Зі збільшенням розміру порожнини краун-етера K_{ex} йонів Rb^+ та Cs^+ зростають і практично дорівнюють K_{ex} літію, що зумовлено більшою відповідністю розмірів краун-кільця та йонів Rb^+ і Cs^+ . Серед лужноземельних металів найбільш ефективно макроциклічними складними етерами вилучається Ca^{2+} .

При введенні в ароматичний цикл DB18C6 електронегативних замісників комплексоутворююча здатність краун-етера різко знижується. В той же час наявність вінільної групи практично не впливає на властивості ліганда, а введення в ароматичний цикл DB18C6 α -оксиалкільної групи дещо підвищує його екстракційну здатність. Це пояснюється здатністю спиртових груп сольватувати аніони пікринової кислоти.

Заміна одного чи кількох атомів Оксигену в кільці макроцикла на атоми Нітрогену, Сульфуру, Фосфору, Силіцію, Арсену та інших елементів веде до утворення гетерокраун-сполук, які суттєво відрізняються від оксигеновмісних аналогів вибірковістю комплексоутворення [11]. Такі краун-етери можуть бути ефективними реагентами для екстракції не лише йонів лужних і лужноземельних металів, а й перехідних та ряду інших елементів.

Висновки

Досліджено й проаналізовано закономірності в екстракційних системах з використанням макроциклічних краун-етерів. Розглянуто фактори, що впливають на стійкість утворюваних комплексів у воді та неводних розчинниках. Доведена можливість використання цих екстракційних систем для селективного розділення, вилучення та визначення ряду катіонів металів.

Література

1. Фегтле Ф. Химия комплексов «гость-хозяин» / Ф. Фегтле, Э.Вебер. — Москва : Мир, 1988. — 511 с.
2. Якишин В.В. Краун-эфир в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов / В.В. Якишин, О.М. Вилкова, С.М. Плужник-Гладырь, С.А. Котляр // Макрогетероциклы. — 2010. — Том 3 (2—3). — С. 114—120.
3. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа / Ю.А. Золотов. — Москва : Высшая школа, 2012. — 454 с.

4. *Абрамов А.А.* Экстракция катионов краун-эфирами / А.А. Абрамов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2000. — Том 41, № 1. — С. 3—15.
5. *Якшин В.В.* Стереохимические особенности процессов экстракции краун-эфирами / В.В. Якшин // Химия и технология экстракции. — Москва : РХТУ, 2001. — Том 1. — С. 39—47.
6. *Сухан В.В.* Двухфазные экстракционные системы на основе ассоциатов трихлоруксусной кислоты с полиэфирами / В.В. Сухан, А.Ю. Назаренко, О.И. Крониковский // Украинский химический журнал. — 1989. — Том 55, № 11. — С. 1188—1191.
7. *Александров А.И.* Исследование структуры некоторых краун-эфиров в объемных образцах и пленках Ленгмюра-Блоджетт / А.И. Александров, А.В. Курносов, Т.В. Пашкова, О.Б. Аكوпова // Химия и химическая технология. — 2005. — Том 8, № 5. — С. 38—43.
8. *Назаренко А.Ю.* Экстракция карбоксилатов свинца в присутствии полиэфиров 18-краун-6 и ПЭГ-1500 / А.Ю. Назаренко, О.И. Крониковский, В.В. Сухан // Журнал неорганической химии. — 1987. — Том. 32, № 9. — С. 2233—2237.
9. *Сапрыкин Ю.В.* Экстракция цезия краун-эфирами в различных средах/ Ю.В. Сапрыкин, А.М. Сафиулина, Э.П. Магомедбеков, И.Г. Тананаев // Успехи в химии и химической технологии. — 2011. — Том XXV, № 7. — С. 33—37.
10. *Сухан В.В.* Аналитическое применение экстракции металлов 18-краун-6 в присутствии трихлорацетат-иона / В.В. Сухан, О.И. Крониковский, А.Ю. Назаренко // Журнал аналитической химии. — 1988. — Том XLIV, № 11. — С. 1953—1958.
11. *Хираока М.* Краун-соединения / М. Хираока.— Москва : Мир, 1986. — 363 с.