

## 金属离子对冠醚体系卤素 标记速度的影响

刘伯里 陈仕平

(北京师范大学化学系)

本文利用冠醚作为催化剂进行了无溶剂条件下卤代烷烃与卤化钠的卤素交换反应。示踪元素为 $^{125}\text{I}$ 、 $^{82}\text{Br}$ 。考察了不同冠醚(12C4, 15C5, 18C6和24C8)的催化效率与络合物稳定化能的定量关系。根据晶体测定资料和AIC模型推算的分子几何学结果, 计算了这些络合物的离子-偶极作用能量, 所得次序与实验结果完全吻合。初步确认这些络合物中的配位键主要来自静电作用的贡献。离子与冠醚环的相对大小(孔径效应)不是决定络合物稳定性的唯一重要的因素; 溶剂效应与络合比效应均有较大的贡献。本文列出了锂、钠和钾三种金属离子与12C4、15C5、18C6和24C8形成的络合物稳定化能, 较好地解释了本文和国毓智等人<sup>[1]</sup>发表的实验结果。

**关键词** 卤素标记, 冠醚法, 冠醚络合物, 离子-偶极相互作用, 络合比效应。

文献[2]曾建立了以冠醚为反应介质的卤素标记方法。该法具有快速、简便和产额高等优点, 尤其适宜于制备短寿命卤素(如 $^{82}\text{Br}$ ,  $^{123}\text{I}$ ,  $^{18}\text{F}$ 和 $^{211}\text{At}$ 等)的标记化合物, 也适用于目前常用的 $^{125}\text{I}$ 和 $^{131}\text{I}$ 标记化合物的制备<sup>[1,3,4]</sup>。实验发现<sup>[1]</sup>, 不同金属离子与不同结构冠醚的结合力不一样, 且标记速度也有明显差别。国毓智等人<sup>[1]</sup>当时未能对这种催化效应的不同给出满意的解释。能否在理论上解决这一问题, 必然影响到冠醚卤素标记法的进一步发展。

多数人<sup>[5]</sup>认为, 冠醚络合物中的配位键主要来自金属离子与冠醚的静电相互作用; 金属离子与冠醚空穴的相对大小决定了冠醚的络合选择性(后者为经验规律)。Hori等人<sup>[6]</sup>采用从头计算法对冠醚络合物进行了考察, 证明孔径效应并不是始终决定络合选择性的因素, 而且静电相互作用不是络合物稳定化能的主要部分。但他们的计算存在如下不足: (1)未能重视已有的实验成果。他们认为 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 离子可进入12C4的空穴, 并以这种构型为基础进行计算和比较。晶体测定<sup>[7]</sup>结果表明, 这种构型不会是最稳定的构型; (2)人为地将 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 与12C4的络合比定为1:1, 事实上可形成1:2的络合物。

本文以晶体测定结果为基础, 进行了 $\text{ML}_n$ ( $\text{M}=\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ;  $\text{L}=12\text{C4}$ ,  $15\text{C5}$ ,  $18\text{C6}$ ,  $24\text{C8}$ ;  $n=1$ 或 $2$ )的静电作用能的计算。利用卤素标记, 间接证实了我们的计算结果。首次讨论了络合比效应对络合物稳定性的影响。

### 一、计算部分

晶体测定结果<sup>[8]</sup>表明, 冠醚分子的几何形状和键长、键角等参数受阳离子的影响较小,

1984年6月12日收到。

即在络合前后变化不显著。例如 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 中的角 $\angle\text{COC}$ 为 $113.5 \pm 2.0^\circ$ ，多为 $113-114^\circ$ 。本文取 $113.5^\circ$ ，估计不会引入明显的误差。如果一边的碳在芳环上（如B15C5，DB18C6等），角 $\angle\text{COC}$ 的变化更小，多为 $118.2 \pm 1.5^\circ$ ，我们取 $118.2^\circ$ 。

### 1. 偶极矩计算 $\leftarrow\text{COC}\rightarrow$ 基团的偶极矩（见图1）为

$$\begin{aligned}\mu_{\text{COC}} &= [\mu_{\text{CO}}^2 + \mu_{\text{CO}}^2 - 2\mu_{\text{CO}}\mu_{\text{CO}}\cos(180^\circ - 113.5^\circ)]^{1/2} \\ &= (1.12^2 \times 2 - 2 \times 1.12^2 \cos 66.5^\circ)^{1/2} \\ &= 1.23\text{D}\end{aligned}$$

我们根据：（1）苯酚中 $\angle\text{C}_{\text{ar}}\text{OH}$ 平均为 $119.3^\circ$ <sup>[9]</sup>，偶极矩为1.50 D；（2）苯甲醚中 $\angle\text{C}_{\text{ar}}\text{OC}$ 平均为 $116.9^\circ$ <sup>[10]</sup>，偶极矩为1.35D，从矢量加和规则可推出 $\leftarrow\text{C}_{\text{ar}}\text{O}\rightarrow$ 基团的偶极矩为1.48D和1.45D，平均为1.47 D。因而在冠醚中一边是苯环的 $\leftarrow\text{C}_{\text{ar}}\text{OC}\rightarrow$ 的偶极矩为

$$\begin{aligned}\mu_{\text{COC}} &= [\mu_{\text{CO}}^2 + \mu_{\text{CarO}}^2 - 2\mu_{\text{CO}}\mu_{\text{CarO}}\cos(180^\circ - 118.2^\circ)]^{1/2} \\ &= (1.12^2 + 1.47^2 - 2 \times 1.12 \times 1.47 \cos 61.8^\circ)^{1/2} \\ &= 1.36\text{D}\end{aligned}$$

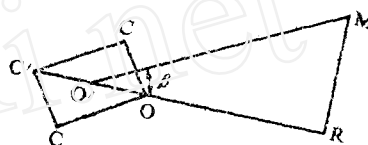


图1 金属离子与 $\leftarrow\text{COC}\rightarrow$ 基团的相对位置

$\vec{\text{C'O}}$ 相当于 $\leftarrow\text{COC}\rightarrow$ 基团的总偶极矩矢量， $\text{C'O}$ 与 $\text{OR}$ 近似在一直线上（R为环中心）。

**2. 阳离子与 $\leftarrow\text{COC}\rightarrow$ 基团（偶极矩矢量）的距离** 我们曾根据AIC模型计算了一些常见冠醚及其络合物的几何参数，符合实验结果，并比文献计算值有改进<sup>[11]</sup>。在缺乏晶体数据时，我们就用该模型进行推算。

以R表示冠醚环的中心，O'表示基团 $\leftarrow\text{COC}\rightarrow$ 偶极矩矢量的中心，M为金属离子的中心。对于脂肪族冠醚，则有（见图1）：

$$r_{\text{OO}'} = r_{\text{CO}} \cos \frac{113.5^\circ}{2} = 1.430 \cos \frac{113.5^\circ}{2} = 0.784 \text{ \AA}$$

（晶体测定表明，CO键平均长度为 $1.430 \text{ \AA}$ ）

$$r_{\text{O'R}} = r_{\text{O'O}} + r_{\text{环}} \quad (1)$$

式中 $r_{\text{环}}$ 即我们计算的环半径。当金属离子处于环平面上方时

$$r_{\text{MO}'} = (r_{\text{O'R}}^2 + r_{\text{M-面}}^2)^{1/2} \quad (2)$$

此处 $r_{\text{MO}'}$ ，实际上就是我们所说的金属离子与 $\leftarrow\text{COC}\rightarrow$ 偶极矩矢量的距离。对于含 $n$ 个氧原子的冠醚分子来说，它与金属离子 $\text{M}^{z+}$ 的离子-偶极作用能量为

$$E = \frac{n(ze)\mu_{\text{COC}}\cos\beta}{r_{\text{MO}'}^2} \quad (3)$$

其中 $(ze)$ 为 $\text{M}^{z+}$ 的电量， $\mu_{\text{COC}} = 1.23\text{D}$ ，

$$\beta = \arctg \frac{r_{\text{M-面}}}{r_{\text{O'R}}}$$

为 $\text{MO}'$ 与环平面的夹角（图1）。如果 $r_{\text{M}^{z+}} \leq r_{\text{穴}}$ ，说明金属离子可进入冠醚的空穴，此时 $\beta = 0$ ， $\cos\beta = 1$ ，则

$$E = \frac{n(ze)\mu_{\text{COC}}}{r_{\text{MO}}^2} \quad (5)$$

对于芳香族冠醚, 推导类似, 此处从略。但须注意要根据苯环的多少分别计算每个  $\text{-COC-}$  基团与  $\text{M}^{2+}$  的作用, 最后累计。对于  $\text{ML}_2$  型冠醚络合物(3)式和(5)式均应乘以2。

对于脂肪族冠醚, 将  $z$ 、 $e$  和  $\mu_{\text{COC}}$  等常数代入(3)式可得(注意单位换算):

$$E = \frac{85.04n\cos\beta}{r_{\text{MO}}^2} (\text{kcal/mol}) \quad (6)$$

其中  $r_{\text{MO}}$  以  $\text{\AA}$  为单位。计算结果见表1和表2。

表1 金属冠醚络合物的几何参数<sup>(a)</sup>

|                                                                              | $r, \text{\AA}$         | $\text{Li}^+$       | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$        |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------|---------------------|
| 12C4<br>( $r_{\text{穴}}=0.59 \text{\AA}$<br>$r_{\text{环}}=1.97 \text{\AA}$ ) | $r_{\text{O}'\text{R}}$ | 2.75                | 2.75          | 2.75                |
|                                                                              | $r_{\text{M-面}}$        | 0                   | 1.53          | 2.05 <sup>(b)</sup> |
|                                                                              | $r_{\text{MO}'}$        | 2.75                | 3.15          | 3.43                |
| 15C5<br>( $r_{\text{穴}}=0.98 \text{\AA}$<br>$r_{\text{环}}=2.35 \text{\AA}$ ) | $r_{\text{O}'\text{R}}$ | 3.13                | 3.13          | 3.13                |
|                                                                              | $r_{\text{M-面}}$        | 0                   | 0             | 1.67 <sup>(c)</sup> |
|                                                                              | $r_{\text{MO}'}$        | 3.13                | 3.13          | 3.55                |
| 18C6<br>( $r_{\text{穴}}=1.40 \text{\AA}$<br>$r_{\text{环}}=2.73 \text{\AA}$ ) | $r_{\text{O}'\text{R}}$ | 3.51                | 3.51          | 3.51                |
|                                                                              | $r_{\text{M-面}}$        | 0                   | 0             | 0                   |
|                                                                              | $r_{\text{MO}'}$        | 2.82 <sup>(d)</sup> | 3.51          | 3.51                |

(a) 本表为  $\text{M:L}=1:1$  或  $1:2$  时络合物的几何参数。冠醚的空穴半径  $r_{\text{穴}}$  和环半径  $r_{\text{环}}$  是综合我们的计算结果<sup>[11]</sup>、文献[12]计算值和晶体数据<sup>[13-15]</sup>而采用的数值。(b)  $r_{\text{M-面}}=(r_{\text{MO}}^2-r_{\text{环}}^2)^{1/2}=[(1.44+1.40)^2-1.97^2]^{1/2}=2.05 \text{\AA}$  (参见文献[11])。(c) 为  $\text{K}^+(\text{B15C5})_2$  的值<sup>[16]</sup>。(d) 根据文献[17],  $\text{Li}^+(\text{18C6})$  中  $r_{\text{MO}}$  为  $2.073 \text{\AA}$  和  $1.995 \text{\AA}$ , 据此我们推算  $r_{\text{MO}'}=2.82 \text{\AA}$ ;  $(\text{Li}^+)_2(\text{18C6})$  中  $r_{\text{MO}}=1.991 \text{\AA}$ , 同法推得  $r_{\text{MO}'}=2.77 \text{\AA}$ 。

表2 金属冠醚络合物中的静电作用能量<sup>(a)</sup>

|               |                      | 12C4 |      | 15C5             | 18C6             |                  |
|---------------|----------------------|------|------|------------------|------------------|------------------|
| $\text{Li}^+$ | M:L                  | 1:1  |      | 1:1              | 1:1              | 2:1              |
|               | $n$                  | 4    |      | 4 <sup>(b)</sup> | 4 <sup>(b)</sup> | 6 <sup>(b)</sup> |
|               | $E, \text{kcal/mol}$ | 45.0 |      | 34.7             | 42.8             | 66.5             |
| $\text{Na}^+$ | M:L                  | 1:1  | 1:2  | 1:1              | 1:1              | 1:1              |
|               | $n$                  | 4    | 8    | 5                | 5 <sup>(c)</sup> | 6                |
|               | $E, \text{kcal/mol}$ | 30.0 | 59.9 | 43.4             | 34.5             | 41.4             |
| $\text{K}^+$  | M:L                  | 1:1  | 1:2  | 1:1              | 1:1              |                  |
|               | $n$                  | 4    | 8    | 5                | 6                |                  |
|               | $E, \text{kcal/mol}$ | 23.2 | 46.4 | 29.8             | 41.4             |                  |

(a) 无溶剂条件下;  $n$  含意同公式(3)。

(b) 本文估计值。

(c) 根据  $(\text{NaSCN})(\text{18C6}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶体的测定结果<sup>[18]</sup>。

## 二、实验结果和讨论

**1. 冠醚催化效率与络合物静电能的关系** 我们在常温下 (25℃) 分别利用  $\text{Na}^{125}\text{I}$  和  $\text{Na}^{82}\text{Br}$  进行了溴代十六烷的标记实验。不同的冠醚介质中标记速度有显著差异 (见图2)。

由于  $\text{Na}^+\text{X}$  (X指卤素) 中所含的钠是示踪量的, 所以2mg 冠醚足以使钠完全络合。这样, 标记速度就取决于  $\text{Na}^+-\text{X}^-$  电荷分离的程度或者说取决于冠醚与钠离子络合的程度。实验表明, 不同冠醚的催化效率顺序为:

$12\text{C}4 > 15\text{C}5 \text{稍} > 18\text{C}6 > 24\text{C}8$  ( $^{125}\text{I}$  标记);

$12\text{C}4 > 15\text{C}5 > 18\text{C}6 > 24\text{C}8$  ( $^{82}\text{Br}$  标记)。

注意到本实验条件下  $\text{Na}^+$  离子与12C4是以1:2络合的, 则从表2和图2不难看出, 络合物的离子-偶极作用能的大小恰好与实验测得的标记速度次序一致 [ $\text{Na}^+(24\text{C}8)$  的  $E$  约为33.2kcal/mol]。

碘标记时, 15C5与18C6的催化效率没有显著差异, 可能是由于  $\text{Na}^+-\text{I}^-$  键较弱, 容易被拉开 (charge separation), 所以18C6易对  $\text{Na}^+$  施加络合作用, 配位原子可达到6个 ( $n$ 值)。这样, 两种冠醚与  $\text{Na}^+$  离子的静电作用能量就很接近 (分别为41.4kcal/mol和43.4kcal/mol, 见表2)。

**2. 络合比效应与冠醚最佳络合对象** 关于冠醚的最佳络合对象, 还没有一致的看法。从孔径效应看, 12C4、15C5、18C6和24C8的最佳络合对象应该分别是锂、钠、钾和铯离子。对于15C5络合物, 水溶液中 $^{191}\text{I}$   $\lg K$  次序为  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Rb}$ ,  $-\Delta H$  (络合热效应) 次序为  $\text{K} > \text{Rb} > \text{Na} > \text{Cs}$ ; 甲醇溶液中 $^{120}\text{I}$   $\lg K$  和  $-\Delta H$  次序分别为  $\text{K} > \text{Na} > \text{Cs}$  和  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ , 均与孔径效应次序  $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$  不一致。Takeda等人<sup>[21]</sup>的萃取研究证明, 用12C4萃取碱金属时, 以钠的效果最佳; 而用15C5时, 以钾的效果最佳。张帆等<sup>[22]</sup>采用B15C5-双苦胺-钾萃取分光光度法测定钾, 表观摩尔吸光系数达到  $2.7 \times 10^4$ , 是目前光度法测钾最为灵敏的方法。朱春生等人<sup>[23]</sup>在聚氯乙烯中加入一种含2个B15C5分子单元的冠醚 (与双冠醚的作用相类似<sup>[24]</sup>) 成膜, 已制成钾离子选择电极。对这些不一致的结果如何理解?

我们认为这是由于在不同实验条件下形成了络合比不同的络合物而引起。从表2可见, 对于1:1的12C4络合物, 静电作用能次序为  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ , 既与游效曾等<sup>[25]</sup>的结果 ( $\text{LiL}$  比  $\text{NaL}$  的总能量约低20kcal/mol, 表明  $\text{LiL}$  比  $\text{NaL}$  稳定; L为12C4) 一致, 也得到国毓智等<sup>[1]</sup>的实验支持。与Hori等人<sup>[6]</sup>不同, 游效曾等<sup>[25]</sup>采用正确的几何构型进行CNDO/2计算, 结果是可信的。但在萃取等实验条件下, 冠醚一般过量 (相对于被萃金属离子而言),  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  可与12C4形成1:2的络合物,  $\text{Li}^+$  与12C4仍然形成1:1的络合物, 静电作用能次序为  $\text{Na} > \text{K} \sim \text{Li}$ , 这与Takeda<sup>[21]</sup>的萃取次序  $\text{Na} > \text{Li} > \text{K}$  基本一致。对于15C5, 1:1络合物静电作用能次序为  $\text{Na} > \text{Li} > \text{K}$ , 与国毓智<sup>[1]</sup>的实验结果  $\text{Na} > \text{K} \sim \text{Li}$  基本符合。在15C5过量的条件下, 除

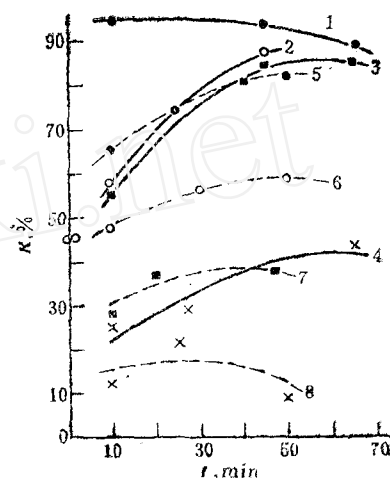


图2 冠醚介质中 $\omega$ -溴-十六烷的标记  
 $\omega$ -溴-十六烷15 $\mu\text{l}$ , 冠醚均为2mg, 25℃下反应。1, 2, 3, 4—— $^{125}\text{I}$ 标记; 5, 6, 7, 8—— $^{82}\text{Br}$ 标记。冠醚: 1, 5——12C4; 2, 6——15C5; 3, 7——18C6; 4, 8——24C8; 不加冠醚的 $^{125}\text{I}$ 标记率 $\sim 21\%$ ,  $^{82}\text{Br} \sim 0$ 。

$\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  外,均可形成 1:2 的络合物,静电作用能(按本文方法计算,  $\text{RbL}_2$  和  $\text{CsL}_2$  分别为 57.5kcal/mol 和 49.8kcal/mol, 而  $\text{KL}_2$  为 59.6kcal/mol) 次序为  $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$ , 与 Takeda<sup>[21]</sup>次序  $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li} > \text{Na}$  大体一致 ( $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$  次序不符是因为 Takeda 的实验中存在溶剂效应)。由于去溶剂化过程的复杂性,还不能简单地认为  $\text{Li}^+$  的去溶剂化能一定比  $\text{Na}^+$  的高。

关于溶剂效应、孔径效应与静电作用能的关系,本文作者<sup>[26]</sup>通过络合过程中能量学分析和去溶剂化模型的建立,直接证明了冠醚配位作用的静电本质,因此本文算得的静电作用能实际上就是配位键总键能。

### 参 考 文 献

- [1] 国毓智等,核化学与放射化学, **5**, 1(1983).
- [2] 刘伯里等, *Radioisotopes*, **30**, 591(1981).
- [3] 刘伯里等,核化学与放射化学, **4**, 100(1982).
- [4] 翁毓琨等,核化学与放射化学, **5**, 154(1983).
- [5] 平冈道夫,クラウン化合物—その特性と応用,講談社(1978).
- [6] Hori, K. et al., *Tetrahedron*, **39**(1), 67(1983).
- [7] Van Remoortere, F.P. et al., *Inorg. Chem.*, **13**, 2071(1974).
- [8] Poonia, N.S. et al., *Chem. Rev.*, **79**, 389(1979).
- [9] Giller-Pandraud, M.H., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1988(1967).
- [10] Dietrich, S.W. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 8310(1976).
- [11] 陈仕平等,核化学与放射化学,待发表.
- [12] Pedersen, C.J. et al., *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **11**, 16(1972).
- [13] Groth, P., *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 279(1978).
- [14] Arle, E. et al., *ibid*, **B35**, 1215(1979).
- [15] Dunitz, J.D. et al., *Acta Cryst.*, **B30**, 2739(1974).
- [16] Mallinson, P.R. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1818(1972).
- [17] Groth, P., *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 109(1982).
- [18] Dobler, M. et al., *Acta Cryst.*, **B30**, 2741(1974).
- [19] Izatt, R.M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7620(1976).
- [20] Lamb, J.D. et al., *ibid*, **102**, 475(1980).
- [21] Takeda, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 2393(1980).
- [22] 张帆等,分析化学, **12**, 513(1984).
- [23] 朱春生等,科学通报, **28**, (11), 664(1983).
- [24] 黄德培等,化学学报, **42**(1), 101(1984).
- [25] 游效曾等,科学通报, **25**(5), 210(1980).
- [26] 陈仕平等,第三次全国王冠化合物学术论文集, Ⅲ, 江苏, 太仓(1984).

## THE INFLUENCE OF METAL IONS ON HALOGEN LABELLING IN A CROWN ETHER MEDIUM

LIU BOLI    CHEN SHIPING

(Department of Chemistry, Beijing Normal University)

### ABSTRACT

Energies of cation-dipole interactions in  $\text{ML}$  and/or  $\text{ML}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{L} = 12\text{-crown-4}, 15\text{-crown-5}, 18\text{-crown-6}$  or  $24\text{-crown-8}$ ) are calculated based on the molecular geometry of these complexes. The effect of  $\text{M/L}$  ratio and geometric configuration on the

(下转第185页, Continued on p.185)

宽峰消失, 同样证实配位作用确已发生。

本文中质谱分析由兰州化工研究院袁希召同志协助进行, 特致谢忱。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 董学畅等, 化学学报, **41**, 848(1983).
- [ 2 ] 刘建民等, 高等学校化学学报, **1**(2), 23(1980).
- [ 3 ] Manchanda, V.K. et al., *Aust. J. Chem.*, **27**(7), 1573(1974).
- [ 4 ] Pasini, A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3821(1972).
- [ 5 ] Subramanian, M.S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3001(1971).
- [ 6 ] Marangoni, G. et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, **12**, 1618(1978).

## THE EXTRACTION OF URANIUM(VI) WITH 4,4'-DECANEDIOYL-BIS-(1-PHENYL-3- METHYL-5-PYRAZOLONE)

DU JIASHENG

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)

### ABSTRACT

4,4'-decanedioyl-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) is one of a series of 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolones chelate extractants synthesized recently.

In this paper, the mechanism by which the chelating agent extracts the uranyl ion is studied. The solid extracted complex is isolated from the solution. The composition and the structure of the solid compound are studied by elemental analyse, TG, DTA, IR, <sup>1</sup>H NMR and its molecular weight is determined using mass spectra.

**Key words** 4,4'-decanedioyl-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone), Extraction, Uranium (VI), Extracted complex.

---

(上接第159页, Continued from p.159)

stability of these complexes is considered to determine their relative stability in the absence of solvents. The stability order thus established is confirmed by radiotracer method using <sup>125</sup>I and <sup>82</sup>Br. Thus we can predict how metal ions affect the nucleophilic labelling reaction in a crown ether medium.

**Key words** Halogen labelling, Crown ether complexes, Ion dipole interaction, Effect of complex ratio.