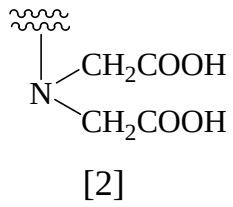
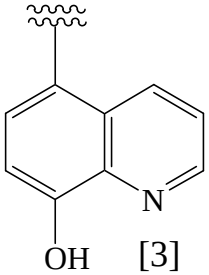
Экстракция ионов металов: теоретическое исследование влияния объема заместителя в молекуле аза-18-КРАУН-6 на пространственное строение макроцикла и на энергию комплексообразования с ионами Li^+, Na^+, K^+

И.С.Зайцева**, *канд. хим. наук,* **Т.Д.Панаетова****, *канд. хим. наук,*
С.А.Комыхов*, *канд. хим. наук*
**НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Украина,*
61002 Украина, г. Харьков, пр. Ленина, 60;
***Харьковская национальная академия городского хозяйства,*
61002 Украина, г. Харьков, ул. Революции, 12

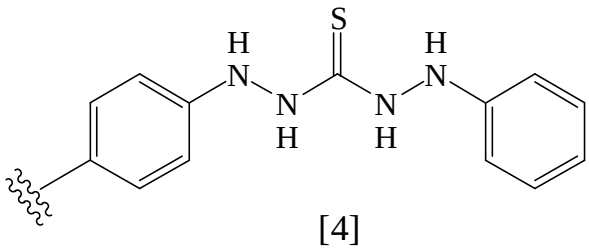
Значительное количество наиболее современных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов основываются на сорбции катионов синтетическими или полусинтетическими полимерными материалами, содержащими химически активные функциональные группы, способные образовывать с катионами тяжелых металлов прочные комплексы. Разработка функциональных материалов с подобными свойствами является в настоящее время быстро развивающейся областью материаловедения. Получено большое число хелатообразующих смол на основе искусственных (полистирол и его сополимеры, полиакрилаты) и природных (хитозан) полимеров, содержащих хелатирующие группы различной природы, позволяющие селективно регулировать процессы сорбции различных катионов [1]. Среди таких функциональных групп присутствуют, в частности, остатки иминодиуксусной кислоты (аналога ЭДТА) [2], гидроксихинолина [3], дитизона [4] и других распространенных комплексообразователей.



[2]



[3]



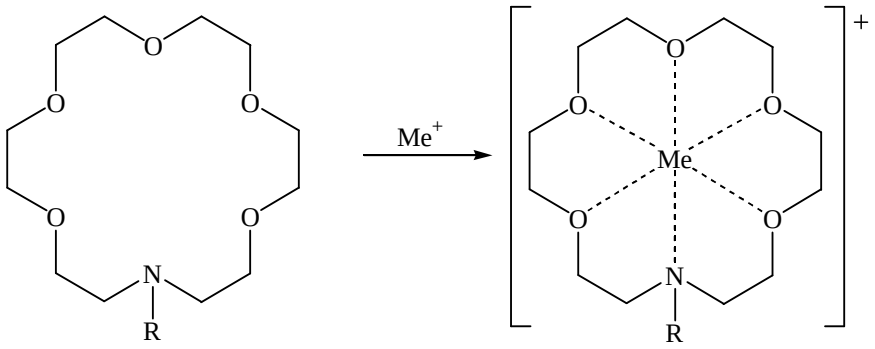
[4]

Краун-эфиры представляют собой широкий класс соединений, молекулы которых имеют циклическую форму и способны образовывать комплексы с ионами металлов в ряде случаев с высокой степенью селективности, благодаря чему они получили широкое применение в аналитической химии. Известно, что соединения этого ряда обладают высокой токсичностью, вследствие чего их применение для промышленной очистки сточных вод требует особых подходов, в частности одним из развиваемых в настоящее время направлений поиска новых функциональных материалов для очистки сточных вод является разработка ионообменных смол на основе природных или синтетических полимеров с привитыми фрагментами краун- эфира на поверхности полимера, что позволяет эффективно очистить сточные воды от тяжелых металлов и не внести дополнительные загрязнения.

Несмотря на обилие данных по комплексообразованию с участием краун-эфиров [1], при создании функциональных материалов на их основе основной

проблемой является обеспечение достаточного уровня селективности комплексообразования [5]. Одним из наиболее удачных описанных в литературе подходов к решению данной проблемы нам представляется изучение ряда производных краун-эфиров, молекулы которых содержат малые структурные отличия, влияющие, однако, на размер полости и, соответственно, на энергию комплексообразования. Так, например, в работе [6] на примере N-замещенных аза-18-краун-6 изучено влияние строения соединения на селективность комплексообразования.

Цель нашего исследования – теоретическое изучение влияния объема заместителя в молекуле аза-18-краун-6 (1) на пространственное строение макроцикла и на энергию комплексообразования с ионами Li^+, Na^+, K^+:



1 **2**

R = H (a), CH_3(b), $C(CH_3)_3$(c)

$Me^+ = Li^+, Na^+, K^+$

Осуществлен квантовохимический расчет соединений 1 и комплексов 2; проанализирована геометрия молекул, оценена энергия комплексообразования. Оптимизация геометрии осуществлялась методом RHF в базисе 6-31G(d,p) с помощью пакета Firefly [7].

Диаметр полости в соединениях 1 и 2 (Табл. 1) определен как среднее расстояние между двумя наиболее дальними гетероатомами в макроцикле.

Таблица 1 - Диаметры полости и энергии соединений 1a-c и их комплексов с Li^+, Na^+, K^+

Лиганд	Катион	Диаметр полости, Å		Энергия комплекса, ккал/моль	Изменение энергии при введении заместителя, ккал/моль
		без учета Ван-дер-Ваальсовых радиусов	с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов		
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
1a	–	5.89	2.85	–	–
1b	–	5.95	2.91	–	–
1c	–	4.70	1.66	–	–
1a	Li^+	4.37	1.33	-125.18	–
1a	Na^+	4.52	1.48	-101.73	–
1a	K^+	5.70	2.66	-80.57	–

Лиганд	Катион	Диаметр полости, Å		Энергия комплекса, ккал/моль	Изменение энергии при введении заместителя, ккал/моль
		без учета Ван-дер-Ваальсовых радиусов	с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов		
1b	Li^+	4.28	1.24	-136.96	-11.78
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
1b	Na^+	4.59	1.55	-114.12	-12.38
1b	K^+	5.71	2.67	-91.47	-10.91
1c	Li^+	4.15	1.11	-125.16	0.02
1c	Na^+	4.91	1.86	-97.54	4.20
1c	K^+	5.67	2.63	-74.46	6.11

Установлено, что введение объемного заместителя в макроцикл в соединениях 1a-c приводит к существенному изменению геометрии цикла. Тогда как незамещенный макроцикл 1a (R = H) имеет, по данным расчета, типичную для 18-краун-6 конформацию с симметрией псевдо-D_{3d} [8], конформация же *трет*-бутилпроизводного 1c существенно отличается и может быть охарактеризована как C_2(A-)(g^+, g^-, g^-, g^+, g^-, g^-) (рис. 1).

1a **1c**

Рис. 1 - Геометрия соединний 1a и 1c

Наблюдаемое изменение геометрии макроцикла сопровождается значительным уменьшением полости внутри цикла и, таким образом, способствует более эффективному комплексообразованию с ионами, имеющими меньший Ван-дер-Ваальсов радиус. В целом, по данным расчета, изменение стерической нагруженности заместителя дает возможность управлять селективностью комплексообразования, что может быть использовано для интенсификации процессов экстракции ионов металлов из водных растворов при водоподготовке.

Список литературы:

1. Oshita K., Motomizu Sh. // Bunseki Kagaku. – 2008. – V. 67. –No. 5. – P. 291 - 311.
2. Chen C.-Y., Chen S.-Y. // J. Appl. Polym. Sci. –2004. –V. 94. –P. 2123 – 695.
3. Gladis J. M., Rao T. P. // Anal. Bioanal. Chem. –2002. –V. 373. –P. 867 – 869.

4. Wu D., Wang A., Guo L. // Anal. Sci. –2006. –Vol. 22. –P. 1245 – 1248.
5. Garg G., Chauhan G. S. // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – V. 22. –No. 12. – P. 1794 – 1801.
6. Luo, H., S. Dai, Bonnesen, P. V. // Analytical Chemistry. – 2004. – V. 76. –No. 10. – P. 2773 – 2779.
7. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
8. Flyes T. M., Gandour R. D., J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. – 1992. – V. 12. – P. 313 – 332.