

СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ З КРАУН-ЕТЕРАМИ

А.П.Свириденко, ст. БТЕК-IV-1,

О.О.Терещук ст. БТЕК-IV-1,

О.І.Кроніковський

Національний університет харчових технологій

Циклічні макромолекули, що містять в своїй структурі елементи-органогени, такі як O, S, P, N, проявили себе найбільш селективними сполуками в біологічних процесах. Найпростішою моделлю таких систем є циклічні поліетери, чи краун-етери, про синтез і властивості яких вперше повідомив Педерсен в 1967 році [1], та їх ациклічні аналоги, здатні вибірково сольватувати катіони ряду металів, в першу чергу лужних та лужноземельних. 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 склад, будову та стійкість утворюваних комплексів впливає ряд факторів [2].

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 металів спостерігається повна кореляція між величинами $\lg K_{ст}$ та величинами радіусів йонів – так, константи стійкості комплексів металів з 18-краун-6 та його похідними збільшуються при переході від Li^+ до Na^+ і K^+ , а далі зменшуються для Rb^+ і Cs^+ відповідно. Навпаки, така залежність для 15-членних краун-етерів не спостерігається, що можна пояснити значним впливом конкуренції між комплексоутворенням та гідратацією йона. Більш високі значення

$K_{ст.}$ для комплексів Ag^+ і Pt^+ порівнянні з близькими по розмірах йонами K^+ і Rb^+ , відповідно, зумовлені тим, що Ag^+ і Pt^+ , як йони перехідних металів, більш сильно поляризуються, ніж катіони K^+ і Rb^+ . Це призводить до більш сильного ковалентного зв'язування між катіоном та O-донорними атомами краун-етеру.

Для комплексів катіонів лужноземельних металів також спостерігається залежність між $K_{ст.}$ і відповідністю діаметра катіона розміру порожнини краун-кільця. Так, в випадку 18-членних краун-етерів найбільш високе значення $K_{ст.}$ спостерігається для $Ba^{2+}(2,70\text{Å})$, а в випадку 15-членних – для $Sr^{2+}(2,26\text{Å})$.

З іншого боку, серед двозарядних катіонів, для всіх 18-членних краун-етерів характерна значна селективність комплексоутворення з йонами $Pb^{2+}(2,40\text{Å})$, незважаючи на те, що йонний діаметр Ba^{2+} значно краще підходить по розміру порожнині 18-членних краун-етерів (2,6 – 3,2Å). Таке явище можна пояснити більш високою здатністю до поляризації йона Плюмбуму в порівнянні з йоном Барію, а також більш вираженою спорідненістю йонів Pb^{2+} до ковалентного зв'язування з атомами Оксигену краун-кільця.

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. Як правило, при переході до неводних розчинників стійкість комплексів зростає. В деяких випадках природа розчинника впливає на селективність комплексоутворення. Так, для комплексів дибензо-18-краун-6 з лужними металами спостерігається K-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 $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

В ряду широко досліджуваних в даний час краун-етерів досить цікавими є ациклічні довголанцюгові сполуки з великою кількістю донорних атомів – так звані поданди [3]. Серед них, в свою чергу, можна виділити тип сполук, які є розкритоланцюговими аналогами краун-етерів – поліетиленгліколі (ПЕГ) та їх етери.

Література:

1. Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J.Amer.Chem.Soc.-1967/-89, №10.
2. Хираока М. Краун-соединения.-М.: Мир.-1986.-363 с.
3. Фегтле Ф., Вебер Э. Химия комплексов «гость-хозяин».-М.: Мир.-1988.-511 с.