004603055

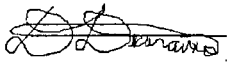
На правах рукописи

ДЖИГАЙЛО ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ, В ТОМ ЧИСЛЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва – 2010

– 3 ИЮН 2010

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Плетнев Игорь Владимирович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ГЕОХИ имени В.И. Вернадского РАН Федотов Петр Сергеевич
	доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Туранов Александр Николаевич
Ведущая организация:	Московский государственный областной университет

Защита состоится 19 мая 2010 года в 15 ч. 00 мин. в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 17 апреля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук **Торочешникова И.И.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Концентрирование и разделение ионов металлов, содержащихся в водных растворах, – важная аналитическая, препаративная и технологическая задача.

Так, определение щелочных (ЩМ) и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) важно для радиохимии, радиоэкологии и атомной промышленности (определение радиоизотопов), геологии, медицины и фармакологии. Часто требуется предварительное концентрирование ЩМ и ЩЗМ, несмотря на достижение относительно низких пределов определения этих металлов методами спектроскопии, хроматографии, ионного электрофореза и др. Кроме того, соответствующее оборудование часто дорого и/или недоступно (например, в случае ИСП-МС). Существует также много задач, решение которых требует разделения ЩМ и/или ЩЗМ, когда один из металлов необходимо определить, тогда как другой входит в состав матрицы образца. Примерами являются, например, определение калия в природных водах или сыворотке крови (K/Na) и ^{90}Sr в костной ткани (Sr/Ca). Примером подобных проблем в химической технологии может служить переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), которая подразумевает отделение активных радионуклидов, в том числе долгоживущего ^{137}Cs, от продуктов распада.

Концентрирование и разделение переходных металлов – также непростая задача, имеющая большую аналитическую значимость. Так, железо и медь – важные биогенные элементы; большинство переходных металлов в восстановленной форме и их сплавы являются ценными продуктами металлургии, в то время как их ионы – потенциальные загрязнители природных вод и почв. При этом одновременное определение большого числа переходных металлов в растворе без их предварительного разделения возможно только с использованием малодоступных методов, таких как ИСП-МС. Поэтому методы разделения и концентрирования ионов переходных металлов оправданно вызывают большой интерес.

Палладий – один из ценных металлов, находящий применение в автомобилестроении и химической промышленности (катализаторы), ювелирном деле и других областях. Основные источники палладия – сульфидные руды никеля, меди и серебра. В связи с истощением природных запасов палладия недавно предложено использовать в качестве его альтернативного источника ОЯТ, в котором данный металл накапливается вследствие протекания ядерных реакций. Таким образом, выделение и концентрирование палладия – актуальная геолого-аналитическая и химико-технологическая проблема.

Одним из наиболее простых и доступных, но, в то же время, эффективных методов разделения и концентрирования, в частности, ионов металлов, является экстракция. В зависимости от агрегатного состояния контактирующих фаз выделяют несколько вариантов экстракции. Одними из наиболее распространённых являются жидкость–жидкостная и «сорбционная» экстракция (извлечение соединений в органический растворитель, иммобилизованный на твёрдом сорбенте).

Однако большинство традиционных (молекулярных) органических растворителей, таких как бензол, толуол, хлороформ, гептан, диэтиловый эфир и т.п., – летучие, токсичные, пожаро- и взрывоопасные жидкости. Экологичной («зелёной») альтернативой им являются ионные жидкости (ИЖ) – низкоплавкие органических соли. Вследствие ионного строения, большинство ИЖ обладает чрезвычайно малым давлением насыщенного пара (нелетучи); кроме того, они, как правило, негорючи, электропроводны, часто – термически и химически стабильны. ИЖ уникальным образом сочетают свойства ионных соединений с сольватирующей способностью молекулярных растворителей.

Несмотря на то, что о существовании ИЖ известно уже более 100 лет, период их активного исследования и внедрения в различные области химии продолжается не более 20

лет. Поиск новых ИЖ, пригодных для экстракции, в частности, ионов металлов (в том числе – поиск ИЖ с собственными комплексообразующими группами) является актуальной задачей.

Также актуально решение ряда проблем, уже выявившихся при использовании ИЖ в экстракции – среди них дороговизна и/или недоступность, ограниченность ассортимента анионов, образующих гидрофобные ИЖ, и трудности утилизации последних, проблема потерь ИЖ и загрязнения водных фаз их компонентами в процессе экстракции и – часто – отсутствие высокой селективности.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы являлся поиск и исследование свойств экологичных, дешёвых, простых в получении и пригодных для многократного использования экстракционных систем, основанных на ИЖ, которые могли бы обеспечить эффективное выделение и концентрирование ионов ЩМ, ЩЗМ, переходных металлов и палладия(II) из водных растворов. Необходимо было изучить механизмы экстракции ионов металлов и определить факторы, влияющие на эффективность и селективность.

Частные задачи состояли в том, чтобы:

- исследовать экстракцию ионов металлов в различные ИЖ (как координационно-инертные, так и координационно-активные); изучить влияние различных факторов (pH водной фазы, природа противоиона, время контакта фаз, концентрация экстрагируемого металла и экстрагента, соотношение объёмов водной и органической фаз, совместное присутствие ионов металлов) на её эффективность; сравнить различные ИЖ и краун-эфиры (в случае ЩМ/ЩЗМ) по экстрагирующей способности;
- выяснить принципиальную возможность применения гидрофильных ИЖ в жидкость–жидкостной экстракции ионов ЩМ/ЩЗМ в присутствии краун-эфира и высаливателя; определить коэффициенты селективности для пар целевой ион/катион высаливателя;
- установить связь эффективности извлечения Cs^+ растворами краун-эфиров (КЭ) в ИЖ как со значениями констант устойчивости краун-эфирных комплексов цезия в средах соответствующих ИЖ, так и со способностью последних удерживать КЭ; на примере Cs^+ выявить вероятные механизмы экстракции ионов ЩМ в подобные системы;
- оценить вклад различных механизмов экстракции в общее извлечение ионов стронция на примере систем, содержащих дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и одну из двух новых ИЖ – *бис*(трифторметилсульфонил)имид 1-(2-этилгексил)-3-метилимидазолия ((2-EtHex)MImTf$_2$N) или салицилат триоктилметиламмония (TOMAS), при различных значениях pH и различной природе противоионов;
- выявить возможные механизмы экстракции ионов переходных металлов и палладия(II) в ИЖ TOMAS в отсутствие дополнительных экстрагентов; установить связь констант устойчивости салицилатных комплексов этих металлов с эффективностью их извлечения в TOMAS;
- исследовать жидкость–жидкостную экстракцию палладия(II) в ряд ИЖ из водных растворов; осуществить иммобилизацию данных ИЖ на мезопористом цеолите МСМ-41; изучить сорбционную экстракцию палладия(II) полученными материалами.

Научная новизна. Детально изучена экстракция ионов металлов (ЩМ/ЩЗМ, железо(III), медь(II), никель(II), марганец(II) и палладий(II)) из водных фаз в различные ИЖ, в том числе – координационно-активные, способные извлекать металлы в отсутствие дополнительных экстрагентов. Установлены факторы, влияющие на эффективность извлечения металлов и характер pH-профилей их экстракции.

Показана принципиальная возможность использования гидрофильных ИЖ в жидкость–жидкостной экстракции ионов ЩМ и ЩЗМ из водных растворов в присутствии высаливателя и краун-эфира.

Показано, что эффективность экстракции ЩМ и ЩЗМ краун-эфирами в *бис*(трифторметилсульфонил)имиды 1-алкил-3-метилимидазолия с разветвлённым алкильным радикалом значительно выше, чем в линейные аналоги. Комбинация ДЦГ18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N обеспечивает высокую эффективность и селективность по отношению к ионам K^+.

Показано значительное сродство ионов Cs^+ к салицилат- и сульфосукцинат-содержащим ИЖ (TOMAS и THADHSS, соответственно), что согласуется с аномально низкими значениями констант устойчивости краун-эфирных комплексов цезия в среде данных ИЖ.

Проведена оценка относительных и абсолютных вкладов различных механизмов экстракции в общее извлечение Sr^{2+} растворами ДЦГ18К6 в (2-EtHex)MImTf$_2$N и в TOMAS при различных значениях pH водных фаз. До настоящей работы в случае экстракции ионов ЩМ/ЩЗМ в растворы КЭ в ИЖ подобные исследования удавалось проводить только при нейтральном pH водных фаз; корректная оценка вкладов механизмов экстракции в подобные системы для области кислых сред получена впервые.

Предложены механизмы экстракции переходных металлов и палладия(II) в TOMAS.

Установлена способность мезопористого цеолита MCM-41 физически удерживать ряд ИЖ, даже гидрофильные. Показана возможность проведения высокоэффективной жидкость–жидкостной и сорбционной экстракции палладия(II) с использованием как «традиционных», так и новых ИЖ.

Практическая значимость работы связана с накоплением, систематизацией и анализом данных об использовании нового класса растворителей – ИЖ – в жидкость–жидкостной и сорбционной экстракции ионов металлов из водных растворов.

Предложен и апробирован на практике способ применения гидрофильных ИЖ в жидкость–жидкостной экстракции ЩМ и ЩЗМ в присутствии КЭ, основанный на применении высаливателя.

Установлено, что наличие в структуре ИЖ комплексообразующих групп (салицилатной, сульфосукцинатной) приводит к значительной экстрагирующей способности по отношению к ионам ЩМ и ЩЗМ, особенно цезия (заметная экстракция даже в отсутствие краун-эфиров). Показано, что системы ДЦГ18К6/TOMAS и ДЦГ18К6/THADHSS высокоселективны по отношению к цезию. Выявлены факторы, влияющие на вклады различных механизмов экстракции в общее извлечение ЩМ/ЩЗМ системами КЭ/ИЖ.

Показана способность ИЖ TOMAS в отсутствие дополнительных экстрагентов эффективно извлекать железо(III), медь(II) и палладий(II) из водных растворов.

Описаны материалы, содержащие MCM-41 и различные ИЖ, которые дают возможность концентрировать палладий(II) из относительно больших объёмов водной фазы.

Положения, выносимые на защиту.

- Результаты изучения экстракции ионов металлов (ЩМ, ЩЗМ, железа(III), меди(II), никеля(II), марганца(II) и палладия(II)) в различные ИЖ.
- Результаты сравнения экстрагирующей способности координационно-инертных и координационно-активных ИЖ.
- Результаты сравнения экстрагирующей способности различных краун-эфиров по отношению к ионам ЩМ/ЩЗМ.
- Значения констант устойчивости краун-эфирных комплексов цезия в среде ИЖ.

- Конкретные механизмы экстракции ионов металлов в ИЖ.
- Результаты применения иммобилизованных на твёрдых носителях ИЖ для извлечения палладия(II) из водных фаз.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на International conference "Green Solvents for Processes" (Фридрихсхафен, Германия, 2006), International Conference "Complexing Agents between Science, Industry, Authorities and Users" (Монте Верита, Аскона, Швейцария, 2007), II Всероссийской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2007), XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2008» (Москва, 2008), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2009» (Москва, 2009), 29th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology "ACHEMA 2009" (Франкфурт-на-Майне, Германия, 2009), 3rd Congress on Ionic Liquids (COIL-3) (Кэйрнс, Австралия, 2009), XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia "RCCT 2009" (Казань, 2009), III Всероссийской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2009).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, 1 глава в монографии и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях и конгрессах.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 5 глав экспериментальной части, включающих описание реагентов, аппаратуры и методик эксперимента, результаты работы и их обсуждение, а также выводов и списка цитируемой литературы.

Во **Введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы цели работы, её научная и практическая значимость.

Обзор литературы состоит из 3 глав. В *первой главе* дана историческая справка об ИЖ, приведены варианты их классификации, обсуждаются свойства ИЖ и основные области их применения. *Вторая глава* посвящена жидкость–жидкостной экстракции ионов металлов в ИЖ из водных фаз. В *третьей главе* описаны методы иммобилизации ИЖ на твёрдых носителях (сорбентах) и их применение в сорбционной экстракции ионов металлов из водных фаз.

Экспериментальная часть работы включает пять глав (с четвёртой по восьмую). В *четвёртой главе* перечислены все использованные исходные вещества, материалы и оборудование, а также подробно описана техника эксперимента. *Пятая глава* посвящена использованию гидрофильной ИЖ тетрафторбората N-бутил-4-метилпиридиния (BMPTB) в жидкость–жидкостной экстракции ионов ЩМ/ЩЗМ в присутствии высаливателя. В *шестой главе* описано исследование извлечения ионов ЩМ/ЩЗМ из водных растворов в ряд гидрофобных ИЖ как в отсутствие, так и в присутствии КЭ. *Седьмая глава* посвящена жидкость–жидкостной экстракции ряда переходных металлов в TOMAS в отсутствие дополнительных экстрагентов. В *восьмой главе* собрана информация об иммобилизации различных ИЖ на МСМ-41, свойствах полученных материалов и их способности к сорбционной экстракции палладия(II) из водных растворов. Полученные данные сопоставлены с результатами жидкость–жидкостной экстракции палладия(II) соответствующими ИЖ.

Объём диссертации составляет 287 страниц, включая 94 рисунка и 28 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 261 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Реагенты, растворы и аппаратура, использованные в эксперименте

В работе использовали **1 пиридиниевую ИЖ** – тетрафторборат N-бутил-4-метилпиридиния (BMPTB; Merck, 99%), **6 ИЖ на основе катионов замещённого имидазолия**: гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ($BMImPF_6$; синтезирован к.х.н. В.Г. Красовским, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН), хлориды 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BM_2ImCl; Fluka, 99%, любезно предоставлен д.х.н. А.А. Формановским) и 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-3-метилимидазолия ([3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl; синтезирован на кафедре общей химии Химического факультета МГУ д.х.н. А.В. Яценко с сотр.), *бис*(трифторметилсульфонил)имиды 1-бутил-3-метилимидазолия ($BMImTf_2N$; синтезирован д.х.н. А.А. Формановским с сотр., Институт биоорганической химии имени М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова), 1-гексил-3-метилимидазолия ($HMImTf_2N$; Solvent Innovation, 99%) и 1-(2-этилгексил)-3-метилимидазолия ((2-EtHex)MImTf_2N; синтезирован к.х.н. В.Е. Баулиным, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН), а также **3 ИЖ на основе катионов замещённого аммония**: хлорид триоктилметиламмония (TOMACl (Aliquat® 336); Aldrich) и впервые полученные в нашей группе (к.х.н. Егоров В.М.) салицилат триоктилметиламмония (TOMAS, или TOMAHSal) и дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADHSS). Структуры данных ИЖ приведены на рис. 1.

Для получения TOMAS и THADHSS использовали следующие реагенты и растворители: хлорид триоктилметиламмония (TOMACl (Aliquat® 336); Aldrich), салицилат натрия (Panreac, ч.д.а.), бромид тетрагексиламмония (Aldrich, 99%), дигексилсульфосукцинат натрия (ООО «Технолог», г. Переславль-Залесский, Россия, 97%), хлороформ (НПО «Экрос», г. Санкт-Петербург, Россия, х.ч.), $AgNO_3$ (ч.д.а.). Структуры ИЖ были подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектров, полученных на спектрометре ЯМР *DRX*500 (Bruker, Германия), рабочая частота 500 (^1H) и 126 МГц (^{13}C), растворители – $CDCl_3$ и ДМСО-D_6, соответственно.

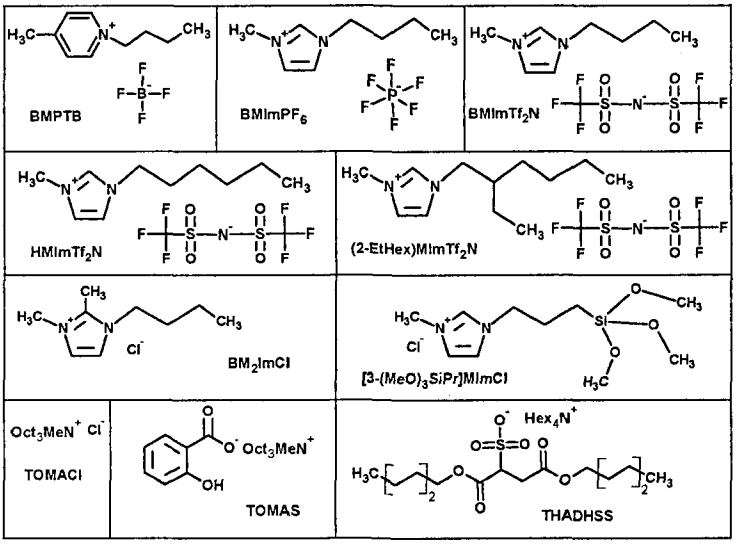


Рис. 1. Структуры ИЖ, использованных в работе.

Содержание воды в ИЖ определяли методом кулонометрического титрования по Фишеру с использованием титратора «*Эксперт-007*» (Эконикс-Эксперт, Россия) в Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН (к.х.н. Л.Н. Булатникова). Элементорганические анализы проводились там же (к.х.н. А.Г. Буяновская).

Для потенциометрического определения аминов применяли хлороформ (см. выше), абс. этанол (ч.д.а.), боратный буферный раствор (pH = 9,18) и стандартный раствор HCl (ч.д.а.). Спектрофотометрическое определение аминов проводили с использованием триоктиламина (х.ч.), пикриновой кислоты (ч.д.а.), гептана (х.ч.) и ацетонитрила (ч.д.а.). Раствор пикрата натрия готовили смешением необходимого количества пикриновой кислоты и гидроксида натрия (ч.д.а.) с последующим растворением смеси в ацетатном буферном растворе (pH = 4,0).

Для определения растворимости TOMAS в воде использовали салицилат натрия (см. выше) и раствор смеси фосфорной, уксусной и борной кислот (т. н. «универсальная буферная смесь», pH = 2,5).

В работе использовали **4 краун-эфира**: 18-краун-6 (18К6; Aldrich, 99%), дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6; производство ВНИПИМ, г. Тула, Россия, х.ч., смесь изомеров), дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6; синтезирован д.х.н. В.М. Полосиным, ФГУП Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ) и дифенилено-20-краун-6 (ДФ20К6; синтезирован к.х.н. В.Е. Баулиным, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН). Структуры данных КЭ приведены на рис. 2.

Перед растворением в ИЖ расслаивающуюся смесь изомеров ДЦГ18К6 интенсивно перемешивали до гомогенного состояния так, чтобы изомерный состав каждой навески был репрезентативен исходной смеси. 18К6 и ДБ18К6 расплавляли и выдерживали 3 ч в сушильном шкафу при 70 и 180°С, соответственно, а затем оставляли на 24 ч в эксикаторе при 25°С для удаления воды перед использованием.

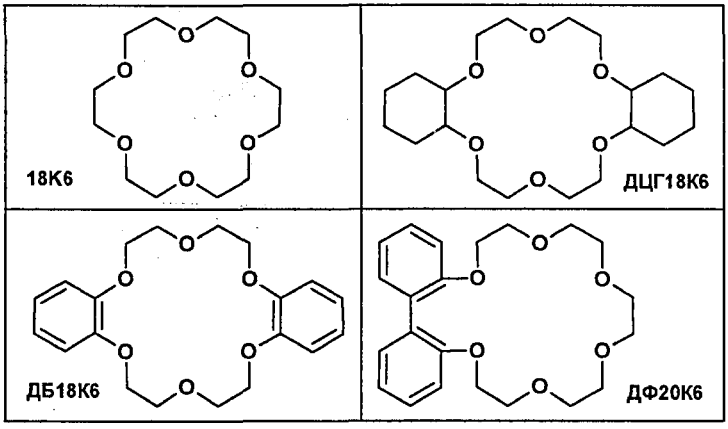


Рис. 2. Структуры КЭ, использованных в работе.

Мезопористый цеолит (молекулярное сито) МСМ-41, а также комплексы [3-(MeO)$_3$SiPr]MImCl/MCM-41 и $PdCl_2$/[3-(MeO)$_3$SiPr]MImCl/MCM-41, использованные для изучения сорбционной экстракции и реэкстракции палладия(II), получены в лаборатории кинетики и катализа на кафедре физической химии Химического факультета МГУ д.х.н. Романовским Б.В. с сотр.

МСМ-41 обладает сферической морфологией и представляет собой однородные кристаллиты сферической формы, размером 300 – 1000 нм, характеризующиеся гексагональной пространственно-упорядоченной системой однородных мезопор размером 22 Å. Площадь поверхности цеолита составляет 1010 $м^2/г$, а объем пор равен 0,85 $см^3/г$. Поверхность МСМ-41 покрыта силанольными группами. †

Содержание ИЖ [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl, ковалентно привитой на МСМ-41 (связи – $Si_{МСМ-41}$–O–$Si_{ИЖ}$–), составляет, по данным элементного анализа, 1,57 ммоль/г [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl/МСМ-41. ИЖ привита к подложке преимущественно 1 (элементный анализ) и 2 (^{29}Si ЯМР спектроскопия) «ножками». †

Содержание Pd в комплексе $PdCl_2$/[3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl/МСМ-41, полученного действием избытка $PdCl_2$ на [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl/МСМ-41 с последующим отмыванием непрореагировавшего хлорида палладия(II) ацетоном в аппарате Сокслета, по данным элементного анализа, составляет 0,80 ммоль/г. †

В качестве высаливателей для ВМРТВ испытывали $Al_2(SO_4)_3$ (ч.д.а.), Na_2SO_4 (х.ч.), CH_3COONH_4 (х.ч.), Na_2HPO_4 (ч.д.а.) и $MgSO_4$ (х.ч.).

Помимо вышеперечисленных веществ, в экстракционных экспериментах использовали стеариновую кислоту (StOH; х.ч.) и $LiTf_2N$ (Solvent Innovation, 99%).

Для установления требуемых значений pH использовали растворы LiOH (1 М), $HNO_{3конц.}$ (12,2 М), $HCl_{конц.}$ (13,1 М), $H_2SO_{4конц.}$ (17,9 М) и ледяной уксусной кислоты (17,3 М), все – квалификации ч.д.а. При необходимости из данных растворов готовили промежуточные – более разбавленные.

Перемешивание фаз экстракционных (сорбционных) систем осуществляли на перемешивающем устройстве *ПЭ-6410М* (НПО «Экрос», Россия). Для быстрого и эффективного разделения фаз системы центрифугировали на лабораторной центрифуге *«Ока»* (ОАО «Ветзоотехника», Россия; 1500 $мин^{-1}$). При необходимости отбор водных фаз осуществляли одноразовыми медицинскими шприцами, с последующим взятием аликвоты с помощью пипетки.

Измерение pH растворов осуществляли на pH-метре *pH-410* (ЗАО «Аквилон», Россия), снабженном стеклянным комбинированным микроэлектродом *ЭСЛК-13.7* как до, так и после экстракции. Этот прибор также использовали для проведения прямого потенциометрического титрования органических фаз, полученных после экстракции железа(III) из водных растворов.

Необходимый для спектрофотометрического определения цезия в водных фазах раствор, содержащий $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2$ (ч.д.а.) и $NaNO_2$ (х.ч.), готовили растворением точных навесок соответствующих солей в дистиллированной воде. Метанол квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Для спектрофотометрического определения переходных металлов и палладия(II) использовали сульфосалициловую кислоту, 4-(2-пиридилазо)резорцин, мурексид, KSCN, растворы соляной кислоты, аммиака и боратного буфера (pH = 9,18) – все квалификации ч.д.а.

Спектрофотометрическое определение 18К6 и ДБ18К6 в водных фазах проводили с использованием бромтимолового синего (ООО «Баум-Люкс», г. Москва, Россия, ч.д.а.), KNO_3, хлороформа, абс. этанола (квалификации см. выше) и фосфатного буфера (pH = 6.9).

Спектрофотометрические измерения (определение Cs, Fe(III), Ni(II), Mn(II), Pd(II), 18К6, ДБ18К6 и $HSal^-$; спектральный анализ экстрактов и водных фаз) проводили на спектрофотометре *UV-2201 UV-Vis Recording Spectrophotometer* (Shimadzu, Япония), используя кварцевые кюветы с l = 1 см.

† По данным, полученным д.х.н. Б.В. Романовским и д.х.н. А.В. Яценко с сотр.

Атомно-эмиссионную спектроскопию пламени (определение Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca и Sr) выполняли на пламенном фотометре ФПА-2 (ОАО «Загорский оптико-механический завод», Россия). При использовании этого метода градуировочные растворы, готовили, добавляя стандартные растворы металлов к водным растворам, предварительно уравновешенным с КЭ/ИЖ так, чтобы компенсировать возможные матричные эффекты.

Атомно-абсорбционные измерения (определение Cu(II) в водных фазах) проводили на атомно-абсорбционном спектрометре *ААС Квант-2А* (ООО «Кортэк», Россия).

Определение переходных металлов (Fe(III), Ni(II), Cr(III), Co(II), Zn и Mn(II)) при совместном присутствии методом масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) осуществляли на ИСП-масс-спектрометре *Agilent 7500* (Agilent Technologies, США).

Запись спектров ЯМР ^{133}Cs (39,38 МГц) произведена к.ф.-м.н. В.И. Приваловым в ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН на спектрометре *AVANCE II 300* (Bruker, Германия) по обычной одноимпульсной программе. Длительность импульса возбуждения составляла ~ 8 мкс (40°-импульс), период следования импульсов – 0,6 с, число накоплений – 500 ÷ 2000. Использовались ЯМР-калиброванные ампулы *506-P-7* диаметром 5 мм (Norell, США), внутрь которых помещался капилляр (Ø 1,5 мм), заполненный раствором $NaNO_3$ и $CsNO_3$ ($C_{Na} = C_{Cs} = 4{,}2 \cdot 10^{-2}$ М) в смеси H_2O – D_2O (1 об. : 5 об.). Сигнал дейтерия от D_2O использовали в качестве ядерной стабилизации резонансных условий. Сигнал от ионов Cs^+ использовался в качестве внутреннего стандарта в спектре ЯМР ^{133}Cs. Сигнал Cs^+ при каждой температуре калибровался 8 мкс и принимался за 0 м. д. Химические сдвиги в область «слабого» поля считали положительными. Поправки на объёмную диамагнитную восприимчивость не вводились. Температурные зависимости (в диапазоне 27 ÷ 57°C) спектров ЯМР получали в токе азота при требуемых температурах. После каждого изменения температуры в датчике образец перед записью спектра выдерживался 10 мин для установления равновесия.

Перед записью спектров ЯМР ^{133}Cs значения pH в ИЖ-фазах контролировали с помощью pH-метра *METTLER Toledo 320* (METTLER Toledo, Швейцария), калиброванном по стандартным буферным растворам Oy FF-Chemicals (Финляндия); работа выполнена д.х.н. К.И. Поповым (Московский государственный университет пищевых производств).

При изучении механизмов экстракции Sr^{2+} в (2-EtHex)MImTf$_2$N и TOMAS определение равновесных концентраций ионов (2-EtHex)MIm$^+$ и TOMA$^+$ в водных фазах проводили методом прямой потенциометрии с ионоселективным электродом на pH-метре – иономере «*Эксперт-001*» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 и рабочим ионоселективным электродом с плёночной мембраной. (Масса мембраны 0,2 г; состав: 2 % тетрафенилбората натрия, 33,3 % поливинилхлорида марки С-70, 66,6 % 2-нитрофенилоктилового эфира.) Для измерения использовали внутренние растворы с концентрациями ИЖ, равными $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ М. Для кондиционирования электроды погружались в самые разбавленные градуировочные растворы (как в случае TOMAS, так и в случае (2-EtHex)MImTf$_2$N). Внутренние и градуировочные растворы ИЖ готовили растворением их точных навесок в деионизованной воде. Данные опыты проводились совместно с к.х.н. Н.В. Шведене и к.х.н. Д.В. Чернышёвым на любезно предоставленном ими оборудовании.

Техника эксперимента и методики расчётов

Синтез TOMAS и THADHSS проводили по методикам, основанным на протекании обменной реакции между равными количествами галогенида четвертичного аммония и натриевой соли органической кислоты в хлороформе (TOMAS) или в воде (THADHSS).

Подбор высаливателя для ВМРТВ. В стеклянные пробирки при комнатной температуре (22 ± 2°C) вносили 0,5 мл ВМРТВ, приводили в контакт с 2,0 мл насыщенного

водного раствора испытуемой соли и встряхивали 15 мин на механическом вибраторе. Эксперимент также проводили с более разбавленными растворами сульфата магния (2,15, 1,24 и 0,46 М) при исходных объёмах водной и органической фаз 2,5 и 0,5 мл, соответственно. Определяли объёмы высоленных фаз и испытывали их способность растворять ДЦГ18К6.

Экстракция нитратов металлов в ВМРТВ в присутствии краун-эфира. В стеклянные пробирки вносили необходимое количество нитрата экстрагируемого металла, сульфата магния, устанавливали нужное значение pH (при этом объём водных фаз составлял 2,5 мл, а исходная концентрация металла – $1{,}5\cdot10^{-3}$ М), добавляли 0,5 мл ВМРТВ и встряхивали на механическом вибраторе в течение 15 мин, фазы разделяли. Определяли объёмы высоленных фаз и растворяли в них точные навески ДЦГ18К6 до установления концентрации $1{,}5\cdot10^{-1}$ М. Затем фазы объединяли и снова встряхивали в течение 2 ч при комнатной температуре. После достижения равновесия фазы разделяли, определяли объёмы высоленных фаз; контроль за содержанием металлов осуществляли по водной и ИЖ-фазам (для магния – только по водным фазам).

Здесь и далее значения степеней извлечения (R, %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$R,\% = \left(1 - \frac{C_W}{C_W^0}\right)\cdot 100\% \text{ или } R,\% = \frac{V_O}{V_W}\cdot\frac{C_O}{C_W^0}\cdot 100\%$$

и

$$D = \frac{C_O}{C_W} = \frac{R,\%}{100 - R,\%}\cdot\frac{V_W}{V_O},$$

где C_W^0 и C_W – исходная и равновесная концентрации металла в водной фазе (моль/л), соответственно, C_O^0 – равновесная концентрация металла в органической (высоленной) фазе (моль/л), V_W и V_O – объёмы водной и органической (высоленной) фаз (мл), соответственно.

Экстракция ионов ЩМ и ЩЗМ в гидрофобные ИЖ. *Экстракцию ионов Cs^+ в ИЖ в отсутствие КЭ* проводили, добавляя аликвоты насыщенных водой ИЖ (0,5 мл в случае TOMAS, THADHSS и $BMImPF_6$; 1,0 мл для $BMImTf_2N$, (2-EtHex)$MImTf_2N$ и 2,0 мл в случае $HMImTf_2N$) к водным $1{,}5\cdot10^{-3}$ М растворам $CsNO_3$ (5,0 мл для TOMAS, THADHSS и $BMImPF_6$; 3,0 мл для $BMImTf_2N$, (2-EtHex)$MImTf_2N$ и 2,0 мл для $HMImTf_2N$). Двухфазные системы встряхивали на перемешивающем устройстве в течение 2 ч. После центрифугирования (15 мин) и отделения водных фаз в последних определяли значения равновесных pH и остаточные содержания металлов (фотометрия пламени). *Экстракцию ионов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Ca^{2+} и Sr^{2+} в $BMImPF_6$ в отсутствие КЭ* проводили полностью аналогично при $V_W : V_O = 3$ (Li^+, Na^+, Ca^{2+}), 5 (K^+, Sr^{2+}) и 10 (Rb^+, Cs^+). В случае *(2-EtHex)MImTf2N, TOMAS и THADHSS* соотношение $V_W : V_O$ составляло 10 для ионов всех ЩМ и ЩЗМ. Для изучения pH-профилей экстракции ионов Cs^+ в ИЖ в присутствии КЭ точные навески 18К6, ДЦГ18К6, ДФ20К6 или ДБ18К6 растворяли в ИЖ, насыщенных дистиллированной водой. ДЦГ18К6 и ДФ20К6 использовали для экстракции ионов всех ЩМ/ЩЗМ, 18К6 и ДБ18К6 – только для Cs^+. Исходные концентрации 18К6, ДЦГ18К6, ДФ20К6 составляли $C(18K6)_0 = C(ДЦГ18K6)_0 = C(ДФ20K6)_0 = 1{,}5\cdot10^{-1}$ М для всех исследованных ИЖ. Исходный раствор ДБ18К6 в $BMImTf_2N$ имел ту же концентрацию. Вследствие ограниченной растворимости, содержание ДБ18К6 в TOMAS и THADHSS было ниже ($C(ДБ18K6)_0 = 5\cdot10^{-2}$ М). Для того чтобы в случае всех исследуемых ИЖ обеспечить одинаковые соотношения $C(CE)_0 : C(M^+)_0 \approx 100$ и $\nu(CE)_0 : \nu(M^+)_0 = 10$, исходную

концентрацию цезия в водных фазах, приводимых в контакт с ДБ18К6/TOMAS и ДБ18К6/THADHSS, устанавливали равной $C(Cs^+)_0 = 5\cdot10^{-4}$ М. Соотношение объёмов фаз составляло $V_W : V_O = 10$ во всех случаях. Дальнейшие процедуры полностью аналогичны тем, что описаны для экстракционных систем без КЭ. *Экстракцию ионов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Ca^{2+} и Sr^{2+} в $BMImPF_6$ в присутствии ДЦГ18К6* проводили полностью аналогично при $V_W : V_O = 5$ (Li^+) и 10 (Na^+, K^+, Rb^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}). В случае *(2-EtHex)MImTf$_2$N, TOMAS и THADHSS* соотношение $V_W : V_O$ составляло 10 для ионов всех ЩМ и ЩЗМ.

Определение составов и ряда термодинамических характеристик комплексов цезия с 18К6 и ДБ18К6 в среде ИЖ методом ^{133}Cs ЯМР. В пенициллиновых виалах параллельно готовили 9 – 14 растворов $CsNO_3$ и КЭ в насыщенных водой ИЖ, зафиксировав концентрацию нитрата цезия (0,004 ÷ 0,016 М) и варьируя концентрацию КЭ ($0 \le C_{КЭ} \le 20\cdot C_{Cs}$). Последнюю устанавливали равной $C_{КЭ} = 0$, 0,15, 0,30, 0,45, 0,60, 0,75, 0,90, 1,2, 1,5, 2,5, 5, 10, 15 и $20\cdot C_{Cs}$. Растворы готовили, помещая в виалы точные навески $CsNO_3$ и КЭ с последующим добавлением аликвоты ИЖ (растворы $CsNO_3$ в 18К6/BMImPF$_6$, 18К6/BMImTf$_2$N, 18К6/TOMAS, ДЦГ18К6/TOMAS и 18К6/THADHSS), либо смешивая в виалах аликвоты предварительно приготовленных растворов $CsNO_3$/ИЖ и КЭ/ИЖ (ДБ18К6/BMImTf$_2$N, 18К6/HMImTf$_2$N и 18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N). Для всех соотношений КЭ : $CsNO_3$ снимали спектры ^{133}Cs ЯМР, отображавшие зависимость химических сдвигов иона цезия от концентрации КЭ ($\delta_{Cs} = f(C_{КЭ})$) в ИЖ-фазах. Их запись проводили при 27, 32, 37 и 42°С (18К6/BMImPF$_6$); 27, 35, 43 и 50°С (18К6/BMImTf$_2$N, 18К6/HMImTf$_2$N, 18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N, 18К6/TOMAS, ДЦГ18К6/TOMAS и 18К6/THADHSS) и 27, 35, 43, 50 и 57°С (ДБ18К6/BMImTf$_2$N). Ступенчатые константы устойчивости краун-эфирных комплексов цезия рассчитывали с помощью программ *SigmaPlot* и *HypNMR2000*. Исходя из температурных зависимостей ступенчатых констант устойчивости комплексов, определяли их ΔG, ΔH и ΔS (*Aqua Solution*).

Контроль за содержанием катионных составляющих (2-EtHex)MImTf$_2$N и TOMAS в водных фазах после экстракции осуществляли методом прямой потенциометрии с ионоселективным электродом. Абсолютный вклад катионообменного механизма экстракции в общее извлечение стронция рассчитывали по формуле:

$$(R_{Sr})_{CEM},\% = \frac{\Delta C(Sr_w^{2+})_{CEM}}{C(Sr_w^{2+})_0}\times 100\% = \frac{C(Cat_w^+)_{ex} - C(Cat_w^+)_{eq}}{2\times C(Sr_w^{2+})_0}\times 100\%,$$

где $C(Sr_w^{2+})_0$ – исходная концентрация Sr^{2+} в водной фазе, $\Delta C(Sr_w^{2+})_{CEM}$ – уменьшение концентрации стронция в водной фазе, обусловленное катионообменным механизмом экстракции, $C(Cat_w^+)_{ex}$ – концентрация катионной составляющей ИЖ в водной фазе после экстракции, $C(Cat_w^+)_{eq}$ – концентрация катионной составляющей ИЖ в водной фазе, уравновешенной с КЭ/ИЖ в условиях контрольного («холостого») эксперимента. Абсолютный вклад традиционных механизмов экстракции в общее извлечение стронция оценивали по разности:

$$(R_{Sr})_{TEM},\% = (R_{Sr})_{tot},\% - (R_{Sr})_{CEM},\%,$$

где $(R_{Sr})_{tot},\%$ – общее извлечение стронция. Используя абсолютные значения $(R_{Sr})_{CEM},\%$ и $(R_{Sr})_{TEM},\%$, рассчитывали удельные вклады механизмов экстракции и парциальные коэффициенты распределения стронция ($(D_{Sr})_{CEM}$ и $(D_{Sr})_{TEM}$).

Определение pH-профилей распределения КЭ при извлечении цезия проводили параллельно исследованию pH-профилей экстракции металла, используя органические фазы

(экстракты) тех же систем. Контроль за содержанием ДБ18К6 осуществляли по органическим фазам, спектрофотометрически (по собственному поглощению КЭ). Степени удерживания (R(КЭ), %) для ДБ18К6 рассчитывали по уравнению:

$$R(КЭ),\ \% = [C_o(КЭ)/C_o^0(КЭ)]\cdot 100\%,$$

где C_o^0(КЭ) и C_o(КЭ) обозначают исходную и равновесную концентрации КЭ в органической фазе (экстракте), соответственно; расчёт коэффициентов распределения D(КЭ) проводили так же, как для металлов.

Распределение 18К6 исследовали, контролируя содержание КЭ, перешедшего в постэкстракционные водные фазы по экстракционно-фотометрической методике. Степени удерживания (R(КЭ), %) и коэффициенты распределения (D(КЭ)) для 18К6 рассчитывали так же, как для металлов, принимая во внимание, что C_o(КЭ) = C_o^0(КЭ) – $10\cdot C_w$(КЭ), где C_w(КЭ) обозначает равновесную концентрацию КЭ в водной фазе.

Экстракция переходных металлов в TOMAS Определение pH-профилей экстракции переходных металлов (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Mn^{2+}) в TOMAS проводили, добавляя аликвоты насыщенных водой ИЖ (0,5 мл в случае Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и 1,0 мл в случае Mn^{2+}) к водным $1\cdot10^{-4}$ и $1\cdot10^{-3}$ М (для Mn^{2+} – только $1\cdot10^{-4}$ М) растворам $Fe_2(SO_4)_3$ (*в пересчёте на* Fe^{3+}), $Cu(NO_3)_2$, $NiCl_2$ (по 2,5 мл) и $MnCl_2$ (1,0 мл). Двухфазные системы встряхивали на перемешивающем устройстве в течение времени, необходимого для достижения экстракционного равновесия (15 мин для Fe^{3+}, 25 мин для Cu^{2+} и Mn^{2+}, 30 мин для Ni^{2+}). Контроль за содержанием металлов проводили по водным фазам, используя спектрофотометрические (Fe^{3+}, Ni^{2+} и Mn^{2+}) и атомно-абсорбционную (Cu^{2+}) методики. *Выделение железа(III) из модельных смесей, содержащих другие переходные металлы.* Две модельные смеси (10,0 мл), содержащие $1\cdot10^{-3}$ М $Fe_2(SO_4)_3$ (в пересчёте на Fe^{3+}) и равные молярные концентрации ($1\cdot10^{-3}$ и $1\cdot10^{-2}$ М) $NiCl_2$, $Cr_2(SO_4)_3$ (в пересчёте на Cr^{3+}), $CoSO_4$, $ZnSO_4$ и $MnCl_2$, перемешивали в течение 2 ч с 2,0 мл насыщенного водой TOMAS. Контроль за содержанием металлов осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). *Элементный анализ экстрактов и водных фаз.* К 2 аликвотам (по 20,0 мл) водных растворов $Fe_2(SO_4)_3$ (C_o(Fe) = $1\cdot10^{-1}$ и $2\cdot10^{-1}$ М) добавили по 4,0 мл насыщенного водой TOMAS и перемешивали системы в течение 15 мин. После центрифугирования (1 ч) провели разделение фаз; от каждой водной фазы отобрали две порции (15,0 и 3,0 мл). Аликвоты объёмом 3 мл использовали для измерения pH, определения остаточных концентраций металла и установления спектральных характеристик. Аликвоты объёмом 15 мл помещали в предварительно взвешенные круглодонные колбы и отгоняли воду на роторном испарителе при нагревании. После охлаждения до комнатной температуры в эксикаторах колбы с твёрдыми остатками взвешивали, чтобы по разности определить массы твёрдых остатков. Содержание азота в последних определяли по методу Кьельдаля. Азот и серу в предварительно взвешенных образцах, отобранных из экстрактов, определяли по методу Кьельдаля и гравиметрически в форме $BaSO_4$, соответственно. *Кислотность экстрактов* определяли прямым потенциометрическим титрованием.

Жидкость–жидкостная и сорбционная экстракция палладия(II). *Определение pH-профилей жидкость–жидкостной экстракции Pd(II) в гидрофобные ИЖ* (TOMAS, Aliquat® 336 (TOMACl), $BMImPF_6$ и $BMImTf_2N$) проводили, добавляя аликвоты насыщенных водой ИЖ (0,2 мл) к 42,0 (TOMAS), 63,3 (TOMACl), 85,3 ($BMImTf_2N$) и 118,5 мл ($BMImPF_6$) водных $2\cdot10^{-3}$, $4\cdot10^{-3}$ и $8\cdot10^{-3}$ М растворов $PdCl_2$, при необходимости подкисленных HCl. Двухфазные системы перемешивали в течение 12 ч – времени, заведомо достаточного для достижения экстракционного равновесия во всех случаях. Контроль за содержанием палладия(II) в постэкстракционных водных фазах осуществляли спектрофотометрически. *Иммобилизация ИЖ на мезопористом цеолите MCM-41.* Помещённые в стеклянные

пробирки точные навески $BMImPF_6$ (0,235 г), $BMImTf_2N$ (0,345 г), BM_2ImCl (0,150 г), [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl (0,222 г), TOMACl (0,330 г) и TOMAS (0,406 г), каждая из которых соответствует 785 мкмоль ИЖ, растворили в порциях ацетона по 10,0 мл, после чего в каждый раствор внесли по 0,500 г порошка мезопористого цеолита МСМ-41. Полученные взвеси интенсивно перемешивали в течение 6 ч, после чего выпаривали ацетон до постоянной массы сухих остатков. К измельчённым сухим остаткам добавляли по 50,0 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 6 ч, после чего системы центрифугировали (30 мин) и полностью декантировали водные фазы, удаляя шприцом их остатки. Пробирки помещали в эксикатор и высушивали до постоянной массы (m_{const}), определяя относительные потери ИЖ по уравнению $\frac{0{,}500 + m_0(ИЖ) - m_{const}}{m_0(ИЖ)} \cdot 100\%$, где $m_0(ИЖ)$ – исходная масса ИЖ, нанесённой на МСМ-41. Если полученное значение не превышало 5% ($BMImPF_6$, $BMImTf_2N$, TOMACl и TOMAS), то считали, что ИЖ количественно удерживается на сорбенте; в противном случае (BM_2ImCl и [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl) процедуру повторяли до тех пор, пока системы ИЖ/МСМ-41 не начинали соответствовать этому критерию. Предельные степени удерживания $BMImPF_6$, $BMImTf_2N$, TOMACl и TOMAS на МСМ-41 определяли, добавляя к полученным системам ИЖ/МСМ-41 по 300 мкмоль соответствующих ИЖ в 10,0 мл ацетона и проводя описанные выше процедуры. При этом, если относительные потери ИЖ после первого промывания и просушки не превышали 5%, то к сухому остатку снова добавляли раствор ацетона, содержащий 300 мкмоль ИЖ. Для корректного сравнения способности разных ИЖ, физически иммобилизованных на МСМ-41, к сорбционной экстракции Pd(II) из водных растворов готовили системы ИЖ/МСМ-41, содержащие 400 мкмоль ИЖ/0,5 г МСМ-41, что соответствует наименьшему предельному удерживанию ИЖ (BM_2ImCl) на МСМ-41. Нанесение проводили, как описано выше. *Извлечение палладия(II) иммобилизованными ИЖ.* Сорбционная экстракция Pd(II) ИЖ [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl, ковалентно иммобилизованной на МСМ-41. К 30,0 мл водных $5{\cdot}10^{-5}$, $2{,}5{\cdot}10^{-4}$, $5{\cdot}10^{-4}$ и $1{\cdot}10^{-3}$ М растворов $PdCl_2$, при необходимости подкисленных HCl, добавляли точные навески [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl/МСМ-41 (20 мг; ~30 мкмоль ИЖ). Двухфазные системы перемешивали в течение 72 ч – времени, заведомо достаточного для достижения экстракционного равновесия во всех случаях. Необходимые объёмы водных фаз отбирали медицинскими шприцами после центрифугирования (30 мин), после чего определяли равновесные значения pH и остаточные концентрации палладия(II). *Сорбционная экстракция Pd(II) физически иммобилизованными ИЖ при их содержании, равном 800 мкмоль ИЖ/1 г МСМ-41.* К 30,0 мл водных $5{,}33{\cdot}10^{-5}$, $2{,}67{\cdot}10^{-4}$ и $5{,}33{\cdot}10^{-4}$ М растворов $PdCl_2$, при необходимости подкисленных HCl, добавляли точные навески ИЖ/МСМ-41 (20 мг; 16 мкмоль ИЖ). *Сорбционная экстракция Pd(II) физически иммобилизованными ИЖ при их предельном удерживании на МСМ-41.* К 30,0 мл водных $5{\cdot}10^{-5}$ и $5{\cdot}10^{-4}$ М растворов $PdCl_2$, при необходимости подкисленных HCl, добавляли точные навески ИЖ/МСМ-41 (по 20 мг), за исключением BM_2ImCl/МСМ-41.

Экстракция ионов ЩМ и ЩЗМ в гидрофильную ИЖ ВМРТВ в присутствии высаливателя

Ранее получены[1] данные о комплексообразовании КЭ с ионами ЩМ в среде указанной ИЖ. Кристаллические хлорид, нитрат и перхлорат натрия в ВМРТВ практически нерастворимы, а растворимость в ней ДБ18К6 и 18К6 оказалась очень хорошей – 0,2 М при 20 – 25°С; это на несколько порядков выше, чем в воде. В то же время добавление к ВМРТВ воды резко повышает растворение в ней неорганических солей натрия, не снижая при этом растворимости ДБ18К6. В растворителе, содержащем 0,7 мольных долей воды и 0,3 мольных долей ВМРТВ, устойчивость комплексов цезия и натрия с 18-краун-6 повышается на порядок, по сравнению с водой (при этом устойчивость комплексов цезия выше, чем натрия). Таким образом, можно ожидать, что тетрафторборат N-бутил-4-метилпиридиния пригоден – при условии отделения от воды, в самостоятельную фазу – для извлечения ионов ЩМ (и ЩЗМ) металлов с КЭ.

Выбор высаливателя. При высаливании насыщенными водными растворами Na_2SO_4, CH_3COONH_4, Na_2HPO_4 и $MgSO_4$ в системе вода – ВМРТВ наблюдается образование двух несмешивающихся жидких фаз. При этом в случае Na_2SO_4 и $MgSO_4$ высоленная фаза (обогащённая ИЖ; далее – фаза ИЖ) располагается над высаливающей (обогащённой высаливателем; далее – водная фаза); в двух других случаях – под ней. Эффективность высаливания характеризуют данные, приведённые в табл. 1.

Таблица 1. Эффективность расслаивания фаз при высаливании

Высаливатель	Отношение объема высоленной фазы к исходному объему ИЖ, $V_{ИЖ}/V^0_{ИЖ}$
Na_2SO_4	0,40
CH_3COONH_4	0,80
Na_2HPO_4	0,84
$MgSO_4$	0,90

Видно, что $MgSO_4$ – наиболее эффективный из опробованных высаливателей. В дальнейших экспериментах использовали именно этот высаливатель, дополнительное преимущество которого состоит в том, что магний дает с КЭ менее устойчивые комплексы, чем литий, натрий или аммоний. Было изучено высаливающие действие более разбавленных, чем насыщенный, растворов сульфата магния. Для растворов $MgSO_4$ при концентрации 2,15 М, 1,24 и 0,46 М отношение объема высоленной фазы к исходному объему ИЖ составляет 0,8, 0,7 и 0,3, соответственно. В дальнейшем использовали раствор $MgSO_4$ с двумя первыми значениями концентраций, поскольку в этом случае эффективность высаливания можно считать приемлемой.

При введении в экстракционную систему КЭ коэффициенты распределения натрия и цезия (а также калия и стронция) достигают заметных значений и существенно превышают коэффициент распределения магния (рис. 3, табл. 2).

Таким образом, введение КЭ позволяет селективно и эффективно извлекать в ИЖ-фазу ионы калия. Несмотря на особенности, вызванные присутствием высаливателя, в целом, ряд селективности извлечения (при постоянной концентрации высаливателя) отвечает классической для краун-эфиров «18-6» последовательности: $K^+ > Cs^+ > Na^+$, соблюдающейся и для экстракции в гидрофобные ИЖ. Полученные результаты подтверждают возможность

[1] Popov K., Rönkkömäki H., Hannu-Kuure M., Kuokkanen T., Lajunen M., Vendilo A., Oksman P., Lajunen L.H.J. Stability of crown-ether complexes with alkali-metal ions in ionic liquid-water mixed solvents. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2007. V. 59. P. 377 – 381.

использования гидрофильной ИЖ ВМРТВ для извлечения ионов ЩМ и ЩЗМ с КЭ из водных растворов.

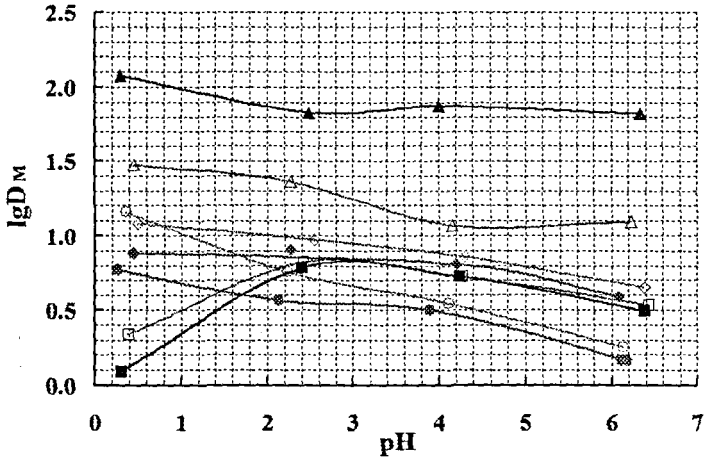


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения катионов металлов в системе ДЦГ18К6 – ВМРТВ – H_2O – $MgSO_4$ от pH ($V_{ВМРТВ,\,0}$ = 0,5 мл; $V_{выс.,\,0}$ = 2,5 мл; $C(MgSO_4)$ = 1,24 (○, △, ◊, □) или 2,15 (●, ▲, ◆, ■) М; C(ДЦГ18К6) = $1{,}5\cdot10^{-1}$М; t = 2 ч; T = 22 ± 2°C).
Обозначения: ●, ○ – Na^+; ▲, △ – K^+; ◆, ◊ – Cs^+; ■, □ – Sr^{2+}.

Таблица 2. Значения коэффициентов селективности $\alpha_{M/Mg} = D_M/D_{Mg}$ (M = Na, K, Cs, Sr) в системе ДЦГ18К6 – ВМРТВ – H_2O – $MgSO_4$ (pH = 2 ÷ 3)

M^{n+}	$C(MgSO_4)$, М	D_M	$\alpha_{M/Mg}$
Na^+	1,24	5,77	3,50
	2,15	3,66	2,29
K^+	1,24	22,9	13,9
	2,15	67,8	42,4
Cs^+	1,24	9,44	5,72
	2,15	8,09	5,06
Sr^{2+}	1,24	6,68	4,05
	2,15	6,10	3,81

Экстракция ионов щелочных и щелочноземельных металлов в «традиционные» и высокоспецифичные ионные жидкости (ВСИЖ)

Бис(трифторметилсульфонил)имидные имидазолиевые ИЖ весьма удобны для экстракции: достаточно гидрофобны, имеют невысокую вязкость, позволяющую использовать их в качестве разбавителей экстрагентов, а также устойчивы в кислых и щелочных средах. Именно с этими ИЖ в присутствии ДЦГ18К6 получены рекордные коэффициенты распределения Sr^{2+}, однако, это достигается за счёт катионного обмена, сопровождающегося переходом катионной составляющей ИЖ в воду, а, следовательно, потерей недешёвой ИЖ и загрязнением водных растворов производными имидазолия. Простое наращивание гидрофобности катионной составляющей ИЖ (за счёт удлинения

и/или перфторирования радикалов), хотя и подавляет катионный обмен, приводит к резкому падению извлечения ионов ЩМ/ЩЗМ. Предполагалось, что наличие объёмного, но разветвлённого радикала при катионе имидазолия позволит сохранить относительно высокую эффективность экстракции при значительном подавлении катионного обмена. Кроме того, ИЖ с такими катионами замещённого имидазолия ранее в литературе не исследовали, поэтому представляло интерес сравнить экстракционные свойства ИЖ (2-EtHex)MImTf$_2$N с изученными свойствами её линейного изомера – OMImTf$_2$N. Однако основными объектами данного исследования являлись новые ВСИЖ, недавно синтезированные к.х.н. Егоровым В.М. – TOMAS и THADHSS. Немаловажным аргументом в пользу их изучения являлась вероятность протекания реакций комплексообразования (хотя бы и слабого) между функционально-аналитическими группами (ФАГ) в анионах ВСИЖ и катионами экстрагируемых металлов. Действительно, стабильность салицилатных и дигексилсульфосукцинатных комплексов ЩМ и ЩЗМ невелика, однако концентрация салицилат- и дигексилсульфосукцинат-анионов в «массе» насыщенных водой TOMAS и THADHSS составляет 1,68 и 1,29 М, соответственно. Таким образом, предполагалось добиться подавления катионообменного механизма экстракции благодаря наличию в составе ВСИЖ больших гидрофобных катионов TOMA$^+$ и THA$^+$, компенсировав падение эффективности экстракции ЩМ и ЩЗМ за счёт их комплексообразования с анионными ФАГ.

Экстракция щелочных и щелочноземельных металлов в (2-EtHex)MImTf$_2$N. На рис. 4 – 6 показаны зависимости десятичных логарифмов коэффициентов распределения ионов ЩМ и ЩЗМ от pH водного раствора для (2-EtHex)MImTf$_2$N как в отсутствие, так и в присутствии ДЦГ18К6. Рис. 5 позволяет сравнить результаты извлечения Na$^+$ в ДЦГ18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N с литературными данными для ДЦГ18К6/*n*-C$_n$H$_{2n+1}$MImTf$_2$N, а рис. 6 – результаты извлечения Sr^{2+} в ДЦГ18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N с литературными данными для ДЦГ18К6/OMImTf$_2$N.

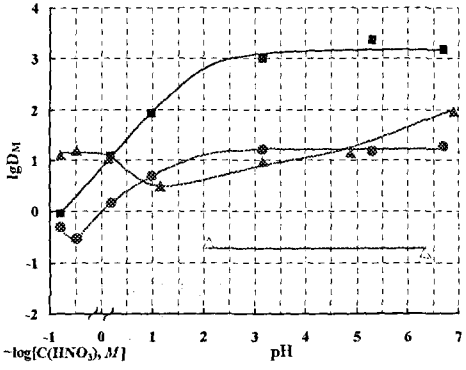


Рис. 4. Зависимости lg*D* для Na$^+$ (●), K$^+$ (■) и Cs$^+$ (Δ, ▲) (по 1,5·10^{-3} М) в системах (2-EtHex)MImTf$_2$N – H$_2$O (Δ) и (ДЦГ18К6 + (2-EtHex)MImTf$_2$N) – H$_2$O (●, ■, ▲) от pH. C_o^0(ДЦГ18К6) = 0 или 1,5·10^{-1} М.

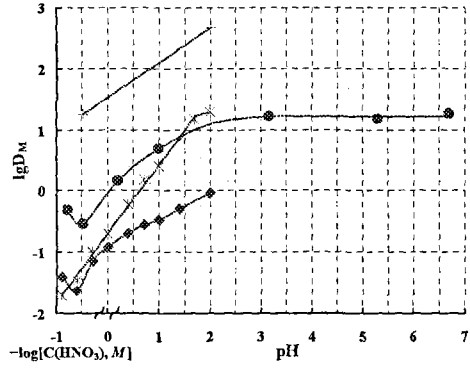


Рис. 5. Зависимости lg*D* для Na$^+$ (1,5·10^{-3} М) в системах (ДЦГ18К6 + ИЖ) – H$_2$O от pH, где ИЖ = EMImTf$_2$N (+), PeMImTf$_2$N (*ж*) и DMImTf$_2$N (♦), C_o^0(ДЦГ18К6) = 1,0·10^{-1} М (по литературным данным[‡]); (2-EtHex)MImTf$_2$N (●), C_o^0(ДЦГ18К6) = 1,5·10^{-1} М (по данным настоящей работы).

[‡] Dietz M.L., Stepinski D.C. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the "greenness" of RTILs as extraction solvents. // Green. Chem. 2005. V. 7. P. 747 – 750.

Как видно из рис. 4, экстракция калия при pH = 2 – 7 является количественной, причём при pH ≥ 1 значения D_K превышают величины D_{Na} и D_{Cs} на 1 – 2 lg-единицы, обеспечивая значительную селективность для пар K/Na и K/Cs.

Ряд экстракционной селективности при pH = 5,5 – 7,0 ($K^+ > Cs^+ > Na^+$) совпадает с характерным для КЭ группы "18-6".

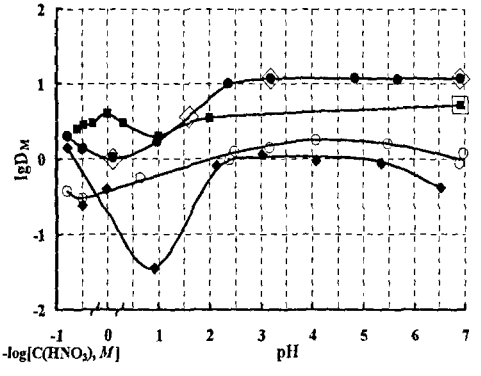


Рис. 6. Зависимости lg*D* для Ca^{2+} (♦) и Sr^{2+} (○, ●, ■) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системах (2-EtHex)MImTf$_2$N – H_2O (○), (ДЦГ18К6 + (2-EtHex)MImTf$_2$N) – H_2O (♦, ●) и (ДЦГ18К6 + OMImTf$_2$N) – H_2O (■) от pH. ♦, ○, ● – по данным настоящей работы, C_o^0(ДЦГ18К6) = 0 и $1{,}5\cdot10^{-1}$ М; ■ – по данным Дитца*, C_w^0(Sr) = $3{,}10\cdot10^{-3}$ М, C_o^0(ДЦГ18К6) = $2{,}02\cdot10^{-1}$ М. ◊, □ – значения pH, при которых определяли вклады механизмов экстракции в общее извлечение Sr^{2+} в настоящей работе (◊) и в работе Дитца (□).

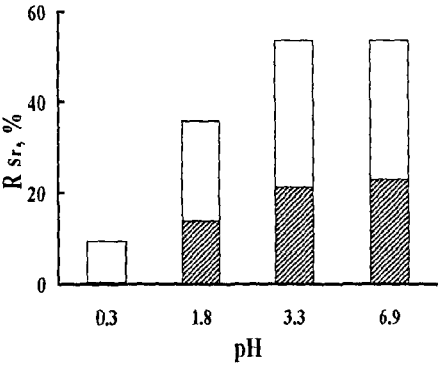


Рис. 7. Абсолютные вклады катионообменного (заштрихованная область) и «традиционных» (бела область) механизмов экстракции в общее извлечени Sr^{2+} (противоион – нитрат; ДЦГ18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N).

К сожалению, литературных данных о pH-профилях экстракции ионов ЩМ в ДЦГ18К6/OMImTf$_2$N нет, поэтому представляется целесообразным сравнить построенные по литературным данным (см. сноску) pH-профили экстракции Na^+ в EMImTf$_2$N, PeMImTf$_2$N и DMImTf$_2$N (где E – этил, Pe – *н*-пентил, D – *н*-децил) в присутствии ДЦГ18К6 с профилем, полученным для системы ДЦГ18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N (рис. 5). Отметим ряд интересных фактов. Во-первых, обращает на себя внимание наличие областей спада при pH/pC(HNO_3, M) = –0,5 – 2 с максимальными значениями тангенса угла наклона, близкими к 1, для всех 4 ИЖ, что, вероятно, объясняется конкуренцией ионов Na^+ и H_3O^+ за полость КЭ. Во-вторых – расположение pH-профилей по оси ординат. Весьма тривиален тот факт, что D_{Na} падает в ряду EMImTf$_2$N < PeMImTf$_2$N < DMImTf$_2$N, как и то, что значения D_{Na}, полученные для (2-EtHex)MImTf$_2$N, уступают на ~1,5 порядка D_{Na}(EMImTf$_2$N) и превосходят на ~1 порядок D_{Na}(DMImTf$_2$N). Это легко объясняется подавлением катионообменного механизма экстракции по мере удлинения алкильного радикала в катионе ИЖ. Нетривиальным является то, что значения D_{Na}((2-EtHex)MImTf$_2$N) сопоставимы с D_{Na}(PeMImTf$_2$N). Таким образом, разветвление алкильного радикала ИЖ компенсирует ожидаемый спад экстракционной эффективности, вызванный его удлинением на три метиленовые группы. Данный факт можно приписать лучшей сольватации краун-эфирных комплексов Na^+ ИЖ с разветвлёнными радикалами, чем ИЖ с их линейными изомерами. Аналогичная ситуация наблюдается при сравнении построенного по литературным данным pH-профиля экстракции Sr^{2+} в ДЦГ18К6/OMImTf$_2$N с профилем, полученным для ДЦГ18К6/(2-EtHex)MImTf$_2$N (рис.

* Dietz M.L., Dzielawa J.A., Laszak I., Young B.A., Jensen M.P. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. // Green Chem. 2003. V. 5. P. 682 – 685.

б). Однако удельные вклады катионообменного и «традиционных» механизмов экстракции, установленные для ДЦГ18К6/(2-EtHex)$MImTf_2N$ при pH ≈ 6, составили 42,9% и 57,1%, соответственно, что очень близко к литературным данным для ДЦГ18К6/$OMImTf_2N$ (46,4% и 53,6%), полученным в сопоставимых условиях. Таким образом, предположение о том, что бóльшая экстракционная эффективность (2-EtHex)$MImTf_2N$, по сравнению с $OMImTf_2N$, достигнута за счёт опережающего роста эффективности «традиционных» механизмов экстракции, к сожалению, не подтверждается.

На механизмы экстракции металлов значительное влияние оказывает величина pH. Так, в области плато экстракция Na^+, K^+, Cs^+, Ca^{2+} и Sr^{2+}, по-видимому, протекает преимущественно по катионообменному механизму:

$$M(ДЦГ18К6)^+_W + (2-EtHex)M\,Im^+\,Tf_2N^-_O \Leftrightarrow [M(ДЦГ18К6)^+Tf_2N^-]_O + (2-EtHex)M\,Im^+_W \text{ (ЩМ)},$$

$$M(ДЦГ18К6)^{2+}_W + 2(2-EtHex)M\,Im^+\,Tf_2N^-_O \Leftrightarrow [M(ДЦГ18К6)^{2+}(Tf_2N^-)_2]_O + 2(2-EtHex)M\,Im^+_W \text{ (ЩЗМ)},$$

для которого характерно отсутствие зависимости эффективности извлечения металла от значения pH. Очевидно, что в областях, соответствующих падению коэффициентов распределения металлов, экстракция протекает по иному механизму. В то же время, уменьшение значений D_M с ростом кислотности водной фазы не согласуется и с «традиционными» (извлечение в виде ионных ассоциатов (а) или нейтральных координационно-сольватированных соединений (б)) механизмами экстракции (которые включали бы соэкстракцию нитрата). Так, для ЩМ:

$$M\cdot ДЦГ18К6^+_W + NO^-_{3\,W} \Leftrightarrow MNO_3\cdot ДЦГ18К6_O \text{ (а)},$$

$$M\cdot ДЦГ18К6^+_W + NO^-_3 \Leftrightarrow [M\cdot ДЦГ18К6]^+NO^-_{3\,O} \text{ (б)}.$$

Действительно, в этом случае эффективность экстракции возрастала бы с ростом содержания нитрата в водной фазе. Тем не менее, наблюдаемое падение значений $\lg D_M$ можно объяснить протеканием побочных процессов. Возможными побочными процессами являются: (1) протонирование КЭ; (2) высаливающее действие кислоты на катионную составляющую ИЖ (что может затруднять переход $(2-EtHex)M\,Im^+_O \rightarrow (2-EtHex)M\,Im^+_W$); (3) увеличение содержания воды в органической фазе (и, следовательно, уменьшение её гидрофобности, вследствие образования растворимого $(2-EtHex)M\,Im^+\,NO^-_3$). Протонирование КЭ, по-видимому, является самой вероятной причиной падения $\lg D_M$. В этом случае реакция катионного обмена осложнена M^+/H_3O^+-обменом, например:

$$M^+_W + H_3O\cdot ДЦГ18К6^+_W \rightarrow M\cdot ДЦГ18К6^+_W + H_3O^+_W \text{ (ЩМ)};$$

$$M^{2+}_W + H_3O\cdot DCH18C6^+_W \rightarrow M\cdot DCH18C6^{2+}_W + H_3O^+_W \text{ (ЩЗМ)}.$$

Билогарифмические зависимости $\lg D_M$ от pH для натрия, калия, кальция и стронция (рис. 4 – б) демонстрируют линейные области с тангенсами углов наклона, близкими к 1, в соответствии с предполагаемой схемой. Отметим, что эти участки появляются при pH ≤ 2, т.е., когда концентрация катионов гидроксония в водной фазе становится приблизительно равной концентрации ДЦГ18К6 в органической фазе (с поправкой на соотношение объёмов). Возрастание $\lg D_M$ для Na^+, Cs^+, Ca^{2+} и Sr^{2+} в сильнокислых средах можно связать как с активацией «традиционных» механизмов экстракции в сильнокислых средах, так и с протеканием побочных процессов. Таким образом, экстракция ионов ЩМ и ЩЗМ в ДЦГ18К6/(2-EtHex)$MImTf_2N$ может быть описана как комбинация (а) «традиционной» экстракции, (б) катионообменной экстракции, (в) протонирования ДЦГ18К6 и (г) кислотной деструкции ИЖ, сопровождающейся увеличением содержания воды в органической фазе.

Экстракция щелочных и щелочноземельных металлов в TOMAS и THADHSS. На рис. 8 – 10 показаны зависимости десятичных логарифмов коэффициентов распределения ионов ЩМ и ЩЗМ от pH водного раствора для TOMAS и THADHSS в отсутствие КЭ.

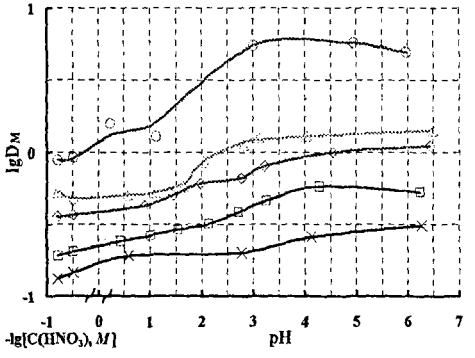


Рис. 8. Зависимости lg*D* для Li^+ (×), Na^+ (◇), K^+ (□), Rb^+ (△) и Cs^+ (○) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системе TOMAS – H_2O от pH в отсутствие КЭ.

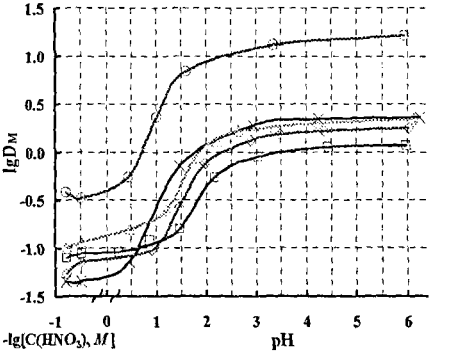


Рис. 9. Зависимости lg*D* для Li^+ (×), Na^+ (◇), K^+ (□), Rb^+ (△) и Cs^+ (○) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системе THADHSS – H_2O от pH в отсутствие КЭ.

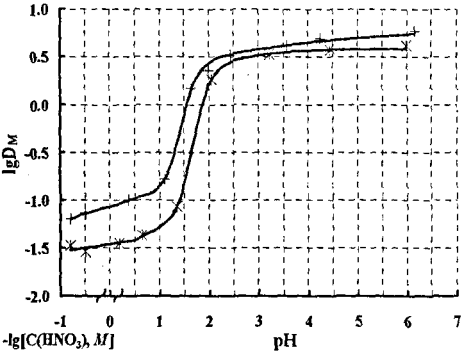


Рис. 10. Зависимости lg*D* для Ca^{2+} (ж) и Sr^{2+} (+) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системе THADHSS – H_2O от pH в отсутствие КЭ.

Анализ pH-профилей экстракции позволяет предположить следующие стадии механизма извлечения ЩМ/ЩЗМ в TOMAS/THADHSS.

а) Растворение TOMAS:

$TOMA^+HSal^-_O \Leftrightarrow TOMA^+_W + HSal^-_W$ или $THA^+DHSS^-_O \Leftrightarrow THA^+_W + DHSS^-_W$.

б) Образование ионных пар и их частичный переход в ИЖ-фазу:

$M^+_W + HSal^-_W \Leftrightarrow [M^+HSal^-]_O$ или $M^+_W + DHSS^-_W \Leftrightarrow [M^+DHSS^-]_O$ (ЩМ);

$M^{2+}_W + 2HSal^-_W \Leftrightarrow [M^{2+}HSal^-_2]_O$ или $M^{2+}_W + 2\,DHSS^-_W \Leftrightarrow [M^{2+}DHSS^-_2]_O$ (ЩЗМ).

в) Рекомбинация катионной составляющей ИЖ и нитрат-аниона в водной фазе и переход образующейся новой ИЖ в органическую фазу (нитрат тетрагексиламмония растворим в воде, соответствующее равновесие смещено влево):

$TOMA^+_W + NO^-_{3\,W} \Leftrightarrow TOMA^+NO^-_{3\,O}$ или $THA^+_W + NO^-_{3\,W} \Leftrightarrow THA^+NO^-_{3\,O}$.

Общее уравнение экстракционного процесса можно представить как:

$TOMA^+HSal^-_O + M^+_W + NO^-_{3\,W} \Leftrightarrow [M^+HSal^-]_O + TOMA^+NO^-_{3\,O}$ (для ЩМ и TOMAS).

Значение pH, при котором начинается падение эффективности экстракции, близко к $pK_{a,1}$ салициловой кислоты (2,7) и, вероятно, соответствует диссоциации CsHSal-комплексов (ионных пар) вследствие протонирования $HSal^-$-анионов, присутствующих в водной фазе.

На рис. 11 – 14 показаны зависимости десятичных логарифмов коэффициентов распределения ионов ЩМ и ЩЗМ от pH водного раствора для TOMAS и THADHSS в присутствии КЭ (ДЦГ18К6 или ДФ20К6).

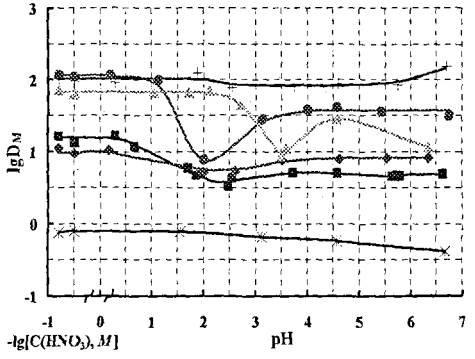


Рис. 11. Зависимости lg*D* для Li^+ (ж), Na^+ (♦), K^+ (■, +), Rb^+ (▲) и Cs^+ (●) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системах (ДЦГ18К6 + TOMAS) – H_2O (ж, ♦, ■, ▲, ●) и (ДФ20К6 + TOMAS) – H_2O (+) от pH. C_o^0(ДЦГ18К6) = C_o^0(ДФ20К6) = $1{,}5\cdot10^{-1}$ М.

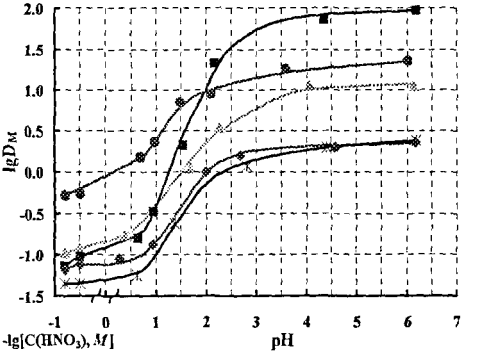


Рис. 12. Зависимости lg*D* для Li^+ (ж), Na^+ (♦), K^+ (■, +), Rb^+ (▲) и Cs^+ (●) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системе (ДЦГ18К6 + THADHSS) – H_2O от pH. C_o^0(ДЦГ18К6) = $1{,}5\cdot10^{-1}$ М.

Минимумы на pH-профилях экстракции Cs^+ (pH = 2,0, R = 43%) и Rb^+ (pH = 3,5, R = 46%) в системе (ДЦГ18К6 + TOMAS) – H_2O, вероятно, индицируют смену механизма экстракции с:

$TOMA^+HSal^-_O + Cs(ДЦГ18К6)^+_W + NO^-_{3\,W} \Leftrightarrow [Cs(ДЦГ18К6)^+HSal^-]_O + TOMA^+NO^-_{3\,O}$

на «традиционные» механизмы, такие как:

$$Cs(ДЦГ18К6)^+_W + NO^-_{3\,W} \Leftrightarrow [Cs(ДЦГ18К6)^+NO^-_3]_O,$$

что вызвано $HSal^-$-протонированием. Поскольку $HSal^-$-анион более гидрофобен, чем нитрат, извлечение Cs^+ сначала уменьшается, до тех пор пока увеличение концентрации нитрата в водной фазе не компенсирует этот эффект. Действительно, в этой системе достигаются высокие коэффициенты распределения цезия и рубидия, особенно в сильнокислой среде (D_{Cs} = 108 и D_{Rb} = 68 при pH < 1), т.е. при высокой концентрации нитрата. В случае Na^+ и K^+ также наблюдаются минимумы в области pH = 2 – 3, однако, значительно менее выраженные. К сожалению, в случае экстракции Sr^{2+} в ДЦГ18К6/TOMAS и ДФ20К6/TOMAS, роста эффективности извлечения металла в кислой области практически не наблюдается. Хотя система ДФ20К6/TOMAS и обеспечивает стабильное извлечение стронция, его эффективность относительно невысока.

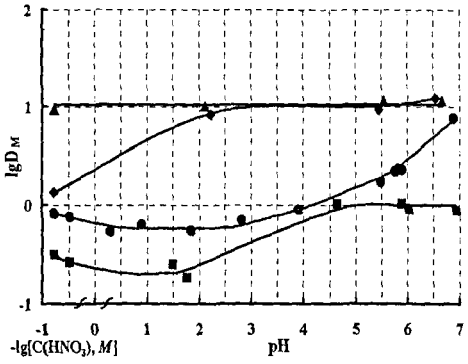


Рис. 13. Зависимости lg*D* для Ca^{2+} (■, ♦) и Sr^{2+} (●, ▲) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системах (ДЦГ18К6 + TOMAS) – H_2O (■, ●) и (ДФ20К6 + TOMAS) – H_2O (♦, ▲) от pH. C_o^0(ДЦГ18К6) = C_o^0(ДФ20К6) = $1{,}5\cdot10^{-1}$ М.

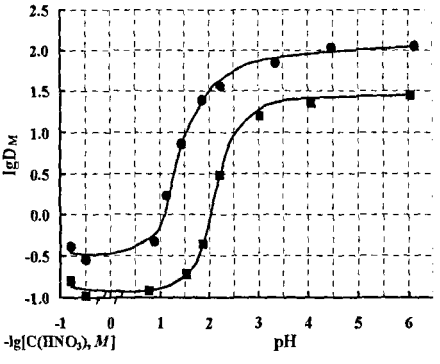


Рис. 14. Зависимости lg*D* для Ca^{2+} (■) и Sr^{2+} (●) (по $1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системе (ДЦГ18К6 + THADHHS) – H_2O от pH. C_o^0(ДЦГ18К6) = $1{,}5\cdot10^{-1}$ М.

Экстракционное плато, наблюдаемое для всех ЩМ и ЩЗМ при их извлечении в ДЦГ18К6/THADHSS в нейтральной и слабокислой области pH, вероятно, обусловлено катионообменным механизмом экстракции:

$$THA^+DHSS^-_O + M(ДЦГ18К6)^+_W \Leftrightarrow [M(ДЦГ18К6)^+DHSS^-]_O + THA^+_W \text{ (ЩМ)},$$

$$2THA^+DHSS^-_O + M(ДЦГ18К6)^{2+}_W \Leftrightarrow [M(ДЦГ18К6)^{2+}DHSS^-_2]_O + 2THA^+_W \text{ (ЩЗМ)},$$

а спад эффективности экстракции – протонированием как ДЦГ18К6, так и анионов $DHSS^-$. Тот факт, что значения тангенсов угла наклона в случае Li^+, Na^+, Rb^+ и Cs^+ близки к 1, а в случае Ca^{2+} и Sr^{2+} – к 2, по-видимому, свидетельствует о преимущественном влиянии протонирования сульфосукцинат-анионов. Для K^+, однако, tgα = 1,6, что можно объяснить сравнимым влиянием обоих процессов протонирования.

Ряд селективности, характерный для экстракции ЩМ краун-эфирами типа «18-6», в случае ДЦГ18К6/TOMAS и ДЦГ18К6/THADHSS не выполняется; однако, если сделать поправку на извлечение металлов в отсутствие КЭ ($D_M^{ДЦГ18К6}$, испр. = $D_M^{ДЦГ18К6} - D_M$), то падение эффективности извлечения ЩМ будет строго соответствовать этому ряду:

$$K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+.$$

В данной работе исследовано влияние «анионного эффекта» на извлечение ионов Na^+ и Sr^{2+} в ДЦГ18К6/TOMAS, а также Na^+ в ДЦГ18К6/THADHSS. В первых двух случаях влияние оказалось чрезвычайно велико (рис. 15, 16), во втором – незначительно, что косвенно свидетельствует о большем вкладе «традиционных» механизмов экстракции в общее извлечение металлов в случае ДЦГ18К6/TOMAS и о большем вкладе катионообменного механизма – в случае ДЦГ18К6/THADHSS. Последнее находится в соответствии с большей гидрофобностью катиона $TOMA^+$, по сравнению с катионом THA^+.

Из рис. 16 следует, что «анионный эффект» может влиять не только на эффективность экстракции, но также на форму pH-профиля (при извлечении Na^+ в ДЦГ18К6/TOMAS и ДЦГ18К6/THADHSS из различных сред форма pH-профиля сохранялась постоянной). В значительно меньшей степени «анионный эффект» влияет на извлечение ионов стронция в TOMAS в отсутствие КЭ (рис. 16). На рис. 17 представлены pH-зависимости катионообменного и «традиционных» механизмов экстракции в общее извлечение Sr^{2+} растворами ДЦГ18К6 в TOMAS из нитратных и хлоридных сред.

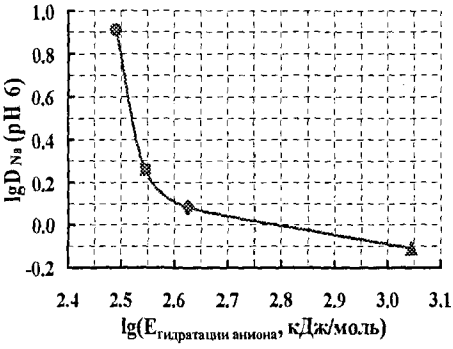


Рис. 15. Зависимость lg*D* для Na^+ ($1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системе (ДЦГ18К6 + TOMAS) – H_2O от энергии гидратации аниона при pH ≈ 6. (✱), NO_3^-; (▣), Cl^-; (◆), CH_3COO^-; (▲), SO_4^{2-}. C_o^0(ДЦГ18К6) = $1{,}5\cdot10^{-1}$ М.

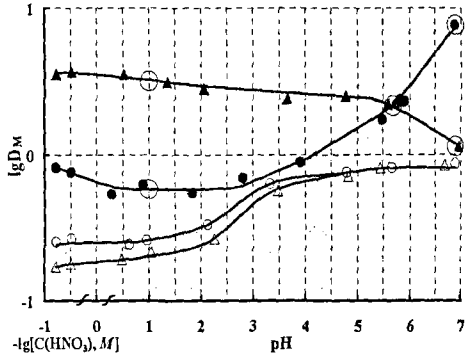


Рис. 16. Зависимости lg*D* для Sr^{2+} ($1{,}5\cdot10^{-3}$ М) в системах TOMAS – H_2O (○, Δ) и (ДЦГ18К6 + TOMAS) – H_2O (●, ▲) от pH при экстракции из нитратных (○, ●) и хлоридных (Δ, ▲) сред. C_o^0(ДЦГ18К6) = 0 или $1{,}5\cdot10^{-1}$ М. ○ – значения pH, при которых определяли вклады механизмов экстракции в общее извлечение Sr^{2+}.

Рис. 17 показывает, что с уменьшением pH относительный вклад «традиционных» механизмов экстракции возрастает как в случае $Sr(NO_3)_2$ (от ~60% при pH = 6,9 до ~90% при pH 1,2), так и в случае $SrCl_2$ (от ~60% при pH = 6,9 до ~100% при pH = 1,2). В то же время, рост абсолютного вклада «традиционных» механизмов экстракции с уменьшением pH наблюдается только для $SrCl_2$.

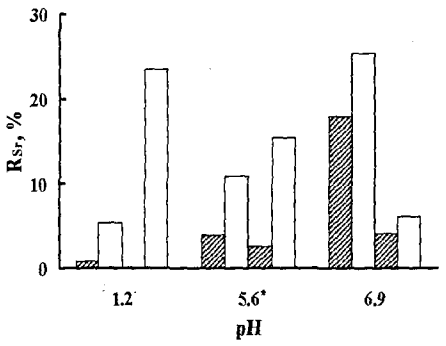


Рис. 17. Абсолютные вклады катионообменного (заштрихованная область) и «традиционных» (белая область) механизмов экстракции в общее извлечение Sr^{2+} в ДЦГ18К6/TOMAS. Для каждого значения pH два левых столбца соответствуют экстракции из нитратной, а два правых – из хлоридной среды. * Для экстракции из хлоридной среды pH = 5.8.

Влияние констант устойчивости комплексов цезия с 18К6 и ДБ18К6 в среде ИЖ и значений коэффициентов распределения краун-эфиров на эффективность экстракции его ионов из водных растворов. Результаты экстракционных экспериментов и значения констант устойчивости собраны в табл. 3, где D_{Cs} соответствует коэффициенту распределения цезия при его экстракции из водной фазы в ИЖ в отсутствие КЭ, а D_{Cs}^{18K6} и $D_{Cs}^{ДБ18K6}$ – аналогичные коэффициенты в случае экстракции в присутствии 18К6 и ДБ18К6, соответственно. D_{18K6}^{Cs} и $D_{ДБ18K6}^{Cs}$ – коэффициенты распределения 18К6 и ДБ18К6 в присутствии ионов Cs^+. $K_1^O=[Cs(КЭ)^+][Cs^+]^{-1}[КЭ]^{-1}$, $K_2^O=[Cs(КЭ)_2^+][Cs(КЭ)^+]^{-1}[КЭ]^{-1}$ – ступенчатые константы устойчивости комплексов $Cs(КЭ)^+$ и $Cs(КЭ)_2^+$, соответственно.

Таблица 3. Константы устойчивости краун-эфирных комплексов цезия и эффективность экстракции его ионов из водных растворов при 22 – 25°С и pH = 5 – 7

Разбавитель	КЭ	$\lg K_1^O$	$\lg K_2^O$	$\lg D_{Cs}$	$\lg D_{Cs}^{КЭ}$	$\lg D_{КЭ}^{Cs}$	$\lg[D_{Cs}^{КЭ}/(D_{Cs}D_{КЭ}^{Cs})]$
$HMImTf_2N$	18К6	4,4	1,13	–1,24	0,82	0,25	1,81
(2-EtHex)$MImTf_2N$	18К6	3,4	1,16	–0,81	0,56	–0,27	1,64
$BMImTf_2N$	18К6	3,4	1,29	–0,67	1,56	0,77	1,46
	ДБ18К6	3,47	1,31		2,28	2,89	0,06
$BMImPF_6$	18К6	2,3	–	–0,59	–0,20	0,13	0,26
TOMAS	18К6	1,45	–	0,69	0,83	0,49	–0,38
	ДБ18К6	3,1	–		1,91	2,62	–1,40
THADHSS	18К6	0,77	–	1,21	0,25	–0,12	–0,84
	ДБ18К6	2,7	–		1,56	2,68	–2,33

В общем случае, когда водная фаза, содержащая нитрат цезия, находится в равновесии с ИЖ-фазой, содержащей краун-эфир КЭ, коэффициент распределения цезия $D_{Cs}^{КЭ}$ для таких ИЖ, как TOMAS, THADHSS и $BMImPF_6$, в которых образуются только монолигандные комплексы состава $Cs(КЭ)^+$, описывается уравнением:

$$D_{Cs}^{КЭ} = ([Cs^+]_O + [Cs(КЭ)^+]_O)/([Cs^+]_W + [Cs(КЭ)^+]_W),$$

которое после ряда допущений и упрощений принимает вид:

$$\lg D_{Cs}^{КЭ} = \lg K_1^O + \lg D_{Cs} + \lg D_{КЭ}^{Cs} - \lg K_1^W \ (K_1^W - \text{константа устойчивости } Cs(КЭ)^+ \text{ в воде}).$$

Таким образом, график зависимости ($\lg D_{Cs}^{КЭ} - \lg D_{Cs} - \lg D_{КЭ}^{Cs}$) от $\lg K_1^O$, как ожидалось, должен быть линейным с тангенсом угла наклона, близким к 1, что соответствует действительности (рис. 18). Более того, системы, содержащие 18К6 и одну из *бис*(трифторметилсульфонил)имидных ИЖ ($BMImTf_2N$, $HMImTf_2N$, (2-EtHex)$MImTf_2N$) также подчиняются полученному уравнению, давая угловой коэффициент $tg\alpha = 0{,}89$ и коэффициент корреляции $R^2 = 0{,}98$, рис. 19. Это можно объяснить доминированием значений $\lg K_1^O$ над $\lg K_2^O$, см. табл. 3. Другая причина низкого вклада K_2^O(18К6) в экстракцию заключается в отсутствии достаточного избытка КЭ относительно содержания цезия.

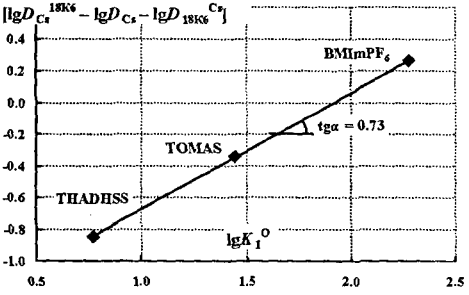


Рис. 18. График зависимости $[\lg D_{Cs}^{18К6} - \lg D_{Cs} - \lg D_{18К6}^{Cs}]$ от $\lg K_1^O$ для TOMAS, THADHSS и $BMImPF_6$ при 22 – 25°С.

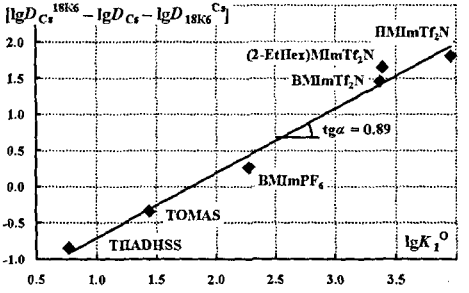


Рис. 19. График зависимости $[\lg D_{Cs}^{18К6} - \lg D_{Cs} - \lg D_{18К6}^{Cs}]$ от $\lg K_1^O$ для TOMAS, THADHSS, $BMImPF_6$, $BMImTf_2N$, $HMImTf_2N$ и (2-EtHex)$MImTf_2N$ при 22 – 25°С.

Отметим, что вид pH-профилей $\lg D_{Cs}^{18К6}$ и $\lg D_{Cs}^{ДБ18К6}$ похож на вид зависимостей распределения КЭ между водной и органической фазами, $\lg D_{18К6}^{Cs}$ и $\lg D_{ДБ18К6}^{Cs}$, от pH.

Линейная связь между lgD_{18K6}^{Cs} и lgD_{Cs}^{18K6} (tgα = 0,91; R^2 = 0,96), так же как между $lgD_{ДБ18K6}^{Cs}$ и $lgD_{Cs}^{ДБ18K6}$ (tgα = 1,24; R^2 = 0,91), продемонстрированная на примере TOMAS (рис. 20), свидетельствует о решающей роли относительной растворимости КЭ в воде и ИЖ.

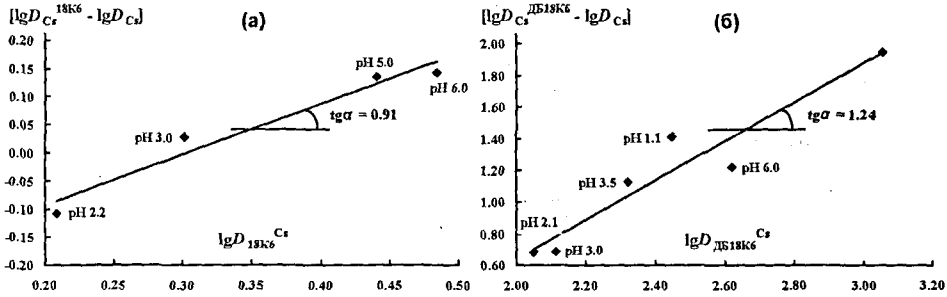


Рис. 20. Графики зависимости $[lgD_{Cs}^{КЭ} - lgD_{Cs}]$ от $lgD_{КЭ}^{Cs}$ для TOMAS при 22°C. КЭ = 18К6 (**а**), ДБ18К6 (**б**).

Экстракция ионов переходных металлов в ИЖ TOMAS

Присутствие в составе TOMAS салицилат-иона должно решающим образом влиять на экстракционные свойства жидкости, делая её не просто инертным растворителем, а ещё и комплексообразующим реагентом, причём присутствующим в чрезвычайно высокой концентрации (1,68 М). Очевидно преимущество этой ВСИЖ при экстракции ионов металлов, имеющих наибольшие значения констант устойчивости салицилатных комплексов – Fe^{3+} и Cu^{2+} (см. рис. 21 и 22).

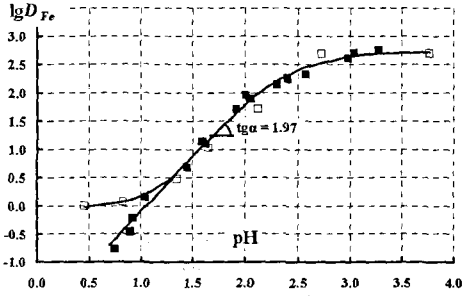


Рис. 21. Зависимость lg*D* для Fe^{3+} в системе TOMAS – H_2O от pH. $C_w^0(Fe) = 1 \cdot 10^{-4}$ (□) или $1 \cdot 10^{-3}$ М (■), $V_W : V_O = 5$, время контакта фаз – 15 мин.

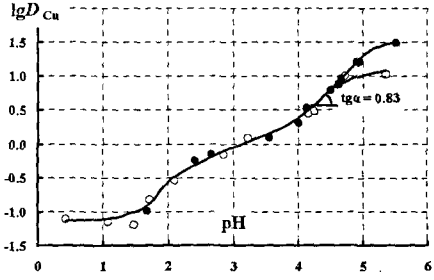


Рис. 22. Зависимость lg*D* для Cu^{2+} в системе TOMAS – H_2O от pH. $C_w^0(Cu) = 1 \cdot 10^{-4}$ (○) или $1 \cdot 10^{-3}$ М (●), $V_W : V_O = 5$, время контакта фаз – 25 мин.

Установленный механизм экстракции Fe^{3+} в TOMAS включает следующие стадии:

1) Частичное растворение TOMAS в водной фазе:

$$TOMA^+HSal^-_{(O)} \Leftrightarrow TOMA^+_{(W)} + HSal^-_{(W)}$$ (растворимость TOMAS в воде – $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ М).

2) Образование моносалицилатного комплекса железа(III) в водной фазе:

$$Fe^{3+}_{(W)} + HSal^-_{(W)} \Leftrightarrow [FeSal]^+_{(W)} + H^+_{(W)}.$$

3) Экстракция ионной пары:

$$[FeSal]^+_{(W)} + HSO^-_{4\,(W)} \Leftrightarrow [FeSal^+HSO^-_4]_{(O)}.$$

4) Образование бисалицилатного комплекса в ИЖ-фазе:

$$[FeSal^+HSO_4^-]_{(W)} + 2TOMA^+HSal^-_{(O)} \Leftrightarrow TOMA^+[FeSal_2]^-_{(O)} + TOMA^+HSO^-_{4\,(O)} + H^+_{(W)}.$$

Тогда общее равновесие экстракции можно представить как

$$Fe^{3+}_{(W)} + 2TOMA^+HSal^-_{(O)} + HSO^-_{4\,(W)} \Leftrightarrow TOMA^+[FeSal_2]^-_{(O)} + TOMA^+HSO^-_{4\,(O)} + 2H^+_{(W)}.$$

Данное уравнение подразумевает высвобождение двух протонов в водную фазу, что хорошо согласуется с наблюдаемым угловым коэффициентом pH-профиля экстракции Fe^{3+} (≈ 2, рис. 21). Данный механизм подтверждается также результатами спектрального анализа водных фаз и экстрактов. Кроме того, в пользу предложенного механизма говорит характер концентрационного профиля экстракции железа(III) и данные анализа экстрактов и водных фаз, полученных при $C_w^0(Fe) = 1\cdot10^{-1}$ и $2\cdot10^{-1}$ М (см. табл. 4).

Таблица 4. Состав водных и органических фаз после экстракции, рассчитанный по уравнению предложенного механизма и найденный экспериментально (V_O = 4 мл; V_W = 20 мл)

Параметр	$C_w^0(Fe)$	
	$1\cdot10^{-1}$ М	$2\cdot10^{-1}$ М
Содержание Fe в экстракте, моль, вычислено	$2{,}00\cdot10^{-3}$	$3{,}36\cdot10^{-3}$
Содержание Fe в экстракте, моль, найдено	$1{,}98\cdot10^{-3}$	$3{,}24\cdot10^{-3}$
$\nu(TOMA^+HSO^-_{4\,(O)})$, моль, вычислено	$1{,}98\cdot10^{-3}$	$3{,}24\cdot10^{-3}$
ν (кислых атомов H в экстракте), моль, найдено	$(2{,}12 \pm 0{,}08)\cdot10^{-3}$, $S_r = 0{,}1$, n = 4, P = 0,95	$(3{,}7 \pm 0{,}4)\cdot10^{-3}$, $S_r = 0{,}3$, n = 3, P = 0,95
Соотношение S/N в экстракте, вычислено	1 : 3,39	1 : 2,07
Соотношение S/N в экстракте, найдено	1 : 3,18	1 : 1,88
Содержание S в экстракте, моль, найдено	$2{,}11\cdot10^{-3}$	$3{,}57\cdot10^{-3}$

В широком интервале исходных концентраций Fe^{3+} ($1\cdot10^{-4} \div 1\cdot10^{-1}$ М) ион металла (Fe^{3+}) извлекается количественно (при $V_W : V_O = 5$, pH = 2,5 ÷ 3,0) со средним значением $\lg D_{Fe}$, равным 2,7. Однако в случае $C_w^0(Fe) = 2\cdot10^{-1}$ М извлечение железа(III) падает до 81%. Этот факт можно приписать ограниченной экстракционной ёмкости TOMAS. Действительно, согласно предполагаемому уравнению экстракции, 1 мл насыщенного водой TOMAS может извлечь $8{,}40\cdot10^{-4}$ моль Fe^{3+}, что соответствует степени извлечения, равной 84% (из $2\cdot10^{-1}$ М Fe^{3+} раствора), и хорошо согласуется с экспериментальной величиной. Способность TOMAS полностью расходоваться в процессе экстракции Fe^{3+}, переходя в $TOMA^+[FeSal_2]^-$ и $TOMA^+HSO^-_4$, означает, что ИЖ-фаза является своеобразным «депо» ионов $TOMA^+$ и $HSal^-$, поставляющим их в водную фазу взамен выбывающих в составе двух новых ИЖ. Данные анализа экстрактов и постэкстракционных водных фаз, полученные для $C_w^0(Fe) = 1\cdot10^{-1}$ и $2\cdot10^{-1}$ М, отлично согласуются с рассчитанными по суммарному уравнению экстракции.

В случае ионов двухвалентных металлов, исследованных в данной работе (Cu^{2+}, Ni^{2+} и Mn^{2+}), общее уравнение основного процесса экстракции можно записать как:

$$M^{2+}_{(W)} + 2TOMA^+HSal^-_{(O)} + HSO^-_{4\,(W)} \Leftrightarrow [MSal]\cdot TOMA^+HSal^-_{(O)} + TOMA^+HSO^-_{4\,(O)} + H^+_{(W)},$$

что согласуется с pH- и концентрационными профилями экстракции, спектральными данными и предшествующими литературными результатами*.

Исследована селективность экстракции железа(III) в TOMAS-содержащие системы. Установлены коэффициенты селективности для Fe^{3+} ($1\cdot10^{-3}$ М) по отношению к ионам

* Papp E., Inczédy J. The extraction of copper(II) ions with liquid anion exchangers using salicylate as complex-forming agent. // J. Chromatogr. A. 1974. V. 102. P. 225 – 233.

обычно сопутствующих ему металлов (Ni^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+} и Mn^{2+}) при различных соотношениях Fe : мешающие ионы (см. табл. 5).

Таблица 5. Значения коэффициентов селективности $\alpha_{Fe/M} = D_{Fe}/D_M$ (M = Ni, Cr, Co, Zn, Mn) в системе TOMAS – H_2O ($V_W : V_O = 5$, t = 15 мин)

M^{n+}	$\alpha_{Fe/M}$	
	$C_W^0(Fe) : C_W^0(M) = 1 : 1$, pH = 2,60	$C_W^0(Fe) : C_W^0(M) = 1 : 10$, pH = 2,35
Mn^{2+}	490	142
Co^{2+}	387	108
Zn^{2+}	382	105
Ni^{2+}	370	90
Cr^{3+}	62	13

Как видно, коэффициенты селективности довольно высоки (за исключением пары Fe/Cr; однако, даже в этом случае значение коэффициента селективности является вполне удовлетворительным).

Сорбционная экстракция палладия(II) ИЖ, иммобилизованными на МСМ-41

В настоящей работе изучали сорбционную экстракцию из водных растворов палладия(II) в форме H_2PdCl_4 различными ИЖ, ковалентно ([3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl, рис. 23) и физически ($BMImPF_6$, $BMImTf_2N$, BM_2ImCl, [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl, TOMACl и TOMAS, рис. 24) иммобилизованными на мезопористом цеолите МСМ-41. Проведены контрольные опыты по сорбции палладия(II) (H_2PdCl_4) в МСМ-41 в отсутствие ИЖ (рис. 24).

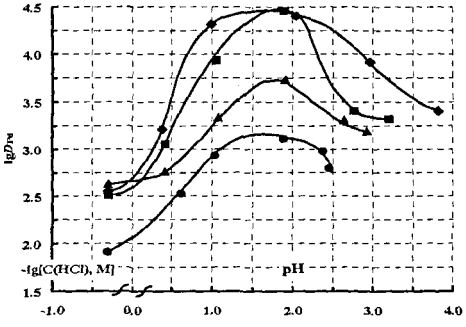


Рис. 23. Зависимости lg*D* для палладия(II) в системах [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl/MCM-41 – (H_2O + HCl + H_2PdCl_4) от pH в случае $C_w^0(Pd) = 5 \cdot 10^{-5}$ (♦), $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ (■), $5 \cdot 10^{-4}$ (▲) и $1 \cdot 10^{-3}$ M (●); m_O = 20 мг (v_O^0(ИЖ) = 30 мкмоль), V_W = 30 мл, t = 72 ч.

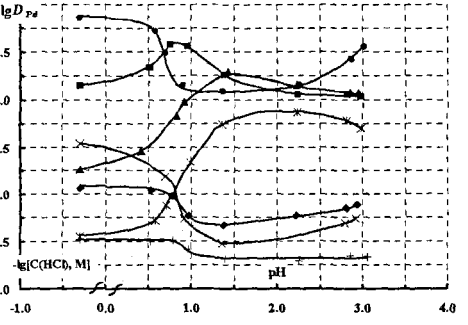
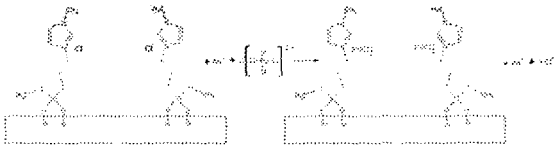
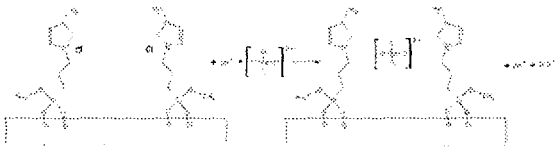


Рис. 24. Зависимости lg*D* для палладия(II) ($5{,}33 \cdot 10^{-5}$ M) в системах ИЖ/МСМ-41 – (H_2O + HCl + H_2PdCl_4) от pH в случае предельного удерживания ИЖ при $V_W : m_O = 1{,}5 \cdot 10^3$ мл/г и t = 72 ч. ИЖ = TOMACl (■), $BMImPF_6$ (♦), $BMImTf_2N$ (×), BM_2ImCl (ж), [$(MeO)_3SiPr$]MImCl (▲) и TOMAS (●). Контроль: +.

Вероятно, причина наличия максимумов на pH-профилях сорбционной экстракции палладия(II) в [3-$(MeO)_3SiPr$]MImCl/MCM-41 та же, что и в случае его жидкость–жидкостной экстракции в Aliquat® 336 – изменение природы комплекса, в виде которого извлекается металл с трихлорпалладата:



на тетрахлорпалладат:



Тетрахлорпалладаты более устойчивы; кроме того, их удерживание осуществляют 2 цривитых катиона ИЖ, а не 1, как в случае трихлорпалладатов. Однако, после того, как произойдёт завершение смены механизма извлечения палладия(II), дальнейшее подкисление среды будет приводить к снижению величин D_{Pd}, в полном соответствии со вторым уравнением ($(tg\alpha)_{max} \approx 2$). Вероятно, подобные закономерности справедливы и для других хлоридных ИЖ, физически иммобилизованных на МСМ-41 (см. рис. 24). Также предложены механизмы сорбционной экстракции палладия(II) в $BMImPF_6$, $BMImTf_2N$ и TOMAS.

Выводы

1. На примере тетрафторбората N-бутил-4-метилпиридиния показана возможность применения гидрофильных ИЖ в экстракции ионов щелочных и щелочноземельных (Na^+, K^+, Cs^+; Sr^{2+}) металлов из водных растворов в присутствии высаливателя и краун-эфира (ДЦГ18К6). Высаливающая способность возрастает в ряду: Na_2SO_4 < CH_3COONH_4 < Na_2HPO_4 < $MgSO_4$. Изучено влияние концентрации сульфата магния и pH водной фазы на эффективность извлечения целевых ионов. Определены коэффициенты селективности для пар целевой ион/Mg^{2+}. Показано, что, несмотря на присутствие высаливателя, ряд эффективности экстракции $K^+ > Cs^+ > Na^+$ совпадает с обычным для краун-эфиров «18-6».
2. Изучена экстракция ионов щелочных и щелочноземельных (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+; Ca^{2+}, Sr^{2+}) металлов в четыре гидрофобные ИЖ: гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ($BMImPF_6$), *бис*(трифторметилсульфонил)имид 1-(2-этилгексил)-3-метилимидазолия ((2-EtHex)$MImTf_2N$), салицилат триоктилметиламмония (TOMAS) и дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADHSS) как в присутствии, так и в отсутствие ДЦГ18К6. Предложены механизмы экстракции указанных металлов. В системах ДЦГ18К6/$BMImPF_6$ и ДЦГ18К6/(2-EtHex)$MImTf_2N$ наблюдается селективность к ионам K^+, тогда как в ДЦГ18К6/TOMAS и ДЦГ18К6/THADHSS – к ионам Cs^+.
3. Оценен вклад различных механизмов экстракции в общее извлечение ионов стронция для систем ДЦГ18К6/(2-EtHex)$MImTf_2N$ и ДЦГ18К6/TOMAS при различных pH. Показано, что, хотя общая эффективность извлечения стронция в (2-EtHex)$MImTf_2N$ выше, чем в его линейный изомер – $OMImTf_2N$, она достигается не за счёт опережающего роста вклада «традиционного» (ион-парного) механизма экстракции.
4. Детально исследована экстракция цезия в системах 18К6/$BMImPF_6$, 18К6/$BMImTf_2N$, ДБ18К6/$BMImTf_2N$, 18К6/$HMImTf_2N$, 18К6/(2-EtHex)$MImTf_2N$, 18К6/TOMAS, ДБ18К6/TOMAS, 18К6/THADHSS и ДБ18К6/THADHSS. Установлены составы и ступенчатые константы устойчивости краун-эфирных комплексов цезия в соответствующих системах. Факт чрезвычайно сильного взаимодействия ионов Cs^+ с

анионами ИЖ TOMAS и THADHSS подтверждается снижением констант устойчивости краун-эфирных комплексов металла на 4 – 5 порядков (по сравнению с координационно-инертными имидазолиевыми ИЖ).

5. Предложен механизм экстракции ионов цезия в вышеуказанных системах. Показано, что распределение краун-эфиров между водной и ИЖ-фазами играет даже большую роль в извлечении Cs^+, чем устойчивость его краун-эфирных комплексов в среде соответствующих ИЖ. Эффективность экстракции цезия в системы КЭ/ИЖ (с поправкой на извлечение в отсутствие КЭ и на распределение самого КЭ) хорошо коррелирует со значениями констант устойчивости краун-эфирных комплексов металла в средах соответствующих ИЖ; подтверждается предложенный механизм.
6. Изучена экстракция ряда ионов переходных металлов в ИЖ TOMAS в отсутствие дополнительных экстрагентов. Показано, что TOMAS способен количественно экстрагировать ионы железа(III); извлечение меди(II) близко к количественному. Эффективность экстракции ионов марганца(II) и никеля(II), напротив, невелика, что находится в соответствии со значениями констант устойчивости салицилатных комплексов.
7. Установлено, что ионы Mn^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} извлекаются в ИЖ TOMAS в форме нейтральных моносалицилатных комплексов, а Fe^{3+} – отрицательно заряженных бисалицилатных (заряд компенсируется катионом ИЖ).
8. Исследована жидкость–жидкостная и сорбционная экстракция палладия(II) рядом ИЖ из водных растворов. Сорбционную экстракцию проводили в ИЖ, как ковалентно, так и физически иммобилизованные на мезопористом цеолите МСМ-41. Показано, что максимальное значение коэффициента распределения палладия(II) (lgD_{Pd} = 4,5) достигается в случае ИЖ $[(MeO)_3SiPr]MImCl$, ковалентно привитой на МСМ-41. Предложены вероятные механизмы извлечения металла.

*****

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. И.И. Торочешниковой, к.х.н. С.В. Смирновой и к.х.н. В.М. Егорову за постоянное внимание и обсуждения результатов, д.х.н. К.И. Попову – за помощь при исследовании комплексообразования ионов металлов и предоставленные материалы, д.х.н. Б.В. Романовскому – за предоставленные сорбенты, к.х.н. Н.В. Шведене и к.х.н. Д.В. Чернышёву – за консультации и практическую помощь в потенциометрическом анализе, д.х.н. С.М. Лещёву – за методику определения третичных аминов в солях тетраалкиламмония, к.х.н. В.Е. Баулину, д.х.н. А.А. Формановскому, д.х.н. А.В. Яценко, к.х.н. В.Г. Красовскому – за предоставленные образцы ионных жидкостей, к.ф.-м.н. В.И. Привалову, д-ру М. Ханну-Кууре и к.х.н. А.Г. Вендило – за помощь в исследовании комплексообразования цезия методом ЯМР, к.х.н. Подругиной Т.А. – за помощь с оборудованием и реагентами. Отдельная благодарность – всем студентам, выполнявшим под руководством автора курсовые и дипломные работы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Vendilo A.G., Djigailo D.I., Rönkkömäki H., Lajunen M., Chernikova E.A., Lajunen L.H.J., Pletnev I.V., Popov K.I. Thermodynamics of Cesium Complexes Formation with 18-Crown-6 in Hydrophobic Ionic Liquids: A Correlation with Extraction Capability. / In "Macrocyclic Chemistry: New Research Developments". Edited by D.W. Fitzpatrick and H.J. Ulrich. Hauppauge, New York: Nova Science Publishers, Inc. 2010.
2. Джигайло Д.И., Смирнова С.В., Торочешникова И.И., Вендило А.Г., Попов К.И., Плетнев И.В. Экстракция нитратов щелочных и щелочноземельных металлов в гидрофильную ионную жидкость с краун-эфиром в присутствии высаливателя. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 3. С. 164 – 168.
3. Vendilo A.G., Djigailo D.I., Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Popov K.I., Krasovsky V.G., Pletnev I.V. 18-Crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 Assisted Extraction of Cesium from Water into Room Temperature Ionic Liquids and Its Correlation with Stability Constants for Cesium Complexes. // Molecules. 2009. V. 14. Is. 12. P. 5001 – 5016.

4. Egorov V.M., Djigailo D.I., Momotenko D.S., Chernyshov D.V., Torocheshnikova I.I., Smirnova S.V., Pletnev I.V. Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. // Talanta. 2010. V. 80. Is. 3. P. 1177 – 1182.
5. Vendilo A.G., Djigailo D.I., Rönkkömäki H., Lajunen M., Chernikova E.A., Lajunen L.H.J., Pletnev I.V., Popov K.I. A correlation of caesium-18-crown-6 complex formation constants with the extraction capability for hydrophobic ionic liquids. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. P. 122 – 124.
6. Egorov V.M., Djigailo D.I., Sviridov V.V., Torocheshnikova I.I., Pletnev I.V. Extraction of Metal Ions by Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Salicylate. // *International conference "Green Solvents for Processes"*. Friedrichshafen – Germany. October 8 – 11. 2006. P. 122.
7. Popov K., Vendilo A., Rönkkömäki H., Hannu-Kuure M., Kuokkanen T., Lajunen M., Pletnev I., Djigailo D., Lajunen L.H.J. Stability of Crown-Ether Complexes with Alkali-Metal Ions in Ionic Liquid-Water mixed Solvents: thermodynamic stability, solubility and extraction. // *International Conference "Complexing Agents between Science, Industry, Authorities and Users"*. Monte Verita, Ascona – Switzerland. March 11 – 16. 2007. P. 104.
8. Джигайло Д.И., Игнатьев И.А., Смирнова С.В., Торочешникова И.И., Плетнев И.В. Экстракция щелочных и щелочноземельных металлов в салицилат триоктилметиламмония и бис(трифторметилсульфонил)амид 1-(2-этилгексил)-3-метилимидазолия с дициклогексил-18-краун-6. // *II Всероссийская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика России»*. Краснодар. 7 – 12 октября 2007 г. С. 204.
9. Торохин А.А., Джигайло Д.И. Экстракция щелочных и щелочноземельных металлов в ионную жидкость – салицилат триоктилметиламмония в присутствии краун-эфиров. // *XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2008», Химия*. Москва. 8 – 11 апреля 2008 г. С. 29.
10. Дубровский А.В., Захаров Р.О., Торохин А.А., Джигайло Д.И. Жидкость-жидкостная экстракция цезия в ионные жидкости, основанные на катионах замещённого аммония и имидазолия. // *XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2009», секция «Химия», подсекция «Аналитическая химия»*. Москва. 13 – 18 апреля 2009 г. С. 23.
11. Egorov V.M., Djigailo D.I., Smirnova S.V., Pletnev I.V. Quaternary Ammonium Ionic Liquids in Liquid–Liquid Extraction of Substituted Aromatics and Metal Ions from Aqueous Media. // *29th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology "ACHEMA 2009"*. Frankfurt am Main – Germany. May 11–15. 2009.
12. Pletnev I.V., Djigailo D.I., Torocheshnikova I.I., Vendilo A.G., Popov K.I. Extraction of Cesium with 18-Crown-6 into Various Ionic Liquids and Solvent Effect on Cesium Complexation. // *3rd Congress on Ionic Liquids (COIL-3)*. Cairns – Australia. May 31 – June 4. 2009. Abstract no. 272.
13. Djigailo D.I., Torocheshnikova I.I., Vendilo A.G., Popov K.I., Pletnev I.V. Complexation of Cesium with 18-Crown-6 in Ionic Liquids and Extraction of Cesium from Aqueous Solutions. // *XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia "RCCT 2009". Section 4. Applied aspects of chemical thermodynamics. Posters*. Kazan – Russia. June 29 – July 3. 2009. P. 428.
14. Джигайло Д.И., Момотенко Д.С., Смирнова С.В., Торочешникова И.И., Плетнев И.В. Экстракция ряда переходных металлов в ионную жидкость салицилат триоктилметиламмония. // *III Всероссийская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика России»*. Краснодар. 27 сентября – 3 октября 2009 г. С. 177.

Подписано в печать 15.04.2010
Формат 60x90/16. Объём 1.75 п.л.
Тираж 120 экз. Заказ №150410293.
Отпечатано в ООО «УниверПринт»
119333, г. Москва, Университетский проспект, д. 6, корп. 3