

## КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧА ЗДАТНІСТЬ ПОДАНДІВ

Кроніковський О.І, Мариненко О.В. (БТЕК-III-1), Корч А.В. (БТЕК-III-1).

В ряду широко досліджуваних в даний час краун-етерів досить цікавими є ациклічні довголанцюгові сполуки з великою кількістю донорних атомів – так звані поданди. Серед них, в свою чергу, можна виділити тип сполук, які є розкритоланцюговими аналогами краун-етерів – поліетиленгліколі (ПЕГ) та їх етери, склад яких виражається загальною формулою  $R-O[-CH_2-CH_2-O]_n-R$ . Систематичне вивчення комплексоутворюючих властивостей цих сполук почалося після відкриття краун-етерів, хоча своє практичне застосування вони знайшли значно раніше.

Комплексоутворення нейтральних лігандів типу ПЕГ з катіонами металів можна представити наступним чином. Гнучка молекула поліетиленгліколю послідовно заповнює сольватну сферу катіона подібно тому, як це відбувається в випадку краун-етерів. Вочевидь, що сам полімерний ланцюг при цьому багатократно заряджається, оскільки в граничному випадку кожні 6 – 8 атомів Оксигену зв'язують один катіон. Це веде до певних змін в конформації ланцюга. Так, для поліетиленгліколю при зв'язуванні солей спостерігається зменшення характеристичної в'язкості, збільшення цупкості ланцюга полімера, що свідчить про розширення клубка макромолекули ліганда при комплексоутворенні за рахунок електростатичного відштовхування між катіонами металу. З накопиченням заряду молекула полімера розгортається, стараючись прийняти конформацію витягнутого ланцюга з розміщеними на ньому крауноподібними комплексами. Дія сил електростатичного відштовхування частково компенсується екрануючим впливом протийонів, але вплив аніонного екранування при незначних концентраціях солі недостатній для зниження електростатичного потенціалу, який виникає при зв'язуванні катіонів, і катіони не можуть розміщуватися близько між собою в ланцюгу.

Стехіометрія комплексів солей металів з поліподандами досить різноманітна. Наприклад, склад сполук ПЕГ з  $HgCl_2$  відповідає молярному співвідношенню –

сіль : ланка 1 : 1. Кількість же ланок, що припадають на одне місце зв'язування солей  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  в метанолі, складають відповідно 16,8; 12,3; 13,2; 14,5 і зростають при зменшенні концентрації солі.

Константа зв'язування солі в значній мірі залежить від молярної маси ПЕГ. Як правило, константа зв'язування спочатку зростає, а коли молярна маса полімеру досягає порядку 1000 – 2000 – лишається практично незмінною.

Унікальні властивості ПЕГ, пов'язані з їх здатністю утворювати комплексні сполуки зі значною групою різних за розмірами катіонів, які характеризуються високою спорідненістю до Оксигену, зумовлюються накладанням таких факторів, як: висока донорна активність атомів Оксигену, полідентатність, здатність до корпоративної взаємодії та гнучкість ланцюга. Стійкість комплексів ПЕГ і їх йонна селективність можуть змінюватися в широких межах. Комплексоутворення в таких системах проходить, зазвичай, швидше, а псевдопорожнина конформаційно більш гнучка, ніж у відповідних макроциклів.

Утворення катіонних комплексів металів з поліетерами 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. Як правило, при переході до неводних розчинників стійкість комплексів зростає. В деяких випадках природа розчинника впливає на селективність комплексоутворення. Якщо заряд катіонного комплексу металу з поліетером, утворюваного в водній фазі, нейтралізувати необхідним протийоном (наприклад, аніоном вихідної солі), то така йонна пара, завдяки гідрофобності поліетера, може вилучатися органічними розчинниками. Вилучення є найбільш ефективним для солей, які мають об'ємні та "м'які" аніони, наприклад: пірати, деякі карбоксилати, органічні барвники та ін. Це дає можливість розробки методик селективного екстракційного вилучення та послідуєного визначення металів в об'єктах навколишнього середовища.