

Дослідження складу, структури та стійкості комплексів металів з поліетерами

Владислав Діденко, Олег Кроніковський
Національний університет харчових технологій

Вступ. Циклічні та ациклічні поліетери здатні вибірково сольватувати катіони ряду металів, утворюючи з ними різнолігандні комплекси, які можуть бути використані для селективного вилучення та кількісного визначення вмісту елементів в різних об'єктах. Дослідженню таких систем присвячена дана робота.

Матеріали і методи. Розчини поліетерів ("Aldrich"), робочі розчини нітратів металів готували розчиненням наважок солей у воді та додатково стандартизували комплексометрично. Розчини кислот стандартизували рН-метричним титруванням. Органічні розчинники очищували багаторазовим промиванням водою. Вміст металів в водній та органічній фазах визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-ЗП-1" полум'я пропан-бутан – повітря). Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі ЭВ-74 зі скляним електродом.

Результати. В залежності від співвідношення між розмірами порожнини краун-етера та катіона можливе утворення комплексів відмінних як за своєю стійкістю, так і за структурою. Дослідження виділених в твердому вигляді комплексів показали, що при відповідності йонного діаметра катіона розміру порожнини краун-етера утворюється стійкий комплекс найбільш простого складу 1:1, в якому катіон металу знаходиться в порожнині краун-етера. Якщо діаметр катіона більший за розмір порожнини краун-етера, то утворюються менш стійкі комплекси, в яких катіон може бути розміщений поза площиною макроциклічного кільця, або ж утворюються комплекси сендвічевої структури з співвідношенням метал – краун-етер 1:2 чи 2:3. Навпаки, якщо діаметр катіона значно менший за діаметр порожнини краун-етера, то кільце макроцикла набуває такої просторової конфігурації, при якій кожен донорний атом Оксигену розміщується на найбільш близькій відстані від катіона.

Утворення катіонних комплексів металів з краун-етерами в водних розчинах ускладнено досить вираженою здатністю полярних молекул води сольватувати катіони. При комплексоутворенні центральний йон металу має бути хоча б частково дегідратованим для входження в порожнину краун-етеру. Зменшити конкуруючу з процесом комплексоутворення гідратацію можна шляхом заміни води малополярними розчинниками з низькою енергією сольватації. В деяких випадках природа розчинника впливає на стійкість комплексів та селективність комплексоутворення. Так, для комплексів дибензо-18-краун-6 з лужними металами спостерігається К-вибірність і стійкість в воді, метанолі, диметилсульфоксиді, диметилформаміді та пропіленкарбонаті змінюється в ряду $K^+ > Na^+ > Rb^+ > Cs^+$. При переході до ацетонітрилу спостерігається Na-вибірність і константи стійкості змінюються в ряду $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Оскільки використання органічних розчинників веде до збільшення стійкості комплексів та селективності комплексоутворення, це робить найбільш перспективним використання краун-етерів для вибіркового екстракційного вилучення та розділення металів.

Висновки. Досліджено фактори, що впливають на склад, структуру та стійкість різнолігандних комплексів металів з краун-етерами та органічними і неорганічними аніонами. Зроблено висновки про можливість використання даних систем для селективного екстракційного вилучення, розділення та кількісного визначення металів.