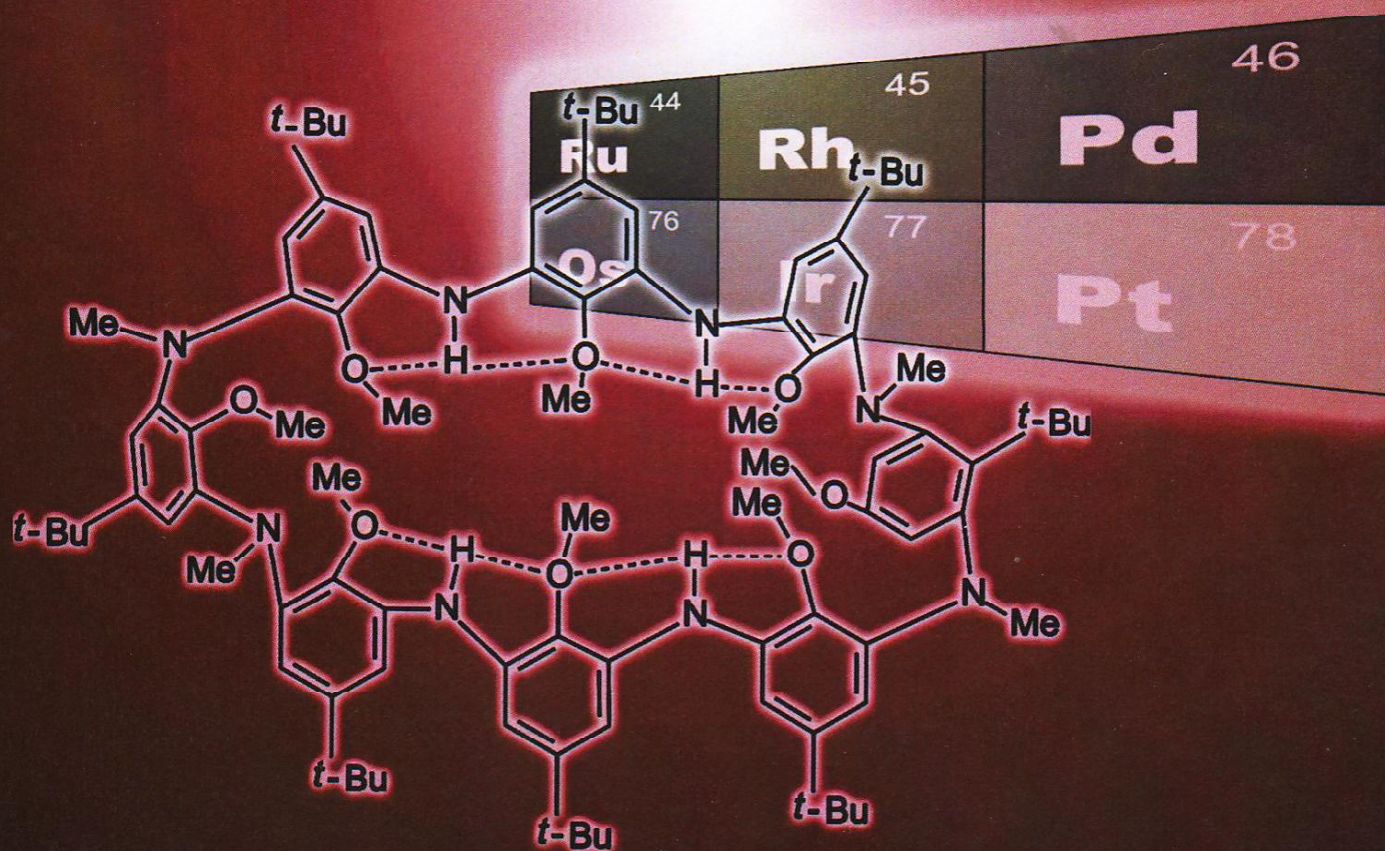


Е.В. Волчкова, Т.М. Буслаева,
Е.А. Мищикина, С.П. Громов

ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ



МОСКВА 2013

Е.В. Волчкова, Т.М. Буслаева,
Е.А. Мищикина, С.П. Громов

**ЭКСТРАКЦИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**



Москва
2013

УДК 546.9+547.898'546
ББК 24.128+24.236
В 67

Рецензент:

доктор химических наук, зав. сектором
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
Горбунова Юлия Германовна

Волчкова Е.В.

Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями / Е.В. Волчкова, Т.М. Буслаева, Е.А. Мишихина, С.П. Громов; Моск. гос. унив-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова. — М.: Издательство МИТХТ, 2013. — 114 с.

ISBN 978-5-904742-18-8

Особую актуальность в настоящее время приобретает проблема поиска селективных реагентов для извлечения ценных компонентов из растворов сложного состава, образующихся при переработке техногенного и вторичного сырья, содержащего платиновые металлы. Данная монография ставит задачи наиболее полно обобщить и проанализировать научно-техническую литературу, опубликованную в нашей стране и за рубежом за последние 20 лет, в области экстракции платиновых металлов макроциклическими соединениями как перспективными и высокоселективными экстрагентами, в том числе, и результаты исследований авторов, а также отразить современные тенденции развития рассматриваемого метода в химии, аналитической химии и технологии платиновых металлов.

Монография представляет интерес для научных сотрудников, аспирантов, работников предприятий, перерабатывающих платину-содержащее сырье и материалы, а также будет полезна для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Физико-химические исследования новых материалов и процессов».

Печатается по решению редакционного совета Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

УДК: 546.9+547.898'546
ББК 24.128+24.236

© Е.В. Волчкова, Т.М. Буслаева, Е.А. Мишихина, С.П. Громов, 2013

ISBN 978-5-904742-18-8

© Издательство МИТХТ, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов.....	5
Введение.....	7
<i>Глава I.</i>	
Экстракция благородных металлов подандами.....	9
Список использованных источников к главе I.....	34
<i>Глава II.</i>	
Экстракция благородных металлов краун-эффирами.....	38
II.1. Экстракция <i>O</i> -содержащими краун-эффирами.....	40
II.2. Экстракция <i>N</i> -содержащими краун-эффирами	48
II.3. Экстракция <i>P</i> -содержащими краун-эффирами.....	53
II.4. Экстракция <i>S</i> -содержащими краун-эффирами.....	55
Список использованных источников к главе II	64
<i>Глава III.</i>	
Экстракция благородных металлов каликс[<i>n</i>]аренами	68
III.1. Каликс[<i>n</i>]арены, функционализированные в верхнем и/или нижнем ободке различными группами.....	72
III.2. Азакаликс[<i>n</i>]арены и каликс[<i>n</i>]пиридины, основу которых составляют ароматические пиридиновые кольца	89
III.3. Тиакаликс[<i>n</i>]арены.	91
Список использованных источников к главе III.....	109
Послесловие.....	113

От авторов

Экстракция является одним из наиболее эффективных методов извлечения, концентрирования и разделения благородных металлов, и за последние 60–70 лет она заняла достойное место не только в аналитической химии, но и в технологии. Достаточно упомянуть хорошо известный экстракционный MRR-процесс, реализованный в ЮАР, в котором для селективной экстракции палладия используют синергетическую смесь Lix 64N с амином. Трудно найти некий новый класс органических соединений, который не прошел бы апробацию как экстрагент для извлечения ионов благородных металлов из различных растворов, в том числе, и сложного состава. Экстракции платиновых металлов, золота и серебра различными типами экстрагентов посвящены многочисленные монографии и обзорные статьи, однако интерес к этой теме не ослабевает, что обусловлено, прежде всего, необходимостью поиска не только высокоэффективных, но и высокоселективных реагентов. Несмотря на многообразие традиционных экстрагентов (трибутилфосфат, триалкилфосфиноксиды, диалкилсульфоксиды, амины, спирты, кетоны и т.п.), решить проблему селективности с их помощью не удастся.

Рекомендуемая вашему вниманию монография ставит задачи наиболее полно обобщить и проанализировать научно-техническую литературу в области экстракции благородных металлов макроциклическими соединениями как перспективными и высокоселективными экстрагентами, опубликованную в нашей стране и за рубежом за последние 20 лет, в том числе, и результаты исследований авторов, а также отразить современные тенденции развития рассматриваемого метода в химии, аналитической химии и технологии платиновых металлов. Широкий интерес к макроциклическим органическим соединениям возник после работ Ч. Педерсена, относящихся к концу 60-х годов XX века и посвященных синтезу и применению краун-эфиров. Способность краун-эфиров образовывать устойчивые

комплексы с ионами различных металлов и проявлять себя как «распознающие» структуры — вот их основные преимущества по сравнению с более простыми, нециклическими соединениями. Применение макроциклических соединений в технологии ограничивается сложностью их синтеза и, следовательно, малой доступностью. В то же время как высокоселективные экстрагенты они могут найти и находят применение в аналитической практике. Этому аспекту использования макроциклов была посвящена монография академика Ю.А. Золотова «Макроциклические соединения в аналитической химии», однако за последние двадцать лет, прошедших с момента ее публикации, накоплен весьма обширный материал по экстракции благородных металлов макроциклическими соединениями, который нуждается в обобщении.

Авторы выражают сердечную благодарность старшему научному сотруднику Центра фотохимии РАН к.х.н. С.Н. Дмитриевой за многолетнее сотрудничество в области экстракции платиновых металлов краун-эфирами.

ВВЕДЕНИЕ

Макроциклическими называют циклические органические соединения, молекулы которых содержат не менее девяти атомов в цикле, причем не менее трех из них — гетероатомы. В качестве последних обычно выступают атомы кислорода, азота и серы, реже — атомы других элементов (фосфора, мышьяка, кремния и др.). Природа атомов-доноров играет огромную роль, хотя избирательность взаимодействия макроциклов с ионами металлов в большей степени связана с наличием циклов, полостей в молекулах этих веществ.

Хорошо известно, что начало серьезным и глубоким исследованиям макроциклических соединений было положено работами Ч. Педерсена, Ж.-М. Лена и Д. Крама по синтезу краун-эфиров. В свою очередь, они заложили основу «контейнерной» химии, или химии «гость — хозяин». Комплексы типа «гость — хозяин» характеризуются высокой устойчивостью, поскольку стабилизированы **макроциклическим эффектом**, который обусловлен не только хелатированием «гостя» многочисленными центрами связывания «хозяина», но и организацией этих центров в пространстве, т.е. конформацией молекулы. Сочетание совокупности факторов — размера иона, геометрии лиганда, типа координации лиганда определяет селективность связывания ионов металлов с макроциклами. Нельзя не отметить, что существует и кинетическая селективность, связанная со скоростью превращения конкурирующих субстратов в ходе реакции.

Именно на фактор селективности будет сделан акцент в настоящей монографии, поскольку работы по экстракции благородных металлов макроциклическими соединениями отличаются разнообразием исследовательских задач и условий проведения эксперимента, и это обстоятельство затрудняет их систематизацию, хотя и не исключает возможности делать выводы о практическом использовании отдельных типов макрогетероциклов в качестве экстрагентов.

Рекомендуемая вашему вниманию монография состоит из трех глав, в которых последовательно рассматривается экстракция платиновых металлов, золота и серебра подандами (глава I), краун-эфирами (глава II) и каликсаренами (глава III).

ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОДАНДАМИ

Поданды — это цепочечные реагенты с некоторым количеством донорных атомов, расположенных вдоль цепи с интервалами [1]. Чаще всего поданды представляют собой ациклические аналоги краун-эфиров. Известна высокая комплексообразующая активность подандов по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов [2–6], редкоземельных [7–9] и радиоактивных элементов [10–12].

В процессе комплексообразования поданды могут образовывать псевдомакроциклы, поэтому представляют собой весьма интересный объект исследования по отношению к благородным металлам. Следует подчеркнуть, что благодаря наличию сильных электронодонорных концевых групп, по своей комплексообразующей способности поданды не только сравнимы с макроциклическими соединениями, но в ряде случаев даже превосходят их [13]. Подавляющее число публикаций по экстракции благородных металлов подандами относится к солянокислым (хлоридным) растворам, поскольку они находят широкое применение в технологии аффинажа, а также в аналитической химии и препаративной практике. При этом речь идет исключительно о подандах, содержащих в качестве донорных атомы серы, азота или фосфора. Сведения по экстракции благородных металлов только кислородсодержащими подандами отсутствуют. В то же время поданды — аналоги кислородсодержащих краун-эфиров (рис. 1) могут быть рекомендованы в качестве экстрагентов для извлечения щелочных металлов, причем избирательность данных реагентов по отношению к ионам щелочных металлов существенно зависит от числа атомов кислорода [14]. Исследованные в данной работе реагенты отличаются количеством атомов кислорода и симметричностью строения. Так, для ионов Li^+ наиболее избирательным оказался поданд с четырьмя атомами кислорода, для ионов Na^+ — с семью, по отношению к ионам K^+ , Rb^+ , Cs^+ примерно одинаковую экстракционную способность проявляют реагенты с содержанием атомов кислорода 8 и более (рис. 2).

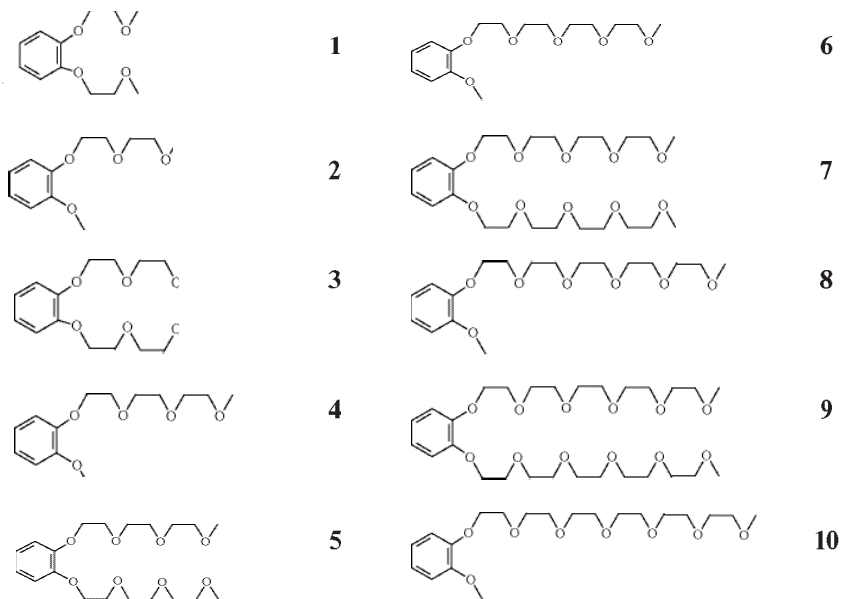


Рисунок 1. Кислородсодержащие поданды для экстракции щелочных металлов [14].

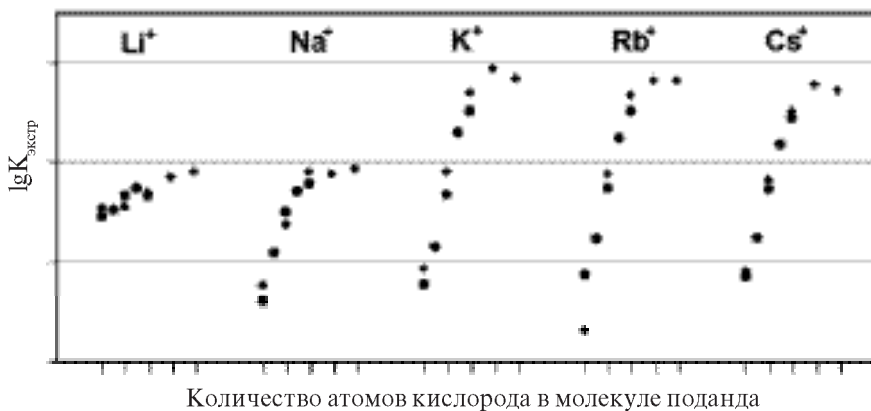


Рисунок 2. Значения $\lg K_{\text{экстр}}$ ионов щелочных элементов от количества атомов кислорода в молекуле поданда и симметрии его строения [14]
 (● — поданды симметричного строения, ◆ — асимметричного строения).

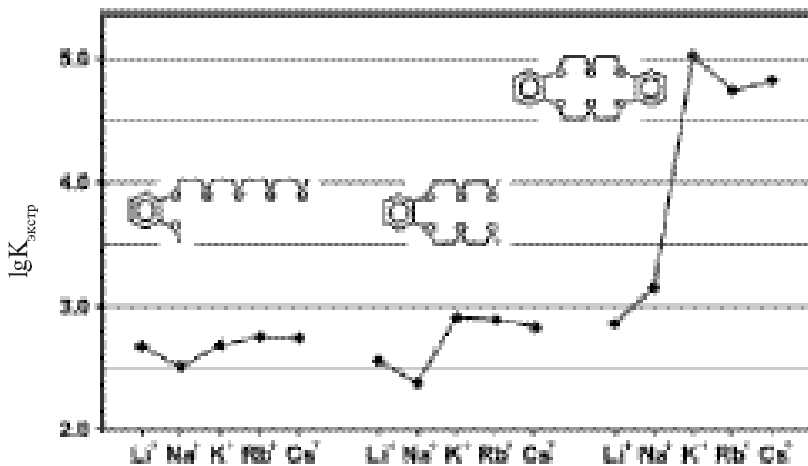


Рисунок 3. Значения $\lg K_{\text{экстр}}$ ионов щелочных элементов от строения реагента при одинаковом количестве атомов кислорода [14].

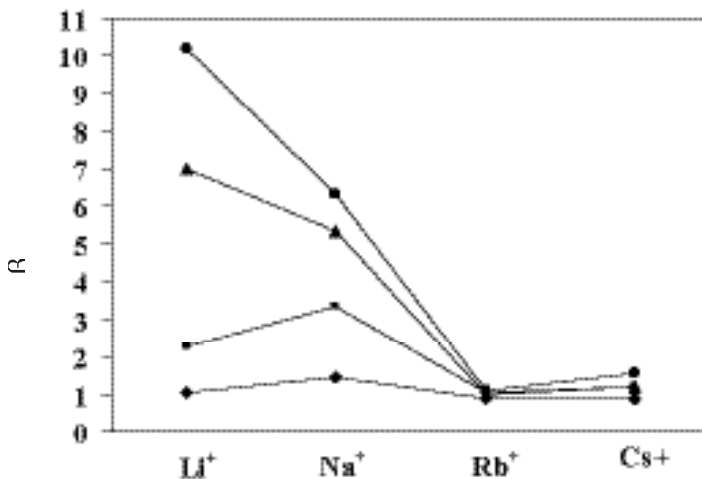
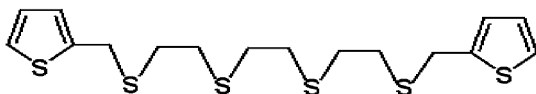


Рисунок 4. Значения коэффициентов разделения пар катионов $K^+ - M^+$ (где $M - Li^+, Na^+, Rb^+, Cs^+$) ($\beta_{K/M}$) для подандов 8 (♦) и 2 (■) (6 атомов кислорода) и 10 (▲) и 3 (●) (8 атомов кислорода) [14].

Кислородсодержащие поданды как ациклические аналоги краун-эфиров характеризуются меньшей экстракционной способностью по отношению к ионам щелочных металлов: если сравнивать

реагенты с одинаковым числом атомов кислорода, то, как видно из рис. 3, дибензо-18-краун-6-эфир существенно превосходит по величине $\lg K_{\text{эстр}}$ и реагент **2**, и реагент **8**. Изученные поданды позволяют разделить только пары $K^+ - Na^+$ и $K^+ - Li^+$, однако для K^+ , Rb^+ , Cs^+ разделение не достигается (рис. 3, 4).

В отличие от щелочных металлов, для экстракции благородных металлов рекомендованы серусодержащие поданды, например, сульфидный поданд, содержащий 6 донорных атомов серы [15]:



11

Показано [15], что разбавитель не оказывает существенного влияния на скорость установления равновесия (5 мин) и на степень извлечения палладия(II) из 1 М растворов $HClO_4$ и HNO_3 , но при экстракции Pd(II) из 1 М HCl максимальная степень извлечения достигается при использовании в качестве растворителя 1,2-дихлорэтана (табл. 1).

Поданд **11** гораздо более эффективен для экстракции Pd(II), чем диоктилсульфид [15]. Обращает на себя внимание факт, что эффективность извлечения Pd(II) растворами реагента **11** в 1,2-дихлорэтано или метилизобутилкетоне ($C_{\text{эстр}} = 1 \times 10^{-3}$ и 2.5×10^{-3} моль/л) практически не зависит от концентрации HCl в интервале 0.1–4 М, от концентрации $HClO_4$ в диапазоне 0.1–1 М и в 0.25–3.5 М растворах HNO_3 . При этом степень извлечения ионов палладия(II) из азотнокислых растворов значительно ниже, чем из растворов HCl и $HClO_4$.

Таблица 1

Зависимость степени извлечения Pd(II) (в %) от природы разбавителя при экстракции из 1 М растворов кислот 2×10^{-3} моль/л растворами поданда **11 ($C_{\text{Pd}}^{\text{нех}} = 9.4 \times 10^{-5}$ моль/л) [15]**

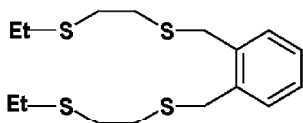
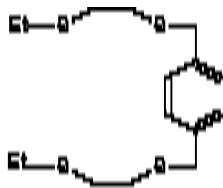
Водная фаза	Органический разбавитель		
	1,2-Дихлорэтан	Хлороформ	Метилизобутилкетон
HCl	> 99	95	85
$HClO_4$	> 99	95	95
HNO_3	30	30	28

Тот же поданд способен извлекать и Ag(I) из перхлоратных растворов, причем степень извлечения серебра $>99\%$ [16]. Обнаружено, что в этих условиях ионы Cu(II) , Ni(II) и Co(II) практически не извлекаются.

Степень извлечения золота(III) при экстракции его из серно-кислых растворов (рН 1–4) раствором сульфидного поданда **11** в 1,2-дихлорэтано постоянна и равна 98% [15]. При экстракции из азотнокислых растворов степень извлечения золота(III) с ростом концентрации HNO_3 от 0.04 до 3 М уменьшается от 93 до 72% .

Замечено влияние восстановителя в исходном растворе на экстракцию Au(III) из 0.5 М HCl в условиях недостатка экстрагента (10^{-5} моль/л): в присутствии, например, 2×10^{-3} моль/л сульфата гидразина золото извлекается практически количественно (до 98%), тогда как в отсутствие восстановителя степень извлечения составляет 15% [15]. При этом, по мнению авторов [15], только 2% от общего содержания металла осаждается в виде металлического золота и Au(I) . Однако какие-либо сведения о составе и строении комплексов золота при экстракции подандом **11** отсутствуют.

На примере экстракции Pd(II) серосодержащими подандами **12** и **13** в 1,2-дихлорэтано:


12

13

из растворов, содержащих пикрат-ион (рН 1–6), прослеживается влияние строения поданда на его экстракционную способность [17]. Данные реагенты отличаются только расположением заместителей в ароматическом кольце. Согласно [17], если исходные концентрации экстрагентов ниже 1×10^{-3} моль/л, экстракционная способность поданда **12** выше, чем у поданда **13**; при концентрациях экстрагентов выше 1×10^{-3} моль/л — наблюдается обратная зависимость (табл. 2).

Выявлено, что при повышении рН исходного водного раствора от 1 до 3 степень извлечения палладия(II) (C_{Pd} в исходном растворе —

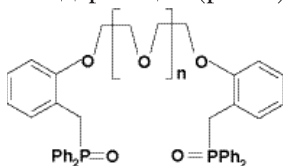
Таблица 2

Степень извлечения Pd(II) (в %) при экстракции подандами **12** и **13** в 1,2-дихлорэтане при pH 2.9 ($C_{Pd}^{исх} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) [17]

Исходная концентрация экстрагента, моль/л	12	13
1×10^{-4}	39	12
1×10^{-3}	44	45
1×10^{-2}	67	> 99

5×10^{-5} моль/л) 5×10^{-3} моль/л растворами подандов в 1,2-дихлорэтане сначала возрастает, а затем становится постоянной и равной 50% для реагента **12** и > 99% — для реагента **13**. К сожалению, причины наблюдаемых зависимостей в [15–17] не обсуждаются.

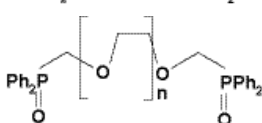
К числу наиболее распространенных подандов относятся фосфорилсодержащие (рис. 5).



14a–в

14a n = 0; **14б** n = 1

14в n = 2



15a–г

15a n = 0; **15б** n = 1

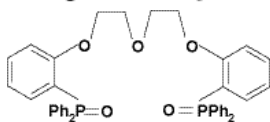
15в n = 2; **15г** n = 3



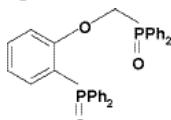
16a–г

16a n = 0; **16б** n = 1

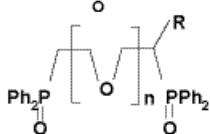
16в n = 2; **16г** n = 3



17



18



19a–д

19a n = 0, R = $(CH_2)_5CH_3$

19б n = 1, R = H; **19в** n = 2, R = H

19г n = 3, R = H; **19д** n = 1, R = H

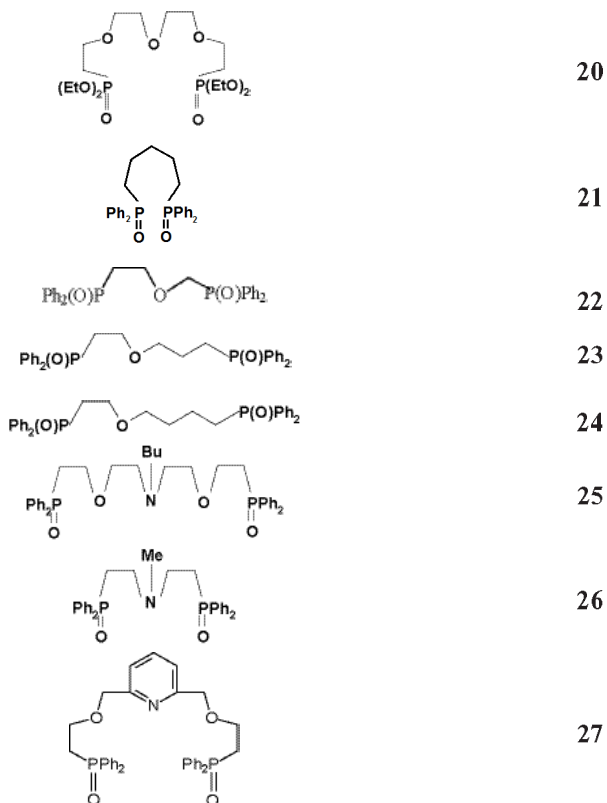


Рисунок 5. Фосфорилсодержащие поданды.

Основными факторами, определяющими комплексообразующую способность фосфорилсодержащих подандов, согласно [18, 19], являются:

- число и характер донорных центров в молекуле, длина полиэтиленгликолевой цепи;
- строение концевого фрагмента лиганда;
- конформационная жесткость поданда;
- основность фосфорильного кислорода и расстояние между фосфорильной группой и первым атомом кислорода полиэфирной цепи.

Изучение электронной структуры и комплексообразующих свойств фосфорилированных подандов позволило заключить [19],

что изменение любого из фрагментов молекулы приводит к перераспределению электронной плотности на всех электроотрицательных атомах.

На протяжении ряда лет систематические исследования по экстракции фосфорилсодержащими подандами проводились А.Н. Турановым с сотр. для различных групп элементов: редкоземельных [7, 9, 20], радиоактивных [10–12, 21] и благородных [18, 22–27].

Эффективность экстракции платиновых металлов и золота фосфорилсодержащими подандами определяется возможностью возникновения псевдомacroцикла с ионом гидроксония, а также его достаточной гидрофобностью как условием перехода образующегося по гидратно-сольватному механизму ионного ассоциата в органическую фазу. Согласно [28], поданды способны реализовывать с ионом гидроксония достаточно прочный псевдомacroцикл. Не удивительно поэтому, что на степень извлечения Pd(II), Pt(IV) и Au(III) оказывает существенное влияние строение экстрагента [18, 23, 27]. Так, максимум извлечения палладия(II) из 3.5 М HCl [18] и платины(IV) из 4 М HCl [23] реагентами **16** и **17** наблюдается для лигандов, имеющих в своем составе 5 донорных центров* (соединения **14б**, **15в**, **16в** и **17**). Ниже в качестве примера приведены значения D_{Pd} из 3.5 М HCl 0.05 моль/л растворами пентадентатных и тридентатных фосфорилсодержащих подандов в 1,2-дихлорэтане:

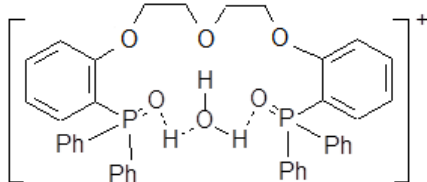
Поданд	14б	15в	16в	17[#]	15а	16а
	0.2	0.15	1.07	2.7	0.12	0.72

*0.025 моль/л раствор реагента в дихлорэтане.

Как видно из представленных данных, наиболее эффективным из данных соединений является поданд **17**. Указанный факт объясняют большей жесткостью реагента **17**, содержащего бензольное кольцо, по сравнению с подандом **16в** при одинаковом числе донорных центров [18, 27]. Высказано предположение [18, 23], что строение таких подандов наиболее благоприятно для образования хелатных циклов,

* За донорные центры авторы работы [29] принимают общее число атомов кислорода в молекуле экстрагента, которое регулируется изменением числа атомов кислорода в полиэфирной цепи.

составляющих катионную часть экстрагируемых ионных ассоциатов и включающих ион гидроксония:



Однако, к сожалению, использование лиганда **17** для экстракции ограничено низкой растворимостью в органических растворителях, которая, в частности, в 1,2-дихлорэтано не превышает 0.03 моль/л.

Влияние длины углеводородной цепочки между концевой РО-группой и эфирным атомом кислорода на изменение степени извлечения рассмотрено на примере экстракции Pt(IV) и Au(III) растворами подандов **22**, **23**, **16a**, **23**, **24** в 1,2-дихлорэтано [19] и отражено в табл. 3.

Повышение степени извлечения Pt(IV) и Au(III) в ряду реагентов **15a** < **22** < **16b** связывают с увеличением конформационной подвижности структуры реагентов при замене метиленовых фрагментов на этиленовые и одновременным ростом гидрофобности молекулы [19]. Предполагается, что данные обстоятельства обеспечивают благоприятные условия для образования циклических комплексов протонированного экстрагента. Дальнейший рост числа метиленовых групп приводит к повышению гидрофобности (реагенты **23**, **24**), что препятствует образованию циклической структуры протонированного поданда из-за большого размера цикла и, как следствие, приводит к понижению степени извлечения.

Обнаружено [27], что наибольшую экстракционную способность по отношению к Au(III) проявляют тридентатные поданды (табл. 4),

Таблица 3

Коэффициенты распределения Pt(IV) и Au(III) при экстракции из 4 М HCl 0.01 моль/л растворами реагентов 15a, 25, 16a, 26, 27 в 1,2-дихлорэтано [19]

Поданд	15a	25	16a	23	24
Pt(IV)	0.22	1.17	1.5	1.34	1.2
Au(III)	28.0	55.0	89.0	28.2	5.6

Таблица 4

**Степень извлечения Au(III) из 4 М HCl
0.05 моль/л растворами пентадентатных и тридентатных
фосфорилсодержащих подандов в 1,2-дихлорэтано [18, 27]**

Поданд	14б	15в	16в	15а	16а	18
	пентадентатные			тридентатные		
Степень извлечения Au(III), %	89	92	93	97	94	93

однако наблюдаемая зависимость не такая явная, как в случае экстракции палладия(II).

Высказывается предположение [27], что структура перечисленных в табл. 4 трехдентатных подандов наиболее благоприятна для образования псевдомacroцикла с участием иона гидроксония и извлечения комплексного аниона $[AuCl_4]^-$ в органическую фазу.

Использование раствора реагента **15а** в 1,2-дихлорэтано создает благоприятные условия для селективного извлечения микроколичеств золота(III) из солянокислых растворов [27]. При этом наибольшая селективность при извлечении золота наблюдается в области низкой концентрации HCl (0.5–2 М), поскольку при повышении C_{HCl} в органическую фазу, как считают авторы [27], переходят хлоридные комплексы многих металлов. При этом механизм комплексообразования при экстракции золота(III) из растворов различной кислотности не рассматривается. Таким образом, коэффициенты разделения $\beta_{Au/Э}$ в процессе экстракции золота(III) из 0.5 М HCl 0.001 моль/л раствором поданда **15а** в дихлорэтано принимают следующие значения:

Сопутствующий элемент (Э)	Ag	Co	Cu	Ni	Pd	Pt	Zn	Pb
$\beta_{Au/Э}$	>100	>100	>320	>100	>100	>100	>1000	>1000

На межфазное распределение палладия(II) существенно влияет природа органического растворителя [18, 19]. Так, при экстракции Pd(II) 0.05 моль/л растворами реагента **16а** в нитробензоле, 1,2-дихлорэтано и дихлорметано степень его извлечения в органическую фазу составляет, в %: 65, 42 и 15, соответственно [18]. В случае экстракции золота(III) подандами природа растворителя значительной роли не играет: степень извлечения Au(III) при экстракции

0.01 моль/л растворами реагента **16a** составляет примерно 70% в нитробензоле, 1,2-дихлорэтано и CCl_4 [27]. Использование в качестве растворителей толуола и CCl_4 ограничивается малой растворимостью в них самих подандов.

Экстракция Pt(IV) возрастает с увеличением концентрации HCl в водной фазе, что типично для экстракции металлгалогенидных кислот нейтральными экстрагентами по гидратно-сольватному механизму [23]. Зависимость степени извлечения иона Pd(II) и Au(III) от концентрации соляной кислоты носит экстремальный характер [18, 27]. Снижение степени извлечения Pd(II) при $C_{\text{HCl}} > 5$ М и Au(III) при $C_{\text{HCl}} > 7$ М обусловлено конкурирующим действием HCl за экстрагент. Следует отметить, что, согласно результатам исследования экстракции соляной кислоты подандами [18], при концентрации соляной кислоты до 5 М — судя по изотерме межфазного распределения — в органическую фазу переходит моносольват $\text{HCl} \cdot \text{L}$, а при дальнейшем росте кислотности в органическую фазу извлекаются сольваты состава $2\text{HCl} \cdot \text{L}$ (где L — поданд).

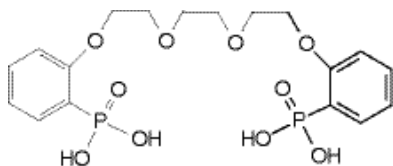
Сравнение экстракционных свойств различных экстрагентов по отношению к платине(IV) при экстракции из достаточно концентрированных (4 М) растворов HCl показало, что фосфорилсодержащие поданды превосходят по экстракционной способности нейтральные кислородсодержащие реагенты, например, трибутилфосфат, и макроциклические краун-эфир (дициклогексано-18-краун-6, дибензо-18-краун-6). Аналогичный результат получили при изучении экстракции палладия(II) из раствора 3.5 М HCl 0.05 моль/л раствором **16в** и дициклогексано-18-краун-6-эфиром [18, 23].

Обращает внимание факт влияния хлорид-ионов на экстракцию Pd(II) [18]. При постоянной концентрации хлорид-ионов повышение кислотности, достигаемое введением в водную фазу серной кислоты, которая не влияет на внутреннюю координационную сферу комплекса палладия(II) и менее экстрагируется растворами лигандов **14**, **15**, **16** в отличие от HCl, наблюдается заметное увеличение степени извлечения Pd(II) по сравнению с экстракцией из чисто солянокислых растворов [18]. Если увеличение концентрации ионов H^+ способствует образованию протонированной формы экстрагента и увеличению степени извлечения, то рост концентрации Cl^- -иона в водной фазе выше определенного значения приводит к ее уменьшению.

Стехиометрические соотношения металл : реагент в извлекаемых фосфорилсодержащими подандами комплексах оценены методом сдвига равновесия и насыщения [18, 19, 23, 27]. Выявлено, что при экстракции однозарядных комплексов (Au, Ag) они близки к 1, при экстракции двухзарядных комплексов (Pt, Pd) это отношение равно 2. На основании исследования и сравнения ИК-спектров исходных подандов и экстрактов авторы [18] предполагают, что в процессе экстракции участвуют атомы кислорода фосфорильных и эфирных групп. Однако заметных различий в конформационно чувствительных областях ИК-спектров свободного лиганда и лиганда, связанного в комплекс, нет, следовательно, комплексообразование происходит без существенной конформационной перестройки лиганда. Переход комплексного аниона без разрушения в органическую фазу подтверждают наличием полосы, отвечающей поглощению иона $[PtCl_6]^{2-}$ в электронных спектрах поглощения экстракта [23]. Однако это доказательство выглядит, на наш взгляд, неубедительно, поскольку полоса при 453 нм в видимой области характеризуется очень низкой интенсивностью ($\epsilon = 50 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [29]. Гексахлороплатинат(IV)-ион идентифицируют по полосе в УФ-области, лежащей при 262 нм ($\epsilon = 2.45 \times 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Судя по литературным данным [19], одним из основных факторов, определяющих экстракционные свойства фосфорилсодержащих подандов, является координирующая способность фосфорильной группы. Действительно, замена фенильных радикалов в молекуле лиганда **19г** на более электроноакцепторные этокси группы (**20**) приводит фактически к подавлению экстракции Pt(IV): степень извлечения Pt(IV) из 4 М HCl 0.01 моль/л растворами реагентов в 1,2-дихлорэтано составляет 95% и < 1% для **19г** и **20**, соответственно [23].

Участие фосфорильных групп в координации к ионам переходных металлов подтверждают структурные исследования комплексов Cu(II) и Zn(II) с **28** [30].



28

На рис. 6 приведена и структура катиона $[\text{Cu}(\text{L}^{28})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ *: ионы меди участвуют в координации с двумя атомами кислорода фосфорильных групп, атомы водорода молекулы воды, входящей в состав внутренней сферы, водородными связями связаны с эфирными атомами кислорода, в результате чего образуется псевдомакроцикл.

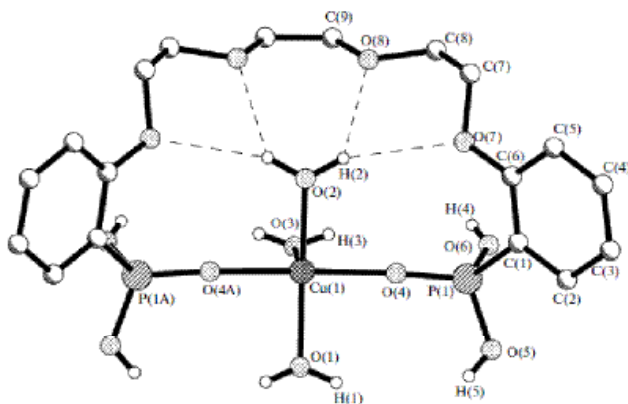


Рисунок 6. Структура катиона $[\text{Cu}(\text{L}^{28})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ [30].

Роль эфирных атомов кислорода в координации подандов к атомам металлов подтверждают экспериментальные данные по извлечению Pt(IV) реагентом **21** — аналогом лиганда **196**, у которого эфирного атома кислорода нет [23]. Такая замена приводит к существенному снижению экстракционной способности органического соединения: если степень извлечения Pt(IV) из 4 М HCl 0.01 моль/л раствором реагента **196** в 1,2-дихлорэтано равна 88%, то для вещества **21** при прочих равных условиях она падает до 42%.

Следует подчеркнуть, что замена центрального эфирного атома кислорода в молекуле фосфорилсодержащего поданда на третичный атом азота повышает экстракционную способность реагентов по отношению к хлоридным комплексам платиновых металлов [22, 25]. Оказалось, что азаподанды **25** и **26** превосходят по экстракционной способности свои структурные аналоги **16г** и **16б**. При этом экстракционная способность пентадентатного лиганда **25** выше таковой для азаподанда с тремя донорными атомами **26** (табл. 5).

* Здесь и далее L^n — лиганд, имеющий номер n , соответствующий номеру соединения.

Таблица 5

Коэффициенты распределения ионов благородных и цветных металлов (lg D) при экстракции из 2 М HCl 0.05 моль/л растворами азаподандов 25, 26 и 27 в 1,2-дихлорэтане [22, 24]

Лиганд	Pd(II)	Pt(IV)	Ag(I)	Cu(II)	Zn(II)
25	1.27	> 2.5	1.12	-0,47	> 1.6
26	-0.6	1.55	-0.20	< -1	0.8
27	нет данных	0.80	0.85	нет данных	1.70

Введение пиридинового фрагмента в молекулу фосфорилсодержащих подандов значительно повышает их экстракционную способность и селективность по отношению к извлечению Pd(II) из азотнокислых растворов [26].

Нельзя не указать на участие эфирных атомов кислорода молекулы азаподанда **25** в образовании псевдомакроциклического комплекса с гидратированным ионом H^+ , являющегося катионной частью экстрагируемых ионных ассоциатов. Факт образования псевдомакроциклического комплекса подтверждается тем, что при нанесении реагента **25** на поверхность макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом степень извлечения Pd(II) заметно снижается. По-видимому, такое положение молекулы азаподанда создает стерические препятствия для образования псевдомакроцикла. Подчеркивается [25], что важную роль в образовании комплекса играет атом азота. Авторы [25] также показали, что при нанесении триоктиламина на полимерный сорбент снижение извлечения ионов палладия не обнаружено.

В случае азаподандов увеличение концентрации HCl в водном растворе приводит к уменьшению экстракции Pd(II) и Pt(IV), что характерно для экстракции платиновых металлов аминами [22, 25]. Зависимость коэффициента распределения палладия(II) от pH и кислотности водной фазы проходит через максимум при pH 4 [25], что, по-видимому, связано с состоянием исходных комплексов Pd(II) в водном растворе и протонированием азаподанда в органической фазе при контакте с растворами различной кислотности. С одной стороны, повышение pH приводит к образованию в водной фазе неэкстрагируемых гидролизованных комплексов палладия(II). С другой стороны, протонирование реагента **25** при увеличении кислотности водной фазы (ниже pH 4) ведет к изменению координационного механизма экстракции на анионообменный, что

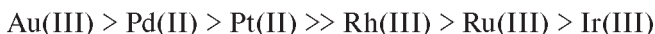
сопровождается уменьшением степени извлечения. Эти процессы подтверждаются наличием в ЭСП палладийсодержащего экстракта, полученного при экстракции из слабокислого раствора (рН 5.7) азаподандом **25**, полосы поглощения при 400 нм [25], свидетельствующей об изменении внутренней сферы исходного комплекса палладия(II) в результате взаимодействия с органическим реагентом. В экстрактах, полученных при экстракции из растворов с концентрацией HCl больше 0.01 М, наблюдаются полосы поглощения при 476 нм, характерные для иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [29].

Методом сдвига равновесия показано [25], что соотношение $\text{Pd}:\text{L}^{25} = 1:2$ при экстракции из кислых растворов с C_{Cl^-} больше 1 моль/л и равно 1:1 при экстракции из растворов, в которых концентрация хлорид-ионов меньше 1 моль/л. В последнем случае методом изомолярных серий определено, что соотношение $\text{Pd}:\text{Cl}$ в экстрагируемом комплексе равно 1:3. Авторы считают, что при низкой концентрации хлорид-иона в водной фазе возможно образование в органической фазе экстрагируемого комплекса, в состав которого входит димерный анион $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-} - (\text{L}^{25}\text{H})_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$.

И для фосфорилированных подандов [19], и для азаподандов [22, 25] степень извлечения ионов платиновых металлов зависит от природы органического разбавителя: она возрастает с увеличением полярности растворителя. Так, например, при экстракции платины из 1 М HCl 0.01 моль/л раствором азаподанда **25** в нитробензоле, 1,2-дихлорэтаноле, хлороформе и толуоле извлечение составляет, в %: > 99, 99, 80 и 44, соответственно [22].

По отношению к элементам, обычно сопутствующим ПМ в технологических растворах, азаподанды малоэффективны. Например, степени извлечения Co(II) и Cu(II) при экстракции азаподандом **25** из 2 М HCl составляют 9 и 25%, соответственно, в то время, как Pt(IV) и Ag(I) извлекаются более, чем на 95% [22].

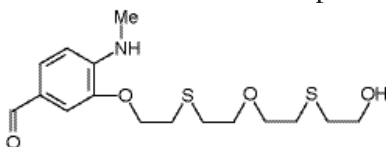
В связи с тем, что ионы Pd(II) и Pt(II) являются «мягкими кислотами», они более склонны к комплексообразованию с атомами серы. Органические сульфиды являются известными экстрагентами платиновых металлов [31–33]. При экстракции хлорокомплексов благородных металлов органическими сульфидами последовательность перехода металлов из водной фазы в органическую описывается следующим рядом:



Однако процессы экстракции платиновых металлов сульфидами характеризуются довольно медленной кинетикой. Так, при экстракции палладия(II) их солянокислого раствора 0.01 моль/л раствором диоктилсульфида в хлороформе экстракционное равновесие достигается за 40-50 мин [16]; при экстракции 0.5 моль/л растворами органических сульфидом в бензоле — независимо от природы кислоты — равновесие достигается за 30 мин [34].

Введение в молекулу органического сульфида атома азота (например, в аминосульфидах), вызывает существенное ускорение экстракции ПМ, что объясняют лабилизирующим действием протонированных атомов азота [32]. Так, например, при использовании в качестве экстрагента *N,N'*-дипентилэтилендиамин-*N'*-тиокарбальдегида для экстракции палладия(II) из азотнокислых растворов время установления экстракционного равновесия не превышает 20 мин [35], тогда как при экстракции дигептилсульфидом экстракционное равновесие не устанавливается даже за 12 ч контакта фаз [36]. Поэтому интерес представляет рассмотрение комплексобразующих свойств подандов, содержащих атомы азота и серы по отношению к ионам платиновых металлов.

Нами проведено исследование взаимодействия хлорокомплексов платиновых металлов с серо- и азотсодержащим подандом **29** [37]:



29

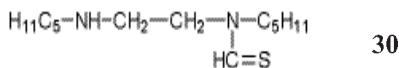
Поданд представляет собой маслянистую темно-коричневую жидкость

Смешением ацетонитрильных растворов комплексов Pt(II) и Pd(II) состава $[M(CH_3CN)_2Cl_2]$ и **L**²⁹ (мольное соотношение M:L = 1:1) выделены соединения предположительного состава $[ML^{29}Cl_2]$. В дальней ИК-области в спектрах комплексов наблюдаются полоса поглощения валентных колебаний связи M—Cl при 330–360 см⁻¹ и полоса поглощения при 303 см⁻¹ для комплекса Pd(II) или 324 см⁻¹ для комплекса Pt(II), отнесенные предположительно к колебаниям связи $\nu(M-S)$. Отсюда сделан вывод о координации ПМ к атомам серы тиаазаподанда. ЭСП растворов комплексов Pd(II) и Pt(II) в органиче-

ских растворителях чрезвычайно схожи: в них присутствует плечо в области 290–295 нм и полоса поглощения при 340 нм. На основании сопоставления ЭСП органических растворов выделенного комплекса и экстрактов, полученных в результате экстракции и содержащих Pd(II) (время контакта фаз — 15 мин, $C_{Pd} = C_{\text{экстр.}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, разбавитель — дихлорметан), а также по изотермам насыщения сделан вывод об образовании в процессе экстракции комплекса состава $[PdL^{29}Cl_2]$ [37]. Резкое падение степени извлечения палладия с ростом концентрации соляной кислоты от 98% в 0.1 М HCl и практически до нуля в 12 М HCl тоже указывает на координационный механизм экстракции хлорокомплексов Pd(II). Показано [37], что использование в качестве реэкстрагента Pd(II) 5%-го раствора тиомочевины позволяет за один контакт фаз извлечь ценный компонент на 99.5%, что обеспечивает возможность многократного использования тиазодопанда **29** в качестве экстрагента.

Кроме вышеописанных соединений, мы в данной главе решили уделить внимание и соединениям, которые по своему строению напоминают поданды, но «безусловное» отнесение которых к подандам не является однозначным. Данные реагенты не имеют макрогетероциклических аналогов, поскольку у них недостаточно протяженная олигоэтиленовая цепочка, и поэтому они не являются нециклическими аналогами краун-соединений. Но их можно отнести к аналогам подандов и рассматривать их в сопоставлении с подандами.

Авторами [38] предложено использование *N,N'*-дипентилэтилендиамин-*N'*-тиокарбальдегида в качестве эффективного и селективного экстрагента платины(II) из солянокислых растворов:



Время контакта фаз, необходимое для достижения равновесия при экстракции платины(II) раствором данного реагента, не превышает 5 мин. Изотермы экстракции Pt(II) из 0.1 М растворов HCl растворами реагента **30** в хлороформе (рис. 7а) и толуоле (рис. 7б) указывают на достаточно высокую эффективность извлечения иона металла (табл. 6).

Методом насыщения и сдвига равновесия показано [38], что независимо от используемого разбавителя сольватное число равно

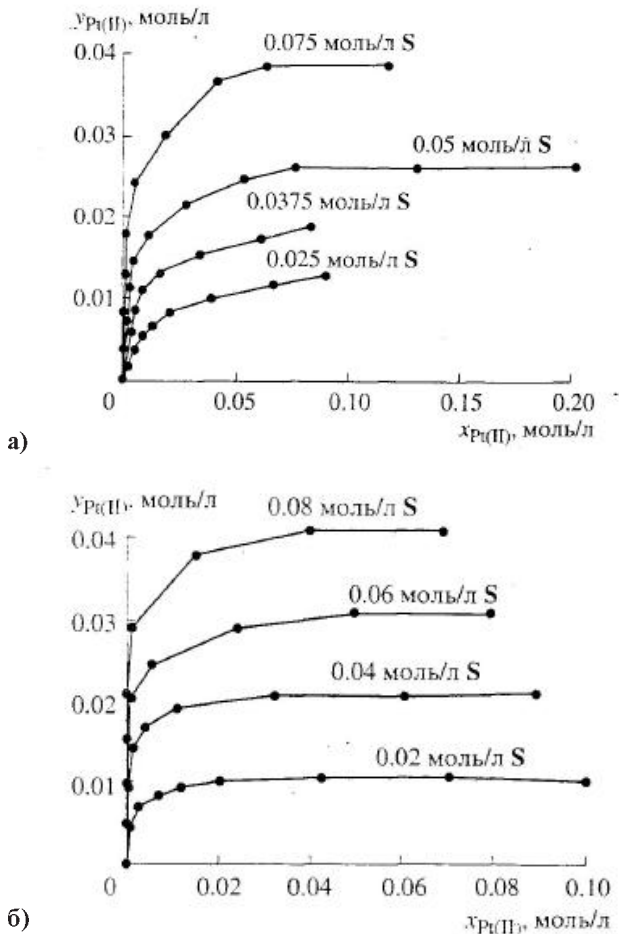


Рисунок 7. Изотермы экстракции платины(II) из 0.1 М HCl раствором реагента **30** в хлороформе (а) и толуоле (б) [38].

2, т.е. во всей исследуемой области концентрации платины (0.01–0.1 моль/л) ион металла извлекается только в одной форме.

На основании исследования органических фаз методами ЯМР ^{13}C -, ИК-спектроскопии высказано предположение, что экстракция Pt(II) реагентом **30** сопровождается образованием координационной связи S–Pt. Так, в спектре ЯМР ^{13}C извлекаемого соединения наиболее заметные изменения химсдвигов наблюдаются для сигналов

Таблица 6

Зависимость коэффициента распределения D и степени извлечения E (%) Pt(II) из 0.1 М HCl от исходной концентрации экстрагента ($C_{Pt(II)}^{исх.} = 1.35 \times 10^{-3}$ моль/л) [38]

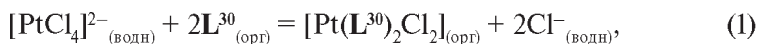
$C_{30}^{исх.}$, моль/л	D	E, %
Хлороформ		
0.020	6.25	86.2
0.040	26	96.3
Толуол		
0.0250	0.73	42.2
0.0375	1.6	61.5

атомов С, находящихся в ближайшем окружении к атому S; сигнал атома углерода, располагающегося в α -положении к атому серы, претерпевает слабopольный сдвиг (4.3 м.д.), а сигналы атомов С, которые удалены от атома серы на три связи, смещаются в сильное поле (–8.2 и –14.1 м.д.) с одновременным уширением сигналов.

В ИК-спектре извлекаемого соединения по сравнению со спектром экстрагента в дальней области имеются сильные полосы поглощения при 330 и 318 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ [38].

Электронный спектр поглощения извлекаемого комплекса в отличие от спектра раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ в 0.1 М HCl (имеющего сильные полосы при 217 и 227 нм, полосы средней интенсивности при 328 и 392 нм и слабую полосу при 476 нм) существенно от него отличается отсутствием разрешенных полос поглощения.

Совокупность полученных результатов позволила авторам [38] сделать вывод, что экстракция Pt(II) реагентом **30** осуществляется по координационному механизму:



где L^{30} — реагент **30**.

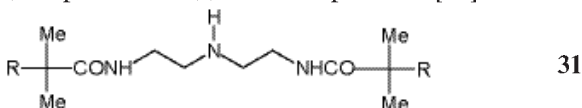
Несмотря на то, что атомы вторичного аминного азота в присутствии соляной кислоты протонированы, извлечения ионных ассоциатов не происходит благодаря аномально быстрому образованию координационной связи Pt–S, которое определяется благоприятным сочетанием лабилизирующего действия протонированных атомов

аминного азота реагента в первоначально образующемся ионном ассоциате и высокой реакционной способностью атомов серы тио-амидной группы.

Реэкстракцию Pt(II) авторы предлагают проводить смесью 5%-ных водных растворов аммиака и пероксида водорода при времени контакта фаз 1 мин. За одну ступень реэкстракции ионы платины практически полностью переходят в водную фазу.

Реагент **30** применяли для селективного извлечения Pt(II) из растворов, содержащих также Fe(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Показано [38], что соединение **30** позволяет отделить платину(II) от суммы неблагородных металлов, при этом значение коэффициента разделения $\beta_{Pt/M}$ составляет 10^3 .

Бис-ацилированный диэтилентриамин [39]



опробован для экстракции Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) из солянокислых растворов. Показано, что равновесие для палладия(II) достигается за 5 мин контакта фаз, а для Pt(II) и Pt(IV) — за 10 и 15 мин соответственно. Обнаружено [39], что реагент **31** проявляет высокую эффективность по отношению к перечисленным ионам, причем изменение кислотности исходного водного раствора от 0.5 до 3 моль/л HCl не оказывает существенного влияния на извлечение иона платинового металла (табл. 7).

На рис. 8 представлены изотермы экстракции Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) реагентом **31** из 1 М HCl [39].

Как следует из хода изотерм, хлорокомплексы Pt(IV) извлекаются эффективнее, чем комплексы Pt(II). Методом насыщения и сдвига

Таблица 7

Зависимость степени извлечения Pd(II), Pt(II) и Pt(IV)

($C_M^{исх.} = 0.005$ моль/л) при экстракции

0.025 М раствором реагента **31 в толуоле [39]**

Ион металла	Pd(II)			Pt(II)		Pt(IV)		
C_{HCl} , моль/л	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.0	2.0	3.0
E, %	95	88	80	90	96	90	90	90

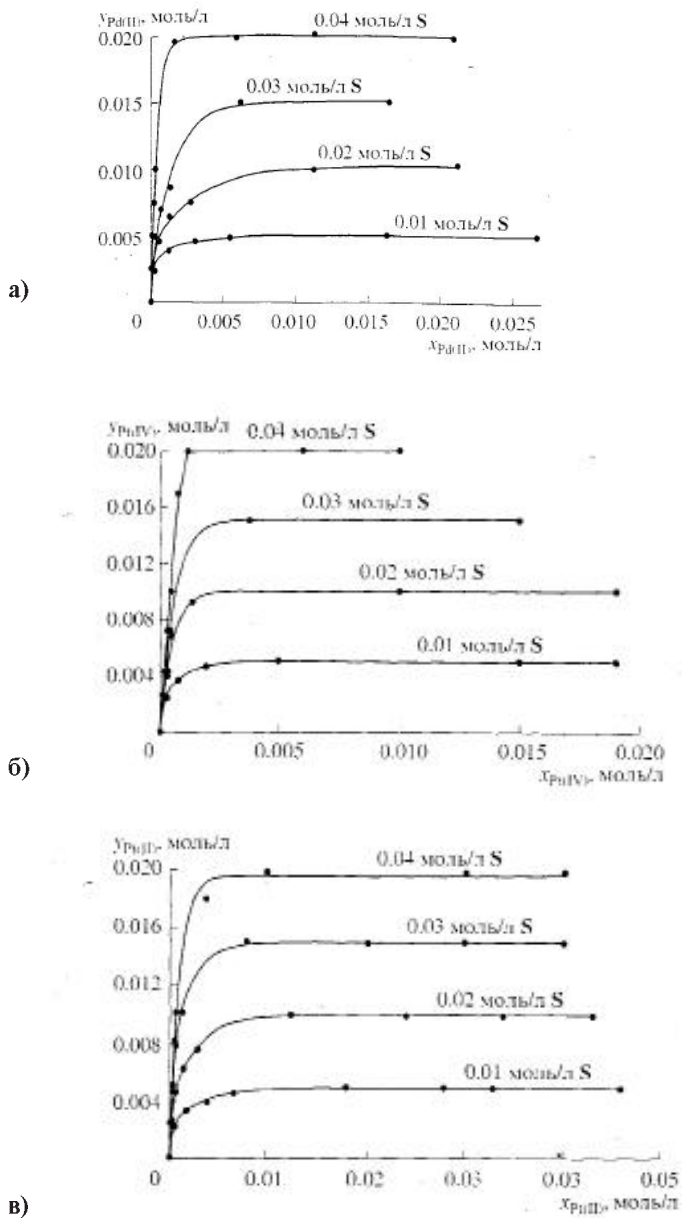


Рисунок 8. Изотермы экстракции Pd(II) (а), Pt(II) (б), Pt(IV) (в) из 1 М HCl реагентом **31** в толуоле [39].

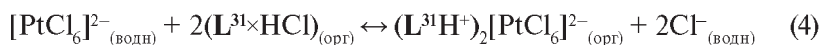
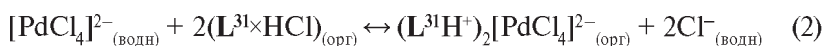
равновесия установлено, что сольватные числа при экстракции ионов металлов равны 2, что свидетельствует об образовании в процессе экстракции комплексов с соотношением металл : лиганд = 1 : 2, где М — Pd(II), Pt(II), Pt(IV).

Методом элементного анализа авторами [39] показано, что при экстракции платиновых металлов в экстракте образуются соединения брутто-состава $H_2PdCl_4(L^{31})_2$, $H_2PtCl_4(L^{31})_2$ и $H_2PtCl_6(L^{31})_2$.

В спектрах ЯМР ^{13}C экстрактов не обнаружено существенных отличий в положениях сигналов атомов углерода по сравнению со спектрами протонированной формы реагента, что позволило Р.А. Хисамутдинову с сотр. сделать вывод, что экстракция Pd(II), Pt(II), Pt(IV) осуществляется по ион-ассоциативному механизму.

В качестве дополнительного доказательства сделанного вывода авторами [39] приводятся ИК-спектры полученных в ходе экстракции соединений, в которых в дальней области имеются сильные полосы поглощения при 334 см^{-1} ($\nu(Pd-Cl)$ в ионе $[PdCl_4]^{2-}$), 334 см^{-1} ($\nu(Pt-Cl)$ в ионе $[PtCl_4]^{2-}$) и 322 см^{-1} ($\nu(Pt-Cl)$ в ионе $[PtCl_6]^{2-}$).

Уравнения экстракции Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) приведены ниже:



Для установления возможности отделения палладия(II), платины(II) и платины(IV) от сопутствующих черных и цветных металлов проведены опыты по их совместной экстракции 0.04 М раствором реагента **31** в толуоле из раствора, содержащего по 0.002 моль/л Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Fe(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cu(II) [39]. При времени контакта фаз 30 мин Pd(II), Pt(II), Pt(IV) извлекаются практически нацело (степень извлечения не менее 99%), тогда как сопутствующие металлы остаются в водной фазе, что свидетельствует о высокой селективности указанного соединения по отношению к перечисленным ионам платиновых металлов.

В качестве реэкстрагента авторы [39] предлагают использовать 5%-ный водный раствор тиомочевины, однако не указывают значения степени реэкстракции ценных компонентов.

Большой интерес для экстракции БМ представляет использование смесей реагентов. Чаще всего в качестве одного из компонентов смеси используют наиболее распространенные и доступные реагенты, такие, например, как три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) либо амины. Амины и их производные, являются эффективными экстрагентами некоторых металлов платиновой группы и находят применение в технологической и аналитической практике. Данные реагенты, обладая основными свойствами за счет неподеленной пары электронов атома азота, извлекают анионные комплексы переходных металлов по двум реакциям в зависимости от кислотности водной фазы: внутрисферного замещения и внешнесферного замещения. Особенно много работ посвящено экстракции палладия(II) из солянокислых и хлоридных водных растворов три-*n*-октиламинол — ТОА [40–43]. Показано [43], что при экстракции палладия ($C_{Pd} = 0,047$ моль/л) 0.1 М раствором ТОА в керосине за один контакт извлекается 79% палладия(II). Экстракция идет преимущественно из слабокислых сред ($C_{HCl} < 1$ М).

Несмотря на то, что реагенты этого класса зарекомендовали себя в целом с положительной стороны, их практическое применение ограничивается рядом причин, к которым можно отнести растворимость этих реагентов в кислых водных растворах, невозможность реэкстракции ценных компонентов из органических фаз при экстракции из слабокислых растворов, проблему выбора разбавителя и др.

Значительное место в химии и технологии ПМ занимают нейтральные экстрагенты, примером которых является кислородсодержащий реагент ТБФ. Зависимость D_{Pd} от концентрации кислоты при использовании в качестве экстрагента ТБФ проходит через максимум [44–48]. Так, в случае экстракции Pd(II) из солянокислых растворов ($C_{Pd} = 9.4 \times 10^{-3}$ моль/л) 100%-ным ТБФ максимальное значение D_{Pd} , равное 2.3, достигается при $C_{HCl} = 4$ М [46]. Наличие максимума объясняют тем, что первоначально коэффициент распределения растет в связи с протонированием атома кислорода экстрагента, а затем падает за счет конкурирующего влияния кислоты. Такой вид зависимости характерен для экстракции анионных комплексов по гидратно-сольватному механизму. Из приведенных в различных работах [44, 46–49] данных по экстракции Pd(II) из солянокислых растворов 100%-ным ТБФ можно сделать вывод, что, независимо от концентрации металла в водной фазе (10^{-4} – 10^{-1} моль/л), коэффициент распределения не превышает 2.5.

Использование смесей экстрагентов нередко сопровождается синергетическим эффектом. Так, исследовано влияние алифатических аминов на экстракцию элементов пентадентатными фосфорилсодержащими подандами из солянокислых сред [23, 26]. При извлечении ионов металлов из 2 М НСl эквимольной (0.025 моль/л) смесью фосфорилсодержащего поданда **16в** с различными аминами в дихлорэтаноле наблюдается синергетический эффект. Коэффициенты синергизма $S (S = D_{\text{Pd смеси}} / \sum D_{\text{Pd инд. экстрагент}})$ для различных аминов приведены в табл. 8.

Показано [26], что увеличение концентраций как амина, так и поданда способствует повышению степени извлечения Pd(II) в органическую фазу, обусловленному взаимодействием реагентов в органической фазе за счет водородных связей.

При рассмотрении влияния структуры подандов на экстракцию хлорокомплексов металлов в присутствии октиламина отмечено увеличение коэффициента синергизма в ряду **14б** ≤ **16г** ≤ **15в** [50], который авторы объясняют влиянием конформационной подвижности мостика, соединяющего полиэфирную цепочку и фосфорильную группу.

Наибольшее значение коэффициента синергизма отмечено при

Таблица 8

Коэффициент синергизма при экстракции ионов различных металлов из 2 М НСl эквимольными смесями (0.025 моль/л) фосфорилсодержащего поданда **16г с аминами в дихлорэтаноле [50]**

Элемент	Коэффициент синергизма S				
	Триоктил-амин	Диоктил-амин	Октил-амин	Изобутил-амин	Диизо-бутиламин
Pd	1.20	1.20	68.5	1.20	1.00
Ag	1.37	1.32	1.49	1.00	1.23
Pt	2.45	1.30	6.40	1.08	1.20
Zn	1.93	4.57	3.01	1.20	2.54
Ga	1.35	1.35	1.80	1.07	1.00
Cd	2.20	7.60	5.86	1.00	2.55
In	1.04	1.68	1.68	1.20	1.00
Hg	1.56	3.90	3.98	1.03	2.05
Bi	1.77	3.16	4.32	1.00	1.27

экстракции палладия(II) смесями поданда **16г** с октиламином. Наблюдаемый синергетный эффект объясняют образованием в органической фазе комплексов фосфорилсодержащих подандов с протонированной молекулой амина, являющихся катионной частью извлекаемых ассоциатов. При введении в систему ТОА для Zn, Ga, Pd, Ag, Ir, Pt, Hg и Bi (авторы не указывают, в виде каких комплексов металлы находятся в растворе) величина S не превышает двух, что ниже, чем для октиламина и диоктиламина.

Причину этого факта следует, по всей вероятности, искать в том, что протонированная молекула (ТОАН)⁺ может образовывать только одну водородную связь с РО-группой поданда. В случае диоктиламина и октиламина возможное число водородных связей возрастает до 2 и 3, соответственно.

На величину синергетического эффекта в системе фосфорилсодержащий поданд — амин существенное влияние оказывает концентрация HCl в водной фазе. В случае экстракции Pd(II) смесью, содержащей октиламин, D_{Pd} при изменении концентрации соляной кислоты от 0 до 7 М уменьшается от 32 до 6, при этом зависимость $\lg D$ от C_{HCl} падает практически линейно, в то время как при экстракции фосфорилсодержащим подандом без октиламина эта зависимость проходит через максимум при $C_{HCl} = 5$ М ($D_{Pd} = 3$). Указанное различие связывают с изменением механизма экстракции хлорокомплексов Pd(II) от гидратно-сольватного при экстракции фосфорилсодержащим подандом до анионообменного — при экстракции смесью поданда и амина.

Подводя итог главе, можно сказать, что поданды являются эффективными реагентами для экстракции ионов платиновых металлов, однако они не проявляют высокой избирательности по отношению к какому-либо определенному БМ, поэтому проблему селективного извлечения и разделения близких по свойствам платиновых металлов данные реагенты на настоящий момент решить не могут. Следует также отметить фактическое отсутствие сведений по реэкстракции. Синтез новых реагентов этого класса и дальнейшие исследования по экстракции благородных металлов, возможно, в дальнейшем позволят выявить среди них селективные экстрагенты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ К ГЛАВЕ I

1. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Пер. с англ. Е.В. Болдыревой. — Новосибирск: Наука, 1998. 333 с.
2. *Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В., Баулин В.Е., Цветков Е.Н.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 7. С. 1251–1253.
3. *Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2445–2448.
4. *Евреин В.И., Вострокнутова З.И., Баулин В.Е., Сафронова З.В., Сюндюкова В.Х., Цветков Е.Н.* Фосфорильный и макроциклический эффекты в комплексообразовании на примере к щелочным металлам // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 9. С. 1519–1527.
5. *Левкин А.В., Бондарев С.В., Баулин В.Е., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю.* Разделение изотопов лития и кальция при химическом изотопном обмене в экстракционных системах с фосфорилсодержащими подандами // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2309–2311.
6. *Vogtle F., Heimann U.* Neue multizanige nichcyclische Neutralliganden und ihre ein- und zweikernigen Alkalimetallion – Komplexe // Chem. Ber. 1978. № 111. S. 2757–2764.
7. *Туранов А.Н., Евсеева Н.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н.* Экстракция скандия из хлоридных растворов фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 5. С. 861–865.
8. *Смирнов И.В., Ефремова Т.И., Шадрин А.Ю.* Экстракция Eu и Am фосфорилсодержащими подандами // Радиохимия. 1993. № 1. С. 56–61.
9. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Экстракция нитратов редкоземельных элементов фосфорилсодержащими подандами // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 11. С. 1942–1948.
10. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Экстракция U(VI), Th(IV) и редкоземельных элементов фосфорил- и карбонилсодержащими подандами из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 2. С. 226–232.
11. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Экстракция урана и тория нейтральными фосфорсодержащими подандами из азотнокислых сред // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 1. С. 36–43.
12. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Экстракция урана(VI) и молибдена(VI) фосфорилсодержащими подандами из солянокислых растворов // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 5. С. 449–455.
13. *Евреин В.И., Вострокнутова З.И., Баулин В.Е., Бондаренко Н.А., Сюндюкова В.Х., Цветков Е.Н.* Фосфорсодержащие поданды. Влияние строения фосфорилсодержащих фрагментов диэфиров моноэтиленгликоля на их комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов // Журн. общей химии. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 62–72.
14. *Valente M., Sousa S.F., Lopes A., Lores Magalhaes A., Freire C.* Crown-ether type podands as alkali metal cation extractants: Influence of the number of oxygens in the chain // J. Solution Chem. 2010. V. 39. P. 1230–1242.

15. *Lachowicz E., Czapiuk M.* Liquid-liquid extraction of palladium and gold by the sulphide podand 1,12-di-2-thienyl-2,5,8,11-tetrathiadodecane // *Talanta*. 1990. V. 37. № 10. P. 1011–1015.
16. *Lachowicz E., Krajewski A.* Liquid-liquid extraction of metal ions by the sulphide podand 1,12-di-2-thienyl-2,5,8,11-tetrathiadodecane // *Analyt. Chim. Acta*. 1986. V. 188. P. 239–245.
17. *Chayama K., Sekido E.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1990. V. 63. № 8. P. 2420.
18. *Туранов А.Н., Баулин В.Е., Солотнов А.Ф., Цветков Е.Н.* Экстракция галогенидных комплексов палладия(II) фосфорилсодержащими подандами // *Журн. неорган. химии*. 1995. Т. 40. № 5. С. 866–871.
19. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Экстракционные свойства нейтральных фосфорилсодержащих подандов в солянокислых средах // *Журн. неорган. химии*. 1998. Т. 43. № 10. С. 1734–1749.
20. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* Extractive of lanthanides from nitric acid solutions by selected polyfunctional organophosphorus compounds // *Solvent Extr. & Ion Extr.* 2007. V. 25. № 46. P. 165–168.
21. *Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе Г.А., Сафиулина А.М.* 1,5-Бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-трет-бутил]фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения тория(IV) в ряду урана(VI) и лантана(III) из азотнокислых сред : пат. РФ № 2352576. Приоритет от 23.01.2008, опубл. 20.04.2009.
22. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А. Уринович Е.М., Цветков Е.Н.* Экстракционные свойства фосфорилсодержащего азаподанда в солянокислых средах // *Журн. неорган. химии*. 1996. Т. 41. № 10. С. 1742–1747.
23. *Туранов А.Н., Баулин В.Е., Харитонов А.В., Цветков Е.Н.* Экстракция платины из солянокислых растворов фосфорилсодержащими подандами // *Журн. неорган. химии*. 1994. Т. 39. № 8. С. 1394–1399.
24. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Экстракционные свойства фосфорилсодержащих подандов с 2,6-бис(диметил)пиридиновым фрагментом в солянокислых средах // *Журн. неорган. химии*. 1998. Т. 43. № 2. С. 332–338.
25. *Туранов А.Н., Бондаренко Н.А. Уринович Е.М., Цветков Е.Н.* Экстракция палладия фосфорилсодержащим азаподандом из хлоридных растворов // *Журн. неорган. химии*. 1996. Т. 41. № 11. С. 1891–1895.
26. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Экстракция палладия из азотнокислых растворов фосфорилированными 2,6-диметилпиридинами // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45. № 7. С. 1259–1264.
27. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н.* Экстракция следовых количеств золота из солянокислых растворов фосфорилсодержащими подандами // *Журн. неорган. химии*. 1995. Т. 40. № 11. С. 1926–1930.
28. *Якшин В.В., Вилкова О.М., Царенко Н.А., Серегина О.Н.* // *Журн. неорган. химии*. 1993. Т. 38. № 11. С. 1885.
29. *Буслаева Т.М., Симанова С.А.* Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий // *Координационная химия*. 1999. Т. 25. № 3. С. 165–176.

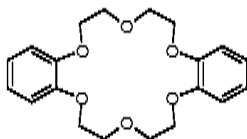
30. Баулин В.Е., Минашева Л.К., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Сергиенко В.С., Чураков А.В., Коваленко О.В., Цивадзе А.Ю. Ион-селективные свойства 1,8-бис[2-дигидроксифосфинилфенокси]3,6-диоксаоктан (H_4L_2), синтез и колебательные спектры комплексов меди и цинка с H_4L_2 , и кристаллическая и молекулярная структура $[Cu(H_4L_2)(H_2O)_3][(H_2L_3)(H_2O)]$ // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 8. С. 1303–1312.
31. Муринов Ю.И., Майстренко В.Н, Афзалетдинова Н.Г. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями. — М.: Наука, 1993. 192 с.
32. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. — М.: Наука 1984. 152 с.
33. Николаев А.В., Торгов В.Г, Михайлов В.А. [и др.] Экстракция благородных металлов индивидуальными органическими сульфидами и сульфидами нефти // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1970. № 4. С.54–59.
34. Yongshu Zhang, Jihg Chen, Qinglin Tan. Сульфоксиды и их комплексы с благородными металлами / EPD Congr. 1992: Proc. Symp. TMS Annu. Meet. San Diego, Calif., March 1–5, 1992. P. 285–283.
35. Потапов В.В., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И., Кривоногов В.П., Спирихин Л.В., Сивкова Г.А. Экстракция палладия(II) из азотнокислых растворов N,N'-дипентилэтилендиамин-N'-тиокарбальдегидом // Журн. неорган. химии. 2003. Т.48. № 4. С. 672–676.
36. Шорохов Н.А. Химия палладия в экстракционных процессах регенерации отработавшего топлива АЭС // Атомная энергия. 1988. Т. 64. № 2. С. 103–110.
37. Волчкова Е.В., Буслаева Т.М, Архипова Е.А., Мишихина Е.А., Громов С.П., Дмитриева С.Н. Взаимодействие комплексов платиновых металлов с тиазоподандом // Сб. тезисов докладов XIV Междунар. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии — 2012». 21–25 мая 2012 г., г. Тула. С. 284.
38. Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. Экстракция платины(II) из солянокислых растворов N,N'-дипентилэтилендиамин-N'-тиокарбальдегидом // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 1. С. 156–162.
39. Хисамутдинов Р.А., Бондарева С.О., Муринов Ю.И. Байкова И.П. Экстракция палладия(II), платины(II) и платины(IV) из солянокислых растворов бис-ацилированным диэтилентриамином // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 512–519.
40. Смирнов П.П., Кузмичев Г.В., Шиврин Г.Н., Бледнов Б.П. Экстракция металлов платиновой группы алкиламинами // Обогащение и металлургия цвет. мет. Красноярск КИЦМ. 1964. № 1. С. 15–19.
41. Kawano Y., Oda M., Yoshizuka K. [et al.] Extraction of palladium in aqueous hydrochloric acid solution with tri-*n*-octylamine in toluene // Solv. Extraction. 1990. P. 829–834.
42. Kawano Y., Osada S., Shiomori K. [et al.] Distribution equilibrium of palladium between aqueous hydrochloric acid solution and tri-*n*-octylamine in toluene // J. Chem. Eng. Jap. 1995. V. 28. № 2. P. 227–230.
43. Зубарева А.П. Влияние строения внутренней координационной сферы ацидокомплексов некоторых металлов платиновой группы на их экстракцию : дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 1988. 264 с.

44. *Casey A.T., Davies E., Meek T.L. Wagner E.S.* Extraction of the platinum metals with tri-*n*-butyl phosphate / In: Solvent Extraction Chemistry. — North-Holland, Amsterdam, 1967. P. 327–334.
45. *Луничкина К.П., Ренард Э.В., Шевченко В.Б.* Экстракция палладия три-*n*-бутилфосфатом из нитратных и перхлоратных растворов // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. Вып.1. С. 205–209.
46. *Mojski M.* Solvent extraction of platinum metals. II. Neutral oxygen containing extractants // *Chemia Analytica*. 1980. № 25. P. 919–944.
47. *Knothe M.* Untersuchungen zur Extraktion der Pt-Metalle mit Tributylphosphat aus salzsauern Losungen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980. № 470. P. 216–226.
48. *Карманников В.П., Юрасова О.В., Игумнов М.С.* Экстракция платины и палладия из солянокислых растворов ТБФ // Цветные металлы. 2001. № 8. С. 56–58.
49. *Stella R., Genova N.* Radioanalytical investigation on diluent effect on the extraction platinum and palladium chlorocomplexes with TBP // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1974. № 16. P. 273–281.
50. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е.* Влияние алифатических аминов на экстракцию элементов фосфорилсодержащими подандами из солянокислых сред // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 9. С. 1570–1576.

ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КРАУН-ЭФИРАМИ

Краун-эфиры относятся к числу наиболее доступных макроциклических лигандов. Они представляют собой циклические соединения класса простых эфиров, содержащие эфирные атомы кислорода, связанные $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ группами*.

Интересно отметить, что первый краун-эфир дибензо-18-краун-6 (1) Педерсен синтезировал случайно:



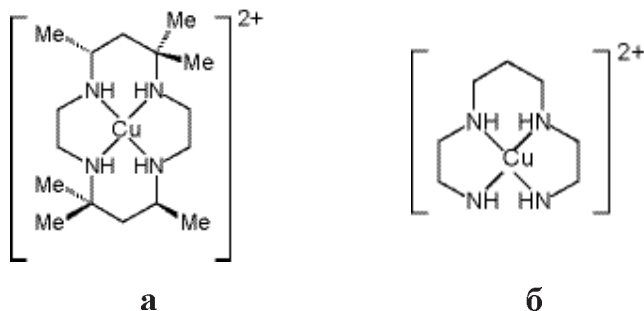
1

С целью упрощения номенклатуры подобных соединений ученый предложил называть их *краун-эфирами* из-за короноподобной формы (от англ. *crown* — корона). Первая цифра в названиях краун-эфиров указывает на размер цикла — число атомов в кольце, а вторая определяет число атомов кислорода в цикле (или других донорных атомов), заместители обозначаются префиксами: бензо-, дициклогексано- и т.д. Наиболее интересным, однако, оказался не столько синтез такого рода полиэфиров, сколько то обстоятельство, что они образуют с ионами щелочных и щелочноземельных металлов необычайно прочные комплексы, которые выделяются в кристаллическом виде. Сразу стало очевидным большое практическое значение данных реагентов для эффективного разделения близких по свойствам ионов, прежде всего, в процессах катионного комплексообразования. Благодаря хелатному и особенно макроциклическому эффектам, комплексы металлов с циклическими молеку-

* За открытие краун-эфиров (в 1967 г.) Ч. Педерсену, химику компании «American du Pont de Nemours» была присуждена Нобелевская премия в области химии за 1987 год (совместно с Д. Крамом и Ж.-М. Леном). Подробнее об истории открытия краун-эфиров можно прочитать в книге «Супрамолекулярная химия» [1].

лами более стабильны по сравнению с ациклическими молекулами с центрами связывания того же типа.

Макроциклический эффект впервые обнаружили Д. Каббинесс (D. Cabbiness) и Д. Маргерум (D. Margerum) в 1970 г. при изучении комплексов Cu(II):



Стабильность обоих соединений определяется четырьмя хелатирующими донорными атомами азота. Однако комплекс меди(II) с макроциклом (**а**) примерно в 10^4 раз устойчивее, чем комплекс с ациклическим аналогом (**б**), что объясняется дополнительным действием макроциклического эффекта.

Действие хелатного и макроциклического эффекта наглядно видно на рис. 1.

Высокая способность к комплексообразованию и широкие возможности синтеза различных краун-эфиров привели к получению

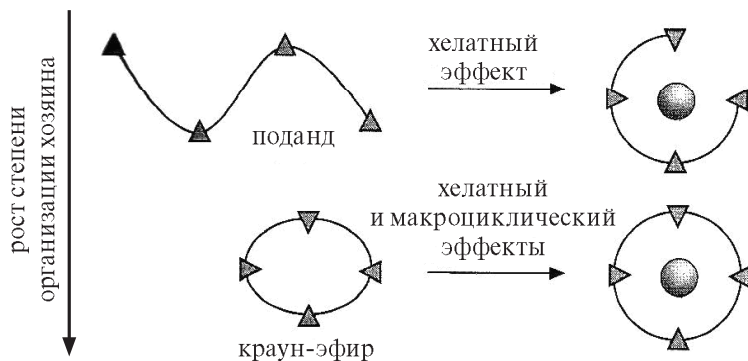
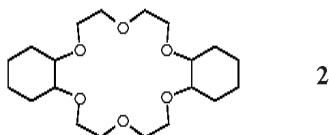


Рисунок 1. Хелатный и макроциклический эффекты.

огромного количества их производных и аналогов с различной селективностью по отношению к разнообразным ионам. Взаимодействию краун-эфиров с ионами металлов посвящено достаточно большое количество научных работ, обзоров [1–5]. Мы видим свою задачу в данной монографии обобщить имеющиеся данные по использованию краун-эфиров в экстракции благородных металлов.

II.1. ЭКСТРАКЦИЯ *O*-СОДЕРЖАЩИМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

Поскольку благородные металлы являются преимущественно халькофильными элементами, сведения по их экстракции *O*-содержащими краун-эфирами ограничены. Наиболее изученными по отношению к большому числу ионов в настоящее время являются дибензо-18-краун-6-эфир (**1**) и дициклогексил-18-краун-6-эфир (**2**):



Изучена экстракция 25 хлоридов металлов из солянокислых растворов растворами данных реагентов в хлороформе [6, 7] и установлено, что в диапазоне концентраций HCl 0.5–3.0 М хлориды в органическую фазу не извлекаются. Из растворов с более высокой концентрацией соляной кислоты (от 5 до 12 М) хлорокислотные анионы Au(III), Ga, Fe(III), Sb(V), Ge, Sn, Re(VII), Zr, Pb, Cd, In(III) экстрагируются. Обобщенный ряд экстракционной способности выглядит следующим образом: Au ≈ Ga ≈ Fe > Sb > Re > In > Sn > Cd > Zn > Pb > Cr. Коэффициенты распределения для остальных металлов имеют низкие значения во всем диапазоне кислотности 0.5–12 М HCl. Исследования по экстракции платиновых металлов Pd(II), Pt(IV), Ir(IV) показали [8], что коэффициенты распределения платиновых металлов в основном малы (табл. 1 и 2).

Как видно из представленных в табл. 1 и 2 данных, дибензо-18-краун-6-эфир уступает по экстракционной способности дициклогексил-18-краун-6-эфир. Дициклогексил-18-краун-6-эфир (**2**) предлагается использовать для извлечения следовых количеств Pd(II) из растворов H₂[PtCl₆] и RhCl₃ (из солянокислых и тиоцианатных сред) [9].

Таблица 1

Коэффициенты распределения хлорокомплексов ПМ при экстракции из солянокислых растворов 5×10^{-3} моль/л растворами дициклогексил-18-краун-6-эфира (2) (цис-син-цис-изомер) в хлороформе (хлф) и дихлорэтане (дхэ) [8]

$C_{\text{НСЛ}}, \text{M}$	Pt		Pd			Ir		
	хлф	дхэ	хлф	дхэ	дхэ*	хлф	дхэ	дхэ**
3	0.047	2.1	<0.01	0.029	81	<0.01	5.1	4.5
7	0.12	13.0	<0.01	0.016	40	0.20	4.0	17.5
9	0.057	0.63	<0.01	<0.01	4.8	0.05	0.86	5.1

* в присутствии 0.05 моль/л KCNS;

** в присутствии хлорной воды.

Таблица 2

Коэффициенты распределения хлорокомплексов ПМ при экстракции из солянокислых растворов 5×10^{-3} моль/л растворами дибензо-18-краун-6-эфира (1) в хлороформе (хлф) и дихлорэтане (дхэ) [8]

$C_{\text{НСЛ}}, \text{M}$	Pt		Pd		Ir	
	хлф	дхэ	хлф	дхэ	хлф	дхэ
3	<0.01	0.081	<0.01	0.044	0.086	0.58
7	<0.01	0.20	<0.01	0.20	0.42	0.55
9	<0.01	0.23	<0.01	0.29	0.14	0.57

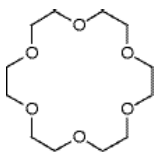
Указывается [10], что при контакте палладийсодержащих галогенидных растворов с раствором **2** в хлороформе образуется мелко-дисперсная третья фаза, которая при добавлении в экстракционную систему ацетонитрила, ацетофенона или других полярных растворителей легко растворяется в органической фазе.

Еще большее влияние на показатели экстракции оказывает растворитель: так, при переходе от хлороформа к дихлорэтану наблюдается существенное повышение D_M для всех изученных платиновых металлов. На экстракционную способность кислородсодержащих краун-эфиров большое влияние оказывает и природа аниона. На примере экстракции палладия(II) реагентами **1** и **2** показано, что степень его извлечения в органическую фазу уменьшается в ряду $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [8, 10]. Отметим, что раствор реагента **2** в дихлорэтане практически количественно извлекает Pd(II) из 1–8 М HCl

в присутствии KSCN [8]. Введение алкильных и арильных заместителей в молекулу **2** приводит к увеличению липофильности данного краун-эфира и его комплексов. Исследования показали [10], что производные дибензо-18-краун-6-эфира, содержащие заместители в бензольных кольцах: ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6-эфир и дибензилдибензо-18-краун-6-эфир — образуют растворимые в хлороформе соединения с комплексными галогенидами палладия(II), степень извлечения которых в хлороформ может достигать 70%.

Хлорокомплексы иридия лучше экстрагируются из солянокислых растворов в присутствии хлорной воды, благодаря которой стабилизируется степень окисления +4: степень извлечения Ir(IV) раствором **2** в хлороформе составляет 96%.

Влияние условий экстракции на разделение благородных металлов очень хорошо прослеживается на примере отделения следовых количеств серебра от ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) в солянокислых растворах с использованием реагента **3** с последующим атомно-абсорбционным анализом [11]. Разделению подвергали компоненты 4 М солянокислого раствора, содержащего по 50 мг/мл золота, платины и палладия и содержанием серебра на уровне 1–50 мг/мл. На первой ступени экстракции водную фазу контактировали с равным объемом 0.05 моль/л раствора 18-краун-6-эфира (**3**):



3

в 1,2-дихлорэтано в течение 5 мин. При этом в органическую фазу переходит золото, по мнению авторов, в форме $[L^3 \cdot H_3O]^+ [AuCl_4]^-$. Реэкстракцию золота предлагают вести 0.1 моль/л раствором $Na_2S_2O_3$ в течение 5 мин. Следующим этапом является разделение ионов платины(IV) и палладия(II), оставшихся в рафинате. Кислотность рафината предварительно необходимо довести концентрированной кислотой до концентрации 10 М HCl. Затем экстрагируют ионы Pt(IV) 0.05 моль/л раствором **2** в хлороформе (объемы фаз равны, время контакта фаз 5 мин). При этом предполагается, что в органическую фазу переходит комплекс $[L^2 \cdot H_3O]_2^+ [PtCl_6]^{2-}$. Оставшийся солянокислый раствор, содержащий ионы палладия и серебра, дистиллированной водой разбавляют до концентрации HCl 8 М и

добавляют KSCN до его концентрации в растворе 0.05 моль/л. Экстракцию осуществляют в тех же условиях, что и платины(IV), но отношение фаз водной к органической составляет 5:1. При этом происходит преимущественная экстракция палладия(II) в форме $[L^2 \cdot H_3O]^+ [Pd(SCN)_4]^{2-}$. В качестве реэкстрагента палладия можно использовать 0.1 М аммиачный буфер.

Оставшийся раствор разбавляют водой до концентрации соляной кислоты 0.5–1 М, вносят тиоцианат калия из расчета его концентрации в конечном растворе 0.05 моль/л и контактируют в течение 5 мин с 0.05 моль/л раствором **2** в 1,2-дихлорэтано (отношение фаз водной к органической составляет 16:1). Из органической фазы, содержащей $[L^2 \cdot H_3O]^+ [Ag(SCN)_2]^-$ серебро реэкстрагируют 3 М раствором KSCN (отношение фаз равное) в течение 5 мин, в «чистом» растворе определяют содержание серебра методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Несмотря на то, что данный пример иллюстрирует возможность разделения ионов БМ при их совместном присутствии в растворе с использованием кислородсодержащих краун-эфиров, в технологии данный метод мало пригоден из-за необходимости строгого соблюдения условий экстракции и дороговизны используемых экстрагентов.

Сведения по реэкстракции платиновых металлов из органических фаз, полученных в процессе экстракции с использованием краун-эфиров, достаточно ограничены. В работе [8] упоминается, что 1 М HCl реэкстрагирует платину(IV) из органической фазы, содержащей 5×10^{-3} моль/л реагента **2** в дихлорэтано на 37% за 3 ступени; при использовании 1 М HNO₃ уже за 1 ступень реэкстракции извлечение составляет 93%. Для извлечения ионов иридия авторы предлагают использовать смесь 1 М раствора аммиака и 1 М NH₄Cl (за 3 ступени контакта фаз извлечение иридия составляет 85%). Несколько большие затруднения вызывает реэкстракция палладия(II), который практически не извлекается из органической фазы 1 М HNO₃. Использование смеси 1 М раствора аммиака и 1 М NH₄Cl за 3 ступени позволяет извлечь 73% палладия.

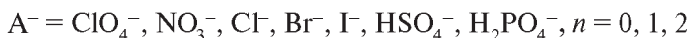
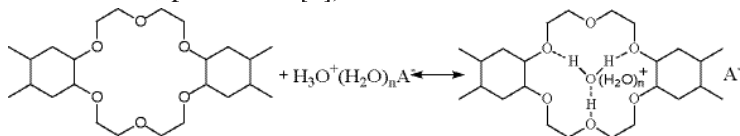
Изучение механизма экстракции платиновых металлов краун-эфирами является сложной задачей. Это связано, прежде всего, с тем, что ионы платиновых металлов в солянокислых растворах в зависимости от концентрации хлорид-иона, кислотности образуют

различные хлоридные, аква-, гидроксо- и аквагидроксокомплексы, кроме того, для них характерны различные степени окисления. Систематические исследования взаимодействия краун-эфиров с минеральными кислотами и ионами, проводимые В.В. Якшиным с сотр., показывают [5, 7, 8], что при введении в экстракционную систему минеральных кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4) в отдельных случаях наблюдается заметный перенос ионов гидроксония из водной в органическую фазу с образованием гидратов переменного состава:



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{ClO}_4^-$; $n = 1-12$, $m = 1-3$.

Таким образом, в отличие от линейных производных, в процессах экстракции краун-соединениями из растворов минеральных кислот в органической фазе образуются соединения включения с участием иона гидроксония [7],



который вызывает структурную перестройку макроциклического кольца и тем самым подготавливает его для взаимодействия с солями металлов. Образующийся аддукт может извлекать ионы металлов по разным механизмам, например:

а) с образованием соединений включений («Гость—хозяин»), что характерно для ионов щелочных металлов, и в данном случае селективность определяется в основном соответствием размера макроциклического кольца и размера катиона;

б) с образованием ионных пар с заряженными комплексными анионами;

в) с образованием комплексов по донорно-акцепторному механизму.

В случае краун-эфиров по отношению к простым ионам (Na^+ , K^+ , Li^+) известна в основном экстракция комплексов состава ML^{n+} и ML_2^{n+} [2]. Предполагают, что такого рода комплексы включения образуются и с ионами Ag^+ [2, 12]. В твердом виде выделены и биядерные комплексы

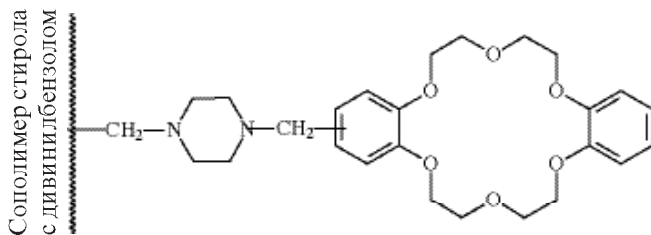
сы типа M_2L с ионами Na^+ , K^+ , Ag^+ . В литературе нет упоминаний об образовании в результате экстракции при взаимодействии анионных комплексов платиновых металлов с O-содержащими макроциклическими реагентами соединений, подобных комплексам щелочных и щелочноземельных элементов. Однако за счет того, что в полость макроцикла входит катион (например, H_3O^+) с образованием макроциклического катиона, ионы драгметаллов скорее склонны к экстракции кислородсодержащими краун-эфирами по анионообменному механизму с образованием ионных пар. Так, авторы [13] показали, что дициклогексил-18-краун-6-эфир (**2**) извлекает $Ir(IV)$ в форме $[IrCl_6]^{2-}$ из солянокислых растворов с образованием ионной пары между $[IrCl_6]^{2-}$ и катионом оксония в макроцикле. Также показано [14], что ионы калия могут вытеснять ион гидроксония из полости краун-эфира с образованием в системе комплексных катионов состава $[K \cdot L]^+$, где L — молекула краун-эфира. Такие катионы способны взаимодействовать с ацидокомплексными анионами палладия(II) с образованием ионных ассоциатов, экстрагируемых в органический растворитель. Препаративным методом и методом сдвига равновесия установлен состав экстрагируемого комплекса реагентом **1**: $[KL]_2[PdX_4]$, где $X^- = Cl, Br, I, SCN^-$. Авторы работ [10, 15] считают, что из растворов переработки отработанного ядерного топлива бензо-15-краун-5-эфир в присутствии KI извлекает палладий в виде $[KL]_2[Pd_2I_6]$.

Образование комплексов ионного характера с кислородсодержащими эфирами подтверждают и данные по синтезам комплексных соединений переходных металлов. Например, в работах [16–18] описаны синтезы комплексных соединений платины(IV) с 18-краун-6-эфиром (**3**) и дибензо-18-краун-6-эфиром (**1**). Авторами выделены и охарактеризованы сложные комплексы ионного характера: $[K(L^3)(CH_3CN)]^{2+}[PtCl_6]^{2-}$, $[K_2(L)(CH_3CN)]^{2+}[PtCl_6]^{2-}$, $[K_2(L)-(CH_3CN)]^{2+}[Pt_2Cl_{10}]^{2-}$, $[Pt(C_2H_4)_4]^{2+}[Pt_2Cl_6]^{2-}$, $[K_2(L)(CH_3CN)]^{2+}[Pt_2Cl_{10}]^{2-}$, $[Na_2(L)_2(H_2O)]^{2+}[PtCl_6]^{2-} \times 3CH_3CN$. Авторы обнаружили, что в случае синтеза комплексов с 18-краун-6-эфиром, варьирование мольного соотношения между реагентами не приводит к изменению состава образующегося продукта, меняется лишь его выход. В то же время относительная жесткость структуры краун-эфира **1** (за счет наличия двух бензольных колец) не позволяет лиганду в значительной степени изменять свою конформацию в процессе комплексообразования, что, по

мнению авторов, является причиной образования разных комплексов при изменении мольного соотношения реагентов. Природа катиона в исходном комплексе $M_2[PtCl_6]$ (где M — K^+ или Na^+) также оказывает влияние на состав комплексов: особенностью взаимодействия **3** и **1** с $Na_2[PtCl_6]$ в ацетонитриле является то, что при любом соотношении реагентов состав конечных продуктов постоянен.

В ИК-спектрах выделенных комплексов с платиной(IV) наиболее информативной областью, характеризующей конформационные изменения в краун-эфирах, является область $800-1200\text{ см}^{-1}$, так как в ней находятся валентные и деформационные колебания связей $C-O$, $C-C$, $C-N$. В процессе комплексообразования наблюдается упрощение спектра 18-краун-6-эфира (**3**) и изменение в характере полос, что свидетельствует о конформационной перестройке макроцикла и изменении типа симметрии краун-эфирного кольца [16, 17]. В низкочастотной области ИК-спектров комплексов наблюдаются полосы поглощения при $330-345\text{ см}^{-1}$, отнесенные авторами к валентным колебаниям связей $Pt-Cl$, что подтверждает внешнесферный характер координации $[PtCl_6]^{2-}$.

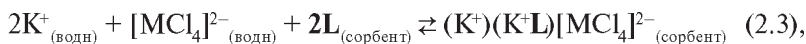
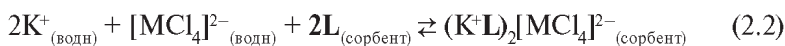
В работе [19] приводятся результаты по исследованию сорбции платины(II) и палладия(II) с использованием модифицированного дибензо-18-краун-6-эфирными фрагментами полимерного сорбента на основе стирол-дивинилбензола:



Время сорбции в статических условиях составляло 4,5 ч, сорбцию вели из водных растворов в присутствии избытка KCl для избежания гидролиза комплексов $Pt(II)$ и $Pd(II)$ и преобладающего присутствия в растворе ионов $[MCl_4]^{2-}$ (где M — $Pt(II)$, $Pd(II)$). Данный сорбент оказался эффективным сорбентом ионов драгметаллов из хлоридных сред: при мольном соотношении количества привитых фрагментов краун-эфира к исходному количеству ионов металла

свыше 9 извлечение палладия является количественным ($E_{Pd} > 99\%$), ионы платины сорбируются несколько хуже — не более 90%. Следует отметить, что аналогичный сорбент, но не содержащий краун-эфирные фрагменты, пренебрежительно мало извлекает ионы платиновых металлов за счет протонирования азота групп пиперазина.

В качестве вероятных механизмов сорбции ионов драгметаллов авторы обсуждают два: 1) сорбция за счет координации ионов драгметаллов к атомам кислорода эфирных групп, что является маловероятным, так как ионы Pd(II) и Pt(II) являются «мягкими акцепторами», а атомы кислорода — «жесткими основаниями/донорами электронов»; 2) образование ионных пар за счет инкапсулирования ионов калия в полость макроцикла по уравнениям (2.2) и (2.3):



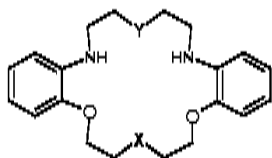
где L — краун-эфирный фрагмент сорбента.

На основании анализа электронных спектров поглощения, ИК-спектров, изотерм сорбции, авторы делают вывод, что сорбция Pt(II) происходит, скорее всего, по уравнению (2.3), с образованием комплексов с соотношением металл: $L = 1:1$. В то же время в случае сорбции палладия в фазе сорбента образуются полимерные комплексы типа $[Pd_nCl_{2n+2}]^{2-}$. Также в работе высказано предположение, что ионы Pd(II), в отличие от ионов Pt(II), могут взаимодействовать с ароматическими заместителями иммобилизованных краун-эфирных фрагментов.

Дальнейшее развитие химии макрогетероциклических соединений уже в начале 1970-х годов привело к появлению обширной группы макрогетероциклов, содержащих в своем составе, кроме атомов кислорода, атомы серы и азота [20]. Именно такие соединения проявляют сродство к переходным металлам. Заметим, что включение внутрь макроциклической полости атомов переходных металлов, присутствующих в растворах преимущественно в виде комплексных анионов, наблюдается крайне редко [21–23], и соответствие размеров полости макрогетероцикла ионному радиусу металла уже не является тем основным фактором, от которого зависит эффективность и селективность комплексообразования.

II.2. ЭКСТРАКЦИЯ N-СОДЕРЖАЩИМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

Серия азоткислородсодержащих макроциклов (производных дибензоаза-18-краун-6-эфиров), в которых число звеньев в кольце постоянно, но изменяется число, природа и расположение донорных группировок, апробирована для экстракции Ag(I), Au(III), Pd(II), а также Cu(II), Hg(II) [24].



Y = NTs(ONTs)	X = O	4
Y = O(NTsO)	X = CH ₂	5
Y = NH(CH ₂ NH)	X = CH ₂	6
Y = CH ₂ (NHCH ₂)	X = NTs	7
Y = NTs(CH ₂ NTs)	X = NH	8
Y = CH ₂ (NTsCH ₂)	X = NH	9
	X = Y = NH(2NH)	10

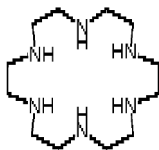


Выявлено, что 1×10^{-3} моль/л растворы реагентов в хлороформе частично или полностью извлекают Ag(I), Au(III), Pd(II), Cu(II) ($C_M = 10^{-4} - 3 \times 10^{-6}$ моль/л) из растворов с pH 1–10. В оптимальных условиях (pH 2.5–4.1) степень извлечения Pd(II) составляет 95.2–95.7%. В присутствии перхлорат-иона (0.1 моль/л) или бромтимолового синего (5×10^{-4} моль/л) наибольшие показатели извлечения — 94 и 97% — получены для производных, содержащих в качестве заместителей группы NHCH₂ и NTsO (реагенты **4–7**). Только экстрагент **10**, содержащий в качестве заместителей NH-группы, не извлекает палладий(II), что авторы [24] объясняют наибольшей склонностью этого соединения к протонированию.

Селективных экстрагентов для палладия среди данного класса соединений не обнаружено. Следует отметить, что равновесие экстракции палладия устанавливается медленно: в течение 2.5 ч.

Степень извлечения выше указанных ионов металлов, как правило, снижается в ряду: **9** > **8** >> **7** [24]. Взаимное расположение заместителей в случае Ag(I) практически не влияет на степень извлечения в отличие от природы этих заместителей, что указывает на их участие в комплексообразовании.

Подробно изучена экстракция ионов благородных, тяжелых, цветных металлов — Ag(I), Pt(II), Pt(IV), Pd(II) Tl(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cu(I) — из водных растворов ($C_M = 5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5}$ моль/л) раствором азотсодержащего аналога 18-краун-6-эфира гексаазаоктадекана (гексациклена) (**11**) в метилизобутилкетоне [25]:

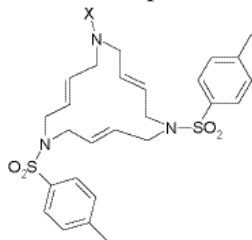


11

Кислотность водной фазы регулировали 0.01 М растворами соляной, уксусной кислот или гидроксида аммония, а в качестве противоионов брали растворы пикриновой кислоты или додецилбензолсульфоната натрия. Обнаружено, что за 30 мин контакта фаз достигается 99.5%-ное извлечение Pd(II) в органическую фазу из 5×10^{-4} моль/л водного раствора. Показано, что при 90 °С (водяная баня) в диапазоне pH 2–10 извлечение Pd(II) практически количественное (90–100%), тогда как при 20 °С количественное извлечение достигается только при pH 10. К сожалению, авторы [25] не приняли во внимание химическое состояние Pd(II) в водной фазе и не учли влияние на экстракцию гидролитических процессов, преобладающих при высоких значениях pH и тем более при высоких температурах и приводящих к образованию аква- и аквагидроксикомплексов.

Показана эффективность гексациклена для экстракции Pd(II) в присутствии ионов Fe(III). Степень извлечения Pd(II) из его смеси с Fe(III) при экстракции гексацикленом (условия экстракции: pH 5, время контакта фаз 30 мин, нагревание) составляла, соответственно, 98 и 85% при мольном соотношении Pd(II) : Fe(III) в смеси $1 : 10^4 \div 10^5$. Палладий более чем на 99.5% извлекается при pH 9 после предварительного нагревания растворов на водяной бане в течение 30 мин и последующего охлаждения до комнатной температуры в присутствии пикрата или додецилбензолсульфоната. Экстрагент не является селективным, так как в аналогичных условиях экстрагируются и такие ионы, как Pt(II), Pt(IV), Ag(I), Cu(II), Hg(II).

Исследована экстракционная способность по отношению к Pd(II) 15-членных непредельных азамacroциклов [26]:



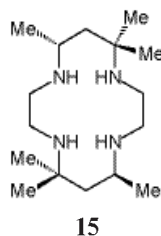
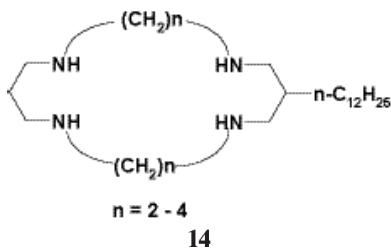
X = H 12
X = Ts 13

Степень извлечения Pd(II) ($C_{Pd}^{исх} = 6 \times 10^{-5}$ моль/л) 4×10^{-4} моль/л растворами реагента **12** в дихлорметане или анетоле (4-метокси-1-пропенилбензол) в присутствии Cl⁻-ионов ($C_{NaCl} = 0.1$ моль/л) составляет 100%, причем равновесие в системе устанавливается менее чем за 1 мин (анетол) или в течение 5 ч (дихлорметан). Выявлено [26], что при экстракции образуется комплекс с соотношением металл:лиганд = 1:2, и экстракция осуществляется за счет образования координационной связи металла с донорным атомом азота NH-группы. В случае дихлорметана значительное влияние на экстракцию Pd(II) оказывает концентрация хлорид-ионов.

При сравнении экстракционной способности реагентов **12** и **13** обнаружено, что извлечение Pd(II) реагентом **13** остается постоянным (20%) в интервале концентраций хлорид-иона 0,01–1,0 моль/л. Авторы объясняют этот факт низкой координационной способностью всех трех атомов азота в соединении **13** из-за сопряжения их неподеленной пары электронов с SO₂-группой. Реэкстрагировать Pd(II) предложено 0,3 М раствором тиомочевины (100%-ное извлечение) или 0,5 моль/л раствором, содержащим тиоцианат-ион (90%).

Среди азотсодержащих макроциклических соединений также изучены тетраазамакроциклы, различающиеся степенью насыщенности кольца (числом двойных связей) и, как следствие, жесткостью структуры и наличием заместителей. Макроциклы этого типа не экстрагируют щелочные и щелочноземельные металлы, но хорошо привлекают переходные [2].

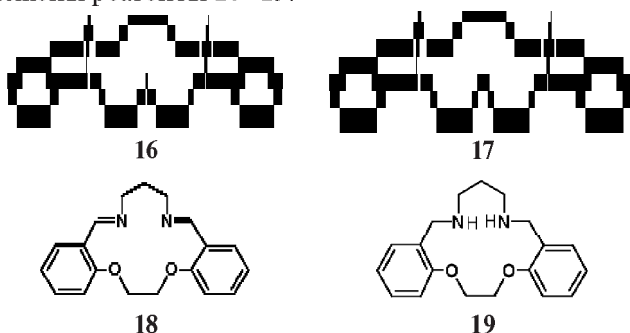
Изучена экстракция Ag(I), Co(II), Ni(II), Cu(II) липофильными тетраазамакроциклическими соединениями с разным размером цикла **14**, **15** [2]:



На степень извлечения ионов различных металлов в органическую фазу здесь влияет соответствие размера полости макроцикла

размеру экстрагируемого иона: Ag(I) (ион с большим радиусом) лучше экстрагируется соединением **14**, где $n = 4$, Cu(II), Co(II), Ni(II) — соединениями **14**, где $n = 2$ и 3. Однако этот эффект не слишком выражен. В любом случае лучше всех металлов экстрагируются Ag(I) и Cu(II), что, по мнению авторов, связано с образованием координационно насыщенных комплексов, в то время как Co(II) и Ni(II) образуют координационно ненасыщенные и потому сильно гидратированные комплексы. Количественная экстракция наблюдается в щелочной среде ($\text{pH} > 7$), при $\text{pH} < 7$ реагенты протонируются.

Для экстракции Ag(I) из растворов, содержащих дипикриламины (ДПА), пикрат-ионы (Pic^-) и перхлорат-ионы (ClO_4^-), авторами [27, 28] предложены реагенты **16–19**:



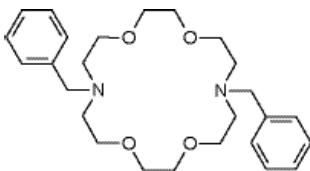
Степень извлечения Ag(I) при экстракции **16–18** не превышает 60%.

Обнаружено [28], что реагент **16** экстрагирует только Ag(I), тогда как **17** извлекает и Pd(II), и Cu(II), вероятнее всего, за счет большей конформационной подвижности этого соединения, однако количественные зависимости для экстракции выше перечисленных металлов не приводятся. На примере реагента **17** также показано, что на экстракцию Ag(I) оказывает влияние концентрация и природа противоиона: степень извлечения Ag(I) растет с повышением содержания противоиона и становится равной ~95% при концентрации пикрат-иона и ДПА 1×10^{-3} моль/л и перхлорат иона — 1×10^{-1} моль/л [28].

Степень извлечения Ag(I) реагентами **16–19** уменьшается в ряду разбавителей: 1,2-дихлорэтан > хлороформ > ксилол [27, 28].

Экстрагирующиеся комплексы имеют состав: AgLX , где **L** — молекула реагента, **X** — противоион [27, 28].

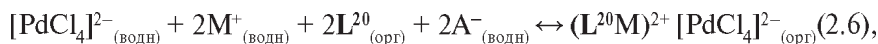
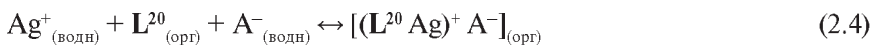
Кремнезем, модифицированный диазакраун-эфиром:



20

опробован для сорбционного концентрирования ионов Ag(I), Pd(II) и Pb(II) из растворов, содержащих ионы цветных металлов и железа: Cd(II), Cu(II), Zn(II), Co(II) и Fe(II) с последующим анализом элюата атомно-абсорбционным способом [29]. Количественная сорбция драгметаллов и свинца протекает в диапазоне pH 4.5–7.

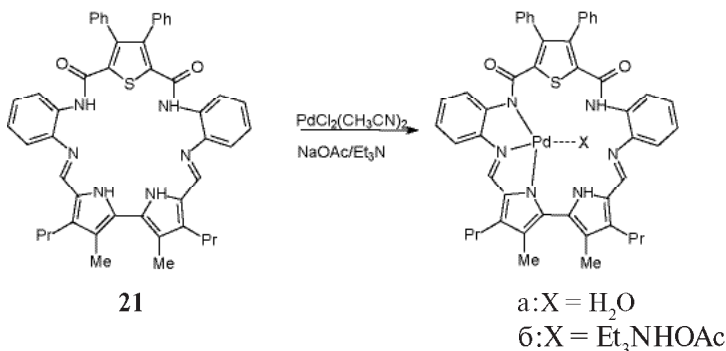
Авторы предполагают следующие механизмы взаимодействия на поверхности кремнезема с ионами Ag(I), Pd(II) и Pb(II):



где M — катион щелочного металла.

Таким образом, ионы палладия, в отличие от ионов свинца и серебра, извлекаются в анионной форме, в качестве органического катиона выступает азакраун-эфир, связанный с ионами натрия.

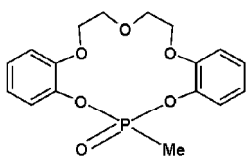
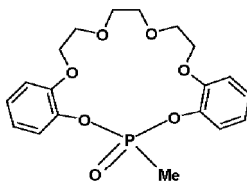
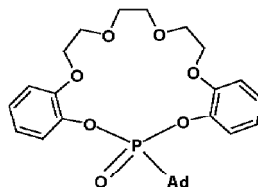
Авторами [30] выделены комплексы палладия(II) с макроциклическим лигандом, содержащим 2,5-диамидотиофеновый и биспиррольный фрагмент **21**:



Показано, что с данным соединением хлорид палладия(II) образует только монопалладиевый комплекс, хотя размер полости потенциально позволяет получить биядерный комплекс, в котором атом палладия(II) координирован амидным, иминным и пиррольным атомами азота и атомом кислорода ацетата триэтиламмония. Интересным является тот факт, что в данном комплексе координация палладия происходит по атому азота, а атом серы не участвует в координации.

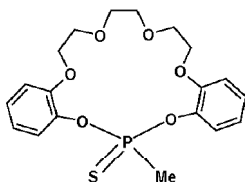
II.3. ЭКСТРАКЦИЯ P-СОДЕРЖАЩИМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

Изучены экстракционные свойства дибензокраун-эфиров **22–27** с фосфонильными и тиофосфонильными группами, отличающимися размером цикла, по отношению к 19 металлам, в числе которых Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Zn(II), Hg(II), Tl(I), Pb(II), Bi(III), Eu(III) [31]. Концентрации металла и экстрагента составляли, соответственно, 1×10^{-5} моль/л и 1×10^{-3} моль/л, pH 1–12, соотношение объемов фаз — 1:1, время контакта фаз 1 ч. Установлено, что краун-эфиры **22–24** неэффективны для экстракции всех исследуемых ионов металлов (в среднем $E < 0.05\%$). При переходе к макроциклам с тиофосфонильной группой наблюдается некоторое увеличение степени извлечения металлов, но она далека от количественной. Реагенты **25–27** (содержащие кроме фосфора еще и атомы серы) частично извлекают Ag(I), Pd(II), Hg(II), причем худшие результаты получены для Pd(II): степени извлечения Pd(II) при его концентрации в водных растворах 1×10^{-3} моль/л в интервале pH 1–12 для экстрагентов **25–27** равны, соответственно, 2.44, 2.10 и 3.52% и практически не зависят от размера макроцикла. По мнению авторов [31], наблюдаемый результат объясняется тем, что «не работает» полость макроцикла, а лиганды выступают как обычные немакроциклические фосфорсодержащие экстрагенты с координацией металлов за счет неподеленной пары электронов атомов серы. Отношение M : L (M — Pd(II), Hg(II), Ag(I), L — **25–27**), определенное методом сдвига равновесия в экстрагируемых комплексах, равно 1:1.

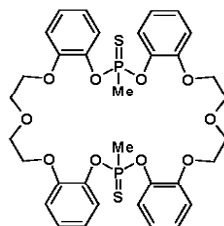

22

23

24



25

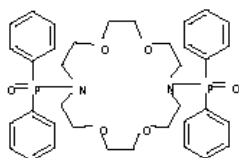


26

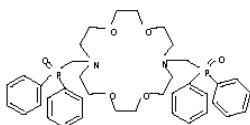


27

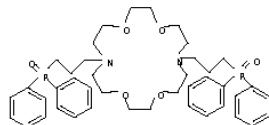
В [32] оценена экстракционная способность гомологичных лари-
атных оксаазакраун-эфиров с одинаковым размером макроцикла, но
различающихся по размеру и количеству фосфорильных заместите-
лей у атомов азота:



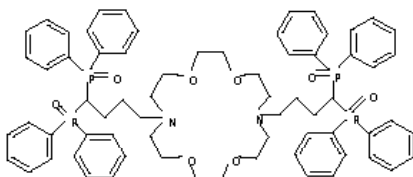
28



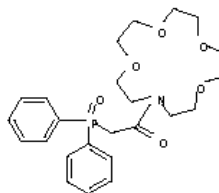
29



30



31



32

Найдено, что наибольшие значения степени извлечения Pd(II),
равные 89.3 и 94.7%, получаются для соединений **29** и **31** при экстрак-
ции Pd(II) из азотнокислых растворов с концентрацией по металлу
 5×10^{-4} моль/л. Равновесие достигается за 60 мин. Моноаза-18-краун-
6-эфир (**32**) и диаза-18-краун-6-эфир (**28**) оказались неэффективны-
ми для извлечения Pd(II) ($E < 1\%$). По мнению авторов [32], резкое
снижение экстракционной способности в случае **28** и **32** обусловлено
электроноакцепторным влиянием фосфорильной группы в составе
боковых заместителей у атомов азота краун-эфиров. Удаление групп
P(O) от атома азота (**30**), а также непосредственное присоединение их
к макроциклической полости (**28**) приводят к снижению извлечения

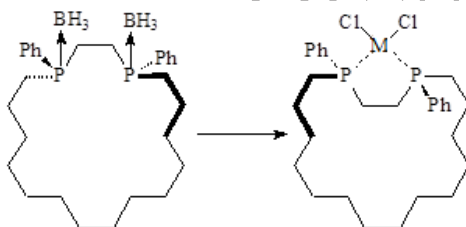
Pd(II). Напротив, увеличение числа фосфорильных групп, способных к координации с Pd(II), в **31** по сравнению с **29** приводит к росту степени извлечения Pd(II). Уменьшение извлечения Pd(II) с ростом кислотности растворов объясняют соэкстракцией кислоты [32].

Следует подчеркнуть, что эффективность извлечения Pd(II) реагентами **28** несопоставимо выше по сравнению с открытоцепными аналогами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Hept}$) ($E \leq 1\%$). Указанный факт позволил высказать предположение [32] о вхождении атома Pd(II) в полость краун-эфира. Соотношение Pd : L^{28} , определенное методом сдвига равновесия, составляет 1 : 1, что свидетельствует о полидентатном характере фосфорилированных производных краун-эфиров.

Следует заметить, что ни в одной из выше указанных работ [31, 32] данных по реэкстракции нет.

Вопрос о механизме и координации ионов драгметаллов в процессе экстракции фосфорсодержащими краун-эфирами остается открытым.

Выделены комплексы платины(II) и палладия(II) с краун-эфиром, содержащим в кольце два атома фосфора(III) [33]:



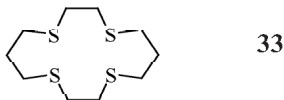
где M — Pt(II), Pd(II).

РСА комплексов свидетельствует о координации ионов драгметаллов непосредственно к атомам фосфора(III), но группы PdCl_2 и PtCl_2 находятся за пределами макроцикла.

II.4. ЭКСТРАКЦИЯ S-СОДЕРЖАЩИМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

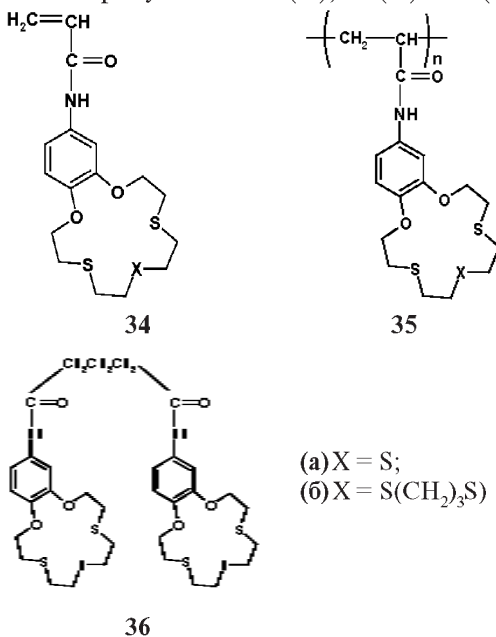
Серо- и селенсодержащие макроциклические соединения являются селективными экстрагентами на «мягкие» катионы металлов: Ag(I), Pd(II), Au(III), Cu(I). Еще Ч. Педерсен показал [20], что при замене двух атомов кислорода в цикле краун-эфиров на атомы серы экстракция щелочных металлов падает до 2–5%, а экстракция серебра возрастает — в отдельных случаях даже до 92%.

Изучена экстракция ионов различных металлов (C_m в водной фазе 5×10^{-5} моль/л) из растворов H_2SO_4 в присутствии перхлорат- (0.1 моль/л), пикрат- (1×10^{-3} моль/л) и тетрафенилборат-ионов (1×10^{-3} моль/л) 5×10^{-3} моль/л раствором серосодержащего макрогетероцикла тетрациклотетрадекана **33** в 1,2-дихлорметане [34]:



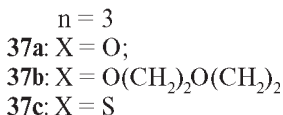
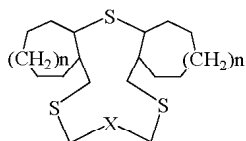
Лучшие результаты получены для Ag(I), Pd(II), Cu(I) и Hg(II), причем в пределах этой группы металлов наименьшая степень извлечения при времени контакта фаз 30 мин отмечена для Pd(II) – 12.7 и 14.3% при pH 3.9 и 5.4, соответственно. Установлено, что выбранный реагент не экстрагирует Na(I) и Mg(II), ионы Co(II), Ni(II), Cu(II) экстрагируются на 4.0–7.5%.

Соединения **34–36** селективно извлекают Ag(I) из растворов пикриновой кислоты в присутствии Cu(II), Zn(II) и Pb(II) [35]:



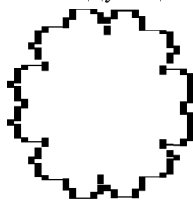
Из растворов, содержащих пары элементов Ag(I)/Cu(II), Ag(I)/Zn(II), Ag(I)/Pb(II) ($C_{M(NO_3)_2} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{AgNO_3} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л), 5×10^{-5} моль/л растворы реагентов **34–36** в хлороформе извлекают только Ag(I) (33–40% для **34a** и 91–99% — для остальных реагентов).

Имеются результаты по экстракции Pd(II) и Ag(I) из нитратных и пикратных сред растворами тиаоксакраун-эфиров серии **37a–c** в $CHCl_3$ и CH_2Cl_2 [36, 37]:

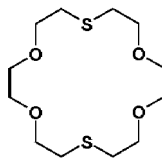


Наилучшим экстрагентом в серии соединений является тиамакрогетероцикл **37c**. Максимальная степень извлечения Pd(II) — 94,9% получена при экстракции Pd(II) раствором данного тиакраун-эфира в CH_2Cl_2 из водного раствора, содержащего 10^{-2} моль/л пикрата лития. Природа растворителя существенного влияния на экстракцию Pd(II) не оказывает.

Для извлечения Pd(II) из растворов HCl предложены растворы в 1,2-дихлорэтано следующих реагентов [38]:



S6-пентано-36
38



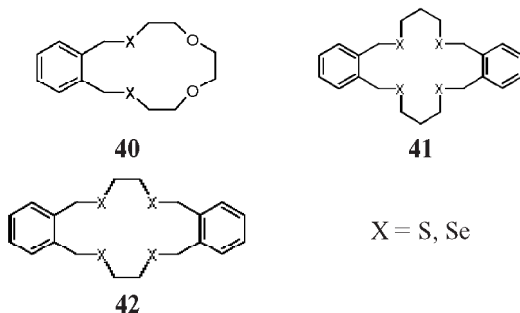
1,10-дитиа-18-краун-6-эфир
39

Показано, что увеличение концентрации HCl в водной фазе от pH 2 до 6 M сопровождается снижением степени извлечения Pd(II) при экстракции раствором реагента **38** в 1,2-дихлорэтано от 93 до 76–79%. Аналогичный результат имеет место и в случае реагента **39**, но для него максимальная степень извлечения находится на уровне 22%. Обнаружено [38], что природа растворителя (бензол, толуол, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, *n*-додекан) практически не влияет и на извлечение Pd(II) из растворов HCl, которое варьируется в пределах 83,1–85,0 и 9,9–21,9% для реагентов **38** и **39**, соответственно.

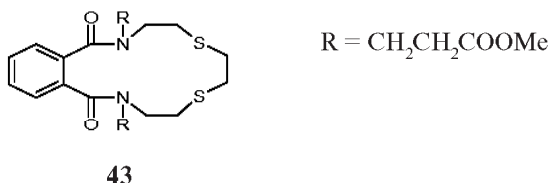
Реэкстракция легко осуществляется растворами NaSCN , NH_4SCN , тиомочевины или тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Помимо Pd(II) , 1,10-дитиа-18-краун-6-эфир (**39**) эффективно экстрагирует Ag(I) , Hg(II) , частично экстрагируются Au(III) и Cu(II) . Синтезированы и идентифицированы также комплексы Pd с 1,10-дитиа-18-краун-6-эфиром (L^{39}) состава $[\text{PdL}^{39}\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) [22, 39]. Методами ИК-спектроскопии, парамагнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа доказано, что эфирные атомы кислорода в координации палладия не участвуют. В плоскости координации комплексов стехиометрии 1:1 присутствуют атомы серы макрогетероцикла и анионы исходных палладийсодержащих солей [39]. При этом практически во всех случаях образуются комплексы *цис*-строения, так что включения центрального атома палладия в макроциклическую полость не происходит.

Растворы серо- и селенсодержащих макроциклов в 1,2-дихлорэтане **40–42** извлекают Pd(II) , Ag(I) , Cu(I) , причем серосодержащие краун-эфиры проявляют лучшие экстракционные свойства, чем их селенсодержащие аналоги [2].

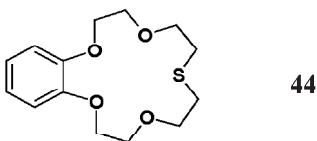


Растворы *N,S*-содержащего макроцикла в хлороформе **43**:



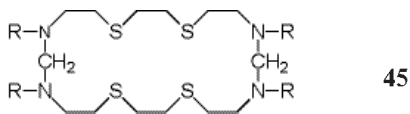
извлекают Ag(I), Pd(II), Cu(II) и Hg(II) в присутствии пикрата, частично извлекаются Au(III) и Bi(III) [40]. В области pH 2–6 экстрагируются Ag(I), Pd(II), Cu(II), Hg(II). Степень извлечения палладия(II) достигает 98%. Снижение извлечения при pH < 2 связывают с возможным протонированием реагента, а при pH 7–10 — с гидролизом и реагента, и извлекаемого вещества. Найдено [40], что в случае R = CH₂CH₂C₆H₅ реагент селективен по отношению к палладию.

В качестве экстрагента для извлечения Ag(I) из азотнокислых растворов в присутствии различных противоионов предложен бензомонотиа-15-краун-5-эфир [41]:



Показано, что количественное (> 99%) извлечение серебра(I) возможно при использовании в качестве противоиона бромтимолового синего (БТС), а для других противоионов уменьшается примерно до 3–60%: при pH менее 4.4 в ряду БТС > бромкрезоловый зеленый (БКЗ) > пикрат-ион > этилоранж (ЭО) > перхлорат-ион и при pH 4.4– 5.2 в ряду БТС > БКЗ > ЭО > пикрат-ион > перхлорат-ион. Утверждается [41], что серебро(I) переходит в органическую фазу в виде комплексов состава AgXL и AgXL₂ (где L — молекула экстрагента, X — противо-ион), условия их образования не указаны.

Циклический экстрагент

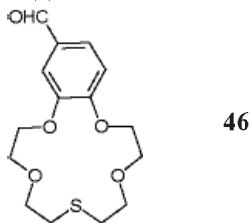


проявляет селективные свойства по отношению к серебру(I). Относительно высокие коэффициенты распределения Ag(I) ($D_{\text{Ag}} \sim 10\text{--}30$) наблюдаются при экстракции серебра из азотнокислых и солянокислых растворов в диапазоне кислотности 0.5–1 М. Отношение Ag:L⁴⁵ в экс-

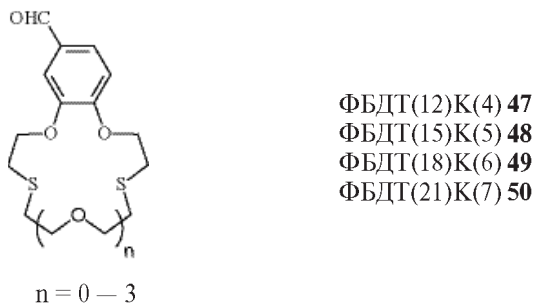
трагируемом комплексе установленное методом насыщения составляет 1:1. Открытоцепной экстрагент $(C_6H_5CH_2CH_2NHCH_2CH_2SCH_2^-)_2$, близкий по составу к макроциклическому соединению **45**, также обладает высокой экстракционной способностью, но менее селективен и практически полностью извлекает ионы серебра, палладия и платины.

Производные тиакраун-эфиров извлекают палладий(II) из нитратных и пикратных растворов, причем эффективность экстракции сильно зависит от используемого разбавителя. Так, авторы [42] показали, что в присутствии дихлорэтана ($C_{дхэ} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) 5×10^{-3} моль/л раствор 2,3,5,6-дициклопептанотетратиа-12-краун-4-эфира в хлороформе коэффициент распределения Pd(II) при экстракции его из 3 М HNO_3 составляет 16.6, тогда как в отсутствие дихлорэтана он равен 1.12. Однако причины этого авторы не рассматривают.

Наши экспериментальные данные по исследованию экстракции палладия(II) из солянокислых растворов дихлорметановым раствором формильного производного бензомотиа-15-краун-5-эфира (**46**):



и сопоставления по экстракционной способности с его дитиа-аналогом показали, что монотиакраун-эфир существенно ему уступает. Также нами исследованы по отношению к ионам палладия и сопутствующим элементам серия реагентов: формильных производных бензодитиакраун-соединений, отличающихся размером цикла:



Обнаружено, что увеличение концентрации экстрагентов **47–50**, по крайней мере, вдвое (от 2×10^{-3} до 4×10^{-3} моль/л) позволяет повысить коэффициент распределения Pd(II) в 5–25 раз в зависимости от размера макрогетероцикла. При этом степень извлечения Pd(II) достигает 91.2–98.0%, тогда как при отношении Pd : экстрагент = 1 : 1 E_{Pd} составляет 63.8–78.3%. Двукратное увеличение концентрации бензотиакраун-эфира **46** практически не влияет на степень извлечения Pd(II): при соотношении Pd : $L^{46} = 1 : 1$ D_{Pd} составляет 0.5 ($E_{Pd} = 33.5\%$), при соотношении Pd : $L^{46} = 1 : 2$ D_{Pd} повышается лишь до 0.6 ($E_{Pd} = 38.3\%$). Увеличение количества ступеней экстракции до двух в случае реагентов серии 47–50 позволяет достичь 90.0–99.6%-ного извлечения палладия в органическую фазу, тогда как в случае **47** за две ступени экстракции удается извлечь Pd(II) в экстракт лишь на 82.0%.

Замена заместителя в бензольном кольце на нитро- или гидроксиметильную группу (NO_2 , CH_2OH) незначительно влияет на показатели извлечения палладия(II). Замена электроноакцепторных заместителей на электронодонорную NH_2 -группу приводит к образованию растворимых в 1 М HCl, но не растворимых в дихлорметане комплексов Pd(II) [43, 44].

Нами не выявлено четкой зависимости степени извлечения Pd(II) от размера макроцикла. Однако с уменьшением размера макроцикла понижается растворимость экстрагируемых комплексов в органических разбавителях и увеличивается растворимость комплексов в водных фазах [43]. Обнаружено, что 2×10^{-3} – 1×10^{-2} моль/л растворы указанных соединений в дихлорметане количественно извлекают Pd(II) ($C_{Pd(II)} = 2 \times 10^{-3}$ – 1×10^{-2} моль/л) в широком диапазоне концентраций HCl [45].

Соотношение Pd : реагент, определенное по изотермам экстракции Pd(II) из растворов, отличающихся концентрацией соляной кислоты (1, 4 и 6 М), исследованными экстрагентами, независимо от кислотности раствора, равно 1 : 1 [45]. Методом ПМР-спектроскопии установлено, что при экстракции образуется комплекс состава $[PdLCl_2]$, где L — молекула органического лиганда. Также выделены комплексы функциональных производных бензотиакраун-эфиров с Pd(II) стехиометрии 1:1 и 2:1. Обнаружены примеры образования *транс*-изомеров комплексов с бензодитиа-21-краун-7-эфирами [46, 47].

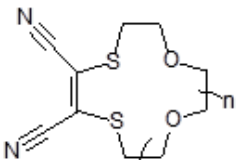
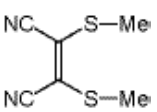
	n	mn — малеонитрил	
	1	mn-12S ₂ O ₂	51
	2	mn-15S ₂ O ₃	52
	3	mn-18S ₂ O ₄	53
	4	mn-21S ₂ O ₅	54
		mn-S ₂	55

Рисунок 2. Структура лигандов [47].

Нами разработан способ селективного извлечения палладия(II) из сложных по составу растворов с использованием нитро- или формильных производных бензодитиакраун-соединений [43–45]. Установлено, что применение данных экстрагентов позволяет селективно разделять палладий и платину путем преимущественной экстракции палладия в органическую фазу. Коэффициент разделения ($\beta_{Pd/Pt}$) в зависимости от химического строения экстрагентов имеет значение в интервале от 9.2 до 560, в то время как для сульфоксидов разделение палладия и платины на стадии экстракции не происходит. В качестве реэкстрагента можно использовать 8-10%-ный раствор тиомочевины в 0.01 М HCl. Стоит подчеркнуть, что при использовании данных реагентов извлечение палладия мало зависит от кислотности исходного раствора и остается практически постоянным на уровне 99.9 ± 0.1 .

В работе [48] для выделения Pd(II) использовали силикагели с иммобилизованными малеонитрильными производными дитиа-краун-эфиров. Изученные лиганды **51–55** отличаются размером кольца.

Реагенты извлекают палладий в виде комплексов, в которых отношение металл : лиганд = 1 : 1. В работе [3] синтезированы комплексы Ag(I), Pd(II) и Pt(II) с лигандами **51**, **52**, **53**. Комплексы серебра являются полимерными, при этом ион серебра гексакоординирован. В кристаллической структуре комплекса $Ag_2L^{52}(ClO_4)_2$ наблюдаются два типа ионов серебра — один находится в полости тиакраун-эфира, тогда как

другой координируется с атомами азота нитрильных заместителей. В отличие от ионов серебра, ионы платиновых металлов с соединениями **51–53** образуют координационные соединения со связью металл — сера, причем в квадратных комплексах Pt(II) и Pd(II) атомы серы занимают *цис*-положения вне зависимости от размера полости.

По способности извлекать ионы Pd(II) лиганды располагаются в ряд: **mn-12S₂O₂** ($E_{Pd} = 97.3\%$) \gg **mn-18S₂O₂** ($E_{Pd} \approx 63\%$) $>$ **mn-15S₂O₂** ($E_{Pd} \approx 35\%$) $>$ **mn-21S₂O₂** ($E_{Pd} \approx 18\%$) $>$ **дигексилсульфид** ($E_{Pd} \approx 10\%$) \approx **mn-S₂** ($E_{Pd} \approx 8\%$). Сопоставление авторы проводили в экстракционных условиях, в качестве органической фазы использовали хлороформенные растворы лигандов ($C_{экстр} = 10^{-2}$ моль/л, $C_{Pd} = 10^{-4}$ моль/л, 0.01 М HNO₃). Влияние размера макроцикла трудно объяснить. Авторы рассматриваемой работы считают, что причиной такого ряда может быть уменьшающаяся способность атомов серы к образованию комплексов с атомами металла при возрастающей гибкости макроцикла. Однако, совершенно очевидна более высокая способность связывать ионы благородного металла у циклических соединений, по сравнению с нециклическими.

Сорбция ионов неблагородных металлов (Cr, Fe, Ni, Cu, Cd, Zn, Pb) силикагелем с иммобилизованными **mn-12S₂O₂**-группами, не превышает 2.75%, при этом теоретические коэффициенты разделения $\beta_{Pd/M}$ находятся в пределах $1.3 \times 10^4 \div 3.9 \times 10^4$ в зависимости от природы металла (M).

Таким образом, можно сказать, что, несмотря на то, что экстракция благородных металлов краун-эфирами и подандами в промышленных масштабах не используется, что связано со сложностью синтеза этих соединений и, следовательно, их малой доступностью, макроциклические реагенты, безусловно, являются интересными и перспективными объектами, комплексообразующие свойства которых по отношению к благородным металлам до конца еще не изучены и ждут своих исследователей. При этом селективность извлечения ионов зависит от наличия гетероатомов, пространственной структуры реагента (в том числе, от размера макрогетероцикла), возможностей определенных конформационных изменений, предорганизации лиганда.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ К ГЛАВЕ II

1. *Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л.* Супрамолекулярная химия. Т. 1. — М.: Академ-книга, 2007. 480 с.
2. *Золотов Ю.А., Формановский Ф.Ф., Плетнев И.В. [и др.]* Макроциклические соединения в аналитической химии. — М.: Наука, 1993. 320 с.
3. *Хорошутин А.В., Анисимов А.В.* Серосодержащие макроциклические соединения как комплексообразователи и экстрагенты для переходных и тяжелых металлов // Росс. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 6. С. 47–58.
4. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. — М.: Наука, 1991. 350 с.
5. *Якшин В.В., Вилкова О.М.* // Координационная химия. 1996. Т. 22. № 4. С. 260.
6. *Буслаева Т.М., Крылова Е.А., Волчкова Е.В., Громов С.П., Дмитриева С.Н., Сидоренко Н.И.* // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2009. № 5. С. 28–36.
7. *Якшин В.В.* Структурно-химические особенности процессов экстракции краун-эфирами // Координационная химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 742–750.
8. *Якшин В.В., Вилкова О.М., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* Селективная экстракция платины, иридия и палладия макроциклическими эндорепепто-рами из солянокислых растворов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. LIV. № 3. С. 56–60.
9. *Gu Guoband, Cheng Fei, Zhang Zhenmin* / Proc. of ISEC 93. Publ. for SCI by Els. Appl. Science London and New York. P. 196.
10. *Поладян В.Э., Буртненко Л.М., Авласович Л.М., Андрианов А.М.* Экстракция ацидокомплексов палладия(II) дибенз-18-краун-6 и его производными // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 737–740.
11. *Cristina T. Camagong, Takaharu Honjo.* Use of dicyclohexano-18-crown-6 to separate traces of silver(I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. P. 856–862.
12. *Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н.* Влияние сольватации на константы устойчивости комплексов Ag^+ – 18-краун-6-эфир в смесях ацетонитрил – диметилсульфоксид при 298.15 К // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1055–1058.
13. *Honjo T. Hossain K.Z., Camagong C.T.* Separation of precious metals with crown ethers as their ion-pair complexes by means of solvent extraction // Proceed. of the Int. Solvent Extraction Conf. ISEC 2002. P. 555–557.
14. *Hossain K.Z., Honjo T.* Separation of trace amounts of palladium(II) with crown ether from hydrochloric acid and potassium thiocyanate media // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 367. P. 141–145.
15. *Fu I., Fang S.Q.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. V. 230. № 1-2. P. 247.
16. *Гусева Е.В.* Синтез и свойства комплексных соединений платины(IV) с краун-эфирами (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6) : автореф. дис. ... канд. хим. наук. 2004.

17. Гусева Е.В., Хасанишин Р.А., Бусыгина Т.Е., Половняк В.К. Комплексообразование в системе $PtCl_4$ — 18-краун-6 — органический растворитель (нитрометан, ацетонитрил, 1,2-дихлорэтан) // Вестник Удмуртского университета. 2006. № 8. С. 143–156.
18. Гусева Е.В., Хасанишин Р.А., Бусыгина Т.Е., Антонова Л.В. Комплексы «гость—хозяин» дибензо-18-краун-6 с K_2PtCl_6 и Na_2PtCl_6 ; конформационное строение макроцикла // Вестник Удмуртского университета. 2006. № 8. С. 129–141.
19. Talanova G.G., Yatsimirskii K.B., Kravchenko O.V. Peculiarities of K_2PdCl_4 and K_2PtCl_4 complexation with polymer-supported dibenzo-18-crown-6 // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. № 39. P. 3611–3615.
20. Pedersen C.J. Macrocyclic polyether sulfides // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 2. P. 254–257.
21. Буслаева Т.М., Громов С.П., Сидоренко Н.И. Комплексообразование палладия(II) с макрогетероциклическими лигандами // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 4. С. 26–35.
22. Малиновский С.Т., Симонов Ю.А., Малиновский Т.И., Бойко А.Н. Кристаллическая и молекулярная структура бис-1,4,10,13-тетраокса-7,16-дитиоциклооктадекан-тиоцианато палладия(II) // Журн. структурн. хим. 1986. Т. 27. № 4. С. 113–116.
23. Bencini A., Bianchi A., Dapporto P. [et al.] $(PdCl_4)^{2-}$ Inclusion into deca-charged polyammonium receptor $(H_{10}[30]aneN_{10})^{10+}$ ($[30]aneN_{10} = 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28$ -deca-azacyclotriacontane // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 753–755.
24. Беклемишев М.К., Формановский А.А., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Азотсодержащие производные дибензо-18-краун-6 как экстрагенты // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 10. С. 2617–2622.
25. Arpadjan S., Milewa M., Bontchev P.R. Liquid–liquid extraction of metal ions by the 6- membered N-containing macrocycle hexacyclen // Talanta. 1987. V. 34. № 11. P. 953–956.
26. Masllorens J., Roglans A., Anticó E., Fontàs C. New applications of azamacrocyclic ligands in ion recognition, transport and preconcentration of palladium // Anal. Chim. Acta. 2006. № 560. P. 77–83.
27. Morosanova E.I., Zolotov Yu.A., Bodnya V.A., Formanovsky A.A. Solvent extraction of metals with macrocyclic compounds. I // Mikrochimica Acta. 1984. № 3. P. 389–397.
28. Zolotov Yu.A., Morosanova E.I., Dmitrienko S.C., Formanovsky A.A., Ivanov G.V. Solvent extraction of metals with macrocyclic compounds. II // Mikrochimica Acta. 1984. № 3. P. 399–408.
29. Gholamreza Khayatian, Shahed Hassanpoor. Simultaneous separation and extraction of Ag(I), Pb(II) and Pd(II) ions by solid phase method and determination of these ions by flame atomic absorption spectrometry // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2012. № 73. P. 151–159.
30. Катаев Е.А., Лавров Г.В., Рознятовский В.В., Хрусталеv В.Н. Комплекс палладия(II) с макроциклическим лигандом на основе 2,5-диамидотиофена и бипиррола // Журн. структурн. химии. 2007. Т. 48. № 5. С. 1033–1036.

31. Рыбакова Е.В., Попов В.П., Золотов Ю.А., Кудря Т.П., Чайковская А.А. Экстракция металлов фосфосодержащими макроциклическими соединениями // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 2223–2227.
32. Туранов А.Н., Харитонов А.В., Яркевич А.Н., Сафронова З.В., Цветков Е.Н. Синтез фосфорилированных аза-краун-эфиров и изучение их экстракционных свойств на примере экстракции палладия // Журн. орган. химии. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1097–1101.
33. Morisaki Y., Imoto H., Tsurui K., Chujo Y. Practical synthesis of P-stereogenic diphosphacrowns // Org. Lett. 2009. V. 11. № 11. P. 2241–2244.
34. Saito K., Masuda Y., Sekido E. Liquid-liquid extraction of metal ions by the thiacycrown compound 1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecane // Anal. Chim. Acta. 1983. V. 151. P. 447–455.
35. Masatoshi Oue, Keiichi Kimura, Toshiyuki Shono. Liquid-liquid extraction of silver ion with benzothiacrown ether derivatives // Anal. Chim. Acta. 1987. V. 194. P. 293–298.
36. Абрамов А.А., Анисимов А.В., Бобылева А.А. Синтез оксатиакраун-эфиров на основе реакций дихлорида серы с неопределёнными соединениями и их экстракционные свойства // Химия гетероцикл. соединений. 2002. С. 291–304.
37. Насыров Д.В., Бобылева А.А., Абрамов А.А., Анфиломова С.Н., Васильков М.А., Анисимов А.В. Синтез дициклооктантиакраун-эфиров и их свойства как экстрагентов // Химия гетероцикл. соед. 2002. С. 522–531.
38. Shukla J.P., Sawant S.R., Kumar A., Singh R.K., Varadarajan N. Selective solvent extraction of palladium(II) with thiacycrowns from aqueous chloride/nitrate reprocessing waste solutions // Nucl. Sci. J. 1996. V. 33. № 1. P. 39–50.
39. Яцимирский К.Б., Бидзия В.А., Бойко А.И. Комплексные соединения серебра(I) и палладия(II) с макрогетероциклическим лигандом 4, 7, 13, 16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадеканом // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 1. С. 152–156.
40. Золотов Ю.А., Ионов В.П., Рыбакова Е.В. [и др.] Экстракция металлов некоторыми сероазотсодержащими макроциклическими соединениями // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 9. С. 2228–2232.
41. Kojima I., Katsuzaki M., Yamada M., Yamaguchi M., Sakamoto H. Ion-pair extraction and one-drop flame atomic absorptiometric determination of silver with benzo-monothiacrown and bromothymol blue / Proc. of ISEC 2002. South African Institute of Mining Metallurgy. P. 565–569.
42. Абрамов А.А., Дубовая О.В., Волкова С.В. Взаимное влияние элементов при экстракции макроциклическими экстрагентами // Вестник Московского университета. Сер. 2. 2009. Т. 50. № 5. С. 341–347.
43. Буслаева Т.М., Крылова Е.А., Дмитриева С.Н., Громов С.П., Волчкова Е.В., Сидоренко Н.И. Использование функциональных производных бензодитиакраун-соединений в качестве экстрагентов Pd(II) / Сб. тезисов докладов XLIV Всерос. конф. по проблемам математики, информатики, физики и химии. Секция химии. — Москва, 21–25 апр. 2008 г. С. 13.

44. Волчкова Е.В., Буслеева Т.М., Мищихина Е.А., Громов С.П., Дмитриева С.Н. Комплексообразование платиновых металлов с краун-эфирами // Сб. тезисов докладов XXV Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. — Суздаль, 6–11 июня 2011 г. С. 32.
45. Крылова Е.А., Дмитриева С.Н., Алфимов М.В., Громов С.П., Буслеева Т.М., Прохоров М.Д., Волчкова Е.В., Сидоренко Н.И. Способ извлечения палладия экстракцией бензодитиакраун-эфирами: пат. РФ 2412737. Приоритет от 15.07.2009; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6.
46. Dmitrieva S.N., Sidorenko N.I., Vedernikov A.I., Kurchavov N.A. [et al.] Synthesis and crystal structure of cis and trans complexes of benzodithia-18(21)-crown-6(7) ethers with PdCl₂ // Mendeleev Commun. 2009. № 19. P. 21–23.
47. Dmitrieva S.N., Sidorenko N.I., Kurchavov N.A., Vedernikov A.I., Freidzon A.Y., Bagatur'Yants A.A., Gromov S.P., Buslaeva T.M., Kuz'Mina L.G., Buryak A.K., Strelenko Y.A., Howard J.A.K. Macrocyclic complexes of palladium(II) with benzothiacrown ethers: synthesis, characterization, and structure of cis and trans isomers // Inorganic Chemistry. 2011. T. 50. № 16. С. 7500–7510.
48. Mickler W., Bukowsky H., Holdt H.-J. Separation of palladium(II) with immobilized maleonitrile-dithiocrown ethers / Proc. of ISEC 2002. South African Institute of Mining Metallurgy. P. 313–318.

ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАЛИКС[*n*]АРЕНАМИ

Начало химии каликс[*n*]аренов связано с именем ученого Адольфа фон Байера (1835–1917) [1–3], который в конце XIX века в результате взаимодействия фенола и формальдегида в присутствии сильной кислоты получил черное смолистое вещество. Однако с помощью примитивных методов исследования того времени определить состав продукта не удалось. Полученные результаты были проигнорированы вплоть до 1940 г., когда Цинке (Alois Zinke, Австрия) осуществил реакцию между формальдегидом и *para*-алкилзамещенным фенолом в присутствии гидроксида натрия в среде льняного масла, в результате которой получил бесцветные частицы. И только спустя еще 30 лет в Вашингтонском университете исследовательская группа под руководством Давида Гютше исследовала состав данного продукта, и химия каликсаренов получила свое развитие. Гютше был первым, кто привлек внимание ученых к данным соединениям как потенциальным молекулярным рецепторам и аналогам ферментов [4]. В его работах [1–3] подробно изложена история развития химии каликсаренов. Этот ученый, учитывая особенное строение циклических олигомеров, предложил для них сейчас общепринятое название — каликсарен (calixarene), которое происходит от латинского слова «calyx», или «chalice» — чаша, что отображает особенную форму молекулы (рис. 1) и слова «арен (arene)», указывающего на ароматический строительный блок данных соединений, в квадратных скобках [*n*] указывается размер макроцикла — количество ароматических колец.

В составе классических каликсаренов выделяют верхний, центральный кольцевой и нижний ободы, образованные, соответственно, заместителями в *para*-положении (R на рис. 1), ароматическими ареновыми фрагментами и гидроксидными или алкоксизаместителями в нижнем положении макроцикла. В совокупности данные структурные фрагменты формируют внутреннюю полость молекулы каликсарена.

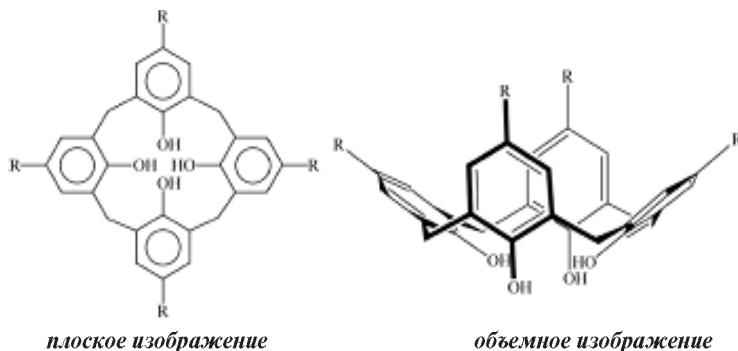


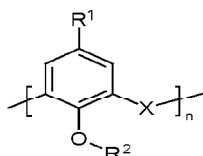
Рисунок 1. Изображение каликс[4]арена.

Перспективность каликс[*n*]аренов в качестве экстрагентов определяется наличием у них гидрофобной ароматической полости и возможностью функционализации «верхнего» и «нижнего» обода макроцикла подходящими гетероатомными группами, что позволяет многократно повысить эффективность и селективность связывания ионных частиц [4–6]. Очевидно, что селективность зависит от природы и пространственного расположения центров связывания, закрепленных на макроциклической платформе. Легкость получения и модификации каликс[*n*]аренов существенным образом отличает их от таких молекул-хозяев, как краун-эфиры.

Каликс[*n*]арены могут существовать во множестве различных конформаций за счет возможности двух типов инверсии кислород (ОН-группы) — через центральный обод и *para*-заместитель — через центральный обод. Следует отметить, что трансаннулярное вращение становится невозможным при введении объемных заместителей, как в «нижний» обод макроцикла, так и в *para*-положениях ароматических колец («верхний» обод). Вследствие кооперативного циклического водородного связывания (внутримолекулярные водородные связи) каликс[4]арены и тиакаликс[4]арены (в которых мостиковые CH_2 -группы заменены на атомы серы) преимущественно существуют в конформации *конус*. В работе [7] на основании неэмпирических расчетов и сравнения полученных результатов с экспериментальными исследованиями состояния каликс[4]арена в растворе методом ЯМР ^1H показано, что преимущественным конформером каликс[4]арена является конформация *конус* симметрии C_4 , в котором все

внутримолекулярные водородные связи между группами ОН равноценны, тогда как для каликс[6]арена преимущественным конформером является *сжатый конус* симметрии C_2 , в котором наблюдается образование трех пар водородных связей, различающихся структурными характеристиками, что наряду с большим размером макроцикла и полости каликс[6]арена в сравнении с каликс[4]ареном обуславливают большую конформационную подвижность каликс[6]аренов. В конформации «конус» для каликсаренов можно выделить две полости, образованные заместителями на верхнем и нижнем ободах, а также π -полость, образованную ареновыми фрагментами:

верхний обод



каликс[n]арен ($X = CH_2$)
тиакаликс[n]арен ($X = S$)

нижний обод

Благодаря конической структуре каликсаренов размер полости верхнего обода значительно больше, чем размер полости нижнего обода [4]. Различная природа данных полостей (гидрофобная верхняя, гидрофильная нижняя и ароматическая внутренняя) обуславливает возможность включения в них различных типов «гостей»: катионов, анионов и нейтральных молекул.

Полное алкилирование нижнего обода макроцикла (фенольных групп) может привести к образованию четырех возможных стереоизомеров (рис. 2): *конус* (иногда называют *корона*), *частичный конус*, *1,3-альтернат* и *1,2-альтернат*, которые отличаются взаимным положением ароматических фрагментов относительно главной плоскости макроцикла, которая условно проходит по метиленовым связкам.

Следует выделять конформационно мобильные и конформационно жесткие остовы каликсаренов, то есть каликарены, в которых возможны или невозможны переходы между основными конформациями.

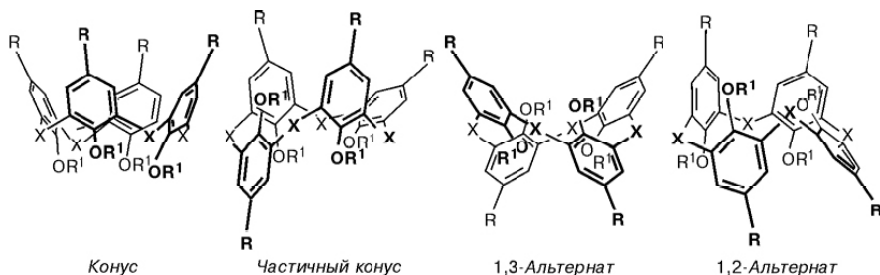


Рисунок 2. Основные конформации производных каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов ($X = \text{CH}_2$ или S , R и R' — радикалы).

В настоящее время синтезируется огромное количество производных каликсаренов с различными мостиковыми группами (CH_2 , S , SO , SO_2 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, N-R , где R — различные радикалы) и различным количеством (от 3 до 20) ареновых фрагментов [2, 4, 8, 9], известны примеры соединений, в которых вместо фенольных фрагментов макроциклическая полость образована пиридиновыми кольцами [10]. Поэтому мы предлагаем условно классифицировать большое семейство каликс[*n*]аренов следующим образом:

1. Каликс[*n*]арены, функционализированные в верхнем и/или нижнем ободе различными группами;
2. Азакаликс[*n*]арены (с мостиковыми группами N-R , где R — различные радикалы) и каликс[*n*]пиридины, в которых основу составляют ароматические пиридиновые кольца;
3. Тиакаликс[*n*]арены (с серосодержащими мостиковыми группами).

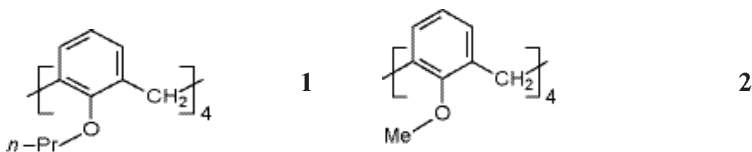
Несмотря на столь огромное разнообразие производных каликсаренов, наибольшее применение как экстрагенты получили каликсареновые и тиакаликсареновые платформы с 4, 6 и, в редких случаях, с 8 ареновыми фрагментами.

Следует отметить, что до 2000 г. встречаются лишь единичные публикации по экстракции платиновых металлов каликс[*n*]аренами, но начиная с 2000 г. число статей существенно увеличилось, и такие реагенты в последние 5 лет вызывают больший интерес, чем краун-эфиры. Следует упомянуть большой аналитический обзор [4], посвященный литературным данным по аналитическому использованию каликсаренов с 2005 года. В России совместными усилиями групп

исследователей Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и Института органической химии НАН Украины (Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Ткачев С.В., Торгов В.Г., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И.) проводятся систематические исследования по изучению комплексообразования и экстракции благородных металлов (Pd, Ru, Au) различными производными каликсаренов из солянокислых и нитратных растворов [11–15].

III.1. КАЛИКС[N]АРЕНЫ, ФУНКЦИОАЛИЗИРОВАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ ГРУППАМИ В ВЕРХНЕМ И/ИЛИ НИЖНЕМ ОБОДЕ

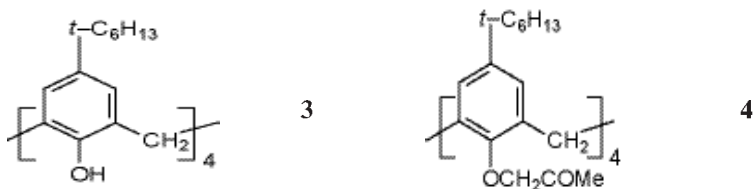
Сведения по экстракции благородных металлов нефункционализированными* каликсаренами ограничены, поскольку эти элементы преимущественно являются халькофильными. Тем не менее, экстракция ионов благородных металлов, хоть и не в значительной степени, данными реагентами происходит. Авторами [11] показано, что при экстракции из хлоридных растворов каликсареном (**1**) (из 1 М HCl) и *n*-метоксикаликс[4]ареном (**2**) (из 0.1 М HCl) наблюдается извлечение Pd на 7–8% ($D_{Pd} = 0.07–0.08$).



Извлечение палладия(II) и серебра(I) из 0.1 М HNO₃ (мольные концентрации реагента и ионов металлов одинаковы) хлороформным раствором **2** находится на уровне 11–13%, тогда как извлечение Hg(II), Ni(II), Pt(II), Au(III) в тех же условиях не превышает 1% [16].

Извлечение ионов цветных металлов (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺) и Fe(II) раствором *трет*-октилкаликс[4]арена (**3**) в хлороформе:

* Нефункционализированными каликсаренами мы будем называть соединения, не содержащие в своем составе донорных атомов S и N.



из нейтральных и слабощелочных растворов (рН 6,9–8) не превышает 12%. При этом ионы Pd(II) из раствора 0,05 М HNO₃ извлекаются данным реагентом на 14%, экстракция Au(III) (1,0 М HNO₃) и Ag(I) (рН 5,9) составляет, соответственно, 21 и 6%. Следует отметить, что замена *трет*-бутильного заместителя в молекуле каликсарена на *трет*-октильный приводит к увеличению растворимости экстрагируемых комплексов металлов в хлороформе [9].

В работе [17] исследована экстракция ионов Ag(I) и Pd(II) из азотнокислых растворов каликс[4]ареном (R² = OCH₂COMe) (**4**) в хлороформе. Обнаружено, что при концентрации HNO₃ менее 1 М Ag(I) селективно извлекается из растворов, содержащих стократный избыток Pd(II): степень извлечения Ag(I) составляет 90%, тогда как палладий в процессе экстракции полностью выпадает из водной фазы в виде осадка черного цвета неопределенного состава (C_{Ag(I)} = C_{Pd(II)} = 1×10⁻⁴ моль/л, C_{экстр} = 3,3×10⁻³ моль/л, время контакта фаз 72 ч). С ростом C_{HNO₃} в исходном растворе степень извлечения Pd(II) возрастает и при C_{HNO₃} = 10 М E_{Ag(I)} и E_{Pd(II)} составляют более 99%. Таким образом, каликс[4]арен **4** можно применять для селективной экстракции следовых количеств серебра на фоне макроколичеств Pd(II) из азотнокислых растворов. На основании ЯМР ¹H-спектров сделан вывод, что Ag(I) координируется с молекулой органического реагента по атомам кислорода карбонильных групп.

Комплексообразование нефункционализированных каликсаренов с ионами Pd(II) и Ag(I), по-видимому, связано с π-связыванием комплексных форм благородных металлов с сопряженной ароматической системой макроцикла [11, 18]. Авторы [11] на примере исследования экстракции Pd(II) предполагают, что это взаимодействие способствует как наружной координации палладия к бензольным кольцам, так и его включению в полость макроцикла.

Методом ЯМР-спектроскопии в органических растворах достоверно установлено включение ионов Ag(I) внутрь полости каликс[4]арена (**1**) в конформации «конус» за счет взаимодействия π -катион* [18]. Следует отметить, что между катионом Ag^+ и молекулой каликсарена в конформации «1,3-альтернат» также может происходить взаимодействие. Авторы работы [19] на примере 25,26,27,28-тетра(*трет*-бутоксигэтокси)каликс[4]арена (аналог соединения **1**, но вместо пропильного заместителя в нижнем ободе находятся *трет*-бутильные заместители) в конформации «1,3-альтернат» показали, что образование комплекса с ионом серебра обусловлено образованием связи металл-кислород фенольных атомов заместителей и дополнительно стабилизировано π -взаимодействием с 2-мя бензольными кольцами. Образование таких «тоннельных комплексов» представляет интерес для создания новых материалов и транспорта ионов металлов через ионные каналы каликсаренов.

Исследования по влиянию различных факторов (природа заместителя в нижнем ободе каликсарена, размер полости каликсарена, рН среды) на экстракцию ионов Fe(III) , Cu(II) , Zn(II) и Pd(II) , Pt(IV) реагентами:

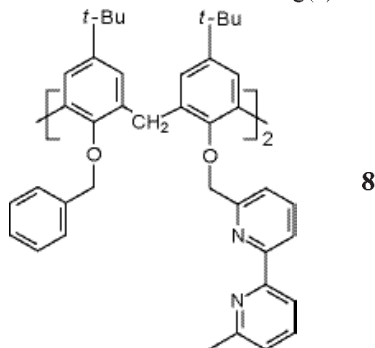


где n — размер цикла 4 или 6 представлены в работе [20]. Авторами показано, что хлороформный раствор каликс[6]арена ($C_{\text{эксп}} = 5.3 \times 10^{-4}$ моль/л), у которого вместо гидроксильной группы в нижнем ободе находится группа OCH_2COOH (**5_n**), позволяет извлечь ионы Fe(III) , Cu(II) , Zn(II) и Pd(II) ($C_{\text{м исх}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) примерно на 50% (рН 5.4). С ростом кислотности (рН 2.2) экстракция данных ионов, за исключением железа(III), существенно подавляется. Авторы отмечают, что структура каликс[6]арена является более гибкой, по сравнению с каликс[4]ареном, а наличие 6 карбоксильных групп обеспечивает октаэдрическое окружение иона

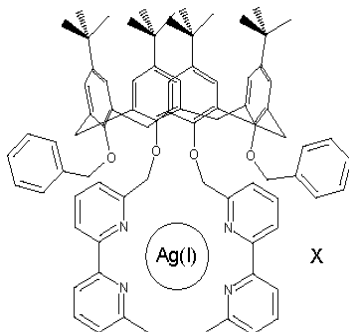
* π -катион-взаимодействие — это взаимодействие между π -электронами бензольного кольца и катионом металла.

Fe(III). Замена карбоксильных групп на азотсодержащие радикалы (реагенты серии 6_n и 7_n) приводит к существенному увеличению экстракции ионов палладия(II) и платины(IV), тогда как ионы цветных металлов при pH 2.2 не экстрагируются. Реагенты серии 7_n (с 2 атомами азота в радикале) также не взаимодействуют в этих условиях и с Fe(III), что связано, по мнению авторов, с протонированием диметиламиногруппы в кислой области. Авторы на основании спектрофотометрического исследования фаз, образующихся в результате экстракции по анионообменному механизму пикрат-ионов, по поглощению пикрат-иона при 350 нм показали, что протонирование реагентов серии 7_n в значительной степени протекает при pH менее 4, при этом протонируются 4 из четырех диметиламиногрупп у каликс[4]аренов и 4 из шести у каликс[6]аренов; протонирование полностью отсутствует при pH 8. Таким образом, данные реагенты обеспечивают селективное извлечение ионов драгметаллов из слабокислых растворов. Авторами также отмечается странное поведение: при переходе от pH 5.4 к 2.2 извлечение Pd(II) снижается, а Pt(IV) наоборот увеличивается. Они объясняют это различным поведением хлорокомплексов Pd(II) и Pt(IV) и наличием анионообменного механизма экстракции наряду с хелатообразующим. Нециклический аналог 7₁ не экстрагирует ионы Pt(IV), тогда как по экстракционной способности по отношению к ионам Pd(II) реагенты серии 7_n в диапазоне pH 4–6 мало различимы.

Обзор литературных данных показал, что функционализированные *N*-содержащими группами каликсарены исследуются, в основном, для выявления способности селективно экстрагировать Ag(I) из растворов, содержащих ионы цветных металлов. Так, каликс[4]арен, имеющий два 2,2'-бипиридилных остатка и два бензильных заместителя в нижнем ободе (8), способен селективно извлекать Ag(I) из водных растворов [21].

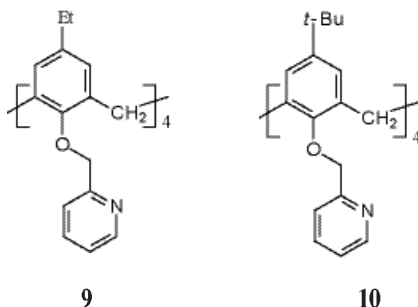


Исходные растворы готовили растворением AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в воде, мольное соотношение $\text{Ag(I)}:\text{Pb(II)}$ изменяли от 1 до 1:10000. Концентрация Ag(I) изменялась от $8,8 \times 10^{-3}$ до $0,10 \times 10^{-3}$ моль/л, а концентрация Pb(II) — от $8,7 \times 10^{-3}$ до 0,84 моль/л. Экстрагентом служил раствор реагента **8** в дихлорметане. Равновесие в данной системе достигается за 15 мин. Обнаружено, что даже 10000-кратный избыток Pb(II) не влияет на степень извлечения Ag(I) , которая составляет в среднем 95% во всех опытах. После обработки органической фазы раствором аммиака реагент **8** снова можно использовать на стадии экстракции. Методом ЯМР ^1H -спектроскопии установлено, что комплексообразование реагента **8** с атомом Ag происходит по пиридиновым атомам азота заместителей в нижнем ободе:

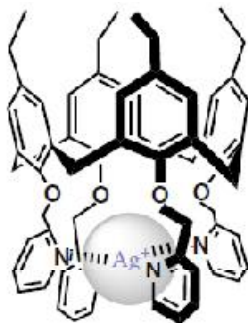


Об этом свидетельствуют изменения мультиплетности сигналов протонов групп OCH_2 -бипиридин и $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и смещение их в область слабых полей (3,92 и 4,14 м.д.) по сравнению со спектром исходного соединения (5,20 и 4,77 м.д.).

Смолы на основе каликс[4]аренов [22]:



содержащие вместо ОН-групп пиридинильные, показали высокую селективность при разделении ионов серебра и натрия, несмотря на то, что радиусы этих ионов близки. Также данные сорбенты в статических условиях опробованы для выделения серебра из фотоотходов и, как оказалось, ионы натрия, калия, свинца не сорбируются. Однако сорбция железа(III) при $\text{pH} \approx 4$ находится на уровне 50%. Тем не менее, при pH меньше 3 ионы железа не извлекаются. Высокую селективность данных смол авторы объясняют, так же как и в вышеописанном случае, участием атомов азота в образовании комплексов с ионами Ag^+ , отношение лиганд : Ag^+ в образующемся комплексе равно 1 : 1:



Для экстракции ионов Ag(I) , Co(II) , Ni(II) и Cu(II) из индивидуальных растворов ($C_{\text{M(NO}_3)_2} = C_{\text{AgNO}_3} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) в пикриновой кислоте предложены азотсодержащие каликс[4]арены **11–22** (табл. 1) ($C_{\text{экстр}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) в хлороформе [23]. Соотношение объемов органической и водной фаз составляло 1 : 1, а время контакта — 1 ч.

В табл. 2 приведены результаты экстракции ионов указанных металлов экстрагентами **11–22**. Из табл. 2 видно, что ни один из опробованных экстрагентов не способен селективно извлечь ион какого-либо металла.

Приведенные данные не позволяют выявить четкую зависимость эффективности экстракции ионов благородного металла от природы заместителей. Авторы [23] считают, что на экстракционную способность реагентов **11–22** влияет совокупность факторов: соответствие размеров полости каликсарена и иона металла, конформационная подвижность молекул экстрагентов, которая приводит к изменению расстояния между донорными атомами реагента, стерические факторы и др. Однако, следует отметить, что независимо от природы заместителя

Таблица 1

Структурные формулы азотсодержащих каликс[4]аренов 11–22 [23]

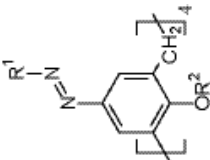















	R ²				11–22 [23]
	R ¹				
					13–16
					17–19
					20–22

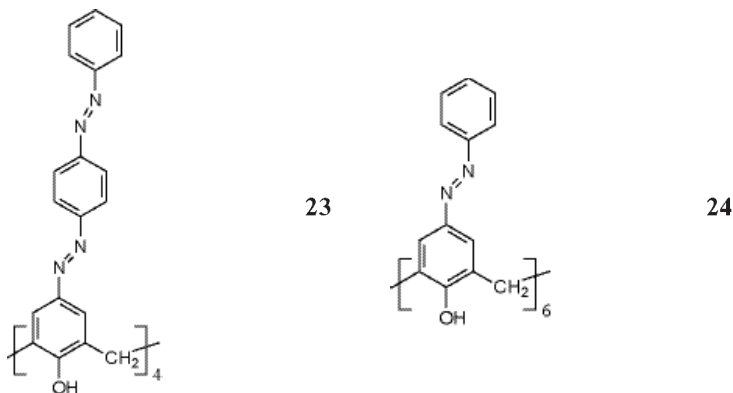
Таблица 2

Данные по экстракции (E, %) Ag(I), Co(II), Ni(II) и Cu(II) 1×10⁻³ моль/л растворами реагентов 11–22 в хлороформе

Реагент	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	Ag(I)	37	28	14	87	55	58	52	68	57	45	54
Co(II)	15	–	17	67	45	43	23	21	21	22	24	20
Ni(II)	14	–	15	44	26	35	24	15	18	19	20	16
Cu(II)	34	1	32	79	45	63	23	2	17	21	25	23

R^2 , наилучшие результаты по экстракции Ag^+ наблюдаются для реагентов серии **14–16** с заместителем R^1 — бутилбензильной группой.

Растворы каликс[n]аренов **23** и **24** ($C_{\text{экстр}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) в хлороформе использованы в качестве реагентов для извлечения $Ag(I)$, $Co(II)$ и $Cu(II)$ из водных сред ($C_{M(NO_3)_2} = C_{AgNO_3} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) [24].



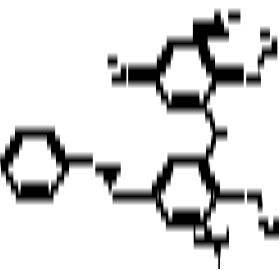
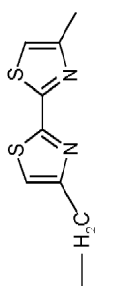
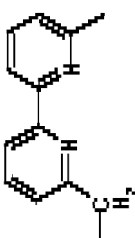
Установлено, что соединение **24** как экстрагент неэффективно: экстрагирует только $Ag(I)$, причем степень извлечения не превышает 22%. Степень извлечения $Ag(I)$, $Co(II)$ и $Cu(II)$ из раствора, содержащего также ионы щелочных металлов Na^+ и K^+ , реагентом **23** составляет 74.6, 83.3 и 78.9%, соответственно, тогда как ионы Na^+ и K^+ данным лигандом не экстрагируются. Предполагают [24], что, как и в случае соединений **11–22**, связывание ионов металлов с молекулой реагента **23** происходит за счет взаимодействия π – катион между катионом металла и π -электронами групп $N=N$.

В качестве экстрагентов переходных металлов исследованы бисгетероциклические каликсарены **25–28** и тиакаликсарены **29, 30** (табл. 3) [25].

Исходными служили водные (pH 4.8) растворы хлоридов $Cu(II)$ и $Ag(I)$ ($C_M = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) и растворы реагентов ($C_{\text{экстр}} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л) в дихлорметане, соотношение органической и водной фаз составляло 1 : 5, время контакта фаз 12 ч. Найдено [25], что лучшую экстракционную способность по отношению к указанным ионам в условиях эксперимента проявляют серосодержащие соединения **29** и **30**: степень

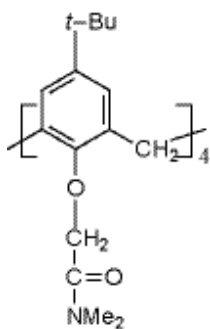
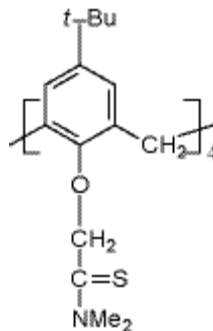
Таблица 3

Структурные формулы каликс[4]аренов 25–28 и тиакаликсаренов 29, 30

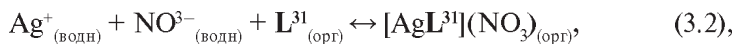
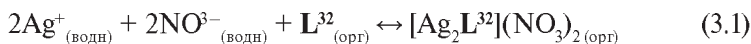
	R ¹	R ²	R ³	X	№
	H	bpy	H	CH ₃	25
	H	btz	H	CH ₃	26
	btz	H	N ₂ Ph	CH ₂	27
	bpy	H	N ₂ Ph	CH ₃	28
	bpy	H	N ₂ Ph	S	29
	btz	H	N ₂ Ph	S	30

извлечения Cu(II) и Ag(I) реагентом **29** равна, соответственно, 97 и 88%, а реагентом **30** – 81 и 85%, для остальных соединений она не превышает 50%. К сожалению, исследователи [23–25] не изучали влияние на экстракцию Ag(I), Co(II), Ni(II) и Cu(II) растворителя и кислотности водной фазы и не дали объяснение влияния на степень извлечения при экстракции строения заместителей в верхнем и нижнем ободе калликсарена. Отсутствуют также данные по реэкстракции, без которой применение экстракционного метода извлечения проблематично.

В работе [26] сопоставлены по экстракционной способности по отношению к ионам Ag(I) калликсарены, содержащие в нижнем ободе *N,N*-диметиламинокарбонильную (**31**) и *N,N*-диметиламиноотиокарбонильную (**32**) группы:

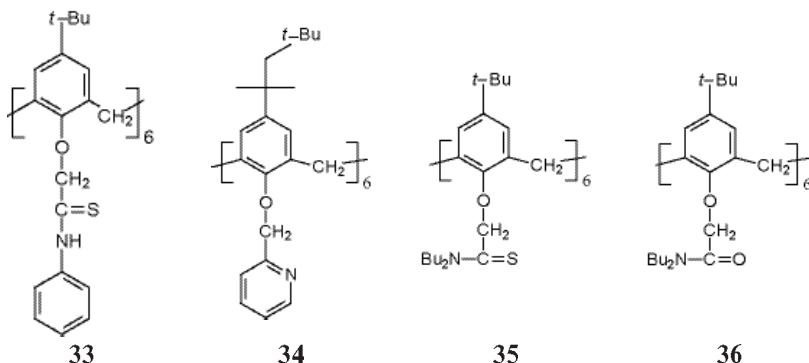

31

32

Извлечение Ag(I) из азотнокислого раствора ($C_{Ag} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) реагентом **31** составило 80%, тогда как серосодержащим аналогом **32** является количественным (99%). Также реагент **31** уступает реагенту **32** в селективности, так как он извлекает и ионы Na^+ ($\beta_{Ag/Na} \approx 1$). На основании изучения экстракционных зависимостей авторами предложены следующие уравнения экстракции:



где **L** — соответствующий органический лиганд.

В работе [27] исследована экстракция комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ соединениями **33–36**:



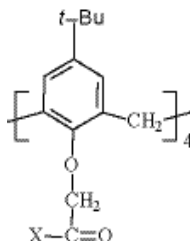
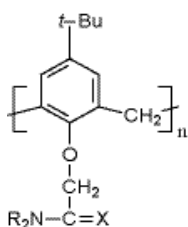
Растворы соединений **33** и **35** ($C_{\text{экстр}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л) в хлороформе извлекают Au(III) из растворов HCl с концентрацией 0.01 М, а лиганды **34** и **36** ($C_{\text{экстр}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) — из растворов с $C_{\text{HCl}} > 1$ М, то есть в условиях протонирования реагентов, выше 99%. Время, достаточное для количественного извлечения Au(III), составляет 5 мин. Соотношение водной и органической фаз составляет 1:1. Золото(III) экстрагируется в виде следующих комплексов: $(\text{L}^{33}\text{H}^+)[\text{AuCl}_3]^- \text{L}^{33}$, $(\text{L}^{34}\text{H}^+)[\text{AuCl}_4]^-$, $(\text{L}^{35}\text{H}^+)[\text{AuCl}_4]^- \text{L}^{35}$.

Также авторами изучена селективность реагентов **33–36** по отношению к Au(III) [27]. Показано, что из раствора, содержащего 14 мг/л Au(III) и 0.1 моль/л Co(II), Ni(II), Pd(II), Fe(III) в 1 М HCl, 5×10^{-3} моль/л растворы реагентов **34** и **35** в хлороформе количественно извлекают Au(III), тогда как извлечение остальных металлов менее 7%.

Предложено реэкстрагировать Au(III) из органической фазы раствором тиомочевины в HCl (**33**, **35**) или в воде (**34**, **36**) [27]. При использовании раствора тиомочевины в качестве реэкстрагента достигается извлечение более 99.9% Au(III) в водную фазу за одну ступень реэкстракции.

Исследования экстракционной способности тиаамидных производных каликс[4, 5, 6]аренов **37–46** [28] показали, что их дихлорметановые растворы эффективно извлекают пикраты Cu(II), Pb(II) и Ag(I) из водных сред. Авторами выделены и определены структуры комплекса свинца(II) с тиаамидным производным каликс[4]арена $\text{Pb}(\text{L}^{40})(\text{ClO}_4)_2$ и меди(II) с амидным производным каликс[4]арена

$\text{Cu}(\text{L}^{38})(\text{ClO}_4)_2$. Комплекс свинца кристаллизуется в триклинной сингонии, ион свинца связан с 4-мя атомами кислорода и 4-мя атомами серы. Комплекс меди — тетрагональный, ион меди находится на оси 4 порядка и связан с 4 атомами кислорода.



$\text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{Et}, n = 4$	37	$\text{X} = \text{OH}$	45
$\text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{Bu}, n = 4$	38	$\text{X} = \text{Cl}$	46
$\text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{Et}, n = 6$	39		
$\text{X} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}, n = 4$	40		
$\text{X} = \text{S}, \text{R} = \text{Bu}, n = 4$	41		
$\text{X} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}, n = 6$	42		
$\text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{Pr}, n = 5$	43		
$\text{X} = \text{S}, \text{R} = \text{Pr}, n = 5$	44		

Следует отметить, что сведений по экстракции ПМ только азотсодержащими каликсаренами нами не обнаружено.

Качественные данные, полученные группой А.Т. Иорданова [29, 30], относятся в основном к экстракции благородных металлов из растворов HNO_3 реагентами **47–55**, содержащими в заместителях атомы серы или совместно серы и азота (табл. 4).

На основании электронных спектров поглощения экстрактов $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Pd}(\text{II})$, приведенных в выше указанных работах, сделан вывод, что экстракционная способность серосодержащих каликсаренов обусловлена образованием связи металл — сера.

В табл. 5 приведены данные по экстракции ионов халькофильных металлов 1×10^{-3} моль/л растворами **47–55** в хлороформе из 0.1 М HNO_3 ($C_M = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $\tau = 1$ мин).

Таблица 4

Строение каликс[4]аренов **47–55**

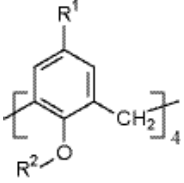
	R¹	R²	№
	H	CH ₂ CH ₂ SC(S)NMe ₂	47
	<i>t</i> -Bu	CH ₂ CH ₂ SC(S)NMe ₂	48
	H	CH ₂ CH ₂ SMe	49
	<i>t</i> -Bu	CH ₂ CH ₂ SMe	50
	<i>t</i> -Bu	CH ₂ CH ₂ SH	51
	<i>t</i> -Bu	CH ₂ CH ₂ C(O)C ₄ H ₉ S	52
	CH ₃ SMe	H	53
	CH ₃ SMe	Me	54
	CH ₂ CH ₂ SC(S)NMe ₂	Me	55

Таблица 5

Данные по экстракции (E, %) ионов переходных металлов реагентами **47–55** из азотнокислых растворов [29, 30]

Реагент		47	48	49	50	51	52	53	54	55
E _M , %	Pd(II)	100	100	63	70	41	31	63	100	100
	Au(III)	97	100	99	100	100	8	97	100	99
	Ag(I)	60	74	97	65	60	39	14	< 1	< 1

Независимо от положения атомов серы (верхний или нижний обод), извлечение ионов благородных металлов тиокарбаматными производными (R = CH₂CH₂SC(S)NMe₂) можно расположить в ряд: Au(III) ≥ Pd(II) ≥ Ag(I). При этом следует отметить, что реагент **48** и **51** [29] не извлекает ионы платины(II), что особенно интересно для разделения пар Pd(II)–Pt(II).

Для приведенных в табл. 5 соединений стоит выделить некоторые экстракционные закономерности, связанные со строением каликс[4]арена. Сопоставление по экстракционной способности по отношению к ионам Pd(II) и Au(III) каликс[4]аренов, функционализированных по нижнему ободу одинаковыми группами, но отличающихся природой верхнего заместителя (пары соединений **47** и **48**; **49** и **50**), показало, что наличие объемных заместителей в верхнем ободу каликс[4]аренов (**48** и **50**) слабо влияет на показатели экстракции. По-видимому, это связано с тем, что их наличие в верхнем ободу лишь

увеличивает полость верхнего обода, не участвующую в комплексообразовании [29]. Изменение конформации макроцикла при переходе от каликс[4]арена **50** «конус» к гибкому каликс[4]арену **54** «частичный конус» сказывается лишь на экстракции Ag(I) (существенно падает), тогда как степень извлечения Au(III) не изменяется. Стабилизация конформации «конус» при увеличении длины алкильных радикалов на нижнем ободке каликс[4]арена ($R^1 = \text{CH}_2\text{SMe}$, $R^2 = \text{Pr}$) приводит к практически количественному извлечению серебра(I) [30].

Высокие (97–100%) значения степени извлечения золота(III) для всех изученных в работах [29, 30] экстрагентов и отсутствие данных о коэффициентах распределения не позволяют сделать вывод о каких-либо закономерностях «структура — свойства». Уменьшение степени извлечения палладия(II) тиоэфирными производными по сравнению с дитиокарбаматными (табл. 5), возможно, связано с необходимостью более длительного контакта фаз при экстракции каликсарентиоэфирами ($\tau > 1$ мин).

Экстракция ионов цветных металлов каликс[4]ареном, функционализированном в верхнем ободке серосодержащей группой CH_2SMe (**53**) [31], начинает происходить при pH свыше 3.7, и только в щелочных растворах (pH 8–10) является количественной для ионов Cd(II), Pb(II), что видно из представленных в табл. 6 данных. Следует отметить длительность процесса экстракции — 16 ч.

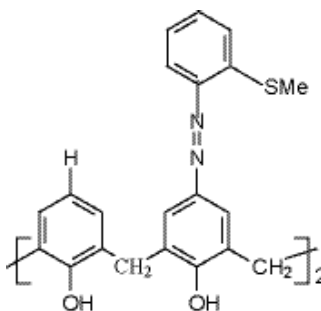
Таблица 6

Степень извлечения ионов металлов (%)
 2×10^{-4} моль/л раствором **53 в CCl_4 (время контакта фаз 16 ч)**

pH	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
3.7	0		14.5	8.5	18.0	< 1	< 1
5.5	9	4	19	12.5	50.5	12.5	38.2
6.8	31	68.5	24	14	65.1	25.7	48.1
8.0	54	71	40	29	100	100	59.7
9.0	85.5	75.5	73	48	100	100	81.0
10	86	85	94.5	65.5	100	100	95.9

В работе [32] изучена серия хромогенных каликс[4]аренов, модифицированных в верхнем ободке алкилтиофенилазогруппами; в качестве потенциального рецептора на ионы Pd(II) и Pt(II) предложено

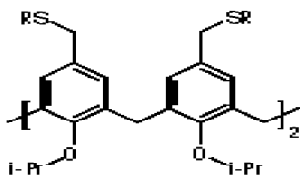
использовать метилтиоазакаликс[4]арен (**56**):



56

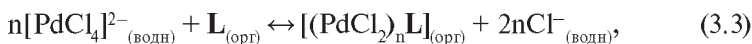
Авторы обнаружили, что при взаимодействии метанольного раствора реагента **56** с растворами комплексов $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ($C_{\text{Pd,Pt}} = (0.6 \div 18) \times 10^{-7}$ моль/л) происходит изменение цвета метанольного раствора лиганда с желтого до красного, и наблюдаются существенные изменения в ЭСП метанольного раствора. В ЭСП лиганда в метаноле наблюдаются полосы поглощения при 350 и 400 нм, в ЭСП растворов, полученных в результате взаимодействия с хлорокомплексами Pd(II) и Pt(II) наблюдаются следующие полосы поглощения: в присутствии $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ — 330, 430, 520 нм; в присутствии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ — 420, 470, 560 нм. О селективности реагента по отношению к ионам благородных металлов авторы судили на основании сдвига максимума в ЭСП реагента при взаимодействии с солями различных металлов. По величине сдвига ионы элементов располагаются в следующем порядке: Pd(II), Pt(II) \gg Cu(II) > Ni(II) > Fe(II), Fe(III) \gg K^+ > Na^+ .

Изучены реакции комплексообразования $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($C_{\text{Pd}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) при экстракции каликс[4]аренами **57–59** ($C_{\text{экстр}} = 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-5}$ моль/л), функционализированными в верхнем ободе серосодержащими группами, в среде толуола [14, 33].



R = Me **57**
t-Bu **58**
i-PrC₆H₄ **59**

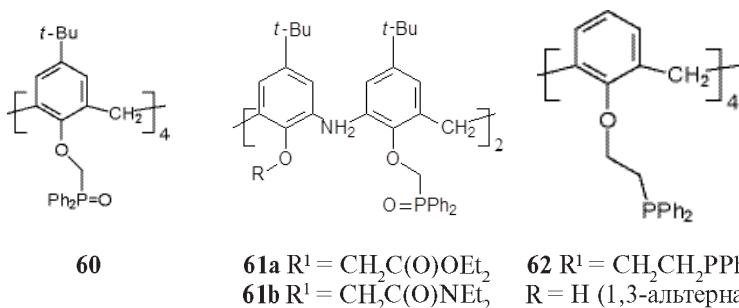
Замечено, что экстракция Pd(II) из солянокислых растворов каликс[4]арентиоэфирами **57–59** характеризуется высокой скоростью (время полного извлечения Pd(II) из хлоридных сред составляет 2–3 мин). Совокупность спектральных данных (электронная спектроскопия и ЯМР ^{13}C) отвечает наличию двух форм палладия в органической фазе, образующихся по реакции:



где **L** — реагенты **57–59**, $n = 1, 2$.

Таким образом, экстракция Pd(II) каликсарентиоэфирами **57–59** приводит к образованию в органической фазе комплексов состава PdCl_2L и $(\text{PdCl}_2)_2\text{L}$, в которых к каждому атому палладия координированы два хлорид-иона и две соседние SR-группы каликсарена.

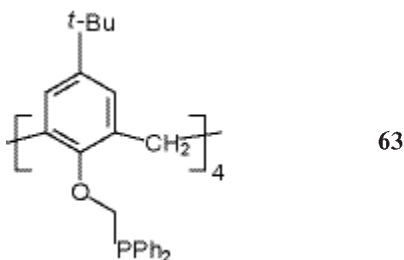
Интерес также представляют данные по комплексообразованию благородных металлов с фосфорсодержащими каликс[n]аренами. В обзоре [34] представлено большое количество различных каликс[n]аренов, функционализированных в верхнем или нижнем ободе группами, содержащими P(V) или P(III), и комплексов с различными ионами металлов. Там же приводятся данные по комплексообразующей способности каликс[4]аренов **60**, **61a** и **61b**, содержащих в нижнем кольце фосфиноксидные группы, которые сопоставлены с дициклогексан-18-краун-6-эфиром:



По сродству к иону Ag(I) данные соединения располагаются в следующем порядке: **61b** > дициклогексано-18-краун-6-эфир = **60** > **61a**. Наибольшую устойчивость комплекса серебра(I) с **61b** авторы объясняют взаимодействием иона драгметалла с азотсодержащими группами, а также лучшим согласованием размера полости, обра-

зованной заместителями в нижнем ободке каликсарена и иона серебра. На основании ЯМР- и ИК-исследований авторы обосновывают инкапсулирование иона Ag(I) в ионофорную (ионофор — от греч. *ion* — ион + *phoros* — несущий) область. Данный реагент позволяет выделять следы серебра на фоне большого количества ионов Cu(II) . Взаимодействием соединения **62** с Ag(I) выделен комплекс состава $[\text{Ag}_2\text{L}^{62}](\text{BF}_4)_2$, в котором 2 инкапсулированных иона серебра подвергаются значительному π -взаимодействию с противоположными кольцами арена в конформации 1,3-альтернат. С Rh(I) данное соединение образует комплекс с соотношением металл : лиганд = 1:1. Структурные исследования показали, что угол связи P-Rh-P составляет $135.66(3)^\circ$.

С золотом(I) [34] выделен 4-х-ядерный комплекс с каликс[4]ареном (**63**):



в котором каждый ион Au(I) связан с одним атомом P(III) . Регулирование исходного соотношения реагентов ($\text{L}^{63} : \text{Au(I)} = 1:1, 1:2$ или $1:3$) позволяет получать комплексы с разным содержанием золота.

Для платиновых металлов наиболее характерно образование комплексов с соотношением металл:лиганд = 1:1 или 1:2 [34, 35]. Для платины(II) и палладия(II) известны *транс*-комплексы, строение которых доказано присутствием в дальней ИК-области полосы поглощения связи M-Cl . Следует отметить, что при наличии в молекуле каликс[*n*]арена одновременно фосфор- и азотсодержащих заместителей комплексообразование ионов платиновых металлов происходит с атомами фосфора. Многие комплексы платиновых металлов с фосфорсодержащими каликсаренами проявляют каталитические свойства.

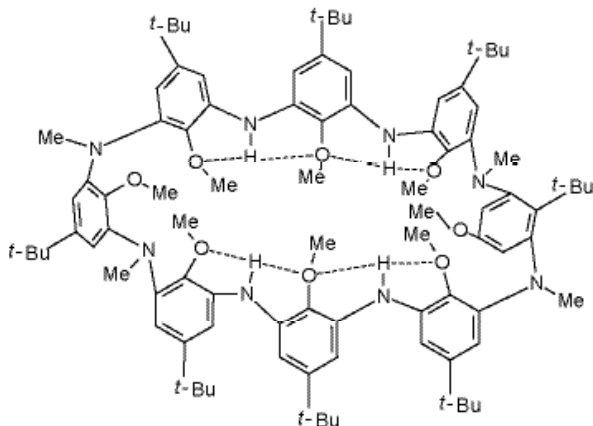
Примеров исследования такого типа соединений в экстракции платиновых металлов на сегодняшний момент крайне мало. В ос-

новном это работы ученых СО РАН Новосибирска [12, 13], посвященные экстракции комплексов нитрозорутения. Авторами проведено сравнение диалкилкаликс[4]фосфиноксидов с РО-группами в нижнем и верхнем ободах (**L**) при экстракции $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]^{2-}$, цветных металлов и гетерометаллических Ru/М-комплексов. Для цветных металлов из нитратных растворов ряд экстрагируемости ($\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$) фосфорилированными **L** в верхнем и нижнем ободах совпадают [13]. Цветные металлы образуют в нижнем ободке моноядерные комплексы ML. Размеры верхнего обода обуславливают присоединение к **L** второй молекулы нитрата металла, либо второй молекулы **L** к металлу.

Коэффициенты распределения при отдельной экстракции нитрозорутения и цветных металлов каликс[4]ареном, функционализированным в нижнем ободке фосфиноксидными группами находятся на уровне 10^{-3} – 10^{-2} , однако, при совместном присутствии формы рутения $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]^{2-}$ и ионов цветных металлов наблюдается синергетический эффект возрастания коэффициента распределения рутения. Ru/М-комплексы со всеми **L** присутствуют в органической фазе в двух моноядерных формах ML и ML_2 . Основным процессом, обуславливающим появление синергетического эффекта, является образование смешанных Ru/М-комплексов: $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})\text{ML}_n]$ ($n = 1, 2$; М — ионы цветного металла) с координацией атомов кислорода РО- и NO_2 -групп к M^{2+} .

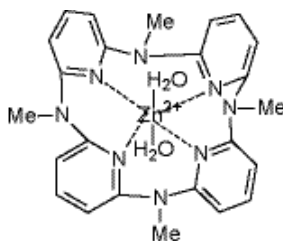
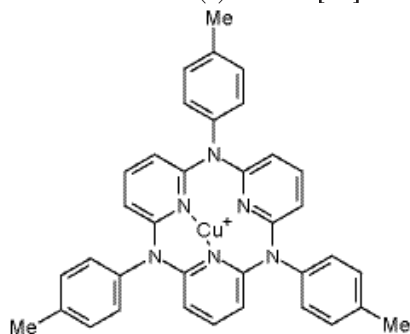
III.2. АЗАКАЛИКС[*N*]АРЕНЫ И КАЛИКС[*N*]ПИРИДИНЫ, ОСНОВУ КОТОРЫХ СОСТАВЛЯЮТ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПИРИДИНОВЫЕ КОЛЬЦА

Азакаликсы представляют собой аналоги каликс[*n*]аренов, у которых вместо CH_2 -мостиков между ароматическими кольцами находятся N-R-группы (R — H, Me и т.п.). Сведения по экстракции благородных металлов такими соединениями отсутствуют, также имеется незначительное количество работ, посвященных изучению комплексобразования таких реагентов с различными металлами [10, 36, 37]. Мостиковые атомы азота склонны к образованию водородных связей с метоксигруппами ареновых колец — как изображено для **64**:

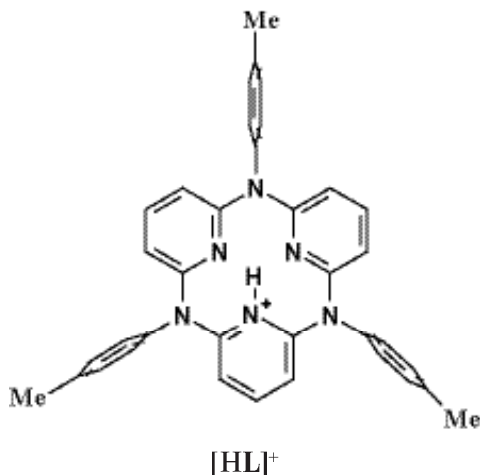


64

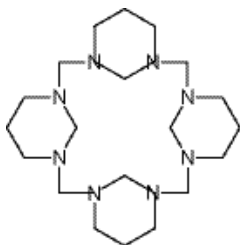
В случае азакалик[n]пиридинов выделены и охарактеризованы комплексы с Cu(I) и Zn^{2+} [10]:



Особенностью строения комплекса с ионом Cu^+ является координация иона меди с двумя атомами азота пиридиновых колец, ион меди находится в тригональном окружении. В комплексе с цинком ион цинка встраивается в полость макроцикла. Следует отметить, что в обоих комплексах атомы азота мостиковых групп в координации не участвуют. Авторы показали, что данные реагенты легко протонируются, определены константы протонирования, причем протонируются азоты пиридиновых колец, например:



Авторами [37] изучено взаимодействие платиновых и неблагородных металлов с каликс[4]гексагидропиримидином (65):



65

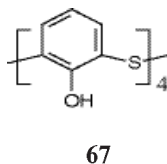
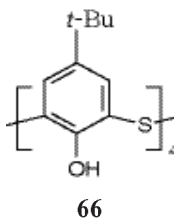
который представляет собой растворимый в воде продукт конденсации параформальдегида и диамина и является, с одной стороны, представителем класса адамантанов, с другой — каликсаренов. Обнаружено, что комплексообразование этого реагента с ионами Rh(III), Pt(II) и Pt(IV), Ni(II) не происходит. В случае Cu(II), Co(II) и Fe(III) происходит выпадение осадка основных солей. При этом степень осаждения меди доходит до 95%. В случае Pd(II) наблюдается образование осадков неизвестной природы (извлечение палладия в осадок при pH 1 составляет 90%), при этом в ЭСП маточного раствора присутствует полоса при 345 нм, свидетельствующая об образовании комплекса палладия(II) с исследуемым реагентом.

III.3. ТИАКАЛИКСАРЕНЫ

Тиакаликсарены — это соединения, в которых метиленовые мостики между ароматическими фрагментами замещены на атомы серы ($X = S$, $n = 4, 5, 6$) [5, 38]. Более длинные связи C—S (1.77 Å) [5] по сравнению с C—C (1.54 Å) [5] приводят к увеличению каликсареновой полости; сульфидные мостики являются не только дополнительным координирующим центром, но и местом дальнейшей функционализации молекулы, что, безусловно, влияет на рецепторные свойства тиакаликсаренов и расширяет ассортимент данных реагентов. Мостиковые атомы серы влияют на ароматические кольца тиакаликсаренов: возможно прямое замещение RO-группы в нижнем ободу и, напротив, ингибируются классические реакции по верхнему ободу [39].

Первое упоминание о синтезе нового типа каликсаренов — аналогов *трет*-бутилкаликс[4]арена, в которых от одного до четырех метиленовых мостиков замещены сульфидными, относится к 1993 году [5]. Получают такие соединения в результате кислотной циклизации соответствующих ациклических тетрамеров. Изучение ИК-спектров выделенных соединений показало [5] наличие в них внутримолекулярных связей, в значительной степени обуславливающих их существование в конформации *конус*, причем замена метиленовых мостиков сульфидными ослабляет эти связи, что скорее всего связано с увеличением размера макроцикла. Так, в ИК-спектрах изученных тиакаликсаренов сигнал групп OH находится в области 3170–3300 см⁻¹, тогда как соответствующая полоса поглощения в ИК-спектре *t*-бутилкаликс[4]арена — при 3160 см⁻¹ [5].

В настоящее время практически единственным препаративно доступным является *t*-бутилтиакаликс[4]арен (**66**):

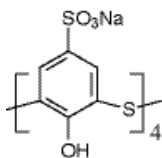


Мы его условно будем называть «классическим» тиакаликсареном. В 1998 году было осуществлено удаление *трет*-бутильной группы тиакаликсарена (**66**) [5], и с выходом 51% был получен тиакаликс[4]-

арен (**67**). Данные тиакаликсарены (**66** и **67**) в большинстве случаев являются исходными для создания новых соединений с введением в них подходящих функциональных групп [5, 40, 41]. Модификация может быть осуществлена по верхнему и/или нижнему ободам молекулы, а также затрагивать сульфидные атомы мостиков. Следует отметить, что синтез новых реагентов зачастую бывает длителен, многостадийен, выход продуктов колеблется в широких пределах. Тем не менее, данные реагенты вызывают большой исследовательский интерес, который, прежде всего, направлен на решение аналитических задач [4].

Тиакаликсарены способны образовывать комплексы включения с рядом органических веществ (хлороформ, циклогексан, бензол, толуол, ацетон и т.п.), при этом в зависимости от природы «гостя» возможно образование комплексов «гость» — «хозяин» состава 1:1; 2:1; 1:2; 3:2 [5]. Структура комплексов включения *трет*-бутилтиакаликс[4]арен (**66**) с CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CH_3OH , определенная методом РСА монокристаллов такова, что «гость» глубоко проникает в полость тиакаликсарена, субстраты CH_2Cl_2 , CHCl_3 , также как *трет*-бутильные группы рецепторной молекулы, разупорядочены в кристаллической фазе. Данные комплексы включения достаточно устойчивы: тиакаликсарен не теряет «гостя» при выдерживании более 2 ч в вакууме (2–4 мм рт. ст. при комнатной температуре).

Водорастворимый тиакаликсарен тетрасульфонат натрия (**68**):


68

интересен тем, что он в отношении ряда хлорпроизводных органических молекул проявляет способность различать как размер, так и «форму» гостя, например, комплексы образуются с CH_2Cl_2 (1:2), CHCl_3 , 1,2-дихлор-, 1,1,2-трихлор- и 1,1,2,2-тетрахлорэтанами (1:1) и не образуются с 1,1,1-трихлорэтаном и трихлорэтиленом [38]. Авторы предлагают использовать данный реагент для очистки воды сорбционным способом от содержащихся в ней галогенпроизводных органических соединений. Удаление основано на образовании тройных комплексов между галогенпроизводными, лигандом и анионообменной смолой. Использование данного реагента обеспечивает

почти полную очистку воды от CH_2Cl_2 , и CHCl_3 (99.99%), и более чем на 99.9% — от всех остальных галогенпроизводных.

Выдерживание анионообменной смолы марки Amberlite® IRA-900 в водном растворе **68** в течение 10 ч позволяет достаточно просто получить смолу, эффективно извлекающую ионы тяжелых элементов из слабокислых и нейтральных растворов. На рис. 3 представлены выходные кривые сорбции элементов при их совместном присутствии в растворе с использованием такой смолы. В динамическом режиме до проскока полностью удаляется (99.98%) ионов тяжелых элементов [42].

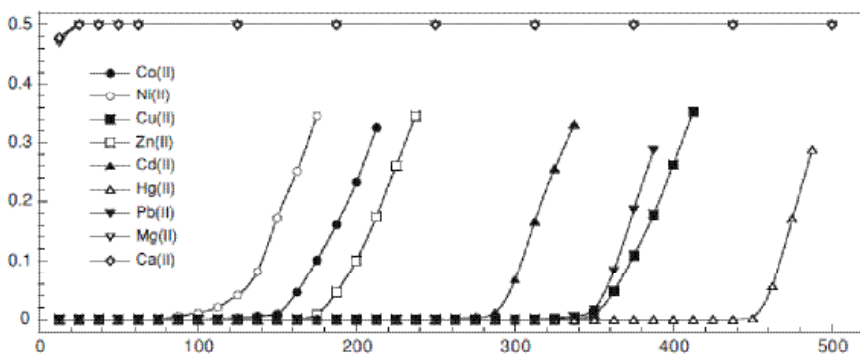


Рисунок 3. Выходная динамическая кривая сорбции ионов металлов на смоле, содержащей **68** (объем колонки 0.80 см^3 , $C_M^{\text{вх}} = 0.5 \text{ ммоль/л}$, $\text{pH} 6.5$, скорость вытекания раствора $0.1 \text{ см}^3/\text{мин}$).

В ЭСП раствора тиакаликсарентетрасульфоната натрия **68** наблюдается полоса поглощения при 302 нм , обусловленная $\pi-\pi^*$ -переходами в ароматических кольцах (рис. 4). В результате взаимодействия ионов тяжелых металлов и раствора **68** (выдерживания раствора в течение 30 мин при температуре 60°C , $\text{pH} 6$, $C_L = C_M = 2 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$) в ЭСП происходят изменения. Однако для спектрофотометрического определения элементов этот реагент не пригоден, так как спектры для разных элементов схожи, что видно из представленных на рис. 4 электронных спектров поглощения. Предлагают усилить селективность определения совмещением процесса жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектором [42].

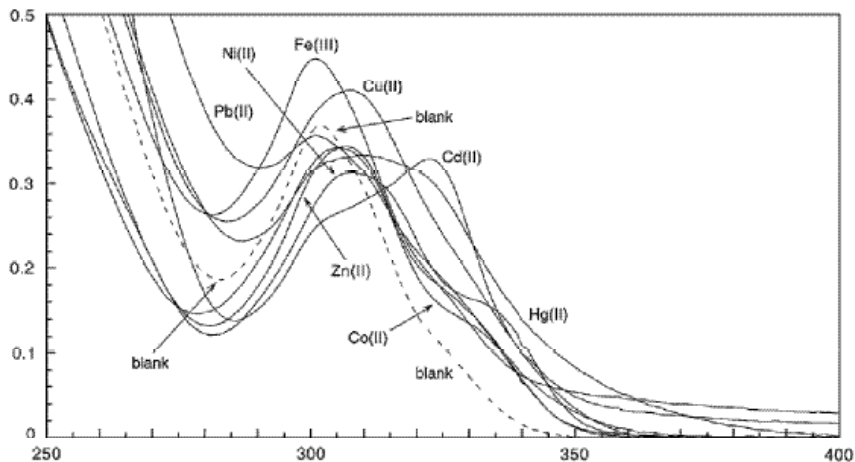


Рисунок 4. ЭСП раствора **68** ($C_{68} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) и растворов, содержащих ионы металлов ($C_M = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) при pH 6.0 (1 см кювета).

Сопоставление экстракции щелочных и щелочноземельных элементов хлороформными растворами тиакаликсаренов с «классическим» *трет*-бутилкаликс[4]ареном (**66**) свидетельствует о том, что извлечение данных ионов тиакаликсаренами из растворов в диапазоне pH 2.2–8.0 не превышает 32% [5, 9, 11, 38, 43]. При экстракции переходных металлов наилучшие результаты достигаются из нейтральных и слабощелочных растворов (pH 7.0–8.0): из таких растворов Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} экстрагируются практически количественно (извлечение свыше 97%), а ион Cu^{2+} извлекается при pH 7.0 на 99%. При этом в диапазоне pH от 2 до 6 извлечение ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} не превышает 2%. В [4] описана потенциометрическая методика определения ионов кобальта(II) с пределом обнаружения 0.3 ppm в присутствии избытка катионов Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и др. с использованием *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (**66**).

Тиакаликсарены проявляют более высокую экстракционную способность по отношению к переходным металлам по сравнению с каликсаренами. Замена *трет*-бутильной группы в *пара*-положении на *трет*-октильную улучшает растворимость тиакаликсаренов в

органических растворителях, что играет немаловажную роль в процессе экстракции.

Строение образующихся по уравнению хелатных комплексов с ионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} отвечает составу 1 : 1 [9]:



На примере экстракции Zn^{2+} «классическим» тиокаликсареном показано [9], что в результате экстракции образуется комплекс, в котором атом цинка связан с атомом серы и двумя атомами кислорода гидроксильных групп, с образованием 5-ти-членного хелатного кольца.

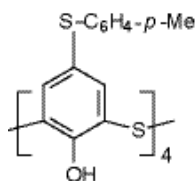
Исследования по экстракции благородных металлов (Au(III) , Pd(II) , Pt(IV)) раствором «классического» тиокаликсарена в хлороформе ($C_{\text{экстр}} = 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{М}} = 10^{-4}$ моль/л, время перемешивания 24 ч, отношение водная фаза : органическая фаза = 2:1) из солянокислых растворов с рН 1.7 или концентрацией хлорид-иона, равной 0.02 моль/л [43, 44], свидетельствуют о том, что Au(III) и Pt(IV) данным реагентом не экстрагируются, при этом извлечение Pd(II) не высоко и находится на уровне 30%. Аналогичные результаты приводятся и в работе [11] — коэффициенты распределения палладия(II) из 1 М HCl находятся на уровне 0.05–0.1, коэффициент распределения золота(III) в диапазоне 3–6 М $\text{HCl} < 0.01$ [15]. Отсутствие *трет*-бутильного заместителя в верхнем ободе тиокаликсарена **67** приводит к количественному извлечению палладия(II) ($E_{\text{Pd}} \approx 100\%$ из солянокислого раствора с рН 1.7), тогда как в равных условиях экстракция Au(III) и Pt(IV) данным реагентом не происходит [43, 44]. Причины этого явления не изучены, возможно, что это каким-то образом связано с конформационной подвижностью **67**, которая обусловлена отсутствием *пара-трет*-бутильных заместителей. Авторы отмечают существенную зависимость степени извлечения драгметалла от концентрации соляной кислоты: с ростом концентрации HCl от 0 до 2 М наблюдается снижение степени извлечения Pd(II) вплоть до его полного подавления. Авторы исследования считают (доказательств не приводят), что комплексообразование в процессе экстракции протекает с образованием связей металл–сера, и предлагают следующее равновесие экстракции палладия(II):



Следует отметить длительность проведения экстракции: время контакта фаз составило 24 ч. В качестве реэкстрагентов предложено использовать 0.5 М раствор тиомочевины в 1 М HCl: при экстракции реагентом **66** извлечение палладия в реэкстракт составляет фактически 100%, при экстракции реагентом **67** — 83%. Наилучшие показатели реэкстракции палладия для реагента **67** наблюдаются при использовании 0.5 М раствора NaSCN (pH 2) — 96.6%.

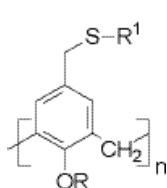
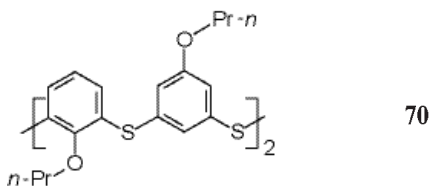
Полученные скорее отрицательные результаты по экстракции ионов благородных металлов свидетельствуют о том, что мостиковые атомы серы не принимают участия в координации к ионам палладия и золота при экстракции, что объясняют снижением электронной плотности на донорных атомах серы в результате сопряжения с ароматическими группами каликсаарена. Предполагают также наличие стерических затруднений при координации Au(III) к мостиковым атомам серы [15]. Наблюдаемое извлечение палладия(II) тиакаликс[4]аренами авторы объясняют также, как и при экстракции каликс[4]аренами, π -связыванием комплекса палладия(II) с сопряженной ароматической системой макроцикла.

Замена *трет*-бутильного заместителя в тиакаликс[4]арене (**66**) на серосодержащую группу $\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4$ -*p*-Me (**69**):


69

позволяет повысить извлечение золота(III) и палладия(II) из солянокислых растворов, так, например, D_{Au} составляет 8.9 из 3 М HCl и 7.6 — из 6 М HCl ($C_{\text{Au}}^{\text{исх}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{L}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л в толуоле, время контакта фаз 5–10 мин) [15]. Усиление экстракции палладия(II) авторы [11] объясняют повышением π -донорной способности ароматической системы макроцикла при введении тиоэфирных групп в верхний обод макроцикла.

Соединения **70–72** использованы для извлечения Au(III) из солянокислых сред [15]:



n	R	R ¹	X	№
4	C ₃ H ₇	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂	71a
4	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₂	71b
4	C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂	71c
6	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂	72a
6	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂	72b

Авторами обнаружено, что тиакаликсарен **70**, как и «классический» тиакаликсарен **66**, практически не извлекает Au(III) из 3–6 М HCl, независимо от конформации каликсаренового ядра («1,3-альтернат» или «конус»), что совпадает с данными об отсутствии экстракции Au(III) тиакаликс[6]ареном из 2 М HCl [45].

Существует мнение [30, 46], что низкая экстракционная способность атомов серы, сопряженных с ароматической группой, обусловлена снижением электронной плотности на донорном атоме серы, кроме того, для тиакаликсаренов возможны стерические затруднения при координации золота(III) к мостиковым атомам серы.

Тиоэфирные производные каликс[4,6]аренов **71a–c**, **72a**, **72b** по способности извлекать Au(III) из солянокислых растворов в процессе экстракции располагаются в ряд: **71a** > **72b** > **71b** > **72a** (табл. 7).

При одинаковом количестве атомов серы $D_{Au(III)}$ возрастает с увеличением размера каликсарена при переходе от каликс[4]- к каликс[6]-арентиоэфирам (**72b** > **71b**, **72a** > **71a**). Однако замена мостиковых СН₂-групп в **71a** на атомы серы, также приводящая к увеличению размера каликсарена [45], сопровождается уменьшением степени извлечения Au(III). Это, по мнению авторов [15], может быть обусловлено

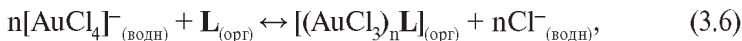
Таблица 7

Данные по экстракции (Е, %) Au(III) из солянокислых растворов растворами серосодержащих каликсаренов **71a–c** (5×10^{-3} моль/л) и **72a, b** (3.3×10^{-3} моль/л) в толуоле

Каликсарен		71a	71b	71c	72a	72b
E _{Au(III)} , % (D _{Au(III)})	3 М HCl	98.6 (70)	99.9 (670)	99.9 (1670)	99.1 (107)	99.9 (1230)
	6 М HCl	98.5 (64)	99.8 (440)	99.9 (890)	98.9 (92)	99.9 (740)

снижением электронной плотности на донорных атомах серы групп CH₂SR верхнего обода.

Стехиометрия экстракции изучена для каликсаренов **71a–c** [47]. Методом насыщения экстрагента показано, что в органической фазе образуются комплексы с соотношением Au : L = 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1; 4 : 1 для L = **71b**, **71c** и Au : L = 1 : 1, 2 : 1 для L = **71a**. Таким образом, авторы приходят к выводу, что экстракция этими реагентами может быть описана следующим уравнением:



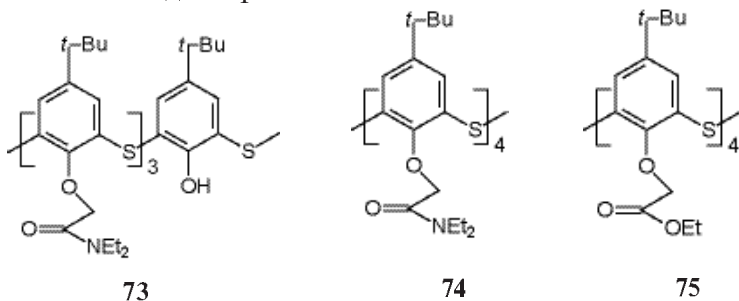
где n = 1 – 4.

Уменьшение степени извлечения золота(III) по мере увеличения кислотности водной фазы от 3 до 6 М HCl качественно объясняют смещением равновесия выше приведенной реакции влево за счет увеличения концентрации хлорид-иона в водной фазе [47].

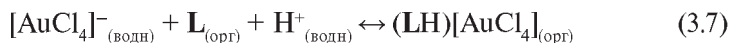
Таким образом, по отношению к экстракции золота из солянокислых растворов экстракционные свойства трех классов серосодержащих каликс[*n*]аренов возрастают в последовательности: тиакаликсарены < тиакаликсарентииоэфиры < каликсарентииоэфиры [15]. Уменьшение экстракционных свойств каликсарентииоэфиров при замене мостиковых CH₂-групп на атомы серы обусловлено снижением электронной плотности на донорных атомах.

Замена гидроксильных групп в нижнем обода «классического» тиакаликсарена на азотсодержащие или эфирные (кислородсодержащие группы) приводит к значительному изменению экстракционной способности реагентов по отношению к благородным металлам. В работах [43, 44, 48] для экстракции Au(III) и Pd(II) предложены

реагенты **73–75**. В качестве исходных водных фаз использовали 1×10^{-4} моль/л растворы Au(III) или Pd(II) в 0.02 М HCl, экстрагентом служил 4×10^{-3} моль/л раствор реагентов в хлороформе. Соотношение органической и водной фаз составляло 1 : 2.



Возрастание экстракции золота при введении азотсодержащих групп в молекулу тиакаликсарена авторы объясняют протонированием азота в кислых средах и извлечение золота(III) по анионо-обменному механизму [43]:



В пользу данного предположения свидетельствует отсутствие зависимости экстракции золота от концентрации хлорид ионов, даже наблюдается небольшой рост при увеличении концентрации хлорид-ионов до 2 моль/л.

В случае $[\text{AuCl}_4]^-$ экстракционная способность не зависит от числа азотсодержащих функциональных групп в нижнем ободе: извлечение Au(III) соединениями **73** и **74** примерно одинаково (табл. 8). Этот экспериментальный факт авторы [48] объясняют тем, что связывание иона $[\text{AuCl}_4]^-$ каликсаренами **73** и **74** происходит только по одному атому азота.

В случае экстракции Pd(II) степень извлечения увеличивается при использовании менее замещенного лиганда **73**. Взаимодействие хлорокомплекса палладия(II) и органического лиганда происходит посредством образования ионных пар с протонированными атомами азота. Более того, в случае взаимодействия Pd(II) и лиганда **73** гидроксильные группы также участвуют в комплексообразовании [40].

В качестве реэкстрагента для извлечения ионов драгметаллов из полученных экстрактов предложены: 0.5 М раствор тиомочевины

Таблица 8

Данные по экстракции (Е, %) Au(III) и Pd(II) реагентами **73–75**
 ($C_m = 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{экстр}} = 4 \times 10^{-3}$ моль/л в хлороформе,
 время контакта фаз 24 ч, pH 1.7) [48]

Стадия	Экстракция		
Лиганд	73	74	75
Au(III)	92.8	94.5	41.1
Pd(II)	82.5	57.6	7.5
Pt(IV)	не изучали	не изучали	4.6

Таблица 9

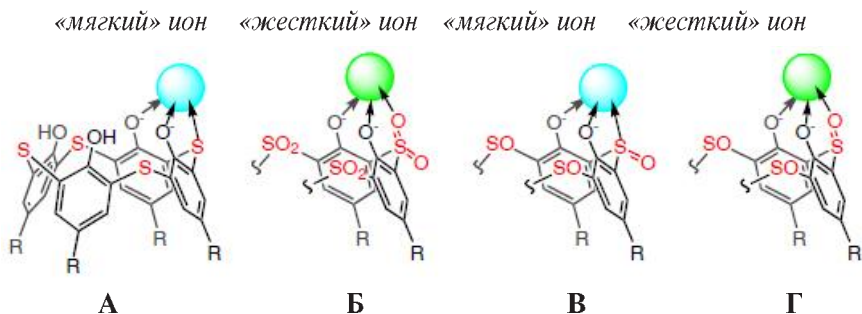
Степень извлечения ионов драгметаллов в реэкстракт [48]

Экстрагент	Степень извлечения, %		
	Раствор реэкстрагента	Au(III)	Pd(II)
67	0.5 М тиомочевина в 1 М HCl	0	100
66	0.5 М тиомочевина в 1 М HCl		83
	2 М HCl		87.1
	0.2 М Na ₂ ЭДТА		12.2
	0.2 М Na ₂ S ₂ O ₃		11.8
	0.2 М NaNO ₂		66.2
	0.5 М NaSCN pH 2		96.6
73	0.5 М тиомочевина в 1 М HCl	92.8	66.5
74	0.5 М тиомочевина в 1 М HCl	94.3–100	57.6

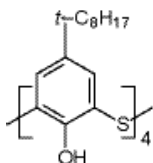
в 1 М HCl, 2 М HCl, 0.2 М Na₂ЭДТА, 0.2 М Na₂S₂O₃, 0.2 М NaNO₂, 0.5 М кислый раствор NaSCN (pH 2) [48]. Данные по степени извлечения ионов драгметаллов из реэкстрактов представлены в табл. 9. Видно, что извлечение Au(III) в водную фазу составляет более 92% из экстрактов, полученных в результате экстракции реагентами **73** и **74**. При реэкстракции Pd(II) из органической фазы, полученной при использовании экстрагента **73**, 33.5% Pd(II) остается в экстракте. Это объясняется [48] тем, что при использовании в качестве экстрагента соединения с тремя амидными группами (**76**), в комплексобразовании принимает участие также и гидроксильная группа нижнего обода, которая достаточно сильно координирует ион металла и таким образом способствует снижению эффективности реэкстракции.

Мостиковая сера в тиакаликс[4]аренах может быть окислена до сульфоксида S=O (в мягких условиях) с образованием семейства тетрасульфинилкаликс[4]аренов или до образования тетрасульфонов SO₂ (в жестких условиях) — тетрасульфокаликс[4]аренов. Селективность комплексообразования с ионами металлов серосодержащих каликсаренов контролируется степенью окисления мостиковой серы, что наглядно видно из приведенных на рис. 5 данных на примере *трет*-октилтетратиаккаликс[4]арена (**76**) и его аналогов с SO и SO₂ [40].

Избирательность реагентов лучше всего может быть объяснена, исходя из принципа «жестких» и «мягких» кислот и оснований. Более высокие комплексообразующие свойства тиакаликсаренов по отношению к ионам переходных металлов [5, 9, 38] объясняются наличием сульфидных мостиков, свободная электронная пара одного из которых может принимать участие наряду с двумя феноксидными группами в координации ионов металла, образуя 5-ти-членную хелатную систему А:



При переходе к сульфонилизированным с мостиковыми группами SO₂ с исчезновением свободных электронных пар на атоме серы пропадают и связывающие свойства по отношению к ионам переходных металлов, но появляется высокая активность в отношении «жестких» щелочноземельных металлов и лантанидов (вероятно, за счет сульфонильного кислорода с образованием системы **Б**). Для сульфинилкаликсаренов (мостиковые группы S=O) характерно протекание экстракции не только с ионами переходных металлов, но и с ионами щелочноземельных металлов, в этом случае в координации иона металла могут принимать участие как атомы серы, так и атомы кислорода сульфоксидной группы в зависимости от «жесткости» или



76

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18															
1																																	
2	Li	Be																															
3	Na	Mg																										Al					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga																				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In		Sb																		
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta			Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi																		

para-трет-октилсульфонилкаликс[4]арен

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18															
1																																	
2	Li	Be																															
3	Na	Mg																										Al					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga																				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In		Sb																		
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta			Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi																		

para-трет-октилсульфинилкаликс[4]арен

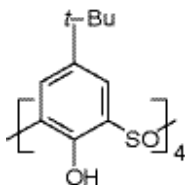
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18															
1																																	
2	Li	Be																															
3	Na	Mg																										Al					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga																				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In		Sb																		
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta			Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi																		

Рисунок 5. Периодические таблицы экстрагируемых ионов металлов (выделены серым цветом, если извлечение свыше 30%, белым цветом — если не экстрагируются) *para*-трет-тетрагидрокси-тетраоктилкаликс[4]ареном (76) и его аналогами с SO и SO₂.

«мягкости» металла (системы **В** и **Г**). При этом избирательные свойства реагента снижаются.

Несмотря на активные исследования тиакаликсаренов в качестве экстрагентов ионов благородных металлов вопрос о механизме и составе экстрагируемых комплексов остается открытым. Дополнительную информацию о строении комплексов, образующихся в органической фазе, можно почерпнуть из опыта синтеза комплексов переходных металлов с тиакаликсаренами, так как подобные комплексы могут образовываться и в результате экстракции. Поэтому ниже приводятся некоторые литературные данные по строению синтезированных комплексов с различными каликсаренами.

В 2001 году в неводной среде в присутствии ацетат-анионов выделен комплекс сульфинилкаликсарена **77** (H_4L):



77

с ионами Pd(II) — $[Pd_2(H_3L)_2(H_2L^{2-})]$. Полученные монокристаллы охарактеризованы методом РСА. Комплекс включает в себя один анион H_2L^{2-} и два аниона H_3L^- , связанные по ободу с двумя ионами Pd^{2+} ; комплекс имеет ось симметрии, проходящую через центр полости (H_2L^{2-}) (рис. 6) [5].

Конформация фрагмента H_2L^{2-} в комплексе — 1,3-альтернат, а фрагмента H_3L^- — частичный конус. Дистальные ароматические кольца в H_2L^{2-} — эквивалентны, тогда как все четыре ароматических кольца в H_3L^- — неэквивалентны. Важно отметить два способа координации металла за счет сульфинильных групп в комплексе: в H_2L^{2-} сульфинильная группа S=O и кислород арильной группы связывают Pd(II), образуя 6-ти-членное кольцо, тогда как в H_3L^- образуется 5-ти-членный цикл.

Исследование продуктов взаимодействия «классического» *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (**66**) с исходными комплексами Pd(II): *цис*- $[Pd(\text{дитиациклооктан-3-ол})Cl_2]$ и *цис*- $[Pd(\text{этилендиамин})Cl_2]$,

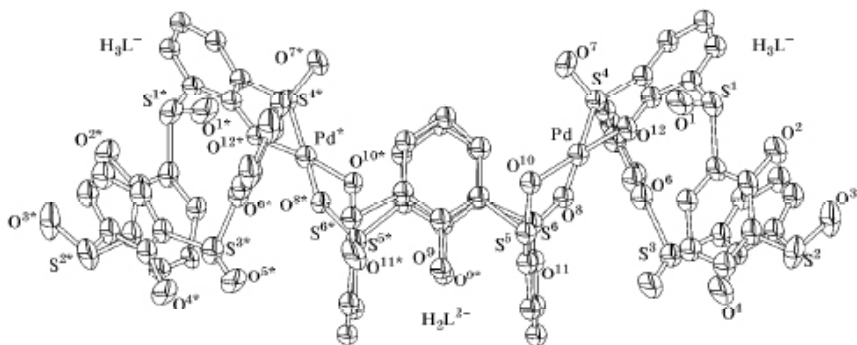
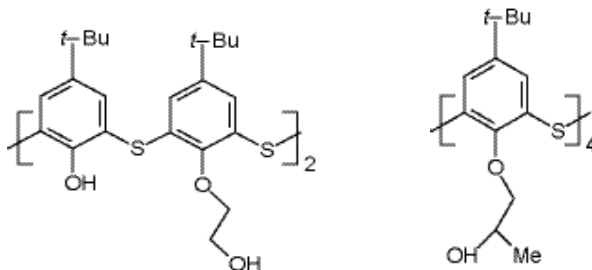


Рисунок 6. Молекулярная структура комплекса *пара-трет*-бутилтетрасульфилкаликс[4]арена (**77**) с ионами Pd(II) (*трет*-бутильные группы и атомы водорода не приведены).

взятых в мольном соотношении Pd : $\text{LH}_4 = 2 : 1$ методом электроспрей-ионизации раствора выявило [40] образование в преобладающем количестве биядерных частиц состава $[(\text{PdA})_2\text{LH}_2]^{2+}$ (где А — лиганды: дитиацклооктан-3-ол или этилендиамин). Также обнаружены в небольшом количестве моноядерные частицы состава *цис*- $[\text{PdALH}_3]^+$. В случае лиганда этилендиамина обнаружены в ничтожном количестве и трехядерные комплексы *цис*- $[(\text{Pd}(\text{этилендиамин}))_3\text{LH}]^{3+}$. Отсутствие таких частиц, если в качестве лиганда в исходном комплексе палладия(II) выступает большой по размеру дитиацклооктан-3-ол, объясняют возникающими при комплексообразовании стерическими затруднениями. Так как гидроксильные группы тиакаликсарена легко депротонируются, предполагают, что координация тиакаликсарена к атомам палладия осуществляется через атомы серы и депротонированные атомы кислорода гидроксильных групп. Это подтверждают опыты по синтезу комплексов палладия(II) с *трет*-бутилтиакаликс[4]аренами, модифицированными в нижнем ободе двумя или четырьмя гидроксипропаноксигруппами (**78** и **79**). В случае реагента **79**, у которого отсутствуют гидроксильные группы, не образуются устойчивые комплексы с палладием(II). А для реагента **78**, содержащего 2 гидроксильные группы в нижнем ободе, образование моноядерных и биядерных комплексов с палладием выявлено только при использовании *цис*- $[\text{Pd}(\text{этилендиамин})\text{Cl}_2]$. Данные

факты свидетельствуют в пользу участия в координации кислородов гидроксильных групп и стерических затруднений при комплексообразовании, возникающих при использовании больших по размеру лигандов.



78

79

Интересные наблюдения были сделаны при изучении структуры комплексов «классического» тиакаликсарена (**66**) (H_4L) с ионами Zn^{2+} и Cu^{2+} [5] методом РСА монокристаллов. Показано, что и в том и другом случае связывание металла происходит за счет гидроксильных атомов кислорода и мостиковой серы. Образовавшийся комплекс с катионами Zn^{2+} имеет состав $[Zn_4L(H_2L)_2]$ и включает в себя один фрагмент полностью депротонированного L^{4-} и два фрагмента H_2L^{2-} в конформации конус, связанные по нижнему ободу четырьмя ионами Zn^{2+} (рис. 7).

В кристалле наблюдаются два типа координационного окружения ионов металла в зависимости от того, какое участие в связывании принимает тот или иной фрагмент (L^{4-} или H_2L^{2-}).

Изучение спектров ЯМР 1H и ^{13}C данного комплекса с ионом Zn^{2+} позволяет говорить о том, что гибкость сульфидных мостиков может способствовать приданию тиакаликсарену **66** конформации, оптимальной для координации ионов переходных металлов, что не может иметь места в случае «классического» *трет*-бутилкаликс[4]арена [5].

С ионами $Fe(II)$ *трет*-бутилтиакаликс[4]арен (**66**) также образует полиядерный комплекс [49] состава $[Fe_4L_2] \times H_2O$ (где L — полностью депротонированный тиакаликсарен), в котором ионы $Fe(II)$ окружены тригональной призмой, образованной из ионов O_4S_2 . Расстояние между ионами железа, образующими квадрат, составляет

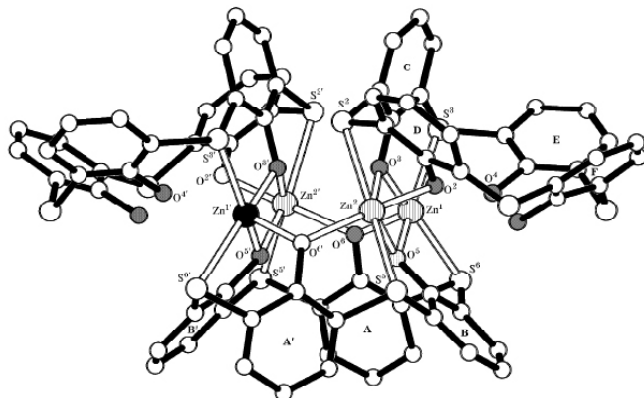
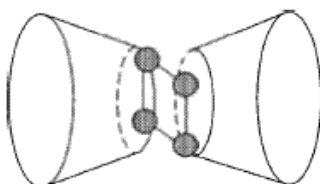


Рисунок 7. Молекулярная структура комплекса *трет*-бутилтиакаликс[4]-арена **66** с ионами Zn^{2+} (*трет*-бутильные группы и атомы водорода не приведены).

0.319 нм (А). Также возможно образование декаядерного комплекса с мостиками из атома хлора состава $[Fe_{10}L_4Cl_4] \times 2H_2O$, атомы железа в котором образуют 5-ти- и 6-ти-членные циклы, расстояние между максимально разделенными атомами железа составляет 1.574 нм [49].

С ионами меди каликсарен **66** образует комплекс состава $[Cu_4(L)_2 \times 2CH_2Cl_2] \times CH_2Cl_2$ [5], который представляет собой кластер четырех ионов Cu^{2+} , расположенных по углам почти правильного квадрата, находящегося между полностью депротонированными каликсареновыми фрагментами в конформации *конус*.

В результате образуется дитопный рецептор, две молекулярные полости которого направлены в противоположные стороны с углом между ними 180° . Координация ионов меди осуществляется за счет не только гидроксильных групп, но и двух мостиковых атомов серы, именно поэтому не удалось получить комплекс такой структуры с «классическим» каликсареном.



Методом электроспрей-ионизации раствора [40], полученного смешением раствора перхлората меди ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) и *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (**66**), взятых в мольном отношении $\text{Cu}:\text{L}^{66} = 2:1$, также обнаружены частицы состава $[\text{Cu}_4(\text{L}_2)\text{H}]^+$, подтверждающие образование комплексов такого рода. Структура медного комплекса — это структура коиланда (*koiland*) (от греч. *koilos* — пустота, впадина) [5]. Он образует комплекс с двумя молекулами CH_2Cl_2 , каждая из которых глубоко проникает внутрь соответствующей каликсареновой полости.

Создание димерных тиакаликсареновых комплексов с катионами переходных металлов открывает путь к синтезу молекулярных магнетиков — коилатов (*koilate*), нековалентно связанных полимерных частиц [5].

Как видно из представленных данных по синтезу, взаимодействие тиакаликсаренов с ионами переходных металлов в основном происходит с образованием полиядерных комплексов, с координацией ионов металла с атомами серы мостиковых групп и участием атомов кислорода гидроксильных групп.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ К ГЛАВЕ III

1. *Asfari Z., Gutsche D. [et al.] Calixarenes. Chapter 1. Synthesis of calixrenes and thiacalixarenes.* — Kluwer Academic Publishers, 2001. P. 1–25.
2. *Vicens Y., Harrowfield J., Gutsche D. Calixarenes in the nanoworld. Chapter 1. Calixarenes: a personal history. From resinous tars to nanomaterials.* — Springer, 2007. P. 1–19.
3. *Готуие Д. Каликсарены. Химия комплексов «гость–хозяин».* — М.: Мир, 1988. 445 с.
4. *Bahram Mokhtari, Kobra Porabdollah, Naser Dalali. Analytical applications of calixarenes from 2005 up-to-date // J. Incl. Phenom Macrocycl. Chem. 2011. V. 69. P. 1–55.*
5. *Шокова Э.А., Ковалев В.В. Тиакаликсарены — новый класс синтетических рецепторов // Журн. орган. химии. 2003. Т. 39. Вып. 1. С. 13–39.*
6. *Соловьева С.Е., Омран А.О., Грюнер М., Хибихер В.Д., Антипин И.С., Ковалов А.И. Синтез и экстракционные свойства предорганизованных молекул-хозяев на основе тетраамидов тиакаликс[4]арена // Журн. структурн. химии. 2005. Т. 46. S19–S24.*
7. *Новиков А.Н., Бачериков В.А., Шапиро Ю.Е., Грень А.И. Изучение кооперативных водородных связей в каликс[4]- и каликс[6]аренах методами АВ ИНПГО и функционала плотности // Журн. структурн. химии. 2006. Т. 47. № 6. С. 1015–1027.*
8. *Shokova E.A., Kovalev V.V. Thiacalixarenes — a new class of synthetic receptors // Rus. J. Org. Chem. 2003. V. 39. № 1. P. 1–28.*
9. *Morohashi N., Iki N., Sugawara A., Miyano S. Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl and sulfonyl counterparts and their complexation abilities forward metal ions as studied by solvent extraction // Tetrahedron. 2001. № 57. P. 5557–5563.*
10. *Hirohito Tsue, Koichi Ishibashi, Rui Tamura. Azacalixarene: A new class in the calixarene family // Top Heterocycl Chem. 2008. № 17. P. 73–96.*
11. *Торгов В.И., Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. Экстракция палладия(II) серусодержащими каликс[4, 6]аренами из солянокислых сред // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1932–1939.*
12. *Торгов В.Г., Ус Т.В., Корда Т.М., Костин Г.А., Кальченко В.И. Сопоставление калекс[n]аренов, фосфорилированных в верхнем и нижнем ободах, при экстракции нитритных форм нитрозорутения // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 512–517.*
13. *Торгов В.Г., Шульман Р.С., Корда Т.М., Костин Г.А., Кальченко В.И. Экстракция гетерометаллических комплексов рутения с цветными металлами с фосфорилметильными производными каликс[4]аренов из нитратных растворов // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1940–1950.*
14. *Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Ткачев С.В., Торгов В.Г., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. Комплексообразование и экстракция*

- палладия(II) из солянокислых растворов *n*-алкил(толил)тиаметилкаликс[4] аренами // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 11. С. 1806–1812.
15. *Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Торгов В.Г., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И.* Экстракция золота(III) серосодержащими каликс[4,6] аренами из солянокислых растворов // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1786–1792.
 16. *Yordanov A.T., Falana O.M., Koch H.F., Roundhill D.M.* (Methylthio)methyl and (N,N-dimethylcarbamoyl)methyl upper-rim-substituted calyx[4]arenes as potential extractants for Ag(I), Hg(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), and Au(III) // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 27. P. 6468–6471.
 17. *Ohto K., Murakami E., Shiratsuch K., Inou K., Iwasaki M.* Solvent extraction of silver(I) and palladium(II) ions with ketone derivative of calyx[4]arene from highly acidic nitrate media // Chem. Lett. 1996. V. 25. № 2. P. 173–174.
 18. *Ikeda A., Tsuzuki H., Shinkai S.* NMR spectroscopic and X-ray crystallographic studies of calix[4]arene ag^+ complexes. Influence of bound Ag^+ on C_{2v} – C_{2v} interconversion in cone-calix[4]arenes // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2. 1994. № 10. P. 2073–2080.
 19. *Guillon J., Leger J.-M., Sonnet P., Matoga M., Jarry C., Robba M.* Crystal structure of 1,3-alternate 25,26,27,28-tetra(*tert*-butoxyethoxy)calix[4]arene: a selective Ag^+ extractant // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2001. № 40. P. 239–242.
 20. *Nagasaki T., Shinkaj S.* Solvent extraction of transition metal cations by calixarene-based cyclic ligands // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 6. P. 471–475.
 21. *Regnouf-de-Vains J.-B., Dalbavie J.-O., Lamartine R., Fenet B.* Quantitative solvent extraction from neutral aqueous nitrate media of silver(I) against lead(II) with a new calix[4]arene-based bipyridine podand // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. P. 2671–2684.
 22. *Adhikari B.B., Hashiguchi N., Ohto K., Kawakita H., Inoue K.* Preparation of calyx[4]arene methylene crosslinked resins with 2-pyridyl pendant group and their adsorption behavior towards silver ion / J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2009. V. 65. P. 121–128.
 23. *Ak M., Taban D., Deligöz H.* Transition metal cations extraction by ester and ketone derivatives of chromogenic azocalix[4]arenes // J. Hazardous Materials. 2008. V. 154. № 1-3. P. 51–54.
 24. *Deligöz H., Erdem E.* Comparative studies on the solvent extraction of transition metal cations by calixarene, phenol and ester derivatives // J. Hazardous Materials. 2008. V. 154. P. 29–32.
 25. *Dumazet-Bonnamour I., Halouani H., Oueslati F., Lamartine R.* Calixarenes for metal cations extraction // Comptes Rendus Chemie. 2005. V. 8. № 5. P. 881–891.
 26. *Stanlovic V., Outarra L., Zonneville F., Comninellis Ch.* Solvent extraction of silver from nitric acid solutions by calyx[4]arene amide derivatives // Separation & Purification Technology. 2007. № 11. P. 1–35.
 27. *Belhamel K., Dzung Nguyen T.K., Benamor M., Rainer Ludwig.* Extraction of gold from hydrochloric acid solutions by calixarenes / Proceed. of the Int. Solvent Extraction Conf. ISEC. 2002. P. 307–312.

28. *Arnaud-Neu F., Barrett G., Corry D., Cremin S., Ferguson G., Gallagher J.F., Harris St.J., McKervey M.A., Schwing-Weill M.-J.* Cation complexation by chemically modified calixarenes. Part 10. Thioamide derivatives of *p*-*tert*-butylcalix[4]-, [5]- and [6]-arenes with selectivity for copper, silver, cadmium and lead. X-Ray molecular structures of calix[4]arene thioamide-lead(II) and calix[4]arene amide — copper(II) complexes // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1997. № 3. P. 575–579.
29. *Yordanov A.T., Mague J.T., Roundhill D.M.* Synthesis of heavy metal ion selective calix[4]arenes having sulfur containing lower-rim functionalities // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 5084–5087.
30. *Yordanov A.T., Whittlesey B.R., Roundhill D.M.* Calixarenes derivatized with sulfur-containing functionalities as selective extractants for heavy and precious metal ions // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 14. P. 3526–3531.
31. *Kumar S., Chawla H.M., Varadarajan R.* A convenient single step synthesis of *p*-thiomethylmethylcalixarenes and metal ion extraction studies // *Tetrahedron.* 2003. V. 59. P. 7481–7484.
32. *Chawla H.M., Venkatesan N., Kumar S.* Synthesis of new chromogenic calyx[4]arene based molecular receptors for palladium and platinum // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2012. DOI 10.1007/s10847-0132-01205-0.
33. *Костин Г.А., Машиуков В.И., Куратьева Н.В., Ткачев С.В., Торгов В.Г., Драпайло А.Б.* Синтез и кристаллическая структура хлоридных комплексов палладия(II) и золота(III) с тетракис(бутилмети)каликс[4]ареном // *Координационная химия.* 2008. Т. 34. № 5. С. 366–372.
34. *Cherenok S., Kalchenko V.* Phosphorus-containing calixarenes // *Top Heterocycl. Chem.* 2009. V. 20. P. 229–273.
35. *Sliwa W., Deska M.* Cavitands (Review) // *Chem. Heterocycl. Comp.* 2002. V. 38. № 6. P. 646–667.
36. *Kaewtong C., Pulpoka B.* Azacalix[3]arenes: Chemistry and recent developments in functionalization for specific anion and cation recognition // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2009. V. 65. P. 129–136.
37. *Галанцева М.В., Крылова Е.А., Буслаева Т.М., Волчкова Е.В.* Взаимодействие платиновых и цветных металлов с каликс[4]гексагидропиримидином / Сб. тезисов докладов XIX Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. — Новосибирск, 4–8 октября 2010 г. Т. 1. С. 90.
38. *Nobuhiko Iki, Sotaro Miyano.* Can thiacalixarene surpass calixarene // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2001. V. 41. P. 99–105.
39. *Lhotak P., Himl M., Stibor I., Sykora J., Cisarova I.* Upper rim substitution of thiacalix[4]arene // *Tetrahedron Lett.* 2001. № 42. P. 7107–7110.
40. *Zhi-Feng Ye, Zhi-Gang Pan, Wei-Yiang He, Xian-Fa Shi, Long-Gen Zhu.* Synthesis and properties of new thiacalixarenes derivatives with palladium ion // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2001. V. 40. P. 88–93.
41. *Solovieva S.E., Kleshnina S.R., Kozlova M.N., Galiullina L.F., Gubaidullin A.T., Latypov Sh.K., Antipin I.S., Konovalov A.I.* Synthesis and complexation properties of carbonyl-containing thiacalix[4]arenes // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* 2008. V. 57. № 7. P. 1477–1485. Published in Russian in *Izvestiya Akademii Nauk.*

- Seriya Khimicheskay. 2008. № 7. P. 1448–1456.
42. *Iki N.* Non-covalent strategy for activating separation and detection functionality by use of the multifunctional host molecule thiacalixarene // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2009. V. 64. P. 1–13.
 43. *Fontas C., Antico E., Vocanson F., Lamartine R., Seta P.* Efficient thiacalix[4]arenes for the extraction and separation of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) metals ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases // *Separation & Purification Technology.* 2007. № 54. P. 322–328.
 44. *Fontas C., Antico E., Vocanson F., Lamartine R., Seta P.* Thiacalix[4]arenes as selective carriers for the transport and separation of gold, palladium and platinum by using supported liquid membrane systems // *Desalination.* 2006. № 200. P. 112–113.
 45. *Iki N., Miyano S.* // *J. Inclus. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2001. V. 41. № 1- 4. P. 99.
 46. *Торгов В.Г., Корда Т.М., Юделевич И.Г.* // *Журн. аналит. химии.* 1978. Т. 33. № 12. С. 2341- ?
 47. *Torgov V., Kostin G., Korda T., Stoyanov E., Kalchenko V., Drapailo A., Kasyan O., Wipff G., Varnek A.* // *Solv. Extr. & Ion. Exch.* 2005. V. 23. № 2. P. 781.
 48. *Zaghbani A., Tayeb R., Hahbi M., Hidalgo M., Vocanson F., Bonnamour I., Seta P., Fontas C.* Selective thiacalix[4]arene bearing three amide groups as ionophore of binary Pd(II) and Au(III) extraction by a supported liquid membrane system // *Separation & Purification Technology.* 2007. № 57. P. 374–379.
 49. *Asfari Z., Harrowfield J., Koutsantonis G. [et al.]* Calixarenes in the nanoworld. Chapter 10. Synthesis of calixarenes and thiacalixarenes. — Kluwer Academic Publishers, 2001. P. 197–212.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Уважаемые читатели!

Представленная Вашему вниманию монография имеет целью отразить перспективы развития экстракции благородных металлов. Нам представляется, что развитие этого метода извлечения платиновых металлов, золота и серебра в аналитической и — подчеркнем — в технологической практике неизбежно потребует вовлечения в арсенал используемых сегодня реагентов макроциклических соединений. Применение макроциклов даст возможность обеспечить высокую селективность при экстракции ионов благородных металлов из растворов сложного состава. За счет применения макроциклов удастся преодолеть значительное отставание технологии получения благородных, в первую очередь, платиновых металлов от стремительно развивающейся координационной химии этих элементов, которая находится на стыке неорганической и органической химии. Селективная экстракция макроциклическими реагентами позволит использовать достижения супрамолекулярной химии для конструирования органических молекул и их применения в современной технологии и технологии будущего.

Научное издание

Волчкова Елена Владимировна
Буслаева Татьяна Максимовна
Мишихина Елена Александровна
Громов Сергей Пантелеймонович

ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ответственный редактор *Есипова О.В.*
Верстка и оригинал-макет *Брызгалова В.В.*
Оформление обложки *Зенченко В.О.*

ИЗДАТЕЛЬСТВО МИТХТ

www.mitht.ru

119571, Москва, проспект Вернадского, 86.

Тел. (495) 936-89-33

Подписано к печати 25.12.2013
Формат 60×84/16. Бумага офсетная № 1
Печать цифровая. Усл.-печ. л. 7.
Тираж 500 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Генезис»

www.copysentr.ru

119571, Москва, проспект Вернадского, 86

Тел.: 8(495)434-83-55



Волчкова Елена Владимировна

Кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов (ХиТРЭЭ) Московского государственного университета тонких химических технологий (МИТХТ) имени М.В. Ломоносова, автор 39 работ, в том числе 5 изобретений и 2 учебных пособий. Область научных интересов – химия и технология платиновых металлов, процессы экстракции и сорбции в технологии и анализе платиновых металлов, процессы получения полиметаллических порошков благородных металлов.



Буслаева Татьяна Максимовна

Доктор химических наук, профессор кафедры ХиТРЭЭ МИТХТ имени М.В. Ломоносова. Заслуженный химик РФ. Автор 270 работ, в том числе 26 изобретений и 2 монографий. Область научных интересов – координационная химия, химия и технология платиновых металлов, экстракция и сорбция в технологии редких и платиновых металлов.



Мищикина Елена Александровна

Кандидат химических наук, окончила кафедру ХиТРЭЭ имени М.В. Ломоносова. Автор 18 работ, 2 изобретений. Область научных интересов – процессы экстракции и сорбции в химии и технологии металлов платиновой группы.



Громов Сергей Пантелеймонович

Доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, зам. директора Центра фотохимии РАН. Лауреат премии им. А. М. Бутлерова РАН. Автор более 320 научных работ, в том числе 265 статей, 24 обзоров и 7 книг, 24 изобретений, научного открытия (диплом Госкомитета СССР № 205). Область научных интересов – органическая химия, супрамолекулярная химия и нанотехнология органических материалов. Среди его учеников 2 доктора и 13 кандидатов наук.

ISBN 978-5-904742-18-8



9 785904 742188