

РГБ ОА

30 МАЙ 1994

Российская академия наук
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

БОНДАРЕВА СВЕТЛАНА ВЛАДИМИРОВНА

**ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ
С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОДАНДАМИ И
ЦИС-ИЗОМЕРАМИ ДИЦИКЛОГЕКСАНО-18-КРАУН-6**

(02.00.04 — Физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1994

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор **Цивадзе А. Ю.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Чекмарев А. В.**, доктор технических наук **Федоров В. А.**

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт химической технологии.

Защита диссертации состоится 16 июня 1994 года в ауд. _____ в 10 час. на заседании специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.02 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН РАН.

Автореферат разослан 16 мая 1994 г.

*Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук*

ЖУКОВ Э. Г.

Актуальность проблемы. Синтетические макроциклические и открытоцепные полиэфиры проявляют уникальную комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов. Являясь синтетическими аналогами природных ионофоров, краун-соединения, проявляют мембраноактивные и каталитические свойства, перспективно их использование в качестве аналитических реагентов и экстрагентов. В данном аспекте краун-эфиры имеют очевидные преимущества для разделения и концентрирования металлов благодаря высокой селективности экстракционного переноса, для разделения стабильных изотопов металлов (лития, кальция и др.). Это направление обещает быть одним из наиболее перспективных с точки зрения использования краун-эфиров в технологии, учитывая большую потребность в изотопно чистых соединениях. Прежде всего это относится к изотопам лития: ^6Li незаменим при производстве трития, ^7Li является перспективным теплоносителем для реакторов на быстрых нейтронах. Изотопы других легких металлов - кальция, калия, магния - используются в био- и агрохимии (^{45}K), при изучении элементарных частиц и синтезе новых сверхтяжелых элементов (^{48}Ca), радиоспектроскопии (^{43}Ca).

Используемый в настоящее время в промышленности амальгамно-обменный способ получения изотопов лития, несмотря на свою высокую эффективность, обладает рядом существенных недостатков, основными из которых являются высокая токсичность ртути и значительная энергоемкость процесса. Последний фактор характерен и для электромагнитной масс-сепарации - универсального промышленного способа производства изотопов, в том числе изотопов кальция, калия, магния и др. В связи с этим возрастает внимание к альтернативным способам получения изотопов. Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы для извлечения таких опасных радионуклидов как ^{90}Sr и ^{137}Cs .

Разомкнутые аналоги краун-эфиров - поданды - являются более доступными веществами, чем краун-эфиры. Образую прочные комплексы с катионами металлов, поданды могут быть эффективными экстрагентами, заслуживает также внимания исследование их изотопно-сепарирующих свойств.

Поскольку фосфорильная группа обладает высокой координирующей способностью, представляют значительный интерес фосфорилсодержащие поданды. Они отличаются выгодным сочетанием донорной активности полиэфирных и фосфорильных атомов кислорода, что и

предопределяет специфику комплексобразования. Следует отметить, что ни экстракционные, ни изотопно-сепарирующие свойства подандов ранее не изучались.

Цель работы. Настоящая работа посвящена всестороннему изучению комплексобразующих, экстракционных и изотопно-сепарирующих свойств цис-изомеров дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и фосфорилсодержащих подандов с целью направленного поиска эффективных экстракционных систем для селективного выделения щелочных и щелочно-земельных металлов (ЩМ и ЩЗМ) и разделения их изотопов путем варьирования природы лиганда, аниона экстрагируемой соли и органического растворителя.

Научная новизна. Впервые изучены изотопные эффекты кальция и лития в экстракционных системах на основе подандов с 2-(дифенилфосфинилметил)фенильными концевыми фрагментами методом экстракционно-хроматографического умножения однократного изотопного эффекта. Выявлены основные закономерности влияния жесткости цепи, типа аниона, природы органического растворителя на изменение величины коэффициента разделения.

На основе изучения экстракции солей ЩМ и ЩЗМ фосфорилсодержащими подандами выявлены факторы (тип концевых групп, длина полимерной цепи и др.), определяющие значения коэффициента распределения.

В работе развиты вопросы разделения цис-изомеров ДЦГ18К6. На способ разделения получено авторское свидетельство. Методом изотермического насыщения определена растворимость изомеров в гексане, бензоле, ацетонитриле и других растворителях, показана возможность их аналитической идентификации методами ИК- и КР-спектроскопии.

Получены новые данные о зависимости разделяющей способности изомеров А и В дициклогексано-18-краун-6 от их строения.

Практическая значимость работ. Найдена наиболее эффективная к настоящему времени экстракционная система для разделения изотопов кальция с применением цис-син-цис изомера ДЦГ18К6. Значение коэффициента разделения составляет $d = 1,0056 + 0,0005$, что существенно выше по сравнению с известными системами на основе краун-соединений.

Полученные экспериментальные результаты по комплексобразующим, экстракционным и изотопно-сепарирующим свойствам фосфорил-

содержащих подандов выявили их потенциальную пригодность как для извлечения и разделения близких по свойствам металлов, так и для разделения изотопов легких металлов в экстракционных системах изотопного обмена. Перспективность практического использования изотопно-сепарирующих систем на основе подандов обусловлена их большей доступностью и дешевизной по сравнению с краун-эффирами.

Предложенный способ разделения цис-изомеров ДЦГ¹⁸К6 может быть с успехом применен при лабораторном и промышленном получении индивидуальных изомеров.

Рассчитанные константы устойчивости комплексных соединений, данные о растворимости цис-изомеров ДЦГ¹⁸К6 в различных растворителях могут быть использованы в качестве справочных величин.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на I Всесоюзном совещании по химии и практическому применению металлокомплексов с краун-лигандами (Батуми, 1989), III Всесоюзной конференции по химии и биохимии макроциклических соединений (Иваново, 1988), XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990), VIII Международном семинаре по атомно-абсорбционной спектро-фотометрии (Санкт-Петербург, 1991).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи и тезисы 4 докладов, получено 1 авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 160 стр. машинописного текста, содержит 31... рисунков, 33... таблиц и состоит из введения, пяти глав и общих выводов. Список литературы включает 132 наименования.

Основное содержание работы

В литературном обзоре изложены известные данные об основных физико-химических свойствах краун-эфиров и подандов, процессах разделения изотопов методом химического изотопного обмена в различных системах, в том числе с использованием краун-соединений, а также параметрах и основных закономерностях экстракции металлов макроциклическими реагентами. Рассмотрено и проанализировано комплексообразование металлов с макроциклическими лигандами и фосфорилсодержащими подандами.

Поскольку значения коэффициента разделения при разделении

изотопов весьма незначительны, однозначно требуется умножение единичных изотопных эффектов для надежного измерения. По этой причине в этой главе обсуждены способы многоступенчатого концентрирования изотопов в приложении к системам экстракционно-го типа.

Рассмотрены известные методы разделения цис-изомеров дициклогексано-18-краун-6 как в традиционном хроматографическом варианте, так и на основе специфических комплексообразующих свойств этого краун-эфира.

На основании критического анализа литературных данных поставлены цели и задачи проводимых исследований.

В методической части приводятся аналитические и препаративные методики, использованные в данной работе: кондуктометрического исследования комплексообразующих свойств краун-эфиров, проведения равновесных экстракционных процессов, пламенно-спектрофотометрического определения концентраций металла в растворах, масс-спектрометрического анализа изотопного состава лития и кальция. Дано описание установки и собственно процесса разделения изотопов методом экстракционной хроматографии в различных режимах фронтального анализа.

В работе использованы следующие приборы: атомно-абсорбционный спектрофотометр типа ААС-3, масс-спектрометры (серийный изотопный типа МИ-1201В и специализированный типа АМА-1 для анализа изотопного состава лития), кондуктометр типа ОК-102/1 фирмы "Раделкин", спектрометры "Specord M-80" фирмы "Карл Цейс" и Ramalog-4 ("Spex").

Разработана усовершенствованная методика пламенно-спектрофотометрического определения концентраций металла в органической фазе, в которой особое внимание уделено влиянию следов органического растворителя на величину аналитического сигнала. Это связано со значительным различием степени разбавления проб водной и органической фаз при их подготовке к анализу. Определение содержания металла непосредственно из органической фазы не производилось, поэтому предварительно проводили рекстракцию металла дистиллированной водой, что сопровождалось насыщением воды органическим растворителем, присутствие которого и вносило помехи при анализе.

В табл. 1 представлены экспериментально полученные попра-

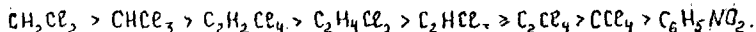
точные коэффициенты $K = C_{\text{ист}} / C_{\text{навл}}$, учитывающие влияние органического растворителя на определение концентрации металлов пламенно-фотометрическим методом при условии полного насыщения водного раствора этим растворителем.

Таблица 1

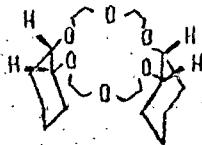
Коэффициенты, учитывающие влияние органического растворителя на определение щелочных и щелочно-земельных металлов пламенно-фотометрическим методом.

	РАСТВОРИТЕЛЬ		
	$C H_2 Cl_2$	$C H Cl_3$	$C Cl_4$
разбавление металл	1:1 1:50 1:100	1:1 1:50 1:100	1:1 1:50 1:100
Li^+	3,46 3,46 3,10	2,23 2,22 2,00	- - -
K^+	3,11 3,11 3,00	2,00 2,00 1,15	- - -
Na^+	2,20 2,20 2,00	1,30 1,30 1,20	- - -
Cs^+	3,50 3,50 3,20	3,00 2,20 1,80	1,20 1,20 1,00
Rb^+	1,70 1,70 1,50	2,25 2,25 2,00	1,00 1,00 1,00
Mg^{2+}	1,14 1,00 1,00	1,00 1,00 1,00	0,90 0,90 0,90
Ba^{2+}	2,96 2,00 1,15	1,80 1,36 1,00	1,00 1,00 1,00
Ca^{2+}	3,36 2,61 2,33	2,12 2,06 2,00	1,10 1,00 1,00
Sr^{2+}	5,19 3,80 2,40	2,96 2,82 1,70	1,10 1,00 1,00

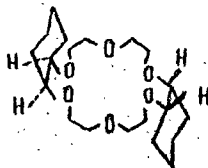
Изучено влияние более широкого круга растворителей на величину аналитического сигнала для кальция. Установлено ослабление влияния в ряду:



Приведены структурные формулы исследуемых в работе цис-изомеров ДЦГ18К6 (рис. 1) и фосфорилсодержащих поленов (рис. 2).



цис-син-цис-А



цис-анти-цис-В

Рис. 1. Диастереомеры дидецилогексано-18-Краун-6.

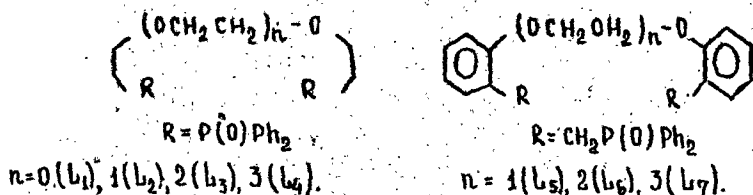


Рис. 2. Структурные формулы фосфорилсодержащих подандов.*

Исследование физико-химических, комплексообразующих и экстремальных свойств цис-изомеров динорборгексано-18-краун-6.

Исследована растворимость изомеров А и В ДНГ18К6 в различных растворителях (гексан, γ -бутиролактон (γ -БЛ), ДМФА, изопропанол (ИП), ацетон, ацетонитрил (АН), вода, бензол) методом изотермического насыщения. Показано, что растворимость изомера А во всех растворителях примерно в 5 раз превышает таковую для изомера В, причем с ростом температуры растворимость обоих цис-изомеров в органических растворителях увеличивается, а в воде уменьшается (рис. 3).

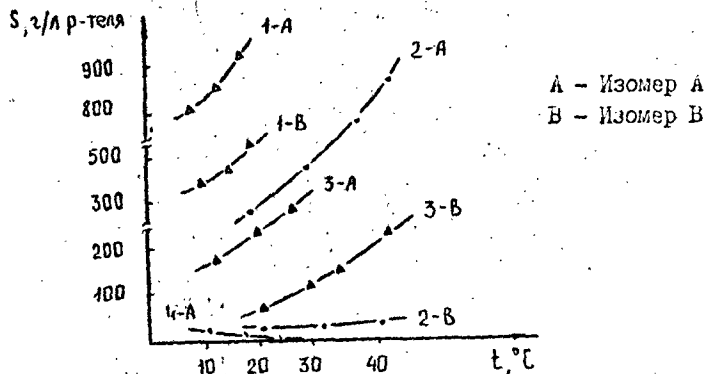


Рис. 3. Растворимость цис-изомеров ДНГ18К6 в различных растворителях. 1 - бензол, 2 - ацетонитрил, 3 - γ -бутиролактон, 4 - вода.

* Поданды синтезированы Е.Н.Цветковым, В.Е.Баулиным и др. (Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка).

Предложена новая методика разделения диастереомеров ДПГ₁₈К₆, позволяющая эффективно разделять и выделять чистые изомеры А и В из технического ДПГ₁₈К₆ в количествах, достаточных для исследования их экстракционных, комплексообразующих и изотопно-сенарирующих свойств.

Физико-химической основой метода является аномально высокое различие растворимости изомеров А и В ДПГ₁₈К₆ в ацетонитриле. Растворимость изомера А составляет 262-614 г/л растворителя в интервале 20,5 - 37°С, а растворимость изомера В значительно ниже - 5,4-15,3 г/л растворителя в интервале 21,5 - 39,5°С (рис. 3(2)).

Таким образом, разделение цис-изомеров возможно с использованием дробной кристаллизации в АН, что значительно проще по сравнению с известными методами. Так смесь изомеров обрабатывают избытком АН при $t = 60-80^{\circ}\text{C}$. После охлаждения раствора выпавший белый кристаллический осадок комплекса изомера В отфильтровывают и после двукратной перекристаллизации из АН получают изомер В, содержащий не менее 94% основного вещества. Изомер А концентрируется в маточном растворе и содержит примесь изомера В, которая после ряда операций (удаление под вакуумом ацетонитрила, перекристаллизация выпавшего осадка из петролейного эфира и ацетонитрила) может быть снижена до 2-5%. Выделяемые препараты представляют собой молекулярный комплекс ДПГ₁₈К₆ с АН. При нагревании (50-55°С) под вакуумом в течении 1-2 ч комплекс разрушается и выделяется свободный краун-эфир.

Методами колебательной ИК- и КР-спектроскопии изучены физико-химические параметры цис-изомеров ДПГ₁₈К₆, дающие возможность их аналитической идентификации (рис. 4 - 5).

Комплексообразующие свойства цис-изомеров ДПГ₁₈К₆ оценивались по величинам констант устойчивости их комплексов с катионами рубидия и цезия в γ -БЛ и ДМФА в интервале 15-40°С, измеренным методом контактной низкочастотной кондуктометрии. Установлено, что образующиеся при этом комплексы имеют состав $M:L = 1:1$. Данные по комплексообразованию цис-изомеров, ΔH и ΔS приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, $\lg K_{уст}$ в случае цис-син-цис изомера в среднем на 0,5-1 выше, чем для цис-анти-цис изомера, что согласуется с известными данными об изменении констант устойчи-

ВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ШМ с диастереомерами ДДГ18К6:

цис-сис-цис > цис-анти-цис > транс-сис-транс > транс-анти-транс.

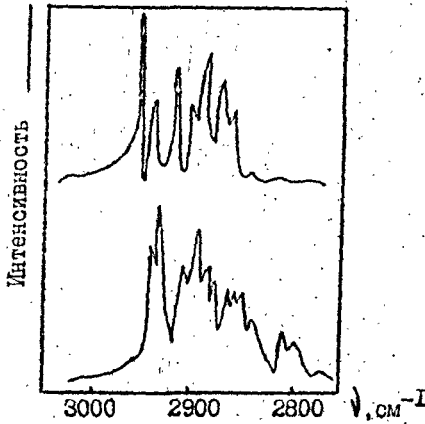


Рис. 4. Спектры КР цис-изомеров ДДГ18К6

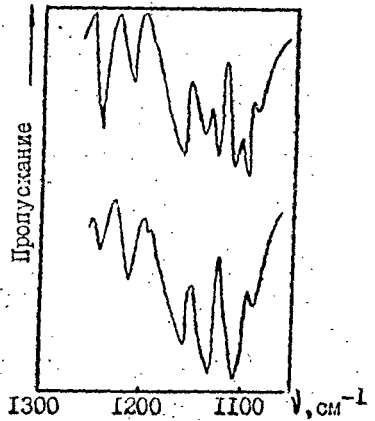


Рис. 5. Спектры ИК транс-изомеров ДДГ18К6

Таблица 2.

Константы устойчивости, ΔH и ΔS комплексообразования нитратов Rb и Cs с ДДГ18К6 (M:L=1:1) в различных растворителях ($t=25^\circ\text{C}$).

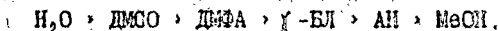
Краун-эфир	Катион	Растворитель	$\lg K_{уст}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{кДж/моль}$
ДДГ18К6 (изомер А)	Rb ⁺	вода	1,52	-13,9	-17,6
		ДМФА	3,94	-28,6	-22,0
		γ-БЛ	4,98	-45,2	-56,4
	Cs ⁺	вода	0,96	-10,1	-15,5
		ДМФА	3,45	-	-
		DMSO	2,20	-	-
ацетон		>4	-	-	
АН	>4	-	-		
MeOH	4,61	-	-		
ДМФА	3,29	-30,6	-39,9		
γ-БЛ	4,1	-41,6	-61,1		
ДДГ18К6 (изомер В)	Rb ⁺	вода	0,87	-16,6	-38,9
		ДМФА	2,98	-23,3	-22,0
		γ-БЛ	4,31	-36,9	-41,1
	Cs ⁺	вода	0,90	-	-
		MeOH	3,49	-	-
		ДМФА	2,33	-30,4	-56,5
γ-БЛ	3,47	-67,8	-161		

Взаимодействие как цис-син-цис, так и цис-анти-цис изомеров ДЦГ18К6 энергетически более выгодно с ионом рубидия, чем с ионом цезия.

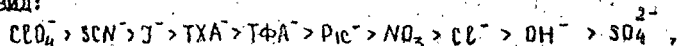
На основании анализа термодинамических характеристик процесса комплексообразования изомеров А и В ДЦГ18К6 рассмотрены соотношения энтальпийного и энтропийного вкладов в свободную энергию комплексообразования. Полученные результаты в целом соответствуют сложившимся представлениям о большем вкладе энтальпийного фактора в процессах с участием краун-эфиров.

Природа растворителя также оказывает влияние на устойчивость образующихся комплексов. Важным фактором при этом является диэлектрическая проницаемость и сольватирующая способность растворителя. Значение $\lg K_{уст}$ увеличивается в ряду:
 для сд: $H_2O < ДМСО < ДМФА < \gamma\text{-БЛ} < АН < MeOH$,
 для вб: $H_2O < ДМФА < \gamma\text{-БЛ}$.

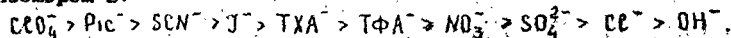
Известно, что диэлектрическая проницаемость растворителей убывает в следующей последовательности:



Исследование экстракционных свойств цис-изомеров ДЦГ18К6 также показало существенные различия в поведении двух изомеров. Так, ряд экстрагируемости солей цезия изомером А ДЦГ18К6 имеет вид:



изомером В:



Термодинамическое исследование экстракции перхлората цезия цис-изомерами ДЦГ18К6 в хлороформе, дихлорметане и тетрахлорметане в интервале 20-40°C выявило существование значительных различий в экстракционных свойствах цис-изомеров.

Так, сравнение термодинамических параметров экстракции (табл. 3) показывает, что величины $\lg K_{уст}$, ΔH в случае изомера А выше, чем для изомера В. Это, вероятно, объясняется тем, что конформация изомера А обеспечивает более прочную связь с ионом цезия. Одновременно снижение энтропии при экстракции цезия изомером А объясняется, по-видимому, большей упорядоченностью системы в случае координации иона цезия, т.е. изомер А имеет более жесткий каркас по сравнению с изомером В.

Во всех случаях экстракция является экзотермическим процес-

сом.

Увеличение температуры ведет к снижению экстракции цезия во всех рассматриваемых системах. Таким образом, можно существенно повысить коэффициенты распределения металлов и селективность экстракции путем простого снижения температуры процесса. Наблюдаемый эффект при этом может быть существенно выше, чем при замене одного краун-эфира другим.

Уменьшение $\lg K_3$ происходит в ряду растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$.

Таблица 3,

Значения $\lg K_3$, термодинамические параметры экстракции CsClO_4 0,1 М раствором ДЦГ1аК6 в CH_2Cl_2 и CHCl_3 ; $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03$ моль/л

Параметр	Изомер А		Изомер В	
	CH_2Cl_2	CHCl_3	CH_2Cl_2	CHCl_3
$\lg K_3$:				
20°C	2,73	2,58	2,17	1,52
30°C	2,08	1,93	1,81	1,27
40°C	1,68	1,53	1,52	1,0
ΔH_3 , кДж/моль	-32,0	-37,5	-38,3	-45,3
ΔS_3 , кДж/моль	-78,0	-74,1	-47,5	-37,3
ΔG_3 , кДж/моль	-14,0	-17,4	-11,4	-8,0

Проведенное в ходе работы исследование процесса распределения свободных цис-изомеров между водой и органическими растворителями (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) показало, что этот процесс в случае изомера А является экзотермическим ($\Delta H < 0$), а для изомера В - эндотермическим ($\Delta H > 0$) (табл. 4), что связано с различной степенью дегидратации молекул краун-эфиров при переходе из водной в органическую фазу.

Измененные различия в поведении цис-изомеров связаны с различной конформационной подвижностью лигандных каркасов этих изомеров.

Исследование экстракций щелочных и щелочно-земельных металлов фосфорилсодержащими подаяндами.

А. Щелочные металлы.

Проведено исследование экстракции пикратов ШМ подаяндами L, L, в хлороформ и дихлорметан (табл. 5). Наиболее существенны зна-

чения коэффициентов распределения D при экстракции LiPic и NaPic лигандом L_7 и KPic лигандом L_2 .

Таблица 4.

Коэффициенты распределения K_d и термодинамические параметры распределения свободных цис-изомеров ДЦПБК6 между водой и органическим растворителем.

Параметр	Изомер А			Изомер В		
	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
K_d :						
20°C	13,2	54,2	20,0	8,8	40,6	15,7
30°C	9,6	18,4	11,6	27,0	61,3	22,2
35°C	6,6	9,5	9,8	35,4	73,0	19,6
40°C	5,3	6,7	7,4	44,5	92,5	32,7
ΔH , кДж/моль	-48,8	-76,5	-19,5	66,2	31,4	24,4
ΔS° , Дж/Кмоль	-142,2	-227,9	-38,3	244,0	137,6	105,4
ΔG° , кДж/моль	-6,4	-8,6	-7,1	-6,6	-9,6	-7,3

Таблица 5.

Экстракция пикратов щелочных металлов растворами подандов в CHCl_3 и CH_2Cl_2 ($t = 20^\circ\text{C}$) $C_{\text{Me}} = 0,01\text{M}$, $C_{\text{L}} = 0,01\text{M}$.

Поданд	$D \cdot 10^3$ (CHCl_3)					$D \cdot 10^3$ (CH_2Cl_2)				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
L_1	1,8	1	28	2	<1	33	23	49	10	15
L_2	0,9	0,1	52	0,8	<1	22	18	127	8	27
L_3	2	7	38	0,5	<1	59	17	63	1	<1
L_4	1,6	5	32	3	2	100	64	81	19	32
L_6	7,2	3,5	<1	<1	<1	25,6	12,7	<1	<1	<1
L_7	20	16	6,9	4,2	1,3	282	150	10,2	4,5	2,8

Из приведенных данных видно влияние общего числа донорных атомов на экстракционную способность подандов $L_1 - L_4$. Для лития D максимален при $n = 1$ и 3 и общем числе донорных центров 4 и 6, что соответствует координационным числам лития при комплексообразовании с макроциклическими соединениями (4 и 6). Для натрия D максимален при $n = 3$ и 4, что также соответствует его координационным числам 6 и часто встречающемуся в комплексах с полиэфирами числу 7. Для других металлов значения D с увеличением денатности проходят, как правило, через максимум, соответствующий

оптимальному взаимодействию донорных центров лиганда с соответствующим катионом.

Увеличение жесткости полиэфирной цепи при замене двух метиленовых групп в лигандах L_3 и L_4 жестким бензольным кольцом (поданды L_6 и L_7) уменьшает общую конформационную лабильность поданда, что приводит к резкому увеличению экстракционной способности по отношению к катионам лития и натрия, снижению - по отношению к калию и незначительно влияет на взаимодействие лигандов с катионами большого радиуса. Видимо, более жесткая структура лигандов с 2-(дифенилфосфинилметил)фенильными концевыми группами обеспечивает более полное взаимодействие донорных центров лиганда с катионами малого радиуса. А в случае катионов большого радиуса это взаимодействие неполно вследствие излишней жесткости лигандного контура.

Методом сдвига экстракционного равновесия установлено, что катионы ЦМ образуют с фосфорилсодержащими подандами L_4 - L_7 комплексы следующей стехиометрии: $M : L = 1 : 1, 2 : 1, 2 : 3$. Данные по стехиометрии экстрагируемых комплексов и соответствующие величины $\lg K_3$ для изученных систем представлены в табл. 6. Полученные значения $\lg K_3$ позволяют более корректно проводить сопоставление различных экстракционных систем при тождественности состава экстрагируемых комплексов в сравниваемых системах.

При попытке количественно изучить распределение подандов L_4 - L_7 между водной и органической фазами установлено, что их концентрации в воде составляют менее 10^{-4} моль/л и находятся на пределе чувствительности использованного метода (электронная спектроскопия, *Specord M-40*). Поэтому при расчете K_3 распределение экстрагентов между фазами не учитывалось.

Комплексы состава 1:1 характерны, в основном для лития и рубидия. K_3 при этом невелики. Комплекс состава 2:3 типа "двойного сэндвича" образуются при взаимодействии $LiPc$ с подандом L_4 . Видимо, увеличение конформационной лабильности поданда L_4 препятствует участию всех донорных центров в заполнении координационной сферы лития. Образование комплексов натрия и калия с изучаемыми подандами состава 2:1 объясняется энергетической невыгодностью образования псевдомacroциклической полости, и присоединение катионов происходит к симметричным концевым группам лиганда L_4 через донорные атомы фосфорильного кислорода. С увеличе-

нием конформационной лабильности поданда вследствие добавления одной этиленгликолевой группы (L₇) катион захватывается псевдо-полостью лиганда - становится возможным кооперативное взаимодействие всех донорных центров с данными катионами. Образуются комплексы состава 1:1.

Таблица 6.
Состав и логарифмы констант экстракции 0,01 М растворами подандов в SnCl_4 и Sn_2Cl_2 , $C_0 = 0,01 \text{ M}$ ($t = 20^\circ\text{C}$)

Поданда	$\frac{1}{2} K_2$ (SnCl_4) M:1					$\frac{1}{2} K_2$ (Sn_2Cl_2) M:1				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
L ₁	1,23	4,55	16,32	4,95	не экстр.	2,52	7,02	16,45	15,64	16,32
	1:1	2:1	2:1	2:1		1:1	2:1	2:1	2:1	2:1
L ₂	0,94	не экстр.	16,26	10,86	не экстр.	2,04	16,20	17,11	11,04	12,28
	1:1		2:1	1:1		1:1	2:1	2:1	1:1	1:1
L ₃	1,25	15,60	15,91	10,60	0,73	1,80	15,98	16,71	10,33	10,98
	1:1	2:1	2:1	1:1	1:1	1:1	2:1	2:1	1:1	1:1
L ₄	0,93	11,73	16,31	11,47	1,17	11,0	12,89	16,77	12,31	12,55
	2:3	1:1	2:1	1:1	1:1	2:3	1:1	2:1	1:1	1:1
L ₆	0,57	15,34	не экстр.	не экстр.	не экстр.	0,15	12,32	не экстр.	не экстр.	не экстр.
	2:1	2:1				2:1	2:1			
L ₇	2,33	12,27	11,04	11,47	1,17	1,68	12,20	12,01	11,66	11,57
	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1

Б. Щелочно-земельные металлы.

На основании результатов, полученных при изучении экстракции пикратов ШЕМ 0,01 М растворами подандов L₁ - L₇ в Sn_2Cl_2 и SnCl_4 , показано, что в целом поданды L₃ и L₄ более предпочтительны как экстрагенты. Исключение составляет поданда L₆ и L₇ при экстракции BaPic_2 (табл. 7).

Увеличение общего числа донорных центров от 4 до 7 сопровождается последовательным возрастанием значений ρ для пикратов Sr^{2+} и Ba^{2+} , что связано с усилением кооперативного взаимодействия всех донорных центров при комплексообразовании. Для Ca^{2+} и Mg^{2+} экстремальный характер зависимости ρ от n обусловлен жесткими пространственными требованиями катионов малого радиуса к структуре лиганда.

Влияние жесткости лигандного контура (поданды L₃ и L₆, L₄ и

Способность образовывать комплексы состава $M:L=1:2$ свидетельствует о том, что донорных атомов кислорода одной молекулы лиганда недостаточно для заполнения координационной сферы изучаемых катионов. Это наблюдается для всех ЦЭМ большого радиуса и поданда L_4 , Sr^{2+} и Ba^{2+} и поданда L_2 . Поданды L_3 и L_4 обладают узгодостаточным числом донорных центров для образования комплексов состава 1:1.

Для поданда L_6 вследствие жесткой структуры концевого фрагмента участие всех атомов кислорода в координации с катионами металлов затруднено. Стабилизация комплексов достигается за счет дополнительного притяжения донорных атомов фосфорильного кислорода второй молекулы лиганда.

Для Mg^{2+} , имеющего малый радиус, характерны комплексы состава 2:1.

Поскольку поданды являются более доступными веществами, чем краун-эфиры, представляет интерес их сравнение как экстрагентов с краун-эфирами. В табл. 9 приведены рассчитанные максимальные значения $lg K$ для подандов и литературные данные для КЭ. Видно, что поданды являются эффективными экстрагентами ЦМ и ЦЭМ.

Селективность подандов существенно ниже таковой у КЭ, что связано с существенно большей конформационной лабильностью подандов.

Таким образом, полученные результаты по исследованию экстракционных свойств подандов показали их высокую экстракционную эффективность по отношению к ряду ЦМ и ЦЭМ, которая зависит от числа донорных атомов кислорода в полиэфирной цепи и жесткости концевых групп лиганда.

Исследование изотопно-сенситивных свойств фосфорилсодержащих подандов и краун-эфиров.

Из приведенных данных по комплексообразованию и экстракции цис-изомеров ДПГ18К6 и фосфорилсодержащих подандов видно, что:

1. Эффективность изомера А во всех случаях превосходит таковую для изомера В. Следовательно, представляет интерес использование именно изомера А для разделения изотопов. Эта задача облегчается тем, что нами разработан эффективный метод выделения изомера А, позволяющий получать его в значительных количествах.

Из литературных данных известно, что цис-изомеры ДПГ18К6

используются для разделения изотопов кальция, причем изомерный состав не оказывает влияния на коэффициенты разделения. Необходима проверка этого утверждения вследствие недостаточной точности шюнерской работы Дженсона в 1976 г (в связи с малым отличием изотопного состава кальция в исходной пробе и после 2-4 ступенной исчерпывания) и использования цис-анти-цис и смеси изомеров ДЦ18К6 при сравнении в дальнейших работах.

Таблица 9.

Сравнение экстракционных характеристик краун-эфиров в подандов (растворитель - CHCl_3).

Соль	Лиганд	lg K _э	M : L
MgPic ₂	L ₄	3,43	1:1
	B15K6*	1,40	1:1
	18K6*	2,48	1:2
CaPic ₂	L ₄	7,74	1:2
	ДА18К6*	8,23	1:2
	ДЦ18К6 (изомер А)*	8,10	1:2
SrPic ₂	L ₆	7,49	1:2
	ДА18К6*	8,21	1:2
	ДЦ18К6 (изомер А)*	8,10	1:2
BaPic ₂	L ₇	6,77	1:1
	ДЦ18К6 (изомер А)*	8,23	1:1
	ДЦ18К6 (изомер В)*	8,04	1:1
LiPic	L ₆	5,57	2:1
	18К6*	3,53	2:1
NaPic	L ₃	5,56	2:1
	ДБ18К6*	4,80	2:1
KPic	L ₉	6,10	2:1
	ДБ18К6*	6,81	2:1
RbPic	L ₄ , L ₉	1,47	1:1
	18К6*	5,70	1:1
CsPic	L ₃	1,37	1:1
	18К6*	4,60	1:1

* - литературные данные
 Б15К6 - бензо-15-краун-5; 18К6 - 18-краун-6;
 ДБ18К6 - дибензо-18-краун-6; ДА18К6 - диазо-18-краун-6

2. Остается открытым вопрос об использовании фосфорилсо-держатых подандов в лимбонных системах для разделения изотопов металлов.

Изотопно-сепарирующие свойства цис-изомеров ДЦ18К6 и фосфорилсодержащих подандов изучены следующим образом: проведено исследование собственно экстракции катионов, а затем измерение изотопных эффектов в сидельных системах.

Указанная последовательность работы обусловлена тем, что на

первом этапе необходимо определить круг систем, удовлетворяющих условиям их технологической приемлемости, а именно:

- системы с высокими концентрациями металла в обеих фазах,
- значение коэффициента распределения D не должно сильно отличаться от 1,
- химическая стабильность,
- лиганд должен хорошо растворяться в органическом растворителе, мало растворяться в воде и образовывать устойчивые комплексы с экстрагируемыми металлами.

Спределены параметры экстракции солей кальция (пикрат, роданид) 0,1 М раствором цис-син-цис изомера ДЦГВКБ в в различных системах, в которых варьировали вид органического растворителя. Типичные изотермы экстракции этих систем приведены на рис.5.

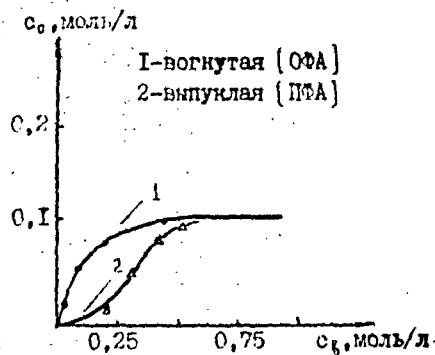
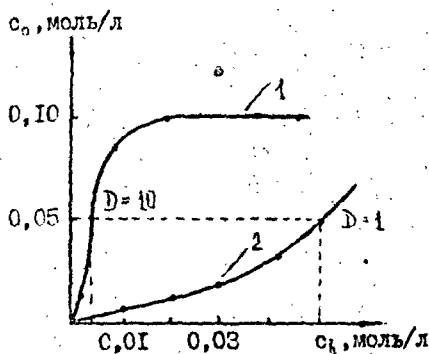


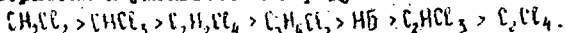
Рис.5. Изотермы экстракции в системах ($t=20^{\circ}\text{C}$)

1. $\text{CaPic}_{2(aq)} // [\text{Ca-DЦГВКБ}]_{(org)} // [\text{Pic}]_{(org)} \text{CHCl}_3$,
2. $\text{Ca}[\text{SCN}]_{2(aq)} // [\text{Ca-DЦГВКБ}]_{(org)} // [\text{SCN}]_{(org)} \text{CHCl}_3$.

Рис.6. Изотермы экстракции в системах ($t=20^{\circ}\text{C}$)

1. $\text{LiSCN}_{(aq)} // [\text{Li-DЦГВКБ}]_{(org)} // [\text{SCN}]_{(org)} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$,
2. $\text{LiPic}_{(aq)} // [\text{Li-DЦГВКБ}]_{(org)} // [\text{Pic}]_{(org)} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$.

Экстрагируемость кальция зависит от природы органического растворителя и уменьшается в ряду:



Из рис. 5 видно, что системы на основе пикрата кальция обладают коэффициентами распределения около 10, а система на основе роданида кальция удовлетворяет перечисленным выше условиям по значению D .

Для систем на основе фосфорилсодержащих подандов $L_5 - L_7$ исследовано 9 различных экстракционных систем, перспективных для разделения изотопов лития и кальция, в которых варьировали природу аниона, тип лиганда и вид органического растворителя. Типичные изотермы экстракции приведены на рис. 6. Видно, что изотермы имеют различную форму - выпуклая или вогнутая, что предопределяет режим проведения экстракционно-хроматографического разделения изотопов (прямой (ПФА) или обратный (ОФА) фронтальный анализ).

Установлено, что 6 систем: $L_1 \text{SCN}(\text{aq}) // [L_1 \cdot L_7] \text{SCN}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$,
 $L_1 \text{SCN}(\text{aq}) // [L_1 \cdot L_7] \text{SCN}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)$, $L_1 \text{SCN}(\text{aq}) // [L_1 \cdot L_1] \text{SCN}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$,
 $\text{Ige } L = L_5 - L_7$, $\text{Ca}(\text{SCN})_2(\text{aq}) // [\text{Ca} \cdot L_7] (\text{SCN})_2(\text{CHCl}_3)$,

обладают достаточно высоким содержанием металла в органической фазе, имеют высокие коэффициенты распределения, химически стабильны, что позволяет, в принципе, осуществить процесс разделения изотопов.

На основании исследования экстракции катионов Li^+ и Ca^{2+} изомером А ДЦГ18К6 и фосфорилсодержащими подандами проведено экстракционно-хроматографическое разделение изотопов в ряде систем.

Применение метода экстракционной хроматографии позволяет существенно умножать единичные изотопные эффекты, что достигается применением достаточно длинных хроматографических колонок. В работе для разделения изотопов лития и кальция подандами использовали стеклянные колонки длиной 158 и 70 см, изомером А - длиной 2,5 м и внутренним диаметром 0,64 см.

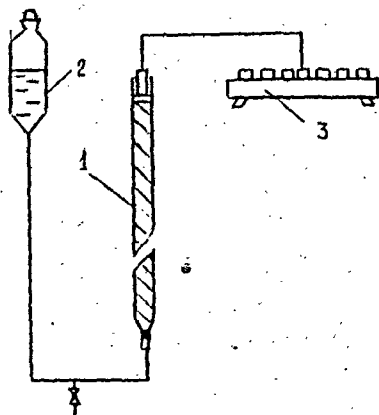
Схематически установка для проведения процесса разделения изотопов методом экстракционной хроматографии представлена на рис. 7.

В качестве носителя водной фазы был использован силикагель для хроматографии L-100/400, фракция 0,1-0,25 мм.

В зависимости от экстракционных характеристик систем хроматографическая колонка работала в различных режимах. В порах силикагеля, заполняющего колонку, фиксировали в ПФА воду, в ОФА - водный раствор соли металла, межзерниное пространство заполняли органическим растворителем. Из напорной емкости подавали в колонку снизу рабочий раствор сольватоконплеса металла с лиган-

дом (ПФА) или лиганд в органическом растворителе (ОФА). В колонке формировалась переходная зона металла, на границе которой протекал химический изотопный обмен между аквакомплексом металла и его сольватоккомплексом с лигандом.

При выходе переходной зоны из колонки проводился непрерывный отбор проб, которые анализировали на содержание металла и его изотопный состав.



1. Хроматографическая колонна.
2. Напорная емкость.
3. Пробоотборник.

Рис. 7. Схематическое изображение лабораторной установки для экстракционно-хроматографического разделения изотопов.

На рис. 8 в качестве примера представлены типичные выходные кривые металла и изотопного накопления для прямого и обратного фронтального анализа, используемые для расчета коэффициентов разделения изотопов.

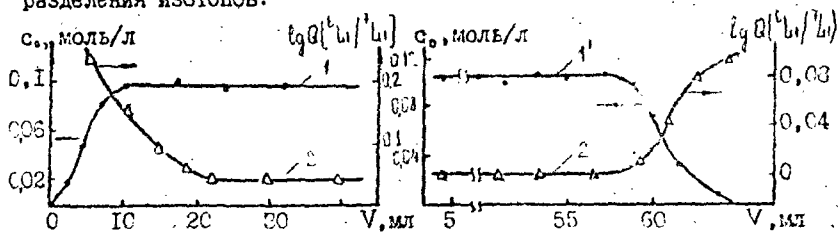


Рис. 8. Выходные кривые металла (1) и изотопное накопление (2) в системах ($t=20^{\circ}\text{C}$)

А - $\text{LiSCN}(\text{aq}) // [\text{Li}\cdot\text{L}_7]\text{SCN}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (ПФА)

Б - $\text{LiPic}(\text{aq}) // [\text{Li}\cdot\text{L}_7]\text{Pic}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (ОФА)

В табл. 10 приведены полученные в работе коэффициенты разделения изотопов кальция и лития и проведено сравнение с литературными данными.

Таблица 10.

Коэффициенты разделения изотопов лития и кальция в изученных экстракционных системах ($t=20^{\circ}\text{C}$).

Система ХЮ	Коэффициент разделения d	Q_{max}
$\text{Ca}(\text{SCN})_2(\text{aq}) // [\text{Ca} \cdot \text{DIP}18\text{K6}(\text{u}_3 \text{A})](\text{SCN})_2 \text{CHCl}_3$	$1,0056 \pm 0,0005$	1,11
$\text{Ca}(\text{SCN})_2(\text{aq}) // [\text{Ca} \cdot \text{DIP}18\text{K6}(\text{u}_3 \text{B})](\text{SCN})_2 \text{CHCl}_3^*$	$1,0024 \pm 0,0002$	1,17
$\text{Ca}(\text{SCN})_2(\text{aq}) // [\text{Ca} \cdot \text{L}_7](\text{SCN})_2 \text{CHCl}_3$	$1,000 \pm 0,001$	1,00
$\text{Li Pic}(\text{aq}) // [\text{Li} \cdot \text{L}_7] \text{Pic}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$1,0025 \pm 0,0002$	1,22
$\text{Li SCN}(\text{aq}) // [\text{Li} \cdot \text{L}_7] \text{SCN}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$1,017 \pm 0,002$	1,60
$\text{Li Pic}(\text{aq}) // [\text{Li} \cdot \text{L}_6] \text{Pic}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$1,0062 \pm 0,0006$	1,05
$\text{Li SCN}(\text{aq}) // [\text{Li} \cdot \text{B}15\text{K5}] \text{SCN}(\text{CHCl}_3)^*$	$1,029 \pm 0,003$	2,46

* - литературные данные.

Q_{max} - максимальная степень разделения изотопов.

Видно, что изомерный состав DIP18K6 оказывает значительное влияние на величину коэффициента разделения изотопов кальция. Коэффициент разделения при этом максимален для цис-син-цис изомера.

Меньшие значения d при разделении изотопов подандами по сравнению с КЭ качественно объясняются незначительной жесткостью структуры подандов, отсутствием у них априори сформированной макроциклической полости, в отличие от КЭ и криптандов, что и определяет недостаточную изотопную селективность. В целом изученные системы по значениям коэффициента близки к экстрагентам немакроциклической природы - трибутилфосфату, триоктилфосфиноксиду и др.

Однако в случае подандов имеется практически неограниченная возможность изменений их состава и строения путем замены концевых заместителей, вариации вида и количества донорных центров. Это облегчает направленный поиск эффективных изотопно-сепариру-

ших подандсодержащих экстракционных систем, для чего необходимо выявление закономерностей изменения изотопно-сепарирующих свойств подандов в зависимости от различных факторов. В данной работе получены первые данные в этом направлении.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый высокоэффективный способ разделения цис-син-цис и цис-анти-цис изомеров дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6), основанный на аномально высоком различии растворимости изомеров в ацетонитриле, что позволяет реализовать процесс разделения в варианте дробной кристаллизации. Предложены спектральные (ИК-, КР-спектроскопия) критерии идентификации индивидуальных цис-изомеров ДЦГ18К6.
2. На основе изучения комплексообразующих свойств катионов Rb^+ и Cs^+ с цис-изомерами ДЦГ18К6 в различных растворителях, а также экстракционной способности изомеров в отношении этих металлов уточнены общие закономерности комплексообразования и экстракции с применением индивидуальных изомеров ДЦГ18К6.
3. Определены коэффициенты распределения (K_D) цис-изомеров ДЦГ18К6 в системах вода - органический растворитель (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4), в том числе температурная зависимость K_D . Сделан вывод об экзо- и эндотермичности процесса распределения в случае, соответственно, цис-син-цис и цис-анти-цис изомеров.
4. Экспериментально определены поправочные коэффициенты, учитывающие влияние примесных количеств органических растворителей на аналитические сигналы щелочных (ЩМ) и щелочно-земельных (ЩЗМ) металлов при атомно-спектрофотометрическом измерении их концентраций в воздушно-ацетиленовом пламени при использовании атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-11.
5. Изучена экстракция пикратов ЩМ и ЩЗМ подандами с 2-(дифенилфосфинилметил)фенильными и 2-(дифенилфосфинил)этильными концевыми группами (растворители - CH_2Cl_2 и $CHCl_3$), на основе чего оценено влияние различных факторов (тип концевых групп, число донорных атомов в полиэфирной цепи, жесткость структуры поданда) на параметры экстракции. Проведено сравнение экстракционной эффективности изученных подандов с краун-соединениями идентичной дентатности.

6. С целью выбора систем, потенциально пригодных для разделения изотопов Li и Ca методом химического изотопного обмена (ХИО) в экстракционных системах, изучена экстракция различных солей лития и кальция цис-изомерами ДПГ16К6 и фосфорилсодержащими подандами.
7. Экспериментально показано, что система $Ca(SCN)_2(aq) // [Ca \cdot L] \cdot (SCN)_2 (C_2H_5)_3$, где L -цис-син-цис изомер ДПГ16К6, характеризуется значением $\alpha (^{40}Ca / ^{44}Ca) = 1,0056 \pm 0,0005$, что существенно выше по сравнению с другими системами на основе краун-соединений и может представлять практический интерес для разделения изотопов кальция.
8. Экспериментально измерены значения $\alpha (^6Li / ^7Li, ^{40}Ca / ^{44}Ca)$ в системах ХИО на основе фосфорилсодержащих подандов. Значения коэффициента разделения $\alpha (^6Li / ^7Li)$ находятся в интервале от $1,003 \pm 0,001$ до $1,017 \pm 0,002$, величина которого зависит от жесткости цепи лиганда и природы аниона.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. Экстракция пикратов щелочных и щелочно-земельных металлов фосфорилсодержащими подандами. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 35. В. 9. С. 2445-2448.
2. Цивадзе А.Ю., Бондарева С.В., Левкин А.В., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. Экстракция пикратов щелочных и щелочно-земельных металлов подандами с 2-(дифенилфосфинилметил)фенильными концевыми группами. // Журн. неорг. химии. 1993. Т.38. № 7. С. 1251-1253.
3. Левкин А.В., Бондарева С.В., Цветков Е.Н., Баулин В.Е., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю. Изотопные эффекты лития и кальция в системах с фосфорилсодержащими подандами. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С.
4. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Жилов В.И., Бондарева С.В., Малахова Е.Н., Демин С.В. Экстракция щелочных металлов и магния краун-эфирами. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии и биохимии макроциклических соединений. Иваново. 1988. С. 306.
5. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В. К вопросу о различии комплексообразующих и экстракционных свойств цис-изоме-

- ров дициклогексано-18-краун-6. // Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по химии и практическому применению металлокомплексов с краун-лигандами. Батуми, 1989. С. 52-53.
6. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В., Крашакова И.Б., Баулин В.Е., Смидокова В.Х., Цветков Е.Ч. Экстракция шкратных комплексов щелочно-земельных металлов подандами с 2-(дифенилфосфинил)этильными концевыми группами. // Тезисы докладов XVI Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск. 1990. Ч. 2. С. 168.
 7. Клинский П.Д., Марокин О.В., Бондарева С.В., Басманов В.В., Левкин А.В. Влияние хлорсодержащих органических растворителей на пламенно-фотометрическое определение щелочных и щелочно-земельных металлов. // Тезисы докладов VII Международного семинара по атомно-абсорбционной спектрофотометрии. // С.-Петербург. 1991. С. 90-93.
 8. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В., Трофимов В.А., Левкина Э.Э., Жилон В.И. Способ разделения смеси цис-син-цис и цис-анти-цис изомеров дициклогексано-18-краун-6. // Авт. свид. СССР. № 1557972. 1989.

