

Kompleksiranje iona Fe(III) s krunastim eterima u acetonitrilu

KUI 29/2002
Prispjelo 26. srpnja, 2001.
Prihvaćeno 5. lipnja, 2002.

S. Marić, R. Kubiček i J. Budimir

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, BiH
Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, BiH

U radu su prikazani rezultati istraživanja kompleksiranja Fe(III) iona s krunastim eterima: 18-kruna-6 (18C6), dicikloheksano-18-kruna-6 (DC18C6) i dibenzo-18-kruna-6 (DB18C6). Konduktometrijska istraživanja su provedena u acetonitrilu pri temperaturama 15, 18, 20, 23 i 25 °C, a primijenjena je metoda diferencijalne impulsne polarografije pri 25 °C. Konstante stabilnosti kompleksa kod stehiometrijskog omjera 1:1 primijenjene su za izračunavanje promjene termodinamičkih veličina: entalpije ($\Delta_r H^\circ$), entropije ($\Delta_r S^\circ$) i Gibbsove slobodne energije ($\Delta_r G^\circ$).

Dobiveni rezultati i izračunati termodinamičke veličine pokazuju da stabilnost kompleksa ovisi o vrsti supstituenta na makrocikličkom prstenu. Vrijednosti konstanti stabilnosti nastalih kompleksa s Fe(III) ionima opadaju u nizu:



Ključne riječi: *Željezo, krunasti eteri, kompleksiranje, konduktometrija, DP polarografija*

Uvod

U posljednje tri dekade, makrociklički polieteri, poznatiji kao krunasti eteri privukli su na sebe pozornost mnogih znanstvenika zbog svoje sposobnosti da stvaraju stabilne kompleksne katione s metalnim ionima. Nastali kompleksni kationi uz odgovarajuće anione, kao protivione, grade stabilne ionske spojeve. Mijenjanjem obima prstena, vrste i broja elektron donorskih atoma i njihovog položaja u molekuli omogućeno je postizanje selektivnosti veće od one koja se postiže klasičnim kelatnim reagensima. Krunasti eteri kao kompleksirajući ligandi u analitičkoj kemiji mogu se primijeniti u metodama separacije (maskiranje, ekstrakcija, kromatografija i elektroforeza, itd.) kao i u metodama spektrofotometrije, konduktometrije i voltametrijе.^{1–6}

Ranija istraživanja obuhvaćala su definiranje broja i vrste elektron donorskih atoma, kompatibilna svojstva solvatiranog ili nesolvatiranog kationa, opseg i sterička naprežanja polieterskog prstena, nabojni broj metalnog kationa i koncentracije reaktanata za kompleksiranje i ekstrakciju alkalnih i zemnoalkalnih metala. U novijim su istraživanjima preferirani drugi metalni kationi.^{7–14} Solvatacijska i elektrondonorska svojstva otapala i temperatura^{15–20} čimbenici su koji također utječu na stabilnost kompleksa.

U ovom radu je istraživano kompleksiranje Fe(III) iona u acetonitrilu s krunastim eterima: 18-kruna-6 (18C6), smjesom izomera dicikloheksano-18-kruna-6 (DC18C6) i dibenzo-18-kruna-6 (DB18C6) ovisno o temperaturi.

Ekperimentalni dio

U eksperimentalnim istraživanjima uporabljeni su:

– Krunasti eteri: 18-kruna-6 (18C6), dicikloheksano-18-kruna-6 (DB18C6) i dibenzo-18-kruna-6 (DB18C6), purum $w >$

97%, Fluka; željezov(III) klorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (purum $> 99\%$), Kemika; trietanolamin $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ (purum $w > 99,5\%$), Fluka; acetonitril CH_3CN (purum $w > 99,5\%$), Fluka.

– Otopine: Fe(III) koncentracije $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} u acetonitrilu, odgovarajući krunasti eter koncentracija $2,0 \cdot 10^{-4}$, $4,0 \cdot 10^{-4}$ i $8,0 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} u acetonitrilu, trietanolamin masene koncentracije 45 g L^{-1} uz dodatak 8 g NaOH za postizanje optimalne vrijednosti pH od 9 do 10.

– Instrumentacija: konduktometar GLP 31 Crison Instruments (konstanta ćelije 1,0 cm^{-1}) s termostatom RM6 Landa Krüss i potencijostat/galvanostat PAR 263 A Princeton Applied Research s pratećim računalom Pentium II i instaliranim programskim sustavom za kontrolu, praćenje i obradu rezultata mjerenja M 250/270. U sastavu potencijostat/galvanostat sustava primijenjena je ćelija 303 A (EG&G) gdje je radna elektroda kapajuća živina elektroda, referentna elektroda Ag/AgCl i Pt žica kao pomoćna elektroda.

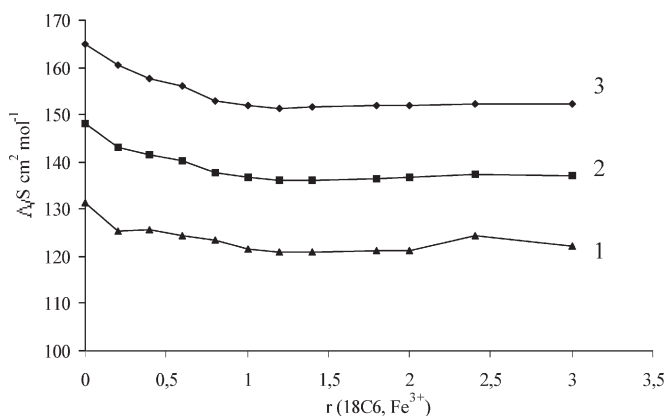
Otopini FeCl_3 u acetonitrilu dodavana je otopina krunastog etera koncentracije $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} uz neznatno povećanje obujma, tako da se postignu odgovarajući množinski omjer krunasti eter : metalni kation. Nakon svakog dodatka i homogenizacije obavljeno je mjerenje električne provodnosti, κ (S cm^{-1}). Konduktometrijska mjerenja provedena su pri temperaturama (15,00; 20,00; 25,00; 30,00 i $35,00 \pm 0,05$) °C.

Polarografska ispitivanja provedena su uz sve mjere propisane za odgovarajuće postizanje točnih rezultata: čišćenje posuda, uklanjanje kisika, čišćenje, sušenje te inertizacija strujom dušika i dodatak trietanolamina. Uvjeti kod koji su provedena mjerenja: termostatiranje uzorka kod

(25,00 ± 0,05) °C, deaeracija uzorka 120 s, kondicioniranje uz miješanje 120 s, uspostavljanje ravnotežnog potencijala bez miješanja 30 s, promjena potencijala od $E_{IP} = -0,850$ V do $E_{FP} = -1,200$ V i brzina promjene potencijala 25 mV s^{-1} .

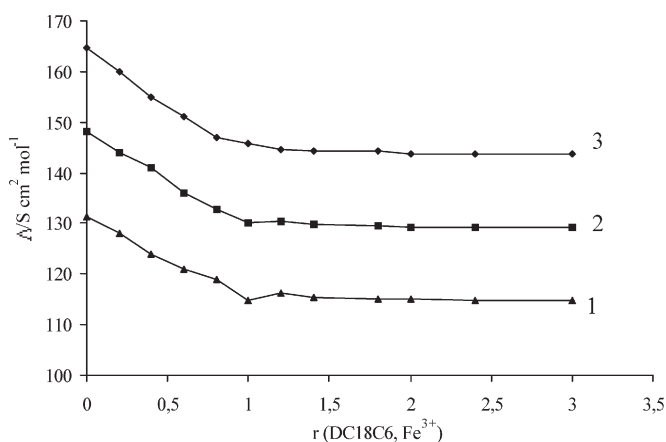
Rezultati

Na slikama 1, 2 i 3 prikazane su promjene molarne provodnosti (Λ) ovisno o upotrebljenom krunastom eteru i promjeni množinskog omjera r (krunasti eter : Fe(III)) na temperaturama od (15,00; 20,00 i 25,00 ± 0,05) °C, pri čemu su uzete u obzir analitičke koncentracije reaktanata. Na prikazanim dijagramima za sve istraživane krunaste etere i temperature uočena su dva područja promjene molarne provodnosti. Prvo područje vezano je za opadanje molarne provodnosti s povećanjem množinskog omjera do vrijednosti 1:1 i drugo područje u kojem povećanje koncentracije krunastog etera u otopini ne pridonosi promjeni molarne provodnosti sustava. Pretpostavljeno je da



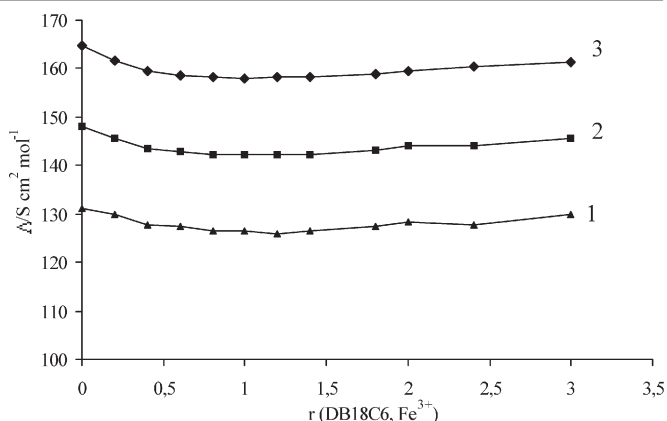
Slika 1 – Ovisnost molarne provodnosti Λ o množinskom omjeru (r) za kompleks 18C6-Fe(III) u acetonitrilu pri temperaturama: 15 °C (1), 20 °C (2) i 25 °C (3)

Fig. 1 – The relationship between molar conductivity Λ and amount ratio for 18C6-Fe(III) complex in acetonitrile at temperatures: 15 °C (1), 20 °C (2) and 25 °C (3)



Slika 2 – Ovisnost molarne provodnosti Λ o množinskom omjeru (r) za kompleks DC18C6-Fe(III) u acetonitrilu pri temperaturama: 15 °C (1), 20 °C (2) i 25 °C (3)

Fig. 2 – The relationship between molar conductivity Λ and mole ratio for DC18C6-Fe(III) complex in acetonitrile at temperatures: 15 °C (1), 20 °C (2) and 25 °C (3)



Slika 3 – Ovisnost molarne provodnosti Λ o množinskom omjeru za kompleks DB18C6-Fe(III) u acetonitrilu pri temperaturama: 15 °C (1), 20 °C (2) i 25 °C (3)

Fig. 3 – The relationship between molar conductivity Λ and mole ratio for DB18C6-Fe(III) complex in acetonitrile at temperatures: 15 °C (1), 20 °C (2) and 25 °C (3)

je asocijacija između kationa koji gradi kompleks i aniona (protiviona) zanemariva. Promjene viskoziteta zbog dodatka krunastog etera također su zanemarive.

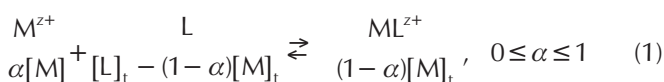
Matematičkom analizom dobivenih podataka primjenom jednadžbi (1–8) izračunate su vrijednosti konstanti stabilnosti ($\log K_f$) i prikazane u tablici 1.

Tablica 1 – Vrijednosti konstanti stabilnosti $\log K_f$ za komplekse krunasti eter : Fe(III) u acetonitrilu pri različitim temperaturama.

Table 1 – Values of formation constants $\log K_f$ of crown ether : Fe(III) complexes in acetonitrile at different temperatures.

Krunasti eter Crown ether	$\log K_f$		
	15 °C	20 °C	25 °C
18C6	4,02 ± 0,09	3,91 ± 0,08	3,75 ± 0,06
DC18C6	4,50 ± 0,04	4,22 ± 0,05	3,96 ± 0,07
DB18C6	3,99 ± 0,07	3,90 ± 0,03	3,68 ± 0,09

Nastajanje kompleksa između metalnog iona M^{n+} i krunastog etera L može biti iskazano sljedećom jednadžbom:



u kojoj su M^{n+} , L i ML^{n+} metalni ion, krunasti eter, kompleksni kation, a stupanj disocijacije elektrolita, $[M]_+$ koncentracija metalnog iona i z nabojni broj. Na osnovi ove jednadžbe, konstanta stabilnosti, odnosno konstanta stvaranja (stabilnosti) kompleksa²¹ može biti izražena kao:

$$K_{ML^{n+}} = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]} = \frac{1-\alpha}{\alpha[L]} \quad (2)$$

Očitana vodljivost u svakoj točki titracije, odnosno dodavanja krunastog etera u otopinu koja sadrži metalni ion i protivion, može biti opisana jednadžbom:

$$\kappa = \kappa_{MA} + \kappa_{MLA}, \quad (3)$$

u kojoj su κ_{MA} i κ_{MLA} električne vodljivosti metalne soli i nastalog kompleksa s krunastim eterom, respektivno. Molarne provodnosti izračunavaju se iz električne provodnosti:

$$\Lambda_{MA} = \frac{\kappa_{MA}}{[M^{2+}]} = \frac{\kappa_{MA}}{\alpha[M]_t}, \quad (4)$$

$$\Lambda_{MLA} = \frac{\kappa_{MLA}}{[ML^{2+}]} = \frac{\kappa_{MLA}}{(1-\alpha)[M]_t}. \quad (5)$$

Uvrštavanjem jednadžbi (4) i (5) jednadžba (3) može biti preuređena, tako da je:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{[M]_t} = \alpha \cdot \Lambda_{MA} + (1-\alpha)\Lambda_{MLA}. \quad (6)$$

Na osnovi ove vrijednosti Λ jednadžba (2) može biti preuređena u jednadžbu:

$$K_{ML^{2+}} = \frac{\Lambda_{MA} - \Lambda}{(\Lambda - \Lambda_{MLA})[L]}. \quad (7)$$

Koncentracija krunastog etera u svakoj točki titracije izračunava se iz jednadžbe:

$$[L] = [L]_t - \frac{[M]_t(\Lambda_{MA} - \Lambda)}{\Lambda_{MA} - \Lambda_{MLA}}, \quad (8)$$

u kojoj je

Λ_{MA} molarna provodnost otopine metalne soli prije dodatka krunastog etera

Λ – izmjerena molarna provodnost tijekom titracije

Λ_{MLA} molarna provodnost kompleksa

$[M]_t$ ukupna koncentracija metalnog iona

$[L]_t$ ukupna koncentracija dodanog krunastog etera

$[L]$ koncentracija slobodnog krunastog etera

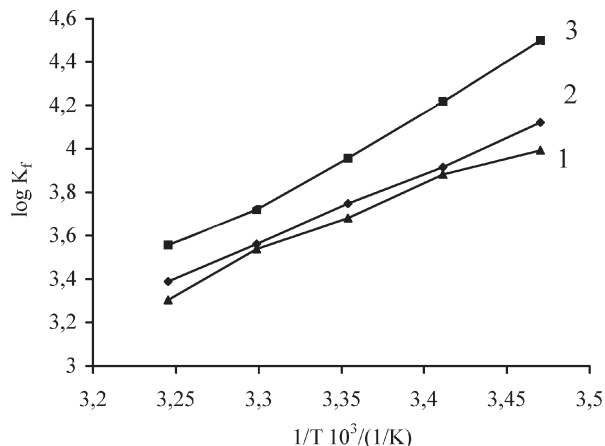
Konstruirani dijagrami ovisnosti konstanti stabilnosti ($\log K_f$) o recipročnoj vrijednosti temperature ($1/T$) prikazani su na slici 4, a primijenjeni su za izračunavanje promjena termodinamičkih veličina (jednadžbe 9–11). Izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 2.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_f \quad (9)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (10)$$

$$2303 \log K_f = -\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \quad (11)$$

Na slikama 5 i 6 prikazani su diferencijalni impulsi polarogrami za sustave s krunastim eterima DC18C6 i DB18C6.

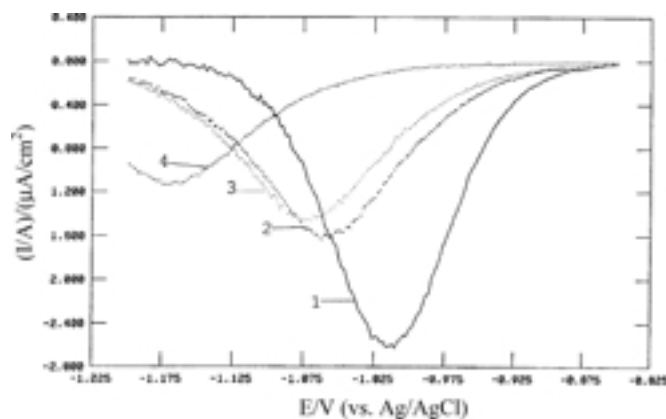


Slika 4 – Van't Hoff dijagram za krunasti eter-Fe³⁺ komplekse u acetonitrilu: DB18C6-Fe³⁺ (1), 18C6-Fe³⁺ (2) i DC18C6-Fe³⁺ (3)
Fig. 4 – Van't Hoff plots for crown ether – Fe(III) complexes in acetonitrile: DB18C6-Fe³⁺ (1), 18C6-Fe³⁺ (2) and DC18C6-Fe³⁺ (3)

Tablica 2 – Termodinamički parametri za komplekse krunasti eter : Fe(III) u acetonitrilu pri temperaturi 25 °C

Table 2 – Thermodynamic parameters for crown ether : Fe(III) complexes in acetonitrile at temperature 25 °C

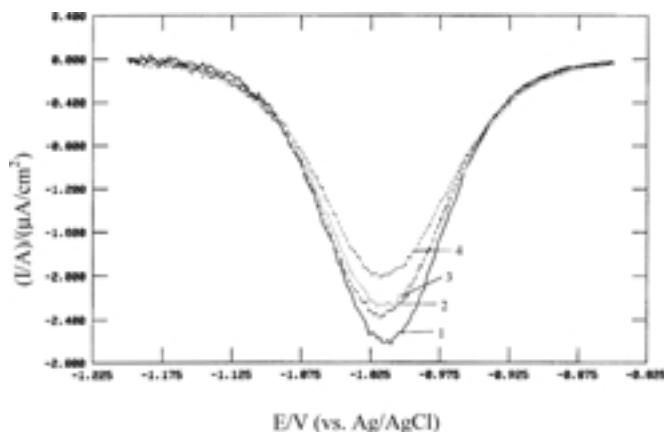
Krunasti eter Crown ether	$\log K_f$ 25 °C	$-\Delta_r G^\circ$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta_r H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$-T\Delta_r S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
18C6	3,75±0,06	21,39±0,08	61,80±0,1	40,41±0,3
DC18C6	3,96±0,07	22,59±0,06	89,03±0,1	66,41±0,2
DB18C6	3,68±0,09	21,02±0,09	51,40±0,1	30,38±0,1



Slika 5 – Diferencijalni pulsni polarogram $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fe(III) u acetonitrilu pri različitim koncentracijama DC18C6 liganda: 0 mol L^{-1} (1); $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (2); $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (3) i $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (4)

Fig. 5 – Differential pulse polarograms of $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fe(III) in acetonitrile with different concentrations of DC18C6 ligand: 0 mol L^{-1} (1); $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (2); $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (3) and $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (4)

Pomak poluvalnog potencijala ($E_{1/2}$) u negativnije područje za sustav DC18C6-Fe(III) ukazuje na vezanje liganda. Konstanta stabilnosti nastalog kompleksa određena je iz konstruiranog dijagrama ovisnosti $[E_{1/2}/(RT/zF)]$ od $\log L_t$ na kraju Linganeove jednadžbe²² (12),



Slika 6 – Diferencijalni pulsni polarogram $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fe(III) u acetonitrilu pri različitim koncentracijama DB18C6 liganada: 0 mol L^{-1} (1); $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (2); $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (3) i $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (4)

Fig. 6 – Differential pulse polarograms of $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Fe(III) in acetonitrile with different concentrations of DB18C6 ligand: 0 mol L^{-1} (1); $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (2); $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (3) and $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (4)

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_{\text{ML}} - (E_{1/2})_{\text{M}} = - (RT/zF) (\ln K_f + m \ln [L]_0), \quad (12)$$

u kojoj je z broj naboja uključenih u reakciju, a m je stehiometrijski omjer kompleksa. Pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dobivena je vrijednost $\log K_f = 3,86$. Pomaci poluvalnih potencijala za sustav DB18C6-Fe(III) vrlo su malo izraženi, što potvrđuje rezultate konduktometrijske analize, s obzirom na stabilnost nastalog kompleksa.

Rasprava

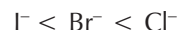
Sniženje molarne provodnosti sustava uz dodatak krunastog etera očituje se u nastajanju manje pokretnih vrsta, odnosno u povećanju obujma i sniženju gustoće naboja kompleksnih iona, sve do postizanja množinskog omjera metalni kation : krunasti eter = 1:1. Nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja pri množinskom omjeru 1:1 daljnim dodatkom krunastog etera ne mijenja se vodljivost.

Doprinos povećanju obujma nastale vrste i adekvatne promjene vodljivosti vezani su za strukturne, steričke i elektron-donorske karakteristike krunastog etera, a reakcije između liganada i metala mogu se promatrati kao elektrostatske i ion-dipol interakcije. Reaktanti zadržavaju odgovarajuću količinu otapala, a interakcije ovise o dielektričnosti^{23–26} i o elektron donorskim svojstvima otapala.²⁷

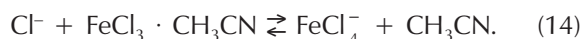
Polieteri odabrani za istraživanja imaju osnovnu krunu od 18 članova, od kojih su šest kisikovi atomi, a imaju promjer šupljine¹⁵ $2,6\text{--}3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ i razlikuju se po supstituentima u osnovnoj kruni. Ovi ligandi spadaju u π donore i omogućavaju stabiliziranje elektronske strukture Fe(III).

Acetonitril, primijenjen kao otapalo u istraživanjima, jedan je od najrasprostranjenijih nitrilnih otapala dielektričnosti $36,2 \text{ F m}^{-1}$, donorskim brojem 14,1 i provodnosti²³ $\kappa = 5,9 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Za razliku od vode koja ima uređenu strukturu s niskom entropijom, acetonitril pokazuje slabe interakcije otapalo-otapalo mada su Mosier-Boss i Popov²⁸ spektroskopskim istraživanjima potvrdili nastajanje dimera

u ovom otapalu. Pri otapanju halogenidnih soli solvatacija raste u nizu:



Karakteristike otapala i očekivana solvatacija ukazuju da je asocijacija ionskih parova u uvjetima istraživanja zanemarljiva. Provedena istraživanja otapanja FeCl₃ u acetonitrilu²³ upućuju na mogućnost odvijanja sljedećih reakcija:



U drugim aprotnim otapalima kao što su dimetilsulfoksid (DMSO), *N,N*-dimetilformamid (DMF), propilen karbonat (PC) kod kojih su vrijednosti dielektričnosti 46,79; 36,7 i 64,49 F m^{-1} respektivno, ion-otapalo interakcije pojačavaju se s povećanjem elektron donorskih svojstava²⁴. Navedena otapala imaju relativno visoku dielektričnost i solvativirajuću sposobnost prema Cl⁻ ionima, dok su donorske sposobnosti prema ionima Fe(III) slabe. Ako se kao otapalo primjenjuje tetrametilsulfon koji je srodan s SO₂, u otopini se nalazi stabilan FeCl₄⁻ kompleks.

Donorska svojstva trietilfosfata i acetona u odnosu na spomenuta otapala istog su reda veličine, ali su oni slabijih solvativirajućih svojstava. U ovakvim otapalima je postojan FeCl₄⁻ i kao osnovne čestice se javljaju FeCl₂S₄⁺ i FeCl₄⁻.

Otapala kao što su voda, metanol, etanol, dimetilacetamid imaju bolja solvativirajuća svojstva zbog mogućnosti uspostavljanja vodikovih veza.²⁹ Spektrofotometrijska istraživanja razrijeđenih otopina FeCl₃ u metanolu²³ pokazala su da metanol ima svojstva jake baze i da u potpunosti solvira Fe(III) katione, iako dielektričnost 32,6 F m^{-1} ne odgovara njegovoj ionizacijskoj sposobnosti. U području visokih koncentracija Cl⁻ iona zamijećeno je postojanje odnosno mjerljiva ionizacija FeCl₄⁻ iona.

Naši rezultati ukazuju da stabilnost kompleksa ovisi o promjeni konformacijskih i elektron donorskih svojstava liganada pod utjecajem supstituenata. Interakcije u prstenu mogu se pripisati supstituciji molekula otapala u koordinacijskoj sferi FeCl₂(CH₃CN)₄⁺. Stabilnost kompleksa alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa s krunastim eterima kao ligandima uvjetovana je, osim ostalog, kompatibilnošću veličine kationa i promjera šupljine krune, što se također odnosi i na odgovarajuće komplekse Pb(II), Cu(II), Cd(II) i Tl(I). Iako Fe(III) po svom obimu ne odgovara šupljini krunastog etera, ionski promjer kationa željeza³² je $1,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ i dva puta je manji od promjera 18C6, može se uočiti da je postignuta slična stabilnost nastalih kompleksa, uz uporabu istih liganada i otapala. Ovo se može objasniti povećanjem interakcija ion-ligand, zbog povećanja gustoće naboja.

Uključivanjem dviju fenilenskih skupina u 18C6 prsten reducira se elektron donorstvo i fleksibilnost prstena, što uzrokuje drastično sniženje stabilnosti kompleksa. Uvođenjem dviju cikloheksilnih skupina u 18C6 krunu rezultira povećanjem elektron donorstva na prstenu s kisikovim atomima i pojačavanjem interakcije kation-ligand. To pridonosi povećanju stabilnosti kompleksa, što je vjerojatno posljedica bolje definiranosti šupljine kod DC18C6 nego kod 18C6. Na postizanje odgovarajuće stabilne konformacije

ukazala su i istraživanja polieterskih liganda veće osnovne krune 30-kruna-10 (30C10) s istim supstituentima. Mogućnost nastajanja stabilnih konformacija kod polieterskih liganda velikog prstena: dibenzo-30-kruna-10 (DB30C10), dibenzo-21-kruna-7 (DB21C7), dibenzo-24-kruna-8 (DB24C8) pridonosi povećanju stabilnosti kompleksa kroz sposobnost postizanja takvog steričkog rasporeda da se dobiva maksimalna interakcija unutar prstena.^{27,30} Fenilenske skupine u makrocikličkom prstenu čine ove ligande stabilnijim, tako da oni nisu sposobni izolirati u potpunosti metalni kation, te je on još uvijek izložen djelovanju molekula otapala ili protiviona.

Kao što je već ranije istraženo,³¹ oslobađanje koordiniranog otapala ometa nastajanje kompleksa metal-ligand i posljedica mu je povećanje entropije. Vrijednosti reakcijske entalpije i entropije (tablica 2) za ispitivane ligande su negativne, što je u suglasnosti s istraživanjima kompleksiranja drugih metalnih kationa s krunastim eterima,²¹ a vrijednost $\log K_f$ je uglavnom određena entalpijom. Komparacijom otapala različite donorske sposobnosti kao što su acetonitril (DN = 14,1), propilen karbonat (DN = 15,1) i metanol (DN = 19,0) može se uočiti da su apsolutne vrijednosti $-\Delta H^0$ u acetonitrilu najmanje mađa se acetonitril i propilen karbonat smatraju nestrukturiranim otapalima³¹. Entropijski čimbenik također ovisi o mogućnosti strukturiranja otapala preko vodikovih veza s polieterskim ligandom. Dobivene eksperimentalne vrijednosti entalpije i entropije za istraživane sustave ukazuju na preferirani utjecaj otapala i veličine osnovne krune, kao i utjecaj supstituenta.

Rezultati prikazani na dijagramima 5 i 6 ukazuju na to da se diferencijalna impulsna polarografija može primijeniti u istraživanjima kompleksiranja metalnih kationa s polieterima. Dobiveni polarogrami nose specifičnosti koje su posljedica strukturnih karakteristika krunastih etera i njihove sposobnosti da grade komplekse.

Zaključci

Na osnovi eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

– Stabilnost kompleksa Fe(III)-krunasti eter ovisi o strukturnim, steričkim i elektron donorskim karakteristikama krunastog etera

– Iako Fe(III) ioni imaju afinitet prema π donorima, heteroatomski uključeni u otapalo i polieterski ligand imaju prioritetan utjecaj na interakcije ion-ligand i ion-otapalo

– Uvođenjem supstituenta u osnovnu krunu 18C6 mijenjaju se elektron donorska svojstva i fleksibilnost molekule liganda, što ima za posljedicu postizanje takve steričke strukture u kojoj da interakcija unutar prstena sa Fe(III) kationom opada u nizu:



– Acetonitril dobro solvativira Cl^- ion, ali pokazuje slabije donorske sposobnosti prema Fe(III) ionima pa su primarne interakcije metal-ligand

– Vrijednost konstante stabilnosti nastalih kompleksa određena je vrijednošću entalpije s obzirom da se konformacijskim izmjenama postiže pogodan raspored kisikovih atoma u molekulu liganda, što ima odlučujući utjecaj na jačinu interakcija unutar krune.

Literatura References

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017.
2. C. J. Pedersen, *Science* **241** (1988) 536.
3. K. Mlinarić-Majerski, G. Kragol, *Kem. Ind.* **49** (2000) 239.
4. M. Žinić, *Kem. Ind.* **46** (1997) 205.
5. R. Kellner, M. Mermet, M. Otto, H. Widmar, "Analytical Chemistry", Wiley, Weinheim (1998) 293.
6. Piližota, D. Šubarić, *Acta Alimentaria* **28** (1999) 141.
7. Y. Takeda, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1027.
8. Y. Takeda, H. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1920.
9. Y. Takeda, A. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 733.
10. Y. Takeda, N. Ikeo, N. Sakata, *Talanta* **38** (1991) 1325.
11. H. Koshima, H. Onishi, *Analytical Science* **1** (1985) 389.
12. H. Koshima, H. Onishi, *Analyst* **111** (1986) 1261.
13. M. Jawaid, F. Ingman, *Talanta* **25** (1978) 91.
14. N. S. Isaacs, "Physical organic chemistry", Longman (1987) 180.
15. Y. Takeda, "The Solvent Extraction of Metal Ions by Crown Compounds", *Top. Curr. Chem.* **121** (1984) 1.
16. T. Iwachido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 703.
17. Y. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 2427.
18. Y. Hasegawa, H. Wakabayashi, M. Sakuma, T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 2427.
19. Y. Hasegawa, T. Nakano, Y. Odori, Y. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 8.
20. Y. Kikushi, Y. Nijima, H. Kita, T. Suzuki, K. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1992) 1506.
21. G. Rounaghi, Z. Eshagnhi, E. Ghiamati, *Talanta* **44** (1997) 275.
22. G. Rounaghi, Z. Eshagnhi, E. Ghiamati, *Talanta* **43** (1996) 1043.
23. T. C. Wadington, "Nevodnije rastvoritelji", *Himija Moskva* (1971) 227.
24. N. Matsura, K. Umamoto, Y. Takeda, A. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 1246.
25. Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3133.
26. D. Zolinger, E. Bulten, A. Cristenhusz, M. Boss, *Anal. Chim. Acta* **198** (1987) 207.
27. M. Kazem Amini, M. Shamsipur, *J. Soluc. Chem.* **21** (1992) 275.
28. P. Mosier-Boss, A. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985) 6168.
29. S. Marić, Disertacija, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, 2000.
30. M. Kazem Amini, M. Shamsipur, *Inorg. Chim. Acta* **183** (1991) 65.
31. Y. Takeda, Y. Kudo, S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3133.
32. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press **73** (1992–1993) 12–8.

SUMMARY

Complexation of Fe(III) ions with Crown ethers in acetonitrile*S. Marić, R. Kubiček, and J. Budimir*

The complex reaction between crown ethers and metal cation has been studied by different methods. It has been found that the crown ethers has a capacity to form stable stoichiometric complexes with certain cations. Although a vast literature has been accumulated in the last forty years, relatively small number of papers is concerned with interaction of transition-metal complexes with oxygen-containing macrocycles.

Crown ethers form complexes with a Fe(III) cations, and with assumption that mobility of free cations is different from their complexes, conductometry has been used to study complexation of cation by crown ethers. The stoichiometry of formed complex was investigated by the molar ratio method. Addition of the DC18C6 and 18C6 to the Fe^{3+} ion in solution causes continuous decrease in molar conductance. The slope of the corresponding mole ratio plots changes sharply at the point where the ligand to cation mole ratio was 1. The results obtained show that the molar ratio of crown ether to metal ions in ion-pair complex was 1:1, and stability of the complex is governed by temperature. In case of DB18C6 addition, gradual decrease in molar conductance of Fe^{3+} ion is observed which does not exhibit any considerable change in curvature at mole ratio 1, indicating that a weaker 1:1 complex is formed.

In polarographic investigation, the significant quantity for stability of the metal ion complexes was the half-wave potential ($E_{1/2}$) of the differential pulse peak potential (E_p) of the complex and the free metal ion. The difference in $E_{1/2}$ between the complex and metal ion was used in calculation of the stability constants of the complex. The addition of the DC18C6 shifts the potential E_p of the metal ions towards a more negative value. This shift was insignificant with addition of DB18C6.

It has been shown that besides the relative size of the internal hole of macrocyclic polyether and metal ionic diameter, the complex formation is affected by substituent groups on ligand ring. When two benzo groups are attached to a crown ether ring, crown ether is more hydrophobic. Electrophilic substituents, like benzo groups decrease the basicity of oxygen attached to the macrocyclic ring and reduce the complexing power of polyether.

*University of Tuzla, Faculty of Technology,
Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina*

*Received July 26, 2001
Accepted June 5, 2002*