

# Polarografsko istraživanje kompleksa Hg(II)-krunasti eter u nevodenim otopinama

KUI 14/2003  
Prispjelo 19. prosinca 2002.  
Prihvaćeno 10. veljače 2003.

A. Cipurković, R. Kubiček, J. Budimir i S. Marić

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

*U radu su prikazani rezultati istraživanja kompleksiranja Hg(II) iona s krunastim eterima: 18-kruna-6 (18C6) i heksatia-18-kruna-6 (18S6) u nitrobenzenu i acetonitrilu. Polarografska istraživanja provedena su pri temperaturi od 25 °C. Konstante stabilnosti kompleksa kod stehiometrijskog odnosa 1:1 određene su na temelju pomaka anodnih diferencijalnih pik-potencijala ovisno o heteroatomu u prstenu liganda i koncentraciji liganda. Dobiveni rezultati pokazuju da stabilnost kompleksa stehiometrijskog omjera 1:1 opada u slijedu 18S6 > 18C6 za oba otapala. Konstante stabilnosti za 18S6 u acetonitrilu i nitrobenzenu imaju vrijednost potencije za oko deset do dvanaest puta veću u odnosu na 18C6. Stabilnost kompleksa obrnuto je proporcionalna Gutmannovom donorskom broju za otapala.*

Ključne riječi: Živa, krunasti eteri, kompleksiranje, DP polarografija

## Uvod

Poznavanje kemije Hg(II) iona od temeljne je važnosti kada se promatra utjecaj tih iona na žive organizme i okoliš. Iskustva pokazuju da procesi separacije i određivanja Hg(II) iona čine složen problem, zbog svojstava ovog iona da u vodenim otopinama podliježe procesima hidrolize, kao i da gradi komplekse s različitim ligandima. Proučavanje kompleksiranja Hg(II) iona sa spojevima tipa makrocikličkih polietera, poznatim kao krunasti eteri, privuklo je pažnju mnogih znanstvenika.<sup>1–11</sup>

Kompleksiranje metalnih kationa s krunastim eterima primjenjuje se najviše u separacijskim procesima koji se temelje na izuzetno selektivnoj ekstrakciji ionskih asocijata nastalih od kompleksnog kationa s krunastim eterom i pogodnog organskog aniona.<sup>12–14</sup> Posebna pažnja posvećena je mogućnosti selektivne ekstrakcije Hg(II) iona od Cu(I), Pd(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Ca(II), Pt(II), Fe(II), Mn(II), Pb(II) i Tl(I) s krunastim eterima koji su imali različite veličine krune kao i heteroatome kisik, dušik ili sumpor.<sup>15–27</sup>

U istraživanju svojstva tia-krunastih etera Saito i suradnici<sup>15–20</sup> utvrdili su da oni pokazuju izuzetnu selektivnost prema Hg(II), Ag(I) i Cu(I) ionima, dok su Sevdic<sup>21</sup> i suradnici dobili najstabilnije komplekse Hg(II) i Ag(I) s 18S6. Tia-krunaste etere kao selektivne ekstrakcijske reagense koji sadrže pikrilamino-skupine u svojim je istraživanjima upotrebljavao i Sekido sa suradnicima.<sup>23</sup> Dobiveni rezultati pokazali su da pikrilamino-skupina u otopini pridonosi nastajanju ionskih parova koji se mogu učinkovito ekstrahirati. Pedersen<sup>24</sup> je kvalitativno ispitao kompleksirajuća svojstva 1,10-ditia-18-kruna-6 etera za niz tiofilnih metala. Rezultati su pokazali da je ekstrakcija Ag(I), Pd(II) i Au(III) mnogo veća od ekstrakcije Hg(II) i Cu(I). Zolotov i suradnici<sup>25</sup> su detaljno istražili ekstrakciju Ca(II), Ag(I), Hg(II) i Pd(II) iona s nizom 15-članih krunastih etera koji su kao heteroatome u kruni sadržavali kisik, dušik i sumpor.

Arpačan i suradnici<sup>26</sup> utvrdili su da se Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pt(II) i Pd(II) ioni mogu kvantitativno ekstrahirati od Fe(III), Mn(II), Pb(II) i Tl(I) iona. Ispitana je i sposobnost stvaranja kompleksa Hg(II) i Ag(I) s 14S6<sup>27</sup> koji se mogu učinkovito ekstrahirati. Uvođenjem benzo-supstituenata na osnovnu krunu ovog krunastog etera povećala se selektivnost prema Cu(I) ionima.<sup>22,27</sup>

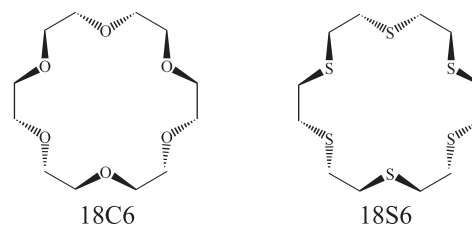
Provedena istraživanja obuhvaćala su definiranje broja i vrste elektron-donorskih atoma, kompatibilnost veličine solvativiranog ili nesolvativiranog kationa i veličine prstena, steričkog napreznja polieterskog prstena, gustoće naboja i koncentracije reaktanata za kompleksiranje kao faktora koji utječu na stabilnost kompleksa. Pri tome su primjenjivane metode polarografije,<sup>1–4,7,9,12</sup> voltametrije,<sup>5,6,8,10</sup> kalorimetrije,<sup>3</sup> potenciometrijske titracije,<sup>4</sup> spektrofotometrije,<sup>9</sup> difrakcije X-zraka,<sup>11</sup> konduktometrije<sup>13</sup> i ekstrakcije.<sup>14–26</sup>

U ovom radu je metodom diferencijalne pulsne polarografije istraženo kompleksiranje Hg(II) iona s krunastim eterima: 18-kruna-6 (18C6) i heksatia-18-kruna-6 (18S6) u acetonitrilu i nitrobenzenu.

## Ekperimentalni dio

U ekperimentalnim istraživanjima upotrebljeni su:

– Krunasti eteri: 18-kruna-6 (18C6) i heksatia-18-kruna-6 (18S6), purum > 97 %, Fluka;



– Otapala: acetonitril  $\text{CH}_3\text{CN}$  i nitrobenzen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , (purum > 99,5 %), Fluka; tetraetilamonijev perklorat ( $\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ .

– Osnovne otopine krunastih etera (18C6 i 18S6) koncentracije  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  pripremljene su otapanjem 0,1322 g 18C6 u acetonitrilu i u nitrobenzenu i otapanjem 0,1804 g 18S6 u acetonitrilu i u nitrobenzenu. Pripremljene otopine upotrebljavane su za postizanje odgovarajuće koncentracije krunastog etera u ispitivanoj otopini.

– Otopina osnovnog elektrolita,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{ClO}_4)]$  (TEAP), koncentracije  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , pripravljena je otapanjem 0,5743 g supstancije u 50 mL acetonitrila, odnosno nitrobenzena. Koncentracija ovog elektrolita održavana je konstantnom za vrijeme svih provedenih mjerenja.

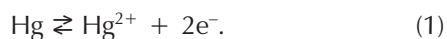
– Instrumentacija: Potencijostat/galvanostat PAR 263 A Princeton Applied Research s pratećim računalom Pentium II i instaliranim programskim sustavom za kontrolu, praćenje i obradu rezultata mjerenja M 250/270. U sastavu potencijostat/galvanostat sustava upotrebljena je ćelija 303 A (EG&G) gdje je radna elektroda kapajuća živina elektroda, referentna elektroda Ag/AgCl i Pt žica kao pomoćna elektroda.

Otopini osnovnog elektrolita u odgovarajućem otapalu dodavana je otopina krunastog etera za postizanje potrebne koncentracije liganda, a zatim je dodatkom otapala podešen volumen na 10 mL. Koncentracije 18C6 u acetonitrilu bile su:  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-3}$  i  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , dok su u nitrobenzenu bile:  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  i  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Koncentracije 18S6 u acetonitrilu bile su:  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  i  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , a u nitrobenzenu:  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  i  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

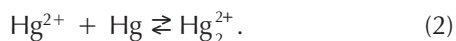
Polarografska ispitivanja provedena su uz sve mjere propisane za odgovarajuće postizanje točnih rezultata: čišćenje posuda, uklanjanje kisika, čišćenje i sušenje dušika. Uvjeti kod kojih su provedena mjerenja: termostatiranja uzorka kod  $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$ , deaeracija uzorka 240 s, kondicioniranje 15 s, impulsni pomak  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , brzina isticanja žive  $0,4 \text{ kapi s}^{-1}$ , promjena potencijala od  $E_{\text{IP}} = -0,150 \text{ V}$  do  $E_{\text{FP}} = 0,650 \text{ V}$ .

## Rezultati

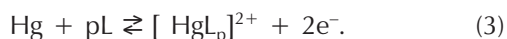
U izračunavanju konstanti stabilnosti ( $\log\beta$ ) pošlo se od toga da sama živa iz živine kapajuće elektrode može biti anodno oksidirana prema jednadžbi:<sup>1–3,7,9,12</sup>



Nastali Hg(II) ioni reagiraju s metalnom živom dajući Hg(I) ione prema jednadžbi:



U prisustvu kompleksirajućeg reagensa za Hg(II) ione remeti se ova ravnoteža, a reakcija nastajanja kompleksa može se prikazati jednadžbom:



Polazeći od pretpostavke da se reakcija odvija brzo i reverzibilno, za poluvalni potencijal  $E_{1/2}$ , vrijedi jednadžba:<sup>1,28,29</sup>

$$E_{1/2} = E_{\text{Hg(II)/Hg}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log\beta - \frac{0,0592}{2} \log c_L^{p-1} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{2^{p-1}}{p} \quad (4)$$

U diferencijalnoj impulsnoj polarografiji potencijal vrha pika  $E_p$  povezan je s poluvalnim potencijalom  $E_{1/2}$  izrazom:<sup>28,29</sup>

$$E_p = E_{1/2} - (\Delta E/2) \quad (5)$$

S obzirom da je razlika potencijala elektrode prije i nakon primjene impulsa zanemarivo mala,  $E_p$  i  $E_{1/2}$  su vrlo bliske vrijednosti.

Prisustvo kompleksirajućeg liganda, krunastog etera, utječe na pomicanje poluvalnog potencijala, što omogućava određivanje konstante stabilnosti  $\beta$ , kod uvjeta  $p = 1$  prema jednadžbi:

$$E_{1/2} - E_{\text{Hg(II)/Hg}}^0 = -(0,0592/2) \log\beta \quad (6)$$

Oksidacijski potencijal živine elektrode u otopinama acetonitrila i nitrobenzena koje sadrže  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  TEAP na  $25^\circ\text{C}$  su  $600 \pm 10$  i  $650 \pm 10 \text{ mV}$ .

Dobivene vrijednosti  $\log\beta$  prikazane su u tablici 1.

Tablica 1 – Vrijednosti konstanti stabilnosti,  $\log\beta$  za komplekse krunasti eter: Hg(II) u acetonitrilu i nitrobenzenu pri  $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$

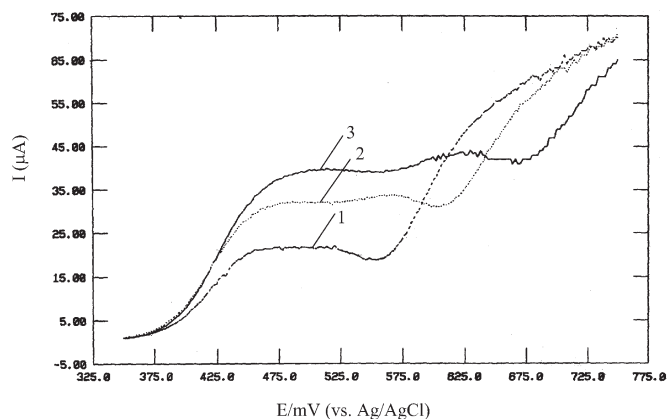
Table 1 – Values of stability constants,  $\log\beta$  of crown ether: Hg(II) complexes in acetonitrile and nitrobenzene at  $25.00 \pm 0,05^\circ\text{C}$

Krunasti eter Crown ether	$\log\beta$	
	Acetonitril Acetonitrile	Nitrobenzen Nitrobenzene
18C6	$4,70 \pm 0,15$	$7,90 \pm 0,10$
18S6	$17,70 \pm 0,15$	$17,90 \pm 0,20$

Na slikama 1, 2, 3 i 4 prikazani su anodni diferencijalni impulsni polarogrami dobiveni mjerenjem ovisnosti struja/potencijal za otopine s različitom koncentracijom liganda u otapalima acetonitrilu i nitrobenzenu. U obzir su uzete analitičke koncentracije. Promjene su definirane odgovarajućim pomicanjem poluvalnog potencijala u ovisnosti o heteroatomu u ligandu i strukturi otapala. Ako se promatra utjecaj liganda, 18C6 i 18S6, u acetonitrilu (slike 1 i 2) i nitrobenzenu (slike 3 i 4), može se zaključiti da se maksimumi javljaju na različitim potencijalima.

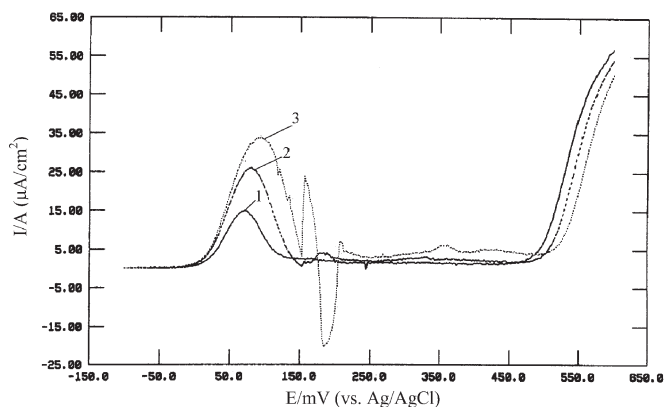
## Rasprava

Mjerenja su vršena u koncentracijskom području koje je određeno preliminarnim istraživanjima, odnosno odabrano je područje u kojem s promjenom koncentracije krunastog etera ne dolazi do značajnog pomaka pik-potencijala. Također su snimljeni i DC-polarogrami u ispitivanim sustavima na osnovi kojih su konstruirani dijagrami ovisnosti  $E_{1/2}$  i  $\log[i/(i_d-i)]$ . Vrijednosti Nernstovog nagiba dobivenih pravaca u području su  $32\text{--}36 \text{ mV}$ , što je dokaz za reverzibilan i dvoelektronski oksidacijski proces žive.



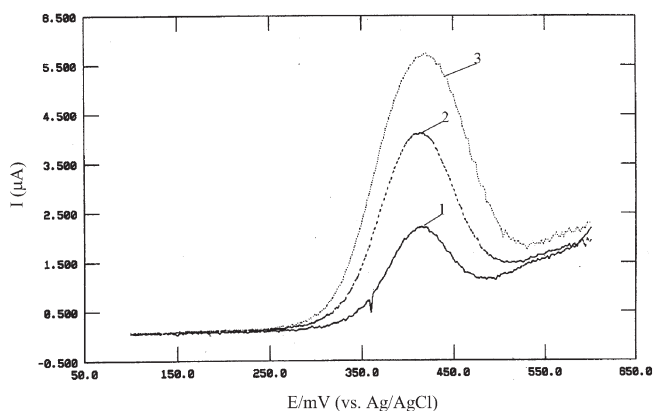
Slika 1 – Anodni diferencijalni impulsni polarogram živine kapajuće elektrode u  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  otopini TEAP u acetonitrilu uz dodatak 18C6 koncentracija: 1)  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ; 2)  $3,0 \cdot 10^{-3}$  i 3)  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Fig. 1 – Anodic differential pulse polarograms of mercury electrode in 0,025 M TEAP in acetonitrile in the presence of increasing amounts of 18C6: 1)  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ; 2)  $3,0 \cdot 10^{-3}$  and 3)  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



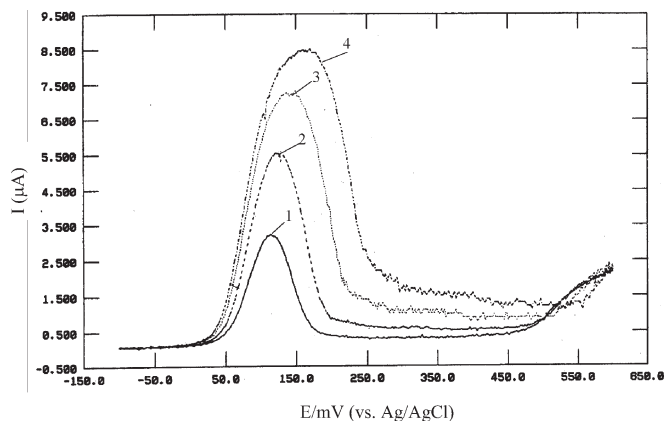
Slika 2 – Anodni diferencijalni impulsni polarogram živine kapajuće elektrode u  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  otopini TEAP u acetonitrilu uz dodatak 18S6 koncentracija: 1)  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $1,0 \cdot 10^{-3}$  i 3)  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Fig. 2 – Anodic differential pulse polarograms of mercury electrode in 0,025 M TEAP in acetonitrile in the presence of increasing amounts of 18S6: 1)  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $1,0 \cdot 10^{-3}$  and 3)  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



Slika 3 – Anodni diferencijalni impulsni polarogram živine kapajuće elektrode u  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  otopini TEAP u nitrobenzenu uz dodatak 18C6 koncentracija: 1)  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $1,0 \cdot 10^{-3}$  i 3)  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Fig. 3 – Anodic differential pulse polarograms of mercury electrode in 0,025 M TEAP in nitrobenzene in the presence of increasing amounts of 18C6: 1)  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $1,0 \cdot 10^{-3}$  and 3)  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



Slika 4 – Anodni diferencijalni impulsni polarogram živine kapajuće elektrode u  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  otopini TEAP u nitrobenzenu uz dodatak 18S6 koncentracija: 1)  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $1,0 \cdot 10^{-4}$  i 4)  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Fig. 4 – Anodic differential pulse polarograms of mercury electrode in 0,025 M TEAP in nitrobenzene in the presence of increasing amounts of 18S6: 1)  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $1,0 \cdot 10^{-4}$  and 4)  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Analizom DPP dijagrama na slici 1 uočava se pojava proširenih pikova za anodni val živine kapajuće elektrode pri povećanju koncentracija 18C6 u acetonitrilu. Proširenje je najvjerojatnije rezultat nastajanja sukcesivnih kompleksa Hg(II) i Hg(I), tako da dolazi do preklapanja dva bliska pika. Analogne rezultate dobili su i drugi autori<sup>2,7</sup> istražujući kompleksiranje žive s krunastim eterom 14N4 u acetonitrilu i kositra s 12C4 u diklormetanu. Također je prihvaćeno da se pik-potencijal očitava kao postignuti prvi maksimum na dijagramu.

Kompleksi sa sumporom, kao heteroatomom, imaju pik-potencijal u oba otapala više pomaknut u manje pozitivno područje u odnosu na komplekse sa kisikom. Utjecaj otapala na vrijednost pik-potencijala značajan je kod oba liganada. Kompariranjem dobivenih vrijednosti za 18C6 u acetonitrilu i nitrobenzenu (slike 1 i 3) i za 18S6 u acetonitrilu i nitrobenzenu (slike 2 i 4) može se zaključiti:

$$\text{za } 18C6 : E_p(\text{acetonitril}) > E_p(\text{nitrobenzen})$$

$$\text{za } 18S6 : E_p(\text{acetonitril}) < E_p(\text{nitrobenzen})$$

Snižene vrijednosti poluvalnog potencijala živine elektrode uz dodatak krunastog etera očituje se u nastajanju stabilnog kompleksnog kationa kod kojeg je množinski omjer metalni kation : krunasti eter = 1:1. Svoj doprinos daju mnogi faktori od kojih su najvažniji: steričke i elektron-donorske karakteristike krunastog etera, makrociklička pojava, kao i donorsko-akceptorska svojstva otapala.

Polieteri odabrani za istraživanja imaju osnovnu krunu od 18 članova od kojih su šest kisikovi ili sumporni atomi, a imaju promjer šupljine<sup>31</sup>  $2,6\text{--}3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , što je optimalno za smještaj Hg(II) iona. Acetonitril, upotrebljen kao otapalo u istraživanjima, jedan je od najrasprostranjenijih nitrilnih otapala dielektričnosti  $36,2 \text{ F m}^{-1}$ , s donorskim brojem<sup>30</sup>  $DN = 14,1$  i akceptorskim brojem<sup>30</sup>  $AN = 19,3$ ; provodnosti<sup>32</sup>  $\kappa = 5,9 \cdot 10^{-8} \text{ s cm}^{-1}$ . Za razliku od vode koja ima donorski broj<sup>30,34</sup>  $DN \approx 33$  i akceptorski broj  $AN = 54,8$ , i uređenu strukturu s niskom entropijom, acetonitril pokazuje slabe interakcije otapalo-otapalo iako su Mo-

sier-Boss i Popov<sup>33</sup> spektroskopskim istraživanjima potvrdili nastajanje dimera u ovom otapalu. Nitrobenzen ima dielektričnost  $35,9 \text{ F m}^{-1}$ , a donorski broj<sup>30,33</sup>  $\text{DN} = 4,4$  i akceptorski broj  $\text{AN} = 14,8$ .

Proučavajući interakcije između otapala i otopljene supstancije Gutmann<sup>30</sup> je zaključio da elektrokemijska svojstva supstancije, predstavljena vrijednošću njihovog poluvalnog potencijala u odgovarajućem otapalu, ovise o njihovim donorsko-akceptorskim svojstvima. S obzirom da su mjerenja vršena sa Hg(II) ionima, Lewisovim kiselinama, u različitim otapalima, može se sagledati utjecaj otapala na poluvalni potencijal. Promjena poluvalnog potencijala živine kapajuće elektrode s promjenom donorsko/akceptorskih svojstava otapala nije linearna, što potvrđuje da je  $E_{1/2}$  mjera slobodne energije, dok su donorska svojstva mjera entalpije ( $\Delta H = \text{DN} \cdot \text{AN}/100 + \Delta\Delta H_{\text{Donor}} + \Delta\Delta H_{\text{Akcept.}}$ ).<sup>30</sup> Dodatak krunastih etera unosi novu kvalitetu, kisikove i sumporne atome, koji pridonose uspostavljanju novih ravnoteža u otopinama i kao rezultat dolazi do pomicanja vrijednosti poluvalnog potencijala. Brzina supstitucije molekula solventa molekulama liganda raste s porastom donorskih svojstava. Ako se usporede donorska svojstva otapala slične strukture s kisikom i sumporom,<sup>30</sup> može se prihvatiti da sumpor povećava donorska svojstva supstancija.

Na temelju poluvalnih potencijala izračunate su vrijednosti  $\log \beta$  za upotrebene krunaste etere (18C6 i 18S6) i prikazane su u tablici 1. Dobivene vrijednosti u suglasnosti su s donorsko-akceptorskim svojstvima supstancije kao i vrijednostima koje su dobili drugi autori u istraživanjima sličnih sustava.<sup>1,7</sup>

Na bazi polarografskih mjerenja u nitrobenzenu i acetonitrilu uz TEAP kao osnovni elektrolit Rouhollahi sa suradnicima<sup>1</sup> dobio je sljedeći poredak stabilnosti Hg(II) kompleksa sa krunastim eterima (1:1): dicikloheksil-18-kruna-6 ( $\log \beta_{\text{nitrob.}} = 7,8$  i  $\log \beta_{\text{acetonit.}} = 5,0$ ) > 18-kruna-6 ( $\log \beta_{\text{nitrob.}} = 7,1$  i  $\log \beta_{\text{acetonit.}} = 3,8$ ) > 15-kruna-5 ( $\log \beta_{\text{nitrob.}} = 5,1$  i  $\log \beta_{\text{acetonit.}} = 3,0$ ) > dibenzo-18-kruna-6 ( $\log \beta_{\text{nitrob.}} = 2,7$  i  $\log \beta_{\text{acetonit.}} = 3,0$ ) > dibenzo-24-kruna-8 ( $\log \beta_{\text{nitrob.}} = 3,2$  i  $\log \beta_{\text{acetonit.}} = <2$ ) > benzo-15-kruna-5 ( $\log \beta_{\text{nitrob.}} = 2,3$  i  $\log \beta_{\text{acetonit.}} = <2$ ) > 12-kruna-4 ( $\log \beta_{\text{nitrob.}} = <2$  i  $\log \beta_{\text{acetonit.}} = <2$ ).

Hojo i suradnici<sup>7</sup> polarografski su istraživali stabilnost kompleksa Hg(II)-krunasti eteri u acetonitrilu uz prisustvo različitih osnovnih elektrolita. Upotrebljavali su krunaste etere koji su imali u prstenu heteroatome dušik, kisik ili sumpor. Utvrdili su da se polarografska mjerenja mogu provesti uz odgovarajuću kombinaciju osnovnog elektrolita i krunastog etera. Za krunaste etere sa sumporom i dušikom mjerenja su vršena uz upotrebu *n*-tetrabutylamonij-perklorata, dok je za krunaste etere s kisikom upotrebljen TEAP. Dobivene vrijednosti konstanti stabilnosti opadaju u nizu: tetrametil-tetraaza-14-kruna-6 ( $\log \beta = 25,5$ ) > tetratia-14-kruna-4 ( $\log \beta = 9,9$ )  $\approx$  tetratia-16-kruna-4 ( $\log \beta = 9,8$ ) > 18-kruna-6 ( $\log \beta = 4,0$ ; uz TEAP).

Usporedbom vrijednosti dobivenih poluvalnih potencijala, odnosno konstanti stabilnosti u acetonitrilu, za krunaste etere koji imaju različitu veličinu prstena i različit broj sumporovih atoma, koje je istražio Hojo,<sup>7</sup> s vrijednostima dobivenim u ovom eksperimentalnom radu dobiva se slijed:  $14S4 \approx 16S4 < 18S6$ . To potvrđuje doprinos kompatibilnosti veličine šupljine u krunastom eteru s dijametrom kationa.

Izatt i suradnici<sup>3</sup> polarografski su istraživali interakcije Pd(II) i Hg(II) iona s krunastim eterima 1,4-ditia-18-kruna-6 i 1,10-ditia-18-kruna-6 u vodenim otopinama. Supstitucijom dva kisikova atoma u krunastom eteru 18C6 sa sumporom u simetričnoj 1,10- i asimetričnoj 1,4-poziciji, konstante stabilnosti se povećavaju od vrijednosti  $\log \beta = 2,42$  za 18-kruna-6 do  $\log \beta = 19,5$  za 1,10-ditia-18-kruna-6 i  $\log \beta = 22,2$  za 1,4-ditia-18-kruna-6.

Kodama i suradnici<sup>4</sup> istražili su utjecaj veličine šupljine i broja dušikovih atoma u kruni na stabilnost Hg(II) kompleksa u vodi. Dobivene su vrijednosti od  $\log \beta = 23,0$  za 1,4,8,11-tetraaza-14-kruna-4 do  $\log \beta = 27,4$  za 1,4,7,10,13-pentaaza-16-kruna-5.<sup>4</sup>

Na taj način potvrđeno je da makrociklički tiaeteri koji su svrstani u »meke« Lewisove baze jače reagiraju s »mekim« Lewisovim kiselinama<sup>35</sup> kao što je Hg(II) ion.

Dobiveni rezultati na svim polarogramima (slike 1, 2, 3 i 4) pokazuju da je analitički odziv razmjern koncentraciji krunastog etera u otopini acetonitrila i nitrobenzena, odnosno koncentraciji nastalog Hg(II) kompleksa.

Wang<sup>8</sup> i Tanaka<sup>10</sup> sa suradnicima istraživali su ovisnost analitičkog odziva o koncentraciji Hg(II) i Ag(I) iona kod voltametrijske metode koristeći krunaste etere kao modifikatore za »carbon-paste« elektrode. Elektrode modificirane krunastim eterom 18-kruna-6<sup>8</sup> pokazivale su linearan odziv za Hg(II) ione u koncentracijskom području do  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  uz dobro definiran anodni pik. Linearni odziv kod »carbon-paste« elektroda s tia-krunastim eterima za Ag(I) postignut je u koncentracijskom području od 0,5 do  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Ustanovili su da Co(II), Ni(II), Cd(II) i Cu(II) ne interferiraju iako su dodani u omjeru metalni kation/Ag(I) = 100, dok Hg(II) i Pd(II) ozbiljno interferiraju zbog afiniteta tia-krunastih etera prema tim metalnim kationima.

## Zaključci

Na osnovi eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Stabilnost kompleksa Hg(II)-krunasti eter ovisi o strukturnim, steričkim i elektron-donorskim karakteristikama krunastog etera i veća je kod tia etera.
- Supstitucijom atoma kisika sumporom, povećava se stabilnost kompleksa s Hg(II) ionima u acetonitrilu i nitrobenzenu.
- Solvacijska svojstva upotrebjenih otapala kroz interakcije otapalo-kation-krunasti eter imaju prioritetan utjecaj na elektrodnu reakciju.
- Diferencijalna impulsna polarografija može se primjenjivati u istraživanjima kompleksiranja metalnih kationa s polieterima. Dobiveni polarogrami nose specifičnosti koje su posljedica strukturnih karakteristika krunastih etera i njihove sposobnosti da grade komplekse.
- Dobiveni rezultati proširuju dosadašnja saznanja o kompleksima Hg(II) iona i omogućuju koncipiranje novih tehnika selektivne separacije, elektrokemijske i spektrofotometrijske determinacije.

**Literatura****References**

1. A. Rouhollahi, M. Shamsipur, M. K. Amini, *Talanta* **9** (1994) 1465.
2. A. Bobrowski, A. M. Bond, S. R. Richard, *Inorg. Chim. Acta* **293** (1999) 223.
3. R. M. Izatt, G. Wu, W. Jiang, N. K. Dalley, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3828.
4. M. Kodama, E. Kimura, *J. C. S. Dalton* (1978) 1081.
5. G. Lagger, L. Tomaszewski, M. D. Osborne, B. J. Seddon, *J. Electroanal. Chem.* **451** (1998) 29.
6. N. Y. Stojko, Kh. Z. Brainina, C. Faller, G. Henze, *Anal. Chim. Acta* **371** (1998) 144.
7. M. Hojo, M. Hagiwara, H. Nahai, Y. Imai, *J. Electroanal. Chem.* **234** (1987) 251.
8. J. Wang, M. Bonakdar, *Talanta* **4** (1988) 277.
9. M. V. Afimov, S. P. Gromov, Yu. V. Fedorov, O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, S. Bossman, A. Braun, M. Woerner, D. F. Sars, Jr. and J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 4992.
10. S. Tanaka, H. Yoshida, *Talanta* **36** (1989) 1044.
11. T. E. Jones, L. S. W. L. Sokol, D. B. Rorabachner, M. D. Glick, *J. C. S. Chem. Comm.* (1979) 140.
12. G. Rounaghi, Z. Eshaghi, E. Ghiamati, *Talanta* **43** (1996) 1043.
13. G. Rounaghi, Z. Eshaghi, E. Ghiamati, *Talanta* **44** (1997) 275.
14. Y. Takeda, C. Takagi, S. Nakai, K. Endo, S. Katsuta, M. Jawaid, *Talanta* **48** (1999) 559.
15. E. Sekido, K. Saito, Y. Naganuma, H. Kumazaki, *Anal. Sci.* **1** (1985) 363.
16. K. Chayama, E. Sekido, *Anal. Sci.* **3** (1987) 535.
17. E. Sekido, H. Kawahara, K. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 1587.
18. K. Saito, S. Murakami, A. Muromatso, *Polyhedron* **12** (1993) 1586.
19. K. Saito, I. Taninaka, S. Murakami, A. Muromatsu, *Anal. Chim. Acta* **299** (1994) 137.
20. K. Saito, Y. Masuda, E. Sekido, *Anal. Chim. Acta* **151** (1983) 447.
21. D. Sevdčić, L. Fekete, H. Meider, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 885.
22. A. Ohki, M. Tagaki, *Anal. Chim. Acta* **159** (1984) 245.
23. E. Sekido, K. Chayama, M. Muroi, *Talanta* **32** (1985) 797.
24. C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 254.
25. L. P. Poddubnykh, Y. A. Zolotov, N. M. Kuz'min, S. G. Dimi-trenko, *Zh. Anal. Khim.* **43** (1988) 255.
26. S. Arpađan, M. Mitewa, P. R. Bentchev, *Talanta* **34** (1987) 953.
27. K. Saito, S. Murakami, E. Sekido, *Anal. Chim. Acta* **294** (1994) 329.
28. A. J. Bard, L. R. Faulkner, »Electrochemical Methods, Fundamental and Applications«, Willey & Sons New York, 1980, pp. 194.
29. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, »Osnove analitičke kemije«, Školska knjiga Zagreb, 1999, pp. 462.
30. V. Gutmann, *Eletrochimica Acta* **21** (1976) 661.
31. Y. Takeda, »The Solvent Extraction of Metal Ions by Crown Compounds«, *Top. Curr. Chem.* **121** (1984) 1.
32. T. C. Wadington, »Nevodnije rastvoritelji«, Himija, Moskva, **1971**, 227.
33. P. Mosier-Boss, A. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985) 6168.
34. R. H. Erlich, A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5620.
35. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533.

## SUMMARY

**Polarographic Study of Hg(II)- Crown ethers Complexes in Nonaqueous Solvents***A. Cipurković, R. Kubiček, J. Budimir, and S. Marić*

The chemistry of crown compounds forms an important part of literature today. These studies mainly deal with the stability and selectivity of metal complexes of crown compounds and with their applications, such as their role as an ionophore in the construction of ion selective electrodes, in ion exchange membrane, in the preparation and preconcentration of metal cations, as a stationary phase in chromatography and in the design of fiber optic chemical sensors. Compared to enormous research work devoted to the study of alkali and alkaline earth complexes of crown compounds, little has been focused on the complexation of Hg(II).

It is well known that the selectivity of complexation strongly depends on the solvating ability of the solvent with respect to the cation and ligand. As a result, variations in the nature of the solvent produce significant changes in the binding properties of the macrocyclic ligand, so that the stability and selectivity of the complexes can be greatly altered.

Among the various physicochemical methods, which have been used for the research of these complexes, the polarographic techniques are very useful means for determining the electrochemical behaviour of these macrocyclic compounds. In polarographic investigation, the significant quantity for studying the 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 goal of the present work is the investigation of the effects of the solvent properties on the stability of macrocyclic complexes Hg(II) with 18-crown-6 (18C6) and hexathia-18-crown-6 (18S6).

We report here the results obtained from the polarographic investigation of complexation reaction in acetonitrile and nitrobenzene at temperatures  $25 \pm 0.05$  °C.

The stability of the resulting 1:1 complexes vary in the order  $18S6 > 18C6$ , for both solvents, nitrobenzene and acetonitrile. The stability for 18S6 in acetonitrile and nitrobenzene solutions are about ten to twelve orders of magnitude larger than 18C6. There is an inverse relationship between the complexes stability and the Gutmann donor number of solvents.

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

*Received December 19, 2002  
Accepted February 10, 2003*