

**АЦИКЛІЧНІ ПОЛІТЕРИ ЯК КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ
ТА ЕКСТРАКЦІЙНІ РЕАГЕНТИ***Кроніковський О., Башмановський Д.*Національний університет харчових технологій, Київ, Україна
oleg.kronikovsky@gmail.com

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 $R-O-[-CH_2-CH_2-O-]_n-R$. 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 жорсткості ланцюга полімера, що свідчить про розширення клубка макромолекули ліганда при комплексоутворенні за рахунок електростатичного відштовхування між катіонами металу. З накопиченням заряду молекула полімеру 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. 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.

Ми виявили можливість утворення двофазних водних екстракційних систем на основі асоціатів трихлорацетатної кислоти з поліптерами різної природи: макроциклічними (18-краун-6), ациклічними (ПЕГ різної молярної маси), а також нейонними ПАВ (Triton X-305) за відсутності мінеральних солей.

Побудовані фазові діаграми, визначено співвідношення компонентів в фазі полімера, виділені індивідуальні тверді сполуки складу $18C_6-2CCl_3COOH \cdot 2H_2O$ і $15C_5-2CCl_3COOH \cdot 2H_2O$, дані ІЧ- та ПМР-спектроскопії яких дозволяють стверджувати, що трихлорацетатна кислота в асоціатах знаходиться в молекулярній формі.

У випадку Triton X-305 та поліетиленгліколей асоціати виділяються в виді другої рідкої фази. Найбільш зручною для екстракційного концентрування і розділення елементів виявилась система на основі асоціата ПЕГ-1500-33CCl₃COOH·nH₂O.