УДК 546

POLYETHERS AS A CLASS OF SELECTIVE REAGENTS

O. Kronikovskii, E. Kotlyar, V. Didenko
National University of Food Technologies

Key words:
Crownethers
Polyethers
Metals
Complexation
Extraction

Article history:
Received 14.01.2016
Received in revised form 27.01.2016
Accepted 08.02.2016

Corresponding author:
O. Kronikovskii
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The feasibility and advisability of using macrocyclic and acyclic polyesters as ligands by selective complexation of a number of metals was studied on the basis of published data and own research results. The mechanism of complexation and the main factors that influence on composition, structure and strength of the resulting complexes in aqueous solutions and various organic solvents in nature were examined. It was found that the ternary complexes containing certain metals and polyesters with organic and inorganic anions can be converted from the aqueous phase to the organic one in a wide acidity range, which enables the development of methods of selective extraction and subsequent determination of the metal content in various environmental samples.

ПОЛІЕТЕРИ ЯК КЛАС СЕЛЕКТИВНИХ РЕАГЕНТІВ

О.І. Кроніковський, К.О. Котляр, В.В. Діденко
Національний університет харчових технологій

На основі літературних даних і власних досліджень у статті проаналізовано та зроблено висновки про можливість і доцільність застосування макроциклічних та ациклічних поліетерів як лігандів при селективному комплексоутворенні ряду металів. Досліджено механізм процесу комплексоутворення та основні фактори, які впливають на склад, будову і стійкість утворюваних комплексів як у водних розчинах, так і в різних за природою органічних розчинниках. Встановлено, що різнолігандні комплекси деяких металів з поліетерами та певними органічними і неорганічними аніонами можуть у широкому інтервалі кислотності кількісно переходити з водної фази в органічну, що надає можливість розробки методик їх селективного вилучення та подальшого визначення вмісту металів у різних об'єктах навколишнього середовища.

Ключові слова: *краун-етери, поліетери, метали, комплексоутворення, екстракція.*

Постановка проблеми. Зростаючі вимоги до методів аналітичного контролю при вирішенні 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 у 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 Ч. Педерсен в 1967 р. [1], та їх ациклічні аналоги, здатні вибірково сольватувати катіони ряду металів, насамперед лужних і лужноземельних, що викликає закономірну зацікавленість хіміків до похідних даного типу [2].

Мета статті полягає в аналізі й систематизації літературних та отриманих даних про комплексоутворювальну здатність макроциклічних і ациклічних поліетерів для оцінки можливості їх застосування при розробці методик селективного вилучення й визначення металів у різних об'єктах.

Викладення основного матеріалу. 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 такі основні фактори [3]:

1. Відносні розміри катіона та порожнини краун-етера: чим більше вони підходять один одному, тим більш стійкий утворюється комплекс.

2. Кількість О-донорних атомів: стійкість комплексу зростає зі збільшенням числа О-донорних атомів.

3. Розміщення О-донорних атомів: чим більше О-донорних атомів розміщується в одній площині, тим більша стійкість утворюваного комплексу.

4. Симетрія розміщення О-донорних атомів: чим більше О-донорних атомів розміщується симетрично, тим більш стійкий утворюється комплекс.

5. Основність О-донорних атомів: стійкість комплекса 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 в міру зростання йонного діаметра катіонів металів I—IV груп.

8. Величина заряду катіона.

Залежно від співвідношення між розмірами порожнини краун-етера й катіона можливе утворення комплексів, відмінних як за своєю стійкістю, так і за структурою. Дослідження виділених у 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 зі 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 зі співвідношенням метал-краун-етер 2:1 [4].

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

У випадку комплексів 18-членних краун-етерів з катіонами лужних металів спостерігається повна кореляція між величинами lg Кст. 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 і гідратацією йона. Більш високі значення Кст. для комплексів Ag^+ і Tl^+ порівнянні з близькими за розмірами йонами K^+ і Rb^+, зумовлені тим, що Ag^+ іTl^+ як йони перехідних металів більш сильно поляризуються, ніж катіони K^+ і Rb^+. Це призводить до більш сильного ковалентного зв'язування між катіоном та О-донорними атомами краун-етеру.

Для комплексів катіонів лужноземельних металів також спостерігається залежність між Кст. і відповідністю діаметра катіона розміру порожнини краун-кільця. Так, у випадку 18-членних краун-етерів найбільш високе значення Кст. спостерігається для Ba^{2+}(2,70Å), а в випадку 15-членних — для Sr^{2+}(2,26Å) [5].

З іншого боку, серед двозарядних катіонів для всіх 18-членних краун-етерів характерна значна селективність комплексоутворення з йонами Pb^{2+}(2,40Å) [6], незважаючи на те, що йонний діаметр Ba^{2+} значно краще підходить за розміром порожнині 18-членних краун-етерів (2,6—3,2Å). Таке явище можна пояснити більш високою здатністю до поляризації йона Плюмбуму порівняно 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 у 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 К-вибірність і стійкість у воді, метанолі, диметилсульфоксиді, дим етилформаміді 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 і селективності комплексоутворення, це робить найбільш перспективним використання краун-етерів для вибіркового екстракційного вилучення та розділення металів [7].

Якщо заряд катіонного комплексу металу з краун-етером ML^{n+}, утворюваного у водній фазі, нейтралізувати необхідним протийоном (наприклад,

аніоном вихідної солі), то така йонна пара, завдяки гідрофобності краун-етера, може вилучатися органічними розчинниками [8]. Вилучення є найбільш ефективним для солей, які мають об'ємні та «м'які» аніони, наприклад, пікратів. Перевага використання для екстракції пікринової кислоти при вивченні комплексоутворення й екстракційних рівноваг полягає також у тому, що відекстраговані сполуки можуть бути визначені фотометрично при $\lambda = 360$ нм. Досить перспективним для аналітичних цілей є використання як протийонів аніонів барвників. У цьому випадку залежно від протийона ефективність екстракції зменшується в послідовності: БТС > БКЗ > БФС > ТрОО > МО. Для концентрування та розділення близьких за властивостями елементів значний інтерес має екстракція солей металів з неорганічними йонами, які найчастіше зустрічаються в аналітичній практиці. Виявлено [9], що незалежно від природи неорганічного протийона та кислотності середовища в усіх випадках зберігається ряд екстрагування катіонів, характерний для лужних і нейтральних розчинів, а саме: $Li^+ < Na^+ < Cs^+ < Rb^+ < K^+$. Для кожного металу збільшення коефіцієнта розподілу спостерігається в ряду: $F^- < Cl^- < OH^- < Br^- < NO_3^- < I^- < ClO_4^-$. Таким чином, найбільш повно розглянута екстракція комплексів металів з краун-етерами в системах, що містять протийони одного з двох абсолютно протилежних типів: з одного боку, аніони органічних барвників, а з другого — аніони мінеральних кислот. У зв'язку з цим викликає інтерес дослідження екстракційних систем з використанням як протийонів таких аніонів, які займають проміжне положення між зазначеними вище групами. До таких протийонів можна віднести, наприклад, сульфо- та фосфонілові кислоти, а також карбонові кислоти, що є доступними і малотоксичними речовинами, які дозволяють проводити екстракцію із сильно кислих розчинів [10].

Серед досліджуваних в даний час краун-етерів досить цікавими є ациклічні довголанцюгові сполуки з великою кількістю донорних атомів — так звані поданди [11, 12]. Серед них, у свою чергу, можна виділити тип сполук, які є розкритоланцюговими аналогами краун-етерів — поліетиленгліколі (ПЕГ) та їх етери, склад яких виражається загальною формулою $R\text{-}O\text{-}[\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_n\text{-}R$. 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 таким чином: гнучка молекула поліетиленгліколю послідовно заповнює сольватну сферу катіона так, як це відбувається у 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 спричиняє певні зміни 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 HgCl2 відповідає молярному співвідношенню сіль : ланка — 1 : 1. Кількість ланок, що припадають на одне місце зв'язування солей Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ в метанолі, складає, відповідно, 16,8; 12,3; 13,2; 14,5 і зростає при зменшенні концентрації солі.

Константа зв'язування солі значною мірою 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.

Висновки

Досліджено й проаналізовано фактори, що впливають на склад, структуру та стійкість різнолігандних комплексів металів з макроциклічними і ациклічними поліетерами й органічними та неорганічними аніонами. Вивчено вплив природи розчинника на механізм комплексоутворення й екстракцію утворюваних комплексів. Зроблено висновки про можливість використання даних систем для селективного екстракційного вилучення, розділення та кількісного визначення ряду металів.

Література

1. *Pedersen C.J.* Cyclic polyethers and their complexes with metal salts/ C.J. Pedersen // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89, # 10. — P. 317—326.

2. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Методы химического анали за / Ю.А. Золотов. — М.: Высшая школа, 2012. — 454 с.

3. *Хираока М.* Краун-соединения / М. Хираока. — Москва: Мир, 1986. — 363 с.

4. *Александров А.И.* Исследование структуры некоторых краун-эфиров в объемных образцах и пленках Ленгмюра-Блоджетт / А.И. Александров, А.В. Курносов, Т.В. Пашкова, О.Б. Акопова // Химия и химическая технология. — 2005. — Том 8, № 5. — С. 38—43.

5. *Сухан В.В.* Аналитическое применение экстракции металлов 18-краун-6 в присутствии трихлорацетат-иона / В.В. Сухан, О.И. Кроникoвский, А.Ю. Назаренко // Журнал аналитической химии. — 1988. — Том XLIV, № 11. — С. 1953—1958.

6. *Назаренко А.Ю.* Экстракция карбоксилатов свинца в присутствии полиэфиров 18-краун-6 и ПЭГ-1500 / А.Ю. Назаренко, О.И. Кроникoвский, В.В. Сухан // Журнал неорганической химии. — 1987. — Том. 32, № 9. — С. 2233—2237.

7. *Сапрыкин Ю.В.* Экстракция цезия краун-эфирами в различных середах / Ю.В. Сапрыкин, А.М. Сафиулина, Э.П. Магомедбеков, И.Г. Тананаев // Успехи в химии и химической технологии. — 2011. — Том XXV, № 7. — С. 33—37.

8. *Якшин В.В.* Краун-эфиры в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, С.М. Плужник-Гладырь, С.А. Котляр // Макрогетероциклы. — 2010. — Том 3 (2—3). — С. 114—120.

9. *Якшин В.В.* Стереохимические особенности процессов экстракции краун-эфирами / В.В. Якшин // Химия и технология экстракции. — Москва: РХТУ, 2001. — Том 1. — С. 39—47.

10. *Абрамов А.А.* Экстракция катионов краун-эфирами / А.А. Абрамов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2000. — Том 41, № 1. — С. 3—15.

11. *Фегтле Ф.* Химия комплексов «гость-хозяин» / Ф. Фегтле, Э. Вебер. — Москва: Мир, 1988. — 511 с.

12. *Сухан В.В.* Двухфазные экстракционные системы на основе ассоциатов трихлоруксусной кислоты с полиэфирами / В.В. Сухан, А.Ю. Назаренко, О.И. Кроников-ский // Украинский химический журнал. — 1989. — Том 55, № 11. — С. 1188—1191.

ПОЛИЭФИРЫ КАК КЛАСС СЕЛЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ

О.И. Крониковский, Е.А. Котляр, В.В. Диденко
Национальный университет пищевых технологий

На основании литературных данных и собственных исследований в статье рассмотрена возможность и целесообразность использования макроциклических и ациклических полиэфиров в качестве лигандов при селективном комплексообразовании ряда металлов. Исследован механизм процесса комплексообразования и основные факторы, влияющие на состав, строение и прочность образующихся комплексов как в водных растворах, так и в различных по природе органических растворителях. Установлено, что разнолигандные комплексы некоторых металлов с полиэфирами и определенными органическими и неорганическими анионами могут в широком интервале кислотности переходить из водной фазы в органическую, что дает возможность разрабатывать методики их селективного извлечения и последующего определения содержания металлов в различных объектах окружающей среды.

Ключевые слова: *краун-эфиры, полиэфиры, металлы, комплексообразование, экстракция.*