

ПОЛІЕТЕРИ ЯК КЛАС СЕЛЕКТИВНИХ РЕАГЕНТІВ

Кроніковський О.І., Свириденко А.П. (БТЕК-III-2), Терещук О.О. (БТЕК-III-4)

Національний університет харчових технологій

Все зростаючі вимоги до методів аналітичного контролю при вирішенні чисельних народногосподарських та екологічних проблем породжують необхідність розробки нових високочутливих, селективних, експресних і надійних методик визначення елементів. Найбільш селективними сполуками в біологічних процесах проявили себе циклічні макромолекули, що містять в своїй структурі елементи-органогени, такі як O, S, P, N. Найпростішою моделлю таких систем є циклічні поліетери, чи краун-етери, про синтез і властивості яких вперше повідомив Педерсен в 1967 році, та їх ациклічні аналоги, здатні вибірково сольватувати катіони ряду металів, в першу чергу лужних та лужноземельних, що викликає закономірну зацікавленість хіміків до похідних даного типу.

Комплексоутворення краун-етерів з металами зумовлено електростатичною йон-дипольною взаємодією катіонів металів з негативно зарядженими донорними атомами Оксигену, що упорядковано розміщені в поліетерному кільці. На стійкість утворюваних комплексів мають вплив наступні основні фактори:

1. Відносні розміри катіона та порожнини краун-етера: чим більш близько вони підходять один одному, тим більш стійкий утворюється комплекс.
2. Кількість O-донорних атомів: стійкість комплексу зростає зі збільшенням числа O-донорних атомів.
3. Розміщення O-донорних атомів: чим більше O-донорних атомів розміщується в одній площині, тим більша стійкість утворюваного комплексу.
4. Симетрія розміщення O-донорних атомів: чим більше O-донорних атомів розміщується симетрично, тим більш стійкий утворюється комплекс.
5. Основність O-донорних атомів: стійкість комплексу зростає зі збільшенням основності. Основність атома Оксигену, зв'язаного з аліфатичним атомом

Карбону, вища, ніж основність атома Оксигену, зв'язаного з ароматичним ядром.

6. Стеричні перепони поліефірного кільця: чим менші просторові перепони, тим більш стійкий утворюваний комплекс.
7. Сольватація катіона: чим менша сольватація катіона, тим більша стійкість утворюваного комплексу. Енергія сольватації зменшується по мірі зростання йонного діаметра катіонів металів I – IV груп.
8. Величина заряду катіона.

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. В деяких випадках при цьому утворюються комплекси з співвідношенням метал – краун-етер 2:1.

Для визначення констант стійкості катіонних комплексів металів з краун-етерами використовуються різні методи: потенціометрія із застосуванням йон-селективних електродів, калориметричне титрування, полярографія, електронна спектроскопія та інші.

В випадку комплексів 18-членних краун-етерів з катіонами лужних та лужноземельних металів спостерігається повна кореляція між величинами $\lg K_{ст}$ та величинами радіусів йонів .