

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
w Bydgoszczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Chemii Koordynacyjnej

PRACA DOKTORSKA

„POCHODNE β -DIKETONÓW W ROLI PRZENOŚNIKÓW
JONÓW METALI W POLIMEROWYCH MEMBRANACH
INKLUZYJNYCH (PIM)”

mgr inż. Katarzyna WITT

Promotor:

prof. dr hab. Włodzimierz Urbaniak

BYDGOSZCZ 2016

*Składam serdeczne podziękowania
mojemu Promotorowi
Panu
Prof. dr hab. Włodzimierzowi Urbaniakowi
za fachową pomoc,
cenne i precyzyjne wskazówki udzielane
w trakcie wykonywania pracy
oraz za życzliwość i wyrozumiałość*

SPIS TREŚCI

| | |
|---|----|
| 1. WSTĘP..... | 7 |
| 2. CELE PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE..... | 9 |
| 3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA..... | 11 |
| 3.1. Charakterystyka i struktura związków kompleksowych..... | 11 |
| 3.2. Parametry termodynamiczne procesu kompleksowania. Równowagi w roztworach wodnych. | 16 |
| 3.2.1. Czynniki determinujące trwałość związków koordynacyjnych..... | 18 |
| 3.2.2. Sposoby wyznaczania stałych trwałości..... | 20 |
| 3.2.2.1. Metoda spektrofotometryczna..... | 21 |
| 3.2.2.2. Metoda potencjometryczna..... | 25 |
| 3.3. Charakterystyka β -diketonów i ich 3-podstawionych pochodnych..... | 27 |
| 3.3.1. Budowa..... | 27 |
| 3.3.2. Otrzymywanie..... | 28 |
| 3.3.3. Właściwości chemiczne..... | 29 |
| 3.3.3.1. Właściwości ogólne..... | 29 |
| 3.3.3.2. Tautomeria..... | 30 |
| 3.3.3.3. Kwasowość..... | 32 |
| 3.3.3.4. Reakcje kompleksowania metali..... | 32 |
| 3.3.3.5. Analiza parametrów kompleksotwórczych β -diketonów w oparciu o dane literaturowe..... | 33 |
| 3.3.4. Zastosowanie β -diketonów..... | 47 |
| 3.4. Charakterystyka wybranych metali..... | 48 |
| 3.4.1. Kobalt, nikiel..... | 49 |
| 3.4.2. Miedź..... | 51 |
| 3.4.3. Cynk..... | 53 |
| 3.4.4. Normy polskie dopuszczające maksymalne wartości stężeń wybranych metali w wodach, ściekach i odpadach..... | 55 |
| 3.5. Sposoby eliminacji jonów metali..... | 58 |
| 3.6. Charakterystyka membran ciekłych..... | 61 |
| 3.6.1. Transport przez membrany..... | 62 |
| 3.6.2. Jonofory..... | 63 |
| 3.6.3. Wielkości opisujące transport przez PIM..... | 66 |
| 3.6.4. Zastosowanie membran ciekłych..... | 67 |
| 3.6.5. Właściwości fizykochemiczne membran..... | 68 |
| 3.6.5.1. Analiza termogravimetryczna TG i DTG..... | 68 |
| 3.6.5.2. Analiza mikroskopowa..... | 69 |
| 3.6.5.3. Analiza XRF..... | 72 |
| 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA..... | 74 |

| | |
|---|-----|
| 4.1. Przedmiot badań..... | 74 |
| 4.2. Wyznaczanie parametrów kompleksotwórczych związków kompleksowych 3-podstawionych pochodnych β -diketonów z wybranymi jonami metali..... | 76 |
| 4.2.1. Wyznaczanie stałych trwałości przy użyciu spektrofotometrii UV-Vis..... | 76 |
| 4.2.2. Wyznaczanie stałych protonowania i trwałości przy użyciu potencjometrii..... | 90 |
| 4.2.3. Podsumowanie i porównanie wyników badań spektrofotometrycznych i potencjometrycznych..... | 105 |
| 4.3. Zastosowanie 3-podstawionych pochodnych β -diketonów do eliminacji jonów metali z roztworów alkalicznych..... | 107 |
| 4.3.1. Strącanie jonów metali przy użyciu E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenu i acetyloacetonu..... | 107 |
| 4.3.2. Badania z zastosowaniem polimeru modyfikowanego pentano-2,4-dionem..... | 109 |
| 4.4. Dobór osnowy polimerowej odpowiedniej do otrzymywania pochodnych polimerowych..... | 116 |
| 4.5. Otrzymywanie i charakterystyka polimerowych membran inkluzyjnych na osnowie z PVC, zawierających pochodne β -diketonów, jako przenośniki jonów metali..... | 118 |
| 4.5.1. Otrzymywanie PIM..... | 118 |
| 4.5.2. Badania transportu jonów metali przez PIM..... | 120 |
| 4.5.3. Wizualizacja badanych PIM..... | 127 |
| 4.5.4. Termostabilność membran..... | 131 |
| 4.5.5. Podsumowanie..... | 132 |
| 5. WNIOSKI..... | 134 |
| 6. SPIS RYSUNKÓW..... | 139 |
| 7. SPIS TABEL..... | 143 |
| 8. LITERATURA..... | 145 |
| STRESZCZENIE..... | 161 |
| ABSTRACT..... | 163 |
| LISTA DOROBKU WCHODZĄCEGO W ZAKRES PRACY DOKTORSKIEJ..... | 165 |

1. WSTĘP

Procesy pozyskiwania oraz usuwania metali ze ścieków czy odpadów odgrywają coraz istotniejszą rolę, ze względu na rosnące ceny metali nieżelaznych, restrykcyjne krajowe i unijne przepisy o ochronie środowiska, a także zakaz uwalniania do otoczenia substancji szkodliwych w ilościach przekraczających dopuszczalne ich stężenia. W Polsce gromadzone są duże pokłady krzemianowych rud niklu(II). W procesie przeróbki rud siarczkowych miedzi powstają z kolei: odpady poflotacyjne, szlamy oraz roztwory po elektrolizie, które mogą być surowcami do otrzymywania cennych metali. W ściekach przemysłowych również występują znaczne ilości jonów metali, które muszą zostać usunięte przed wprowadzeniem ścieków do wód lub ziemi.

Powszechnie znanymi metodami eliminacji metali ciężkich z roztworów jest elektroliza lub strącanie. Przy odzysku jonów metali nieżelaznych często przeprowadza się ich selektywny rozdział, który ma się przyczynić do wzbogacania ubogich rud naturalnych. Można także przerabiać je poprzez ługowanie kwasami lub zasadami. Wymienione metody stanowią jednak pewne zagrożenie dla środowiska, ponieważ wymagają stosowania toksycznych rozpuszczalników i są zazwyczaj nieopłacalne. Poszukuje się dlatego metod mniej inwazyjnych.

W pracy zaproponowano nowe sposoby usuwania jonów metali z roztworów w oparciu o stosowanie pochodnych β -diketonów, począwszy od metody strącania, a kończąc na użyciu modyfikowanych polimerów. Najkorzystniejsze okazały się procesy wykorzystujące układy polimerowe, a w szczególności systemy membranowe zbudowane z polimerowych membran inkluzyjnych (PIM). Najważniejszym elementem tych układów jest porowata bariera, zawierająca przenośnik jonów metali i rozdzielająca dwa roztwory – oczyszczony (fazę zasilającą) i oczyszczony (fazę odbierającą). Membrana nie dopuszcza do mieszania się obu faz. Techniki membranowe są ekologiczne i wydajne. Warunkiem opłacalności metody jest zastosowanie niedrogich materiałów przy otrzymywaniu membran. Jest to jednak tylko jeden z czynników mających wpływ na względy ekonomiczne. Najbardziej istotnym elementem jest dobór przenośnika, który musi wykazywać duże powinowactwo do jonów metali. Stosowanie komercyjnych nośników umożliwia efektywne wydzielanie metali, ale selektywność procesu membranowego jest niewielka. Poszukuje się więc nowych przenośników, warunków separacji jonów metali nieżelaznych, a także materiałów polimerowych umożliwiających otrzymywanie coraz bardziej wytrzymałych membran.

Wiązanie jonów w technice strącania, jak również przy użyciu modyfikowanych polimerów i PIM odbywa się na zasadzie reakcji kompleksowania, która spełnia bardzo ważną rolę. Np. w technice PIM metal z fazy zasilającej jest wiązany przez znajdujący się w membranie przenośnik w związek kompleksowy, a następnie uwalniany do fazy odbiorczej. Nośnik zwiększa szybkość transportu i zapewnia znaczną selektywność procesu, który

trwa do momentu całkowitego usunięcia substancji z fazy zasilającej. Rodzaj zastosowanego przenośnika, a przede wszystkim jego zdolność wiązania jonów metali, wywiera więc największy wpływ na separację jonów metali. Istotne jest w takim razie wcześniejsze szczegółowe określenie jego właściwości. Jako, że układy membranowe stosowane są do próbek ciekłych, wyznaczanie parametrów kompleksotwórczych również musi odbywać się w takich warunkach.

Mając na względzie powyższe fakty, główną część niniejszej pracy poświęcono na wyjaśnienie procesu kompleksowania jonów metali przez badane związki, zbadano czynniki wpływające na to zjawisko, a także określono właściwości kompleksotwórcze badanych β -diketonów. Pozwoliło to na szczegółową ocenę możliwości ostatecznego zastosowania ich jako przenośników w PIM.

Badania na roztworach modelowych jonów metali potwierdziły, że analizowane β -diketony mogą być użyte jako nośniki jonów metali w polimerowych membranach inkluzyjnych PIM. Z uwagi na swoją budowę mają zdolność tworzenia związków kompleksowych z analizowanymi jonami metali.

Membrany z badanymi związkami sprawdziłyby się prawdopodobnie także w procesie odzysku metali z roztworów rzeczywistych np. ze ścieków lub silnie zanieczyszczonych wód gruntowych na terenach uprzemysłowionych. Stwarzają one także realne możliwości selektywnego rozdzielania kationów metali w warunkach przemysłowych, a w analityce mogą służyć do zateżania roztworów analitu.

Zagadnienia odzysku metali nieżelaznych wzbudzają coraz większe zainteresowanie inwestorów. Tematyka wpisuje się w działalność takich firm jak galwanizernie, oczyszczalnie ścieków oraz inne przedsiębiorstwa, które zmagają się z problemem usuwania metali ciężkich ze ścieków. Zainteresowanie dotyczy również inwestorów, dla których odzysk metali jest po prostu opłacalny. Zastosowanie badanych związków w technologii wiązania jonów metali pozwoliłoby firmom na ponowne użycie poprodukcyjnych roztworów, a tym samym ograniczenie kosztów i zmniejszenie skażenia środowiska metalami ciężkimi.

2. CELE PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE

Analizując dane literaturowe na temat związków kompleksowych metali z β -diketonami, założono że mogą one skutecznie wiązać jony znajdujące się w roztworze, a tym samym pełnić rolę przenośników w polimerowych membranach inkluzyjnych PIM. Badaniom poddano acetyloaceton oraz szereg jego pochodnych.

Nadrzędnym celem niniejszej pracy doktorskiej była ocena możliwości zastosowania β -diketonów jako przenośników w PIM w procesie oczyszczania modelowych roztworów zawierających mieszaninę jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) w oparciu o charakterystykę właściwości kompleksotwórczych badanych związków.

Zasada działania polimerowych membran inkluzyjnych oparta jest na reakcjach kompleksowania, dlatego na skuteczność procesu rozdzielania jonów w układach membranowych w największym stopniu wpływa rodzaj użytego nośnika, który właśnie determinuje zdolność wiązania metali w kompleksy.

Powszechnie znanym faktem jest również to, że przyłączanie do cząsteczki podstawowej różnych grup funkcyjnych zmienia jej pierwotne właściwości. Z uwagi na to postanowiono także zbadać wpływ podstawników alkilowych, arylowych i krzemorganicznych na parametry kompleksotwórcze analizowanych β -diketonów.

Badaniom poddano następujące β -diketony: pentano-2,4-dion, 3-metylo-pentano-2,4-dion, 3-propylo-pentano-2,4-dion, 3-butylo-pentano-2,4-dion, 3-allilo-pentano-2,4-dion, 3-metylo-allilo-pentano-2,4-dion, 3-benzylo-pentano-2,4-dion, 3-trimetylo-sililo-propylo-pentano-2,4-dion, benzoilaceton, dibenzoilometan, 3-metylo-dibenzoilometan, 3-allilo-dibenzoilometan, 3-benzylo-dibenzoilometan, E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten.

W pracy postawiono poniższe hipotezy badawcze:

Hipoteza główna:

1. Czy wybrane β -diketony mogą pełnić rolę przenośników jonów metali w polimerowych membranach inkluzyjnych PIM?

Hipotezy szczegółowe:

1. Czy badane β -diketony są zdolne do kompleksowania jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) obecnych w roztworze?
2. Która z dostępnych metod analitycznych jest odpowiednia do wyznaczenia parametrów kompleksotwórczych badanych związków?
3. Czy trwałość powstających kompleksów zależy będzie od rodzaju reagującego metalu, pochodnej β -diketonowej i zastosowanych parametrów doświadczalnych oraz czy trwałość konkretnego kompleksu ma odzwierciedlenie w skuteczności przenoszenia jonu z tego kompleksu przez PIM, zawierającą odpowiadający ligand?

4. Czy wybór metody eliminacji jonów metali, a zarazem sposób oraz rodzaj modyfikacji polimerów, wpływa na zmianę efektywności wiązania jonów metali z badanych roztworów?

Dla zweryfikowania powyższych hipotez i osiągnięcia postawionego w pracy celu należało:

1. Określić właściwości kompleksotwórcze wszystkich badanych β -diketonów w zależności od: rodzaju obecnego w cząsteczce podstawnika, rodzaju kompleksowanego jonu metalu, a także zmiennych warunków pomiarowych. Dla porównania wyników parametry wyznaczono metodą spektrofotometryczną UV-Vis i potencjometryczną.

Do najważniejszych parametrów kompleksotwórczych należą:

- stałe protonowania β -diketonów, określające tendencje wiązania jonów przez ligandy,
- stopniowe stałe równowagi (trwałości) reakcji powstawania kompleksów badanych związków z jonami Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II).

2. Zbadać możliwość strącania jonów metali z modelowych roztworów alkalicznych przez wybrane β -diketony.

3. Wykonać wstępną ocenę możliwości zastosowania wybranych β -diketonów jako przenośników w PIM, poprzez użycie do badań polimerów modyfikowanych tymi β -diketonami, a także określić zdolności kompleksujące otrzymanych w różny sposób polimerów.

4. Wytworzyć szereg PIM, zawierających wybrane β -diketony i zastosować je, aby móc określić skuteczność i selektywność procesu rozdzielania jonów metali w transporcie przez te membrany.

3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

3.1. CHARAKTERYSTYKA I STRUKTURA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

Chemia związków kompleksowych powstała na przełomie XIX i XX wieku. Za prekursora współczesnej chemii koordynacyjnej można uważać Alfreda Wegnera. To właśnie on sformułował główne idee teorii koordynacji, na których opieramy się w czasach współczesnych. Za to osiągnięcie jako pierwszy w swojej dziedzinie otrzymał Nagrodę Nobla w 1913 roku.

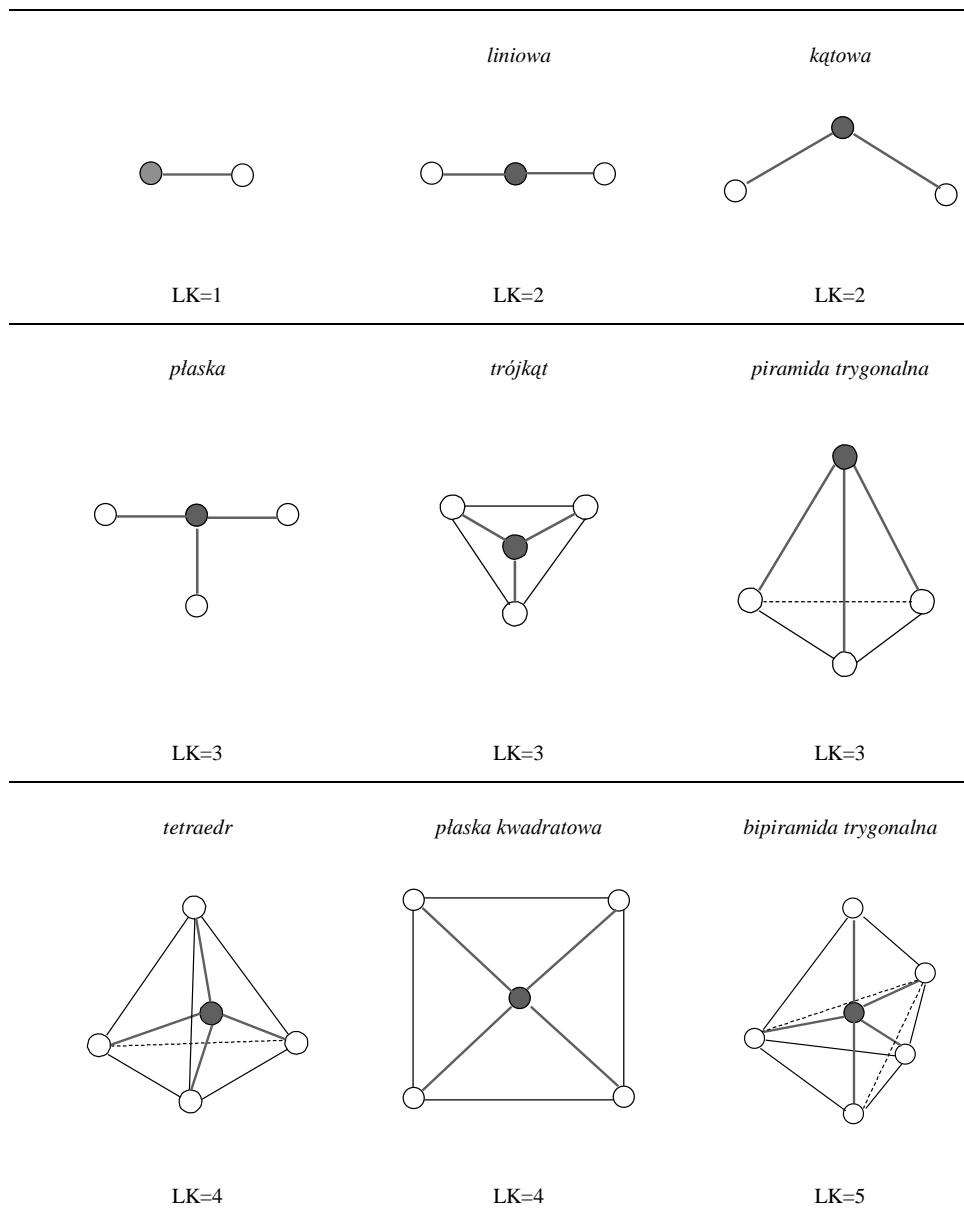
Kompleksy stanowią bardzo liczną grupę związków, dlatego ich zagadnienia opisuje potężny odrębny dział chemii, zwany chemią koordynacyjną.

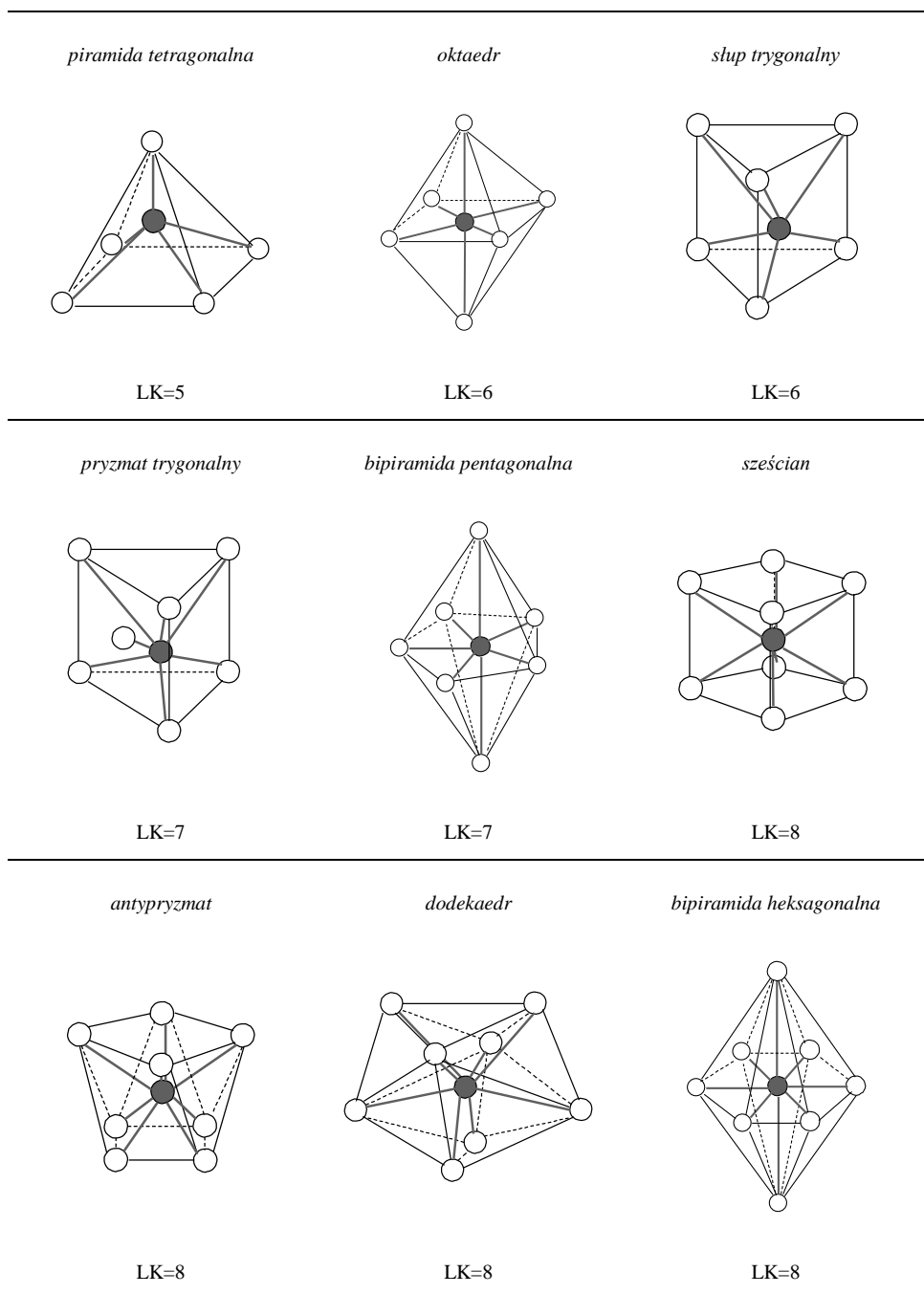
Klasyczny jon kompleksowy zbudowany jest z atomu (jonu) centralnego otoczonego jonami ligandów, które mogą być anionami lub cząsteczkami obojętymi. Jony kompleksowe posiadają ładunek ujemny lub dodatni. Związki, posiadające w cząsteczce takie jony, nazywane są wymiennie *kompleksowymi* bądź *koordynacyjnymi* [1].

Cechą charakterystyczną związków kompleksowych jest to, że posiadają wiązanie koordynacyjne. Dzięki istnieniu wolnej pary elektronowej na orbitalach niewiążących ligandów oraz pustych orbitali w atomie centralnym, zdolnych do przyjęcia par elektronowych ligandów, możliwe jest utworzenie wspomnianego wiązania, a tym samym zajście reakcji kompleksowania. Kierując się teorią kwasów i zasad Lewisa, atom centralny jest w tym przypadku kwasem, natomiast ligandy zasadami [1].

Atomami centralnymi w kompleksach mogą być metale albo niemetale. Ligandy gromadzą się przeważnie wokół jednego jonu centralnego. Kompleksy takie nazywane są jednordzeniowymi. W jonach wielordzeniowych możliwa jest natomiast obecność większej liczby atomów centralnych. Także ilość przyłączonych ligandów może być różna i określona jest przez tzw. liczbę koordynacyjną (LK). Spotykane są zazwyczaj związki kompleksowe o liczbie od 2 do 8, rzadziej o większej. Ilość włączonych ligandów determinuje jego strukturę, czyli kształt wielościanu. Ponadto specyficzne ligandy mogą łączyć się z atomem centralnym za pomocą dwóch lub kilku swoich atomów. Nazywane są wtedy ligandami chelatowymi, bądź kleszczowymi [1].

Poniżej przedstawiono konfiguracje przestrzenne kompleksów o liczbach koordynacyjnych LK=1-8.





Rys. 1. Konfiguracje przestrzenne związków kompleksowych o liczbach koordynacyjnych od 1 do 8 [1,2].

Teoria pola krystalicznego, stworzona przez Pethego i Van Vleeka, tłumaczy geometrię uzyskiwanych struktur związków koordynacyjnych. Wiązanie koordynacyjne pomiędzy atomem centralnym a ligandami uproszczone jest tutaj do roli wiązania jonowego. Poza polem ligandów pięć orbitali d metalu przejściowego posiada jednakową energię. Ligandy przybliżają się do metalu i umiejscawiają się w pozycjach, odpowiadających ich rozmieszczeniu w związku koordynacyjnym.

W kompleksie oktaedrycznym wskutek zbliżania się sześciu obdarzonych ujemnym ładunkiem ligandów, poziom energetyczny wspomnianych orbitali ulega rozszczepieniu, a jego wielkość zależy od siły wytworzonego pola. Odpowiada ona także długości pochłoniętego światła widzialnego, przez co każdy związek kompleksowy wykazuje specyficzną dla siebie barwę. Tak więc na podstawie położenia maksimum pasma absorpcji kompleksu na widmie promieniowania elektromagnetycznego, możliwe jest określenie wielkości rozszczepienia energetycznego. Stąd też spektrofotometria UV-Vis stosowana jest do określania składu i budowy związków kompleksowych [3].

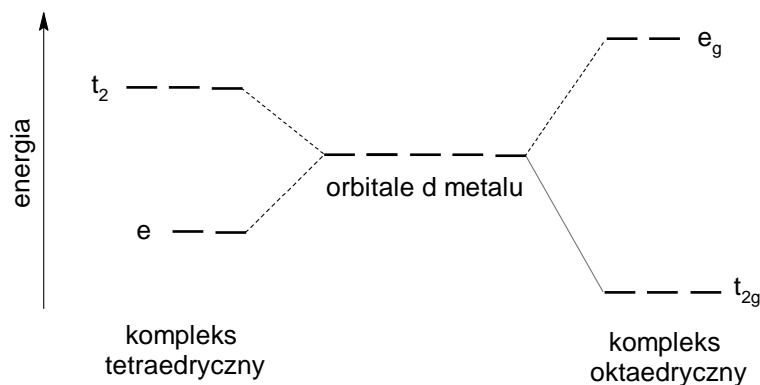
Przy założeniu, że ligandy są cząsteczkami polarnymi, a więc dipolami, muszą zbliżyć się do jonu centralnego swoimi ujemnymi biegunami i oddziaływać na elektrony metalu. Najmocniejsze odpychanie skupia się na elektronach na osiach x, y, z, czyli orbitalach d_z^2 i $d_x^2 - y^2$ (osiowych), więc ich energia zostaje podniesiona. Pozostałe orbitale d_{xy} , d_{yz} i d_{xz} (mieszane), ukierunkowane pomiędzy ligandami, są słabiej odpychane i ich energia jest niższa niż poprzednich. W związku z tym pięciokrotnie zdegenerowany poziom energetyczny (pięć orbitali d) zostaje rozszczepiony na dwa poziomy: niższy t_{2g} - trójrotnie zdegenerowany (trzy orbitale d) oraz wyższy e_g - dwukrotnie zdegenerowany [1].

Porządek zapelniania rozszczepionych orbitali przez elektrony jest następujący. Pierwsze zapelniane są miejsca o najniższym poziomie energetycznym, oraz zgodnie z regułą Hunda odbywa się to w taki sposób, by liczba sparowanych elektronów była jak najmniejsza. Ma to związek ze stratami energii wywołanymi koniecznością obsadzenia drugiego elektronu na tym samym orbitalu. Jeżeli jonem centralnym jest atom posiadający maksymalnie trzy elektrony, to obsadzone są one kolejno na trzech orbitalach poziomu t_{2g} . Jeśli elektronów jest już choćby o jeden więcej, to czwarty z nich może zająć wolny orbital e_g i przyjąć konfigurację wysokospinową, bądź nastąpi sparowanie elektronów na poziomie t_{2g} i utworzona zostanie konfiguracja niskospinowa. Spotykane są obydwie typy konfiguracji, w zależności od tego, która z nich w danym przypadku będzie się wiązać z większym zyskiem energii [1].

W związku tetraedrycznym również następuje rozszczepienie orbitali d metalu, przy czym żaden z nich nie jest skierowany wprost na zbliżające się ligandy. Orbitale d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} skierowane są do krawędzi sześcianu i elektrony tam umieszczone ulegają silniejszym oddziaływaniom, niż te usytuowane na orbitalach d_z^2 i $d_x^2 - y^2$, skierowanych ku ścianom. Wskutek wzajemnego

odpychania kation/ligandy następuje rozszczepienie pierwotnego poziomu energetycznego na podwójnie e i potrójnie zdegenerowany t_2 . Orbitale t_2 mają wyższą energię niż e [1].

Położenie rozszczepionych poziomów energetycznych w kompleksie tetraedrycznym i oktaedrycznym prezentuje poniższy rysunek (rys. 2).



Rys. 2. Rozszczepienie poziomów energetycznych w kompleksie tetraedrycznym i oktaedrycznym [1].

Idealne formy kompleksów oktaedrycznych ulegają w rzeczywistości pewnym deformacjom, z powodu wydłużenia lub skrócenia dwóch wiązań metal-ligand. Zjawisko to nosi nazwę efektu Jahn-Tellera i odnosi się do związków, w których elektrony są obsadzone w nieregularny sposób, np. $(t_{2g})^6 (e_g)^3$, $(t_{2g})^6 (e_g)^1$, $(t_{2g})^1 (e_g)^0$, czy $(t_{2g})^3 (e_g)^1$. Zjawisko nie dotyczy kompleksów z jednakowo obsadzonymi orbitalami, takich jak $(t_{2g})^3 (e_g)^0$, $(t_{2g})^3 (e_g)^2$, $(t_{2g})^6 (e_g)^0$, $(t_{2g})^6 (e_g)^2$ [1].

Dany atom centralny (pierwiastek) wykazuje określoną maksymalną liczbę koordynacyjną. Głównym czynnikiem determinującym LK jest miejsce pierwiastka w układzie okresowym. Istotna jest struktura elektronowa metalu, czyli ilość orbitali mogących przyjąć elektrony ligandów. Stąd liczba koordynacyjna jest określona przez atom centralny. Poza tym analiza danych literaturowych, dostarcza wiadomości o możliwości przyjmowania przez jony metali więcej niż jednej liczby koordynacyjnej [2].

Równie ważnym czynnikiem określającym LK jest wielkość promienia jonu centralnego. Wzrost LK jest proporcjonalny do wzrostu wielkości promienia. Ma to związek z funkcją falową opisującą gęstość elektronową wokół jądra atomowego. Funkcja dąży do zera wraz ze wzrostem odległości od jądra, występuje w tym miejscu minimum energetyczne [2].

Także rodzaj liganda wchodzącego w skład kompleksu ma wpływ na LK. Właściwie nie ma to związku z wielkością liganda czy też z ilością potencjalnych wiązań, jakie może tworzyć z metalem, zależy to jednak od

ładunku, jaki posiada. Przykładowo ujemnie naładowane jony powodują silniejsze odpychanie niż analogiczne obojętne [2].

Udowodniono także, że stan skupienia, w jakim prowadzone są badania, wpływa na LK powstających kompleksów. Na przykład w roztworze cząsteczki rozpuszczalnika stanowią konkurencję dla ligandów. Im większe stężenie roztworu, tym liczba koordynacyjna w fazie ciekłej jest większa, niż w fazie gazowej.

Istnieje pewna korelacja w zależności pomiędzy wartościowością jonu centralnego a liczbą koordynacyjną:

- jony jednododatnie zazwyczaj wiążą dwa ligandy, np. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$,
- jony dwudodatnie – cztery, np. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,
- jony trójdotatnie – sześć, np. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Ponadto wg reguły Lamberta ilość przyłączonych ligandów (czyli liczba koordynacyjna) jest funkcją okresu, w którym umiejscowiony jest dany atom centralny. Tak, więc dla okresu drugiego LK jest równa 4, dla trzeciego i czwartego LK = 6, a dla piątego i szóstego LK = 8 [4].

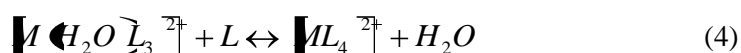
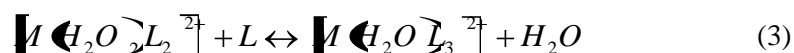
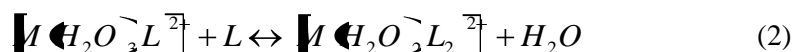
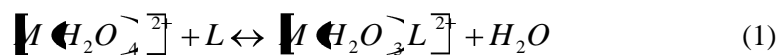
Należy jednak pamiętać, że od każdej reguły istnieją pewne odstępstwa i wyjątki.

3.2. PARAMETRY TERMODYNAMICZNE PROCESU KOMPLEKSOWANIA. RÓWNOWAGI W ROZTWORACH WODNYCH

Badając reakcje kompleksowania związków chemicznych możliwe jest uwzględnienie czynników termodynamicznych i kinetycznych. W podejściu termodynamicznym istotę stanowi wpływ energetyczny, np. energii wiązań metal-ligand i związanych z tym równowag chemicznych. Natomiast w ujęciu kinetycznym znaczenie ma szybkość i mechanizmy reakcji [2]. W większości publikacji autorzy opisują zjawiska kompleksowe w sposób termodynamiczny.

Wyznaczenie parametrów termodynamicznych procesu kompleksowania powinno odbywać się w fazie gazowej, tj. w warunkach zbliżonych do termodynamicznie doskonałych. Zapobiega to występowaniu niepożądanych oddziaływań międzycząsteczkowych. Dla większości reakcji jest to jednak niemożliwe, dlatego procesy prowadzi się w roztworach [2].

Kationy w roztworze wodnym występują w postaci uwodnionej i nazywane są akwakompleksami. Reakcja tworzenia związków koordynacyjnych polega w rzeczywistości na wymianie cząsteczek wody na inne ligandy. Proces zachodzi stopniowo i w trakcie jego trwania ustala się szereg równowag. Poniżej podano przykładowy schemat łączenia się akwakompleksu metalu dwuwartościowego z jonami liganda i tworzenie kompleksu o liczbie koordynacyjnej 4.



gdzie:

M - stężenie metalu,

L - stężenie liganda,

ML_n - stężenie kompleksu.

Stałe równowagi dla powyższych reakcji wyznacza się stosując prawo działania mas i nazywa się stopniowymi stałymi trwałości (tworzenia). Oznacza się je symbolami K_1 , K_2 , itd.

W przypadku roztworów rozcieńczonych stężenie wody przyjmuje się za stałe i pomija w poniższych wzorach.

$$K_1 = \frac{\{[M(H_2O)_3L]^{2+}\}}{\{[M(H_2O)_4]^{2+}\}\{L\}} \quad (5)$$

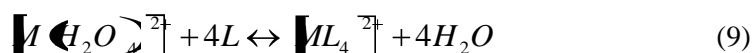
$$K_2 = \frac{\{[M(H_2O)_2L_2]^{2+}\}}{\{[M(H_2O)_3L]^{2+}\}\{L\}} \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{\{[M(H_2O)L_3]^{2+}\}}{\{[M(H_2O)_2L_2]^{2+}\}\{L\}} \quad (7)$$

$$K_4 = \frac{\{[ML_4]^{2+}\}}{\{[M(H_2O)L_3]^{2+}\}\{L\}} \quad (8)$$

Dla określonego stężenia jonu atomu centralnego i liganda wartości stałych trwałości są równoważne z wartością stężenia powstającego kompleksu.

Równowagi (równania 5-8) są ściśle powiązane i zakłócenie choćby jednej z nich, powoduje zakłócenie pozostałych. Prawidłowy będzie więc zapis:



Natomiast stała równowagi dla powyższego równania wyrażona jest następującym wzorem:

$$\beta_4 = \frac{\{ML_4^{2+}\}}{\{M\}\{H_2O\}^2\{L\}^4} \quad (10)$$

Jest to ogólna stała trwałości β i istnieją dla niej następujące zależności:

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{\{ML_4^{2+}\}}{\{M\}\{H_2O\}^2\{L\}^4} = \beta_4 \quad (11)$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \beta_3 \quad (12)$$

$$K_1 \cdot K_2 = \beta_2 \quad (13)$$

$$K_1 = \beta_1 \quad (14)$$

W równaniach reakcji kompleksowania oraz w stałych tworzenia użyto stężeń, przyjmując współczynniki aktywności wszystkich jonów za równe jedności. Możliwe jest to w przypadku roztworów silnie rozcieńczonych. W standardowych warunkach aktywność jonów jest różna od jedności i wartości K zależą od stężenia. W tym przypadku konieczne byłoby wykonanie serii pomiarów przy różnych stężeniach jonów i wyniki należałoby ekstrapolować do stężenia zdążającego do zera. We współczesnych badaniach rozwiązuje się ten problem poprzez wykorzystanie zależności, że aktywność danego jonu zależy od współistnienia innych jonów w roztworze. Dlatego do badanych roztworów wprowadza się nadmiar obojętnego elektrolitu i wyznacza stałe trwałości. W ten sposób jony tworzące dany kompleks posiadają aktywność, która nie zależy od ich stężania. Dane literaturowe, donoszące o wartościach stałych tworzenia, nie w pełni odzwierciedlają pomiary w warunkach nieskończonego rozcieńczenia, mimo to na ich podstawie możliwe jest porównywanie trwałości różnych związków koordynacyjnych. Na przykład znając wartości stałych trwałości dwóch różnych kompleksów, posiadających ten sam atom centralny, można ocenić, który z nich jest bardziej trwały w zadanych warunkach [1].

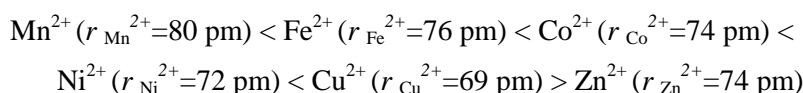
Wartości stałych trwałości przybierają duże wielkości nawet do 10^{49} , dlatego dla wygody stosuje się formę logarytmiczną $\log K_n$ lub $\log \beta$. Związki kompleksowe, dla których $\log K_n > 8$, zalicza się do trwałych.

3.2.1. Czynniki determinujące trwałość związków koordynacyjnych

W miarę przyłączania do kompleksu coraz większej liczby ligandów, wartości ich stopniowych stałych trwałości K widocznie maleją. Zjawisko to

jest zazwyczaj tłumaczone jako efekt trudności sterycznych, pojawiających się w przypadku, gdy ligandy posiadają większe rozmiary niż przyłączone do atomu centralnego cząsteczki wody. Nie jest to jedyna przeszkoda. Powodem może być również zmiana ładunku związku koordynacyjnego, kiedy ligand jest jonyjem ujemnym. Oddziaływanie elektrostatyczne w trakcie dołączania anionów liganda do dodatniego akwajonu atomu centralnego stopniowo maleje, aż wreszcie gdy kompleks uzyska ładunek ujemny, zmienia się w odpychanie [1].

Ponadto wielkość stałych trwałości jest zależna od właściwości składników tworzących związek koordynacyjny oraz od oddziaływań między nimi. Jony metali przejściowych łączą się z ligandami przy większym udziale wiązania kowalencyjnego, natomiast w przypadku metali z zapełnionymi podpowłokami elektronowymi charakter jest bardziej jonowy. Przykładowo trwałość kompleksów dla pierwiastków z trzeciego okresu tablicy Mendelejewa zmienia się w następującej kolejności:



Wymienione kationy różnią się jedynie promieniem jonowym r , czyli równocześnie potencjałem jonowym q/r (q - ładunek jonu, r - promień), będącym odzwierciedleniem zdolności do polaryzowania ligandów. Trwałość kompleksu rośnie wraz ze zmniejszeniem promienia jonowego i wzrostem potencjału jonowego. Ligandy są silnie polaryzowane. Relacje te odkryli Calvin, Melchior [5] oraz Irving i Williams [6].

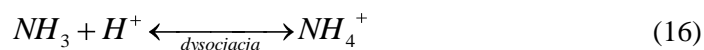
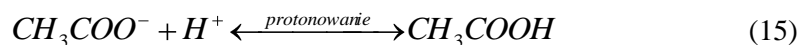
Trwałość powstających związków koordynacyjnych nie zależy jedynie od potencjału jonowego jonu centralnego, ale również od jego struktury elektronowej, np. od obecności niezapełnionych orbitali d , dzięki którym możliwe jest utworzenie wiązania Π z ligandem [1].

Znaczący wpływ na parametry kompleksotwórcze ma również rodzaj zastosowanego liganda, a przede wszystkim jego zasadowość, predyspozycje do tworzenia wiązania Π oraz struktura.

Zasadowością wg teorii Brönsteda-Lowry'ego określamy tendencję związku do oddawania protonu, a jej miarą jest stała dysocjacji K_a . Im większa jest jej wartość, tym trwałości powstających kompleksów wzrasta.

Odwrotnością stałej dysocjacji jest stała protonowania, która określa z kolei tendencję wiązania jonów wodorowych przez ligand.

Przykładowo:



Stałe równowagi opisujące powyższe równania reakcji nazywamy stałymi protonowania $K_{prot.}$, natomiast stałe dysocjacji K_a odnoszą się do reakcji odwrotnych. Między stałymi występują następujące relacje:

$$K_{prot.} = \frac{1}{K_a} \quad (17)$$

$$\log K_{prot.} = -\log K_a = pK_a \quad (18)$$

Jak wynika z równań 17 i 18 bezpośrednim powodem zmniejszania się wartości stałej protonowania jest wzrost wartości stałej dysocjacji, co świadczy o dużej zasadowości badanego liganda. Oznacza to, że im słabszy kwas łączy się ligandem (zasadą wg teorii Brönsteda-Lowry'ego), tym trwalsze kompleksy są tworzone z jonami centralnymi. Przykład stanowią związki imidazolowe. Zależność ta nie odnosi się jednak do kompleksów, mających więcej niż jeden atom donorowy [2].

Szczególnie dużą trwałość wykazują związki kleszczowe, a zjawisko to opisuje tzw. efekt chelatowy. Związany jest ze wzrostem nieuporządkowania układu, a tym samym wzrostem entropii. Ponadto należy wymienić także inne czynniki wpływające na wzrost stabilności kompleksów, np. liczba pierścieni w cząsteczce, ich rozmiar, obecność dodatkowych podstawników. Największą trwałość wykazują substancje o pierścieniach pięcio- i sześcioczłonowych.

3.2.2. Sposoby wyznaczania stałych trwałości

Pierwsze badania dotyczące określania stałych trwałości pochodzą z początku XX wieku. Jedną z pierwszych metod wyznaczania stałych trwałości zaproponował w 1941 roku Bjerrum [7]. To graficzny sposób wyznaczenia stopniowych oraz ogólnych stałych trwałości badanych związków. W metodzie Bjerruma przeprowadza się miareczkowanie, podczas którego mierzona jest siła elektromotoryczna ogniwa (SEM). SEM jest funkcją stężenia jonu liganda [L], które może zostać obliczone w oparciu o równanie Nernsta. Stałe trwałości są nadal często wyznaczane metodą Bjerruma ze względu na prostotę wykonania i dużą precyzję. Możliwe jest wyznaczenie pH z dokładnością nawet do 0,001 jednostki, pod warunkiem użycia wysokiej klasy sprzętu [2,3,8].

Uzyskanie wartości stałych trwałości ma nie tylko znaczenie poznawcze, ale także umożliwia wyznaczenie funkcji termodynamicznych, które pozwalają przewidzieć kierunek reakcji kompleksowania. Dzięki określeniu wartości stałych można również zinterpretować właściwości spektroskopowe czy kinetyczne badanych związków.

Connors w książce pt. „Binding constants: The measurement of molecular complex stability” opisuje ponad 30 znanych metod wyznaczania stałych trwałości związków koordynacyjnych w roztworach [9]. Publikacja stanowi przegląd literaturowy, w oparciu o dane z różnych dziedzin chemii. Do

najpopularniejszych należą metoda potencjometryczna i spektrofotometryczna [10,11]. Ich szczegółowy opis zamieszczono w kolejnych rozdziałach.

3.2.2.1. Metoda spektrofotometryczna

W badaniach spektrofotometrycznych wykorzystuje się zmiany właściwości optycznych układu (np. barwy), w którym zachodzi reakcja. Stosując metody spektrofotometryczne konieczne jest przestrzeganie prawa Lamberta-Beera, które zakłada, że absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia c i grubości warstwy l roztworu, przez który przechodzi promieniowanie.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (19)$$

gdzie:

A – absorbancja,

ε – molowy współczynnik absorpcji,

c – stężenie substancji,

l – długość warstwy absorbującej.

Do najczęściej stosowanych spektrofotometrycznych metod wyznaczania stałych trwałości należą:

• **metoda Joba** (zwana inaczej metodą zmian ciągłych) – polega na sporządzeniu serii roztworów o zmiennych ułamkach molowych jonu metalu i liganda.

$$x_M = \frac{c_M}{c_M + c_L} \quad (20)$$

$$x_L = \frac{c_L}{c_M + c_L} \quad (21)$$

gdzie:

x_M – ułamek molowy jonu metalu,

x_L – ułamek molowy liganda,

c_M – stężenie molowe jonu metalu,

c_L – stężenie molowe liganda.

Wielkości ułamków molowych (x_M i x_L) są zmienne i przyjmują wartości pomiędzy 0 a 1, przy utrzymaniu stałego stężenia całkowitego c .

$$c = \text{const.} = c_M + c_L \quad (22)$$

Absorbancję otrzymanych roztworów należy zmierzyć przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji promieniowania powstającego kompleksu. Na podstawie pomiarów można sporządzić wykres zależności $A=f(x_L)$. Odczytuje się z niego stężenie i skład (n) kompleksu ML_n .

$$n = \frac{x_{L\max}}{1 - x_{L\max}} \quad (23)$$

Wartość n (stosunek molowy liganda do metalu) można wyznaczyć z odciętej odpowiadającej maksimum na wyrysowanej krzywej. Przykładowo, jeśli A_{\max} występuje przy wartości x_{\max} równej 0,5; to dla każdego 0,5 mola metalu przeznaczony jest 0,5 mola liganda, więc $n=1$ i kompleks posiada wzór ML.

Po wyznaczeniu składu powstającego kompleksu możliwe jest również wyznaczenie stałej trwałości. Jeżeli założymy, że całkowite stężenie równe jest c , to początkowe stężenie metalu równe jest x , a liganda $c-x$. Stężenie kompleksu wynosi natomiast y .

$$[ML_n] = y \quad (24)$$

$$[M] = x - y \quad (25)$$

$$[L] = c - x - ny \quad (26)$$

$$K_n = \frac{y}{([M] \cdot [L]^n)} \quad (27)$$

W sytuacji, gdy znany jest molowy współczynnik absorpcji ε powstającego kompleksu, jego stężenie obliczamy z poniższego wzoru.

$$y = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (28)$$

W przypadku nieznanego wartości ε można skorzystać z zależności $A_{\max} = A_{\text{rzecz}}$. Krzywa $A=f(x_L)$ nie posiada ostrego piku, dlatego w celu uzyskania wielkości x_{\max} należy poprowadzić styczne przecinające się w punkcie A_{\max} .

Stąd dla $x > x_{\max}$:

$$[ML_n] = \frac{A}{A_{\max}} \cdot c_M \quad (29)$$

Natomiast dla $x < x_{\max}$ sumaryczne stężenie liganda w związku kompleksowym wynosi $n[ML_n]$ i mają wtedy zastosowanie poniższe równania:

$$[ML_n] = \frac{A}{A_{\max}} \cdot \frac{c_L}{n} \quad (30)$$

$$[M] = c_M - [ML_n] \quad (31)$$

$$[L] = c_L - n [ML_n] \quad (32)$$

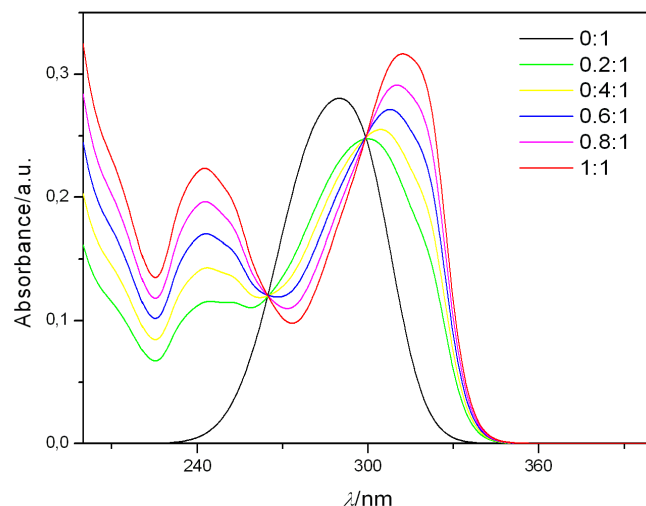
Zatem dla wartości $x=x_{\max}$ otrzymuje się zależność $c_M=c_L/n$. A stała trwałości związku koordynacyjnego $[ML_n]$ przyjmuje postać:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{\frac{A}{A_{\max}} \cdot c_M}{\left(c_M - \frac{A}{A_{\max}} \cdot c_M\right) \cdot \left(c_L - n \frac{A}{A_{\max}} \cdot c_M\right)^n} \quad (33)$$

Metoda Joba charakteryzuje się prostotą, niestety nie może być stosowana, gdy istnieje prawdopodobieństwo, że w roztworze powstaje kilka kompleksów o różnym składzie. Położenie maksimum absorpcji zmieniałoby się w zależności od rodzaju powstałego związku koordynacyjnego. Ograniczeniem metody jest również to, że dobre wyniki uzyskuje się w wypadku zastosowania stężeń poniżej 10^{-2} mol/dm³ i dla stosunkowo stabilnych związków [2].

• **metoda stosunków molowych** (czyli miareczkowanie spektrofotometryczne) - podobnie jak w poprzedniej metodzie mierzona jest absorbancja dla serii roztworów. Z tym, że roztwory sporządza się w ten sposób, aby zawierały stałe stężenie jednego ze składników, przy zmiennym stężeniu drugiego.

Badania zamieszczone w niniejszej pracy zostały oparte na wspomnianej metodzie, a konkretnie na jej modyfikacji, zaproponowanej przez Elbanowskiego i współpracowników [12] oraz Lisa i Meinratha [13]. Polega na zarejestrowaniu widma UV-Vis serii roztworów, charakteryzujących się stałym stężeniem jednego ze składników (np. jonu metalu) i wzrastającym stężeniem drugiego (np. liganda). Zmiany widoczne na widmie absorpcji (rys. 3) potwierdzają powstawanie kompleksów.



Rys. 3. Widmo UV-Vis powstającego kompleksu jonów metalu z ligandem, przy różnych stosunkach molowych M/L [14].

Obserwowany jest zanik pasm pochodzących od liganda i pojawienie się nowych zespołów w połączeniu z punktami izobestycznymi, wskazujących powstawanie kompleksu. Analiza zarejestrowanych widm absorpcyjnych pozwala na określenie stechiometrii badanych związków oraz wyznaczenie ich stałych tworzenia (K). Autorzy wspomnianych publikacji zastosowali dodatkowo weryfikację otrzymanych danych za pomocą programu komputerowego CAT.

Stałe trwałości K obliczane są wg Lisa i współpracowników metodą graficzną przy użyciu równania nr 34 [14].

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_D} = \frac{1}{K \varepsilon_C - \varepsilon_D} \cdot \frac{1}{[M]} + \frac{1}{\varepsilon_C - \varepsilon_D} \quad (34)$$

gdzie:

$$1/(\varepsilon - \varepsilon_D) = y,$$

$$1/[M] = x,$$

M - stężenie molowe jonów metalu,

$$\varepsilon = A/[L],$$

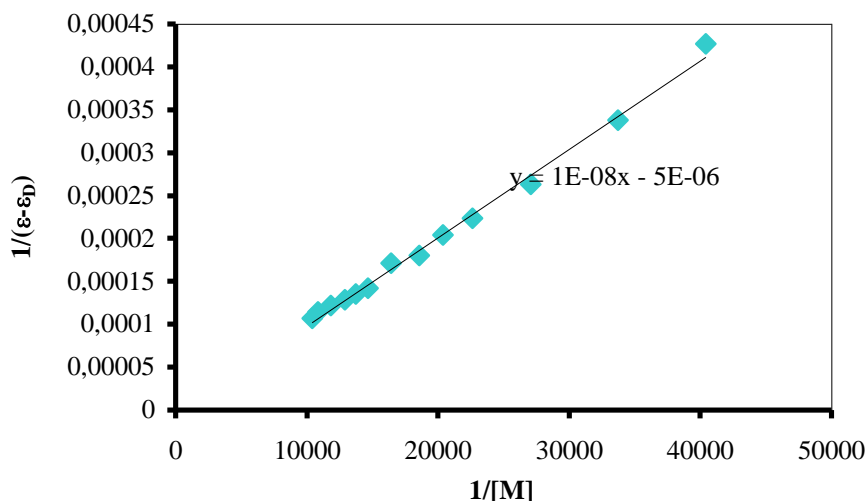
A - wartość absorbancji systemu przy zadanej długości fali,

$[L]$ - stężenie molowe liganda,

ε_D - molowy współczynnik absorpcji liganda przy zadanej długości fali,

ε_C - molowy współczynnik absorpcji kompleksu.

Do równania nr 34 przypisuje się równanie linii prostej $y = ax + b$ i oblicza stałą tworzenia K metodą "najmniejszych kwadratów" (rys. 4).



Rys. 4. Graficzna prezentacja metody wyznaczania stałej trwałości kompleksu jonu metalu z badanym ligandem przy użyciu równania nr 34.

3.2.2.2. Metoda potencjometryczna

Podstawą do wyznaczenia parametrów kompleksotwórczych za pomocą potencjometrii są metody Mubaraka [15,16,17,18] oraz Irvinga i Rossottiego [19,20]. W celu obliczenia stopniowych stałych tworzenia kompleksów, konieczne jest wcześniejsze wyznaczenie stałej protonowania badanego liganda, przy jednakowych warunkach pomiarowych.

Obliczeń dokonują się w oparciu o poniższe równania. Średnią liczbę protonów liganda wyznacza się ze wzoru 35:

$$\bar{n}_A = Y + \frac{(V_1 - V_2) \cdot (N^0 + E^0)}{(V^0 + V_1) \cdot C_L^0} \quad (35)$$

gdzie:

Y – liczba dostępnych protonów β -diketonu (Y=1),

V_1 , V_2 – objętości wodorotlenku potasowego zużyte do osiągnięcia tej samej wartości pH, podczas miareczkowania odpowiednio kwasu azotowego i liganda,

V^0 – początkowa objętość mieszaniny,

C_L^0 – stężenie początkowe liganda,

N^0 – stężenie molowe wodorotlenku potasu,

E^0 – stężenie początkowe kwasu azotowego.

Dla każdego układu wartość n_A wyznacza się graficznie, poprzez wyrysowanie krzywej tworzenia (n_A vs. pH).

Średnią liczbę cząsteczek liganda przyłączonych do jonu metalu oblicza się natomiast z równania 36:

$$\bar{n} = \frac{(V_3 - V_2) \cdot (N^0 + E^0)}{(V^0 + V_2) \cdot \bar{n}_A \cdot C_M^0} \quad (36)$$

gdzie:

V_2, V_3 - objętości wodorotlenku potasowego zużyte do osiągnięcia tej samej wartości pH, w trakcie miareczkowania odpowiednio liganda i kompleksu,

C_M^0 - całkowite stężenie jonów metalu obecnych w roztworze.

Do obliczenia stężenia wolnego liganda, pL, stosuje się równanie nr 37:

$$pL = \log_{10} \frac{\beta^H \cdot \frac{1}{\text{antyl} \log \text{pH}} \cdot \frac{V^0 + V_3}{V^0}}{C_L^0 - \bar{n} \cdot C_M^0} \quad (37)$$

gdzie:

β^H - stała protonowania.

Powyższe obliczenia należy poprzedzić wyznaczeniem stałej protonowania β^H danego liganda. Stosuje się w tym celu metodę Irvinga and Rossottiego [20]:

$$C_L^0 = [L] + [HL] \quad (38)$$

$$E^0 + [OH] = [H] + [HL] \quad (39)$$

$$[HL] = E^0 - [H] + K_w [H]^{-1} = C_L^0 - [L] \quad (40)$$

Stąd:

$$\log [HL] / [L] = \log \beta^H + \log [H] \quad (41)$$

Polega na sporządzeniu wykresów zależności $\log[HL]/[L]$ od $\log[H]$. Punkt przecięcia krzywej w osi x ($y = 0$), równy jest wartości $\log \beta^H$.

Ostatecznie stopniowe stałe trwałości układów metal-ligand K_1 i K_2 wyznacza się z równania 42:

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1)[L]} = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(\bar{n}-1)} \cdot K_1 K_2 - K_1 \quad (42)$$

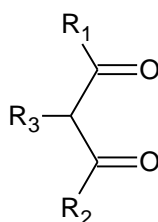
Do powyższego wzoru, podobnie jak w metodzie spektrofotometrycznej, przypisuje się równanie linii prostej $y=ax+b$ i wyznaczyć stałe metodą „najmniejszych kwadratów”.

3.3. CHARAKTERYSTYKA β -DIKETONÓW I ICH 3-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH

β -diketony stanowią bardzo specyficzną grupę związków. Zawdzięczają to swojej budowie. Mimo, że są znane już od połowy XX wieku, to nadal stanowią przedmiot zainteresowania wielu badaczy. Najlepiej znanym i najprostszym związkiem spośród grupy β -diketonów jest pentano-2,4-dion, zwyczajowo nazywany acetyloacetonem.

3.3.1. Budowa

W cząsteczce pentano-2,4-dionu obecne są dwie grupy karbonylowe, które rozdziela aktywna grupa metylenowa. To właśnie ta budowa sprawia, iż prezentowane związki posiadają szereg swoistych właściwości.



R_1, R_2, R_3 -podstawniki alkilowe, aryłowe, itp.

Rys. 5. Ogólna budowa β -diketonów.

Jedną z nich jest tautomeria keto-enolowa, tj. występowanie w równowadze formy ketonowej i enolowej.

Grupy karbonylowe w cząsteczkach β -diketonów sprawiają również, że są one cennym substratem w syntezach nowych związków. Wykorzystywane są m.in. do otrzymywania: ketoimin (w kondensacji z aminami), tioketonów, związków heterocyklicznych (np. pochodnych pirymidyny), itd.

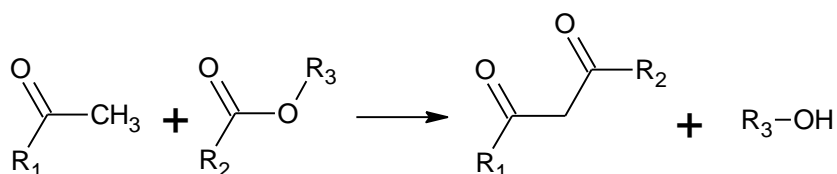
Ponadto wprowadzenie podstawnika w pozycję grupy metylenowej β -diketonu (pozycję 3) pozwala na poszerzenie możliwości aplikacyjnych tak powstałych związków, nie powodując przy tym jednocześnie zmian aktywności cząsteczki w dalszych reakcjach [20,21,22]. Umożliwia natomiast inne

modyfikacje, np. polimeryzację wiązań nienasyconych, otwierającą z kolei drogę do tworzenia kolejnych związków.

3.3.2. Otrzymywanie

Acetyloaceton przemysłowo otrzymywany jest w trakcie termicznego, bądź katalizowanego metalami, przegrupowania octanu izopropenyłu [24,25]. Wykorzystuje się również, choć częściej w warunkach laboratoryjnych, krzyżową (mieszaną) kondensację Claisena. W tym celu można stosować aceton i bezwodnik octowy w obecności fluorku boru [26] lub aceton i octan etylu w obecności etanolanu sodu [27].

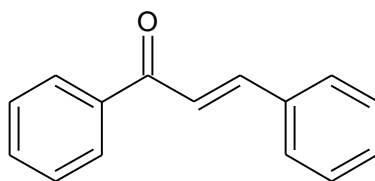
Krzyżowa kondensacja Claisena jest reakcją acylowania i polega na interakcji pomiędzy ketonem i pochodną kwasu karboksylowego, np. estrem lub bezwodnikiem w obecności zasady. Grupa acylowa zastępuje wodór w pozycji α ketonu [28,29].



Rys. 6. Krzyżowa kondensacja Claisena.

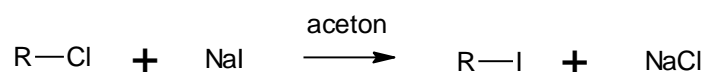
Z kolei do otrzymywania 1,3-diketonów, których przedstawicielami są benzoiloaceton i dibenzoilometan, używa się również krzyżowej kondensacji Claisena, metody chalkonowej, itd.

Metoda chalkonowa polega na otrzymywaniu β -diketonów z podstawnikami aromatycznymi z bromowanego chalkonu lub pochodnych. Następnie z metanolanu sodu i kwasu solnego uzyskuje się β -diketon aromatyczny [30-33].



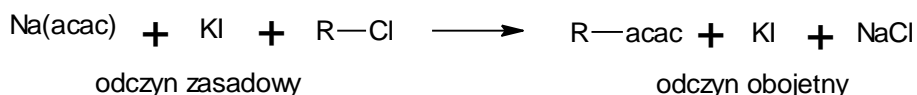
Rys. 7. Chalkon.

3-podstawione pochodne β -diketonów mogą być syntezowane w oparciu o sposób zaproponowany przez Urbaniaka i współpracowników [34-37]. Istotą jest alkirowanie β -diketonów przy użyciu związków chloroorganicznych, z wykorzystaniem reakcji Finkelsteina, która polega na wymianie chlorowca w substancji organicznej.



Rys. 8. Ogólny schemat syntezy Finkelsteina.

Staniszewski i Urbaniak w jednej ze swoich publikacji zaproponowali natomiast zoptymalizowany proces syntezy 3-podstawionych pochodnych [21]. W metodzie do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz nasadkę azeotropową, wprowadza się acetyloacetonian sodu, jodek potasu i rozpuszczalnik. Następnie roztwór ogrzewany jest do temperatury, w której zachodzi azeotropowe usunięcie wody. Wartość temperatury jest dobierana indywidualnie, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. Na końcu nie przerywając mieszania, wkrapla się powoli halogenek odpowiedniego podstawnika. Proces jest zakończony, jeśli pH mieszaniny zmieni się z mocno zasadowego na obojętne. Mieszaninę przemywa się wodą, a do otrzymanej fazy organicznej dodaje się roztwór octanu miedzi(II). Produkt 3-podstawionej pochodnej β -diketonu izoluje się z roztworu w postaci związku kompleksowego z jonami miedzi(II) [21].



Rys. 9. Schemat syntezy 3-podstawionych pochodnych β -diketonów wg metody Staniszewskiego i Urbaniaka [21].

Dalej w celu otrzymania czystego liganda 3-podstawionej pochodnej β -diketonu do roztworzonego w rozpuszczalniku kompleksu (otrzymanego wg wyżej opisanego sposobu) dodaje się żywicę jonowymienną typu WOFATYT KPS 720 (pojemność wymienna 5 meq/mg, wilgotność 51 %) lub DOWEX 50W X8 (uziarnienie 50/100 mesh, pojemność wymienna 4,8 meq/mg, wilgotność 50 %). Mieszaninę należy wytrząsnąć do momentu całkowitego odbarwienia roztworu. Czystość otrzymanego liganda sprawdza się metodą H^1 NMR [37].

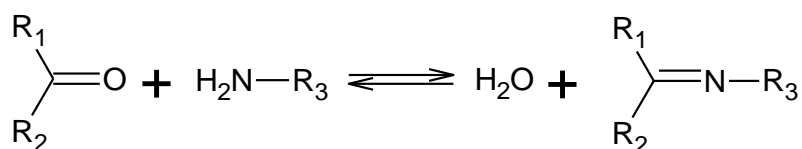
3.3.3. Właściwości chemiczne

3.3.3.1. Właściwości ogólne

Jak już wcześniej wspomniano β -diketony specyficzność swoich właściwości zawdzięczają w szczególności obecności w cząsteczce dwóch grup karbonylowych oraz grupy metylenowej, zdolnej do wymiany atomów wodoru na inne podstawniki.

Dzięki grupom -C=O mogą brać udział m.in. w reakcjach kondensacji, substytucji czy addycji [38]. Przykładowo reakcje β -diketonów z aminami pierwszorzędowymi prowadzą do powstania ketoimin (zwanymi inaczej związkami azometinowymi). Jeśli któryś z substratów reakcji jest związkiem

aromatycznym, wtedy otrzymane iminy są związkami trwałymi i nazywa się je zasadami Schiffa [39-43]. W literaturze można znaleźć mnóstwo przykładów prowadzenia tych reakcji. Cechą charakterystyczną jest to, że są odwracalne i przebiegają one z wydzielaniem wody.



związki azometinowe
(zasady Schiffa)

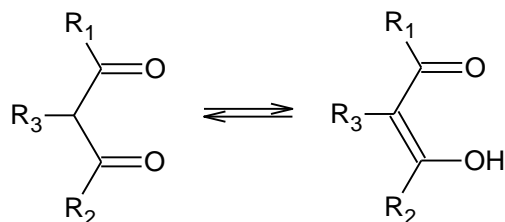
Rys. 10. Reakcja otrzymywania imin.

Reakcjom równie łatwo ulegają grupy terminalne acetyloacetonu. Jednym z produktów takiego podstawienia jest benzoiloaceton [44].

Atomy wodoru grupy metylenowej łatwo ulegają wymianie na inne podstawniki. Zmiana ta nie wpływa w znaczący sposób na reaktywność β -diketonów, otwiera natomiast nowe możliwości aplikacyjne uzyskanych pochodnych. Możliwe jest wprowadzenie grup alkilowych, arylowych, krzemooorganicznych i innych. Podstawniki alkenylowe stwarzają ponadto sposobność dalszej polimeryzacji związków.

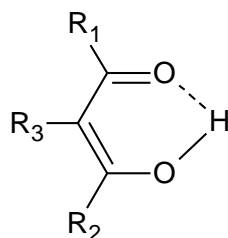
3.3.3.2. Tautometria keto-enolowa

Jedną z najważniejszych właściwości związków β -diketonowych jest tautomeria ketonowo-enolowa [45-50].



Rys. 11. Równowaga keto-enolowa β -diketonów [38].

Polega na występowaniu w równowadze formy ketonowej i enolowej, przy czym w przypadku β -diketonów równowaga jest znacząco przesunięta w stronę formy enolowej. Skutkiem tego zjawiska jest tworzenie się charakterystycznej trwałej struktury rezonansowej o kształcie pierścienia sześciocząłowego.



Rys. 12. Sześciocłonowy pierścień formowany przez enol β -diketonu.

Występowanie β -diketonów w formie enolowej umożliwia łączenie się ich w związki kompleksowe z większością metali.

Tautomeria β -diketonów była od lat interesującym zjawiskiem dla naukowców. Równowagę badano np. metodą nuklearnego rezonansu magnetycznego [51-54], spektroskopii w podczerwieni [55], spektroskopii w nadfiolecie [56]. Do niedawna sądzono, że zjawisko tautomerii β -diketonów jest bezpośrednio związane z tworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, powstałego w wyniku przeniesienia protonu wodoru z grupy metylenowej do tlenu grupy karbonylowej. Teoria ta w świetle najnowszych badań okazała się błędna. Udowodniono, że wiązanie węgiel-wodór grupy metylenowej jest na tyle silne, iż niemożliwe staje się jego zerwanie i utworzenia wiązania wodorowego z tlenem grupy karbonylowej. Rozwiązanie stanowią cząsteczki rozpuszczalnika np. wody, która pozwala na utworzenie wiązania wodorowego. Taki swoisty stan przejściowy pozwala na obniżenie energii aktywacji reakcji przejścia protonu [57].

W określeniu ilościowej zależności pomiędzy współistnieniem dwóch form tautomerycznych pomaga stała równowagi keto-enolowej, będąca stosunkiem stężenia enolu do ketonu danego związku.

$$K = \frac{[enol]}{[keton]} \quad (43)$$

Kluczowymi czynnikami mającymi wpływ na tautometrię keto-enolową są m.in. temperatura, polarność rozpuszczalnika, pH roztworu oraz obecność i charakter podstawników (zarówno terminalnych oraz tych w grupie metylenowej β -diketonu).

Podwyższenie temperatury powoduje powstanie formy ketonowej. Powodem tego zjawiska jest prawdopodobnie zerwanie opisanego powyżej wiązania wodorowego, stabilizującego formę enolową.

Obecność rozpuszczalnika w środowisku reakcyjnym wpływa z kolei na zdolność tworzenia tego wiązania. Cząsteczki β -diketonów są polarne. Powstające wiązanie wodorowe powoduje zmniejszenie polarności, stąd stosowanie rozpuszczalników niepolarnych sprzyja powstawaniu formy enolowej, a polarnych powstawaniu formy ketonowej. Natomiast w obecności rozpuszczalników mogących tworzyć wiązania wodorowe ilość enoli ulega

zmniejszeniu z powodu powstawania konkurencyjnego wiązania β -diketon-rozpuszczalnik [57].

Następnym czynnikiem wpływającym na tautomerię keto-enolową jest pH roztworu. W publikacjach można odnaleźć następujące zależności: w silnie kwaśnym środowisku β -diketony przyjmują postać enoli diprotonowych, w silnie zasadowym – enolanów. Przy odczynie obojętnym możliwa jest w roztworze obecność zarówno formy enolowej, jak i ketonowej [58,59].

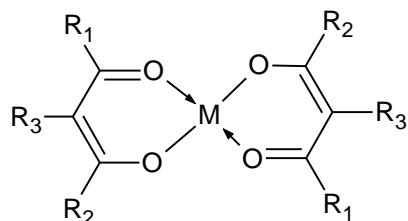
Obecność dużych podstawników może przyczynić się do powstania zawady sterycznej w cząsteczce. Natomiast wprowadzenie przykładowo podstawnika nukleofilowego m.in. Cl^- czy CN^- zmienia właściwości donorowo-akceptorowe związku i przesuwa równowagę w stronę enolu.

3.3.3.3. Kwasowość

Grupy funkcyjne (grupy elektrofilowe) wyciągające elektrony, np. $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2$, przyczyniają się do wzrostu kwasowości związku. Spowodowane to jest zwiększeniem jego polarności i stabilizacją formy obdarzonej ujemnym ładunkiem. Obecność dwóch grup karbonylowych w β -diketonach dodatkowo stabilizuje ładunek ujemny i zwiększa ich kwasowość. Stała dysocjacji pentano-2,4-dionu przyjmuje wartość 9,6 i jest o wiele niższa w porównaniu do wody ($\text{pK}=15,7$). Otrzymanie fenolanów z odpowiednich β -diketonów nie wymaga stosowania mocnych zasad. Możliwe jest prowadzenie syntez w wodzie lub w alkoholach, ponieważ β -diketony są w tym przypadku silniejszymi kwasami niż rozpuszczalniki [8].

3.3.3.4. Reakcje kompleksowania metali

Budowa β -diketonów pozwala na łatwe kompleksowanie tych związków, czyli wiązanie jonów metali.

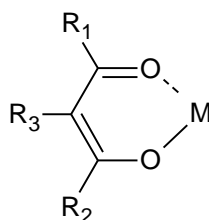


R_1 , R_2 , R_3 -podstawniki alkilowe, aryłowe, krzemoorganiczne czy alkenyłowe

M-jon metalu

Rys. 13. Związek kompleksowy cząsteczki β -diketonu z jonem metalu.

Ligandy mogą być przyłączone do jonu centralnego na kilka sposobów, np. może się to odbywać poprzez atom tlenu. Największą liczbę stanowią związki dwukleszczowe (rys. 14).



Rys. 14. Dwukleszczowy kompleks β -diketonu.

Enol β -diketonu posiada ujemny ładunek (np. acac^-), stąd metal może przyłączać jeden lub więcej jonów enolowych.

Istnieje także możliwość tworzenia kompleksu poprzez atom węgla grupy metylenowej lub terminalnej β -diketonu, jak również poprzez atom tlenu i węgla jednocześnie.

β -diketoniany mogą być otrzymywane w reakcji ligandów z różnymi związkami metali: czystym metalem, halogenkiem, solą, tlenkiem, wodorotlenkiem, karbonylkim lub alkoholanem. Najpowszechniejszą formą syntezy jest reakcja z udziałem soli metalu. Produktami są β -diketonian metalu oraz kwas, pomagający w ustaleniu równowagi reakcji. W celu zapobiegania jej zachwianiu stosuje się ponadto roztwory buforowe, czy też słabe zasady. Należy jednak kontrolować powstawanie ubocznych zanieczyszczeń, takich jak sole bądź wodorotlenki metali. Proces prowadzony jest zazwyczaj w roztworach alkoholowych, z uwagi na słabą rozpuszczalność β -diketonów w wodzie.

Struktura powstających kompleksów jest różna. Przykładowo jon kobaltu(II) przyłącza trzy cząsteczki acetyloacetonu, tworząc niskospinowy, chiralny oktaedryczny związek $\text{Co}(\text{acac})_3$ [60]. W niewodnionej formie istnieje natomiast w postaci tetrameru $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$, który w niskiej temperaturze wykazuje właściwości ferromagnetyczne [61]. Kompleksy nikielu(II) na ogół również przyjmują strukturę oktaedru $\text{Ni}(\text{acac})_3$ lub $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Odwodnienie ostatniego kompleksu powoduje trimeryzację do $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$. Monomery $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mają postać płaskich kwadratów [62]. Jony miedzi(II) tworzą z pentano-2,4-dionem odkształcony kompleks tetraedryczny, natomiast jony cynku(II) tetraedr.

3.3.3.5. Analiza parametrów kompleksotwórczych β -diketonów w oparciu o dane literaturowe

Najbardziej charakterystyczną cechą β -diketonianów metali jest duża stabilność. Pierwsze wzmianki na temat badań trwałości β -diketonów pojawiły się w literaturze w latach pięćdziesiątych XX wieku. Większość dotyczyła wyznaczania parametrów kompleksotwórczych i wykonywano je w tamtym czasie za pomocą metod potencjometrycznych.

Naukowcy skupiali się głównie na analizie procesu kompleksowania acetyloacetonu, ale w nielicznych przypadkach badano również jego pochodne.

Doświadczenia były wykonywane w rozmaitych warunkach, stosując na przykład zróżnicowane mieszaniny rozpuszczalników czy temperatury pomiaru. W celach poznawczych wszystkie znalezione informacje postanowiono zestawić w pracy w formie tabeli (tabela 1). Cytowane publikacje stanowią cenne źródło informacji i do tej pory nie zostały w ten sposób usystematyzowane. Nawet w obszernych materiałach przeglądowych można odszukać jedynie szczątkowe informacje dotyczące β -diketonów i trwałości ich związków kompleksowych z jonami metali.

Tabela 1. Tabelaaryczne zestawienie danych literaturowych [zestawienie własne].

| lp. | Ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | lit. |
|-----|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|------|----------------|-------|-------------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 1 | acetyloaceton | 8,22 | 6,73 | 5,4 | 4,1 | | | | | | nadchloran | | P | 30 | woda | | [63] |
| 2 | acetyloaceton | 8,38 | 7,06 | 5,58 | 4,34 | 6,16 | 4,84 | | 5,14 | 4,02 | nadchloran | | P | 10 | woda | | [64] |
| 3 | acetyloaceton | 8,31 | 6,85 | 5,4 | 4,17 | 6,06 | 4,71 | | 5,07 | 3,95 | nadchloran | | P | 20 | woda | | [64] |
| 4 | acetyloaceton | 7,96 | 6,4 | 5,34 | 3,96 | 5,86 | 4,4 | | 5,00 | 3,88 | nadchloran | | P | 40 | woda | | [64] |
| 5 | acetyloaceton | 12,78 | 11,24 | 9,68 | 7,92 | 10,19 | 8,21 | | 9,52 | 8,05 | nadchloran | 8,35 | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,137-0,38 | [65] |
| 6 | 3-butylo-acetyloaceton | 13,5 | 11,18 | | | | | | | | nadchloran | 9,92 | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,137-0,38 | [65] |
| 7 | 3-allilo-acetyloaceton | 13,12 | 8,46 | | | 9,41 | 8,43 | | | | nadchloran | 9,63 | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,137-0,38 | [65] |
| 8 | benzoiloaceton | | | 9,42 | 8,41 | | | | | | azotan | 8,4 | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,137-0,38 | [65] |

| lp. | Ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|-------|----------------|-------|-------------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 9 | acetyloaceton | | | | | 5,92 | 4,46 | | 4,98 | 3,83 | nadchloran | | P | | woda | | [66] |
| 10 | acetyloaceton | 12,46 | 11,2 | 9,22 | 7,86 | 9,7 | 8,15 | | 9,11 | 8,09 | azotan | 12,7 | P | | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [67] |
| 11 | benzoiloaceton | zw. nierozp. | | 9,42 | 8,41 | | | | | | azotan | 12,85 | P | | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [67] |
| 12 | dibenzoilometan | zw. nierozp. | | 10,35 | 9,7 | 10,83 | 9,89 | | 10,23 | 9,42 | azotan | 13,75 | P | | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [67] |
| 13 | acetyloaceton | 11,85 | 10,74 | 8,88 | 7,83 | 9,34 | 8,03 | | 7,79 | 6,89 | chlorek | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [68] |
| 14 | acetyloaceton | 12,46 | 11,2 | 9,22 | 7,68 | 9,7 | 8,15 | | 9,11 | 8,09 | azotan | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [68] |
| 15 | acetyloaceton | 12,78 | 11,24 | 9,68 | 7,92 | 10,19 | 8,21 | | 9,52 | 8,05 | nadchloran | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [68] |
| 16 | dibenzoilometan | | | 10,35 | 9,7 | 10,83 | 9,89 | | 10,23 | 9,42 | azotan | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [68] |

| lp. | Ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|-------|----------------|-------|---------------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 17 | dibenzoilometan | | | 10,74 | 9,79 | 11,14 | 9,91 | | 10,59 | 9,41 | nadchloran | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [68] |
| 18 | dibenzoilometan | 12,98 | 12 | 9,97 | 9,63 | 10,46 | 9,71 | | 8,99 | 8,24 | chlerek | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [68] |
| 19 | acetyloaceton | 10,48 | 8,72 | 7,07 | 5,48 | 7,71 | 5,87 | | 6,86 | 5,63 | nadchloran | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,170 | [68] |
| 20 | acetyloaceton | 7,99 | 6,73 | 5,23 | 4,05 | 5,91 | 4,49 | | 4,92 | 3,95 | nadchloran | | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,00 | [68] |
| 21 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 8,35 | P | | dioksan-woda | 0,10 | [69] |
| 22 | benzoiloaceton | | | | | | | | | | | 8,4 | P | | dioksan-woda | 0,10 | [69] |
| 23 | dibenzoilometan | | | | | | | | | | | 9,1 | P | | dioksan-woda | 0,10 | [69] |
| 24 | acetyloaceton | 11,85 | 10,74 | | | 9,34 | 8,06 | | | | chlerek | 12,7 | P | 30 | 74,5 % dioksan-woda | 0,380 | [70] |
| 25 | benzoiloaceton | 12,05 | 11,51 | | | 9,58 | 8,42 | | | | chlerek | 12,85 | P | 30 | 74,5 % dioksan-woda | 0,380 | [70] |

| lp. | ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|------------|----------------|-------|---------------------|-------------------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 26 | dibenzoilometan | 12,98 | 12 | | | 10,46 | 9,71 | | | | chlerek | 13,75 | P | 30 | 74,5 % dioksan-woda | 0,380 | [70] |
| 27 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 8,97-10,82 | P | 25 | etanol-woda | różne stosunki % rozpuszczal. | [71] |
| 28 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,09-9,77 | P | 25 | metanol-woda | różne stosunki % rozpuszczal. | [71] |
| 29 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,25-10,92 | P | 25 | dioksan-woda | różne stosunki % rozpuszczal. | [71] |
| 30 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,21-10,01 | P | 25 | 2-propanol-woda | różne stosunki % rozpuszczal. | [71] |
| 31 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,19-10,44 | P | 25 | 1-propanol-woda | różne stosunki % rozpuszczal. | [71] |
| 32 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,00-9,79 | P | 25 | etanol-metanol-woda | różne stosunki % rozpuszczal. | [71] |

| lp. | ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|---------------|----------------|-------|--------------|--|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 33 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,07 | P | 0 | woda | różne stosunki % rozpuszczal. różne stałe dielektryczne | [72] |
| 34 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 8,97 | P | 25 | woda | | |
| 35 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 8,9 | P | 40 | woda | | |
| 36 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,4- 9,82 | P | 0 | metanol-woda | różne stosunki % rozpuszczal. różne stałe dielektryczne | [72] |
| 37 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,22- 9,63 | P | 25 | metanol-woda | | |
| 38 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,15- 9,57 | P | 40 | metanol-woda | | |
| 39 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,41 | P | 0 | dioksan-woda | różne stosunki % rozpuszczal. różne stałe dielektryczne | [72] |
| 40 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,25 | P | 25 | dioksan-woda | | |
| 41 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,75 | P | 40 | dioksan-woda | | |

| lp. | ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|---------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|------------|----------------|----------------|-------|-------------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 42 | acetyloaceton | 8,16 | 14,76 | | | 5,72 | 9,66 | | 4,68 | 7,92 | nadchloran | 8,82 | P | 25 | 50 % dioksan-woda | | [73] |
| 43 | acetyloaceton | | | | | 9,37 | 8,03 | | | | chlorek | 12,7 | P | 30 | 75 % dioksan-woda | 0,380 | [74] |
| 44 | acetyloaceton | 8,38 I=0M | 15,44 I=0M | 5,58 I=0M | 9,92 I=0M | 6,16 I=0 M | 11,00 I=0 M | 13,51 I=0 M | 5,14; 4,63 I=1M | 9,16; 8,75 I=1M | | 9,180; 9,25 | P | 10 | woda | | [75] |
| 45 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 9,118 | P | 15 | woda | | [75] |
| 46 | acetyloaceton | 8,31; 8,14 I=1M | 15,16; 14,94 I=1M | 5,4 I=0 M | 9,57 I=0 M | 6,06 I=0 M | 10,77 I=0 M | 13,09 I=0 M | 5,07 I=0 M | 9,02 I=0 M | | 9,057; 9,09 | P | 20 | woda | | [75] |
| 47 | acetyloaceton | 8,05 I=1M | 14,75 I=1M | 5,4- 5,09 I=0- 0,1 M | 9,54- 9,08 I=0- 0,1 M | 5,92- 5,74 I=0- 0,1 M | 10,49- 10,23 I=0-0,1 M | | 5,03; 4,63 I=1M | 8,60 I=1M | | 8,994; 9,02 | P | 25 | woda | | [75] |
| 48 | acetyloaceton | 8,22; 7,96 I=1M | 14,95; 14,57 I=1M | 5,4 I=0 M | 9,51 I=0 M | 5,92 I=0 M | 10,38 I=0 M | 12,49 I=0 M | 4,98; 4,64 I=1M | 8,81; 8,50 I=1M | | 8,934; 8,96 | P | 30 | woda | | [75] |

| lp. | ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|---------------|----------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|------------|-------|----------------|-------|------------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 49 | acetyloaceton | 7,88 I=1M | 14,42 I=1M | | | | | | | | | 8,876 | P | 35 | woda | | [75] |
| 50 | acetyloaceton | 7,76; 7,8 I=1M | 14,36; 14,26 I=1M | 5,34 I=0 M | 9,3 I=0 M | 5,86 I=0 M | 10,26 I=0 M | 12,16 I=0 M | 5,0; 4,65 I=1M | 8,88; 8,42 I=1M | | 8,812 | P | 40 | woda | | [75] |
| 51 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 8,75 | P | 45 | woda | | [75] |
| 52 | acetyloaceton | | 0,85 I=1M | | -0,94 I=1M | | | | -2; 2,5 I=1M | -0,39 I=1M | nadchloran | | P | 25 | tetrachlorometan | | [75] |
| 53 | acetyloaceton | | -0,04 I=1M | | | | | | | -1,16 I=1M | nadchloran | | P | 25 | cykloheksan | | [75] |
| 54 | acetyloaceton | | 1,04 I=1M | | | | | | | -0,27 I=1M | nadchloran | | P | 25 | benzen | | [75] |
| 55 | acetyloaceton | | 0,85 I=1M | | | | | | | -0,37 I=1M | nadchloran | | P | 25 | toluen | | [75] |
| 56 | acetyloaceton | | 0,8 I=1M | | | | | | | -0,47 I=1M | nadchloran | | P | 25 | ksylen | | [75] |

| lp. | ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|-------|----------------|-------|----------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 57 | acetyloaceton | | 2,54 I=1M | | | | | | | 0,83 I=1M | nadchloran | | P | 25 | trichlorometan | | [75] |
| 58 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 11,78 | P | 25 | metanol | | [76] |
| 59 | benzoiloaceton | | | | | | | | | | | 12,02 | P | 25 | metanol | | [76] |
| 60 | dibenzoilometan | | | | | | | | | | | 13,03 | P | 25 | metanol | | [76] |
| 61 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 11,81 | P | 25 | etanol | | [76] |
| 62 | benzoiloaceton | | | | | | | | | | | 12,02 | P | 25 | etanol | | [76] |
| 63 | dibenzoilometan | | | | | | | | | | | 13,4 | P | 25 | etanol | | [76] |
| 64 | acetyloaceton | | | 5,4 | 4,12 | 5,94 | 4,5 | | | | | 8,87 | P | 25 | metanol-woda | 0,000 | [77] |
| 65 | acetyloaceton | | | 5,61 | 4,32 | 6,24 | 4,72 | | | | | 9,01 | P | 25 | metanol-woda | 0,099 | [77] |
| 66 | acetyloaceton | | | 5,9 | 4,46 | 6,5 | 4,92 | | | | | 9,18 | P | 25 | metanol-woda | 0,222 | [77] |

| lp. | ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|------|----------------|-------|--------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 67 | acetyloaceton | | | 6,14 | 4,57 | 6,7 | 5,06 | | | | | 9,3 | P | 25 | metanol-woda | 0,295 | [77] |
| 68 | acetyloaceton | | | 6,41 | 4,83 | 6,9 | 5,13 | | | | | 9,42 | P | 25 | metanol-woda | 0,383 | [77] |
| 69 | acetyloaceton | | | 6,65 | 5,01 | 7,19 | 5,31 | | | | | 9,58 | P | 25 | metanol-woda | 0,485 | [77] |
| 70 | acetyloaceton | | | 7,05 | 5,2 | 7,7 | 5,56 | | | | | 9,81 | P | 25 | metanol-woda | 0,61 | [77] |
| 72 | acetyloaceton | | | | | 6,31 | 4,75 | | | | | 8,99 | P | 25 | etanol-woda | 0,07 | [77] |
| 73 | acetyloaceton | | | | | 6,57 | 4,98 | | | | | 9,19 | P | 25 | etanol-woda | 0,163 | [77] |
| 74 | acetyloaceton | | | | | 6,84 | 5,28 | | | | | 9,34 | P | 25 | etanol-woda | 0,223 | [77] |
| 75 | acetyloaceton | | | | | 7,12 | 5,5 | | | | | 9,46 | P | 25 | etanol-woda | 0,27 | [77] |
| 76 | acetyloaceton | | | | | 7,55 | 5,85 | | | | | 9,67 | P | 25 | etanol-woda | 0,393 | [77] |
| 77 | acetyloaceton | | | | | 7,97 | 6,22 | | | | | 9,98 | P | 25 | etanol-woda | 0,517 | [77] |

| lp. | ligand | Cu(II) | | Co(II) | | Ni(II) | | | Zn(II) | | sól metalu | pK | metoda pomiaru | temp. | roztwór | ułamek molowy (X) | Lit. |
|-----|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|----------------|----------------|-------|-----------------|-------------------|------|
| | | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₁ | logK ₂ | logK ₃ | logK ₁ | logK ₂ | | | | | | | |
| 78 | acetyloaceton | | | 5,62 | 4,29 | 6,05 | 4,61 | | | | | 9,02 | P | 25 | 1-propanol-woda | 0,056 | [77] |
| 79 | acetyloaceton | | | 5,95 | 4,52 | 6,32 | 4,8 | | | | | 9,23 | P | 25 | 1-propanol-woda | 0,134 | [77] |
| 80 | acetyloaceton | | | 6,15 | 4,71 | 6,65 | 5,05 | | | | | 9,4 | P | 25 | 1-propanol-woda | 0,188 | [77] |
| 81 | acetyloaceton | | | 6,55 | 5,03 | 7,03 | 5,41 | | | | | 9,62 | P | 25 | 1-propanol-woda | 0,256 | [77] |
| 82 | acetyloaceton | | | 6,95 | 5,37 | 7,41 | 5,71 | | | | | 9,88 | P | 25 | 1-propanol-woda | 0,346 | [77] |
| 83 | acetyloaceton | | | 7,35 | 5,72 | 7,9 | 6,22 | | | | | 10,16 | P | 25 | 1-propanol-woda | 0,473 | [77] |
| 84 | acetyloaceton | | | | | | | | | | | 8,75 I=0,1M | E | | benzen | | [78] |

I - siła jonowa, P - potencjometria, E - ekstrakcja

Uitert, Fernelius, Haas i Douglas [69] opublikowali raport traktujący o powiązaniu stałych dysocjacji wybranych β -diketonów ze składem użytych do doświadczeń mieszanin rozpuszczalników. Celem badań było ustalenie wzoru pozwalającego na obliczenie wartości stałych dysocjacji prostych kwasów, charakteryzujących się ułamkiem molowym (X) β -diketonu zawartym w granicach od 0,10 do 0,45. W przypadku acetyloacetonu wyniosła ona 8,35.

Kolejna publikacja Uitera i współautorów [71] dotyczyła określenia wpływu podstawników terminalnych badanych β -diketonów na stałe trwałości ich kompleksów z wybranymi jonami metali, wyznaczone w roztworze dioksan-woda. Najlepsze wyniki osiągnięto dla dibenzoilometanu, czyli pochodnej acetyloacetonu, zawierającej w pozycji 1 i 5 pierścienie aromatyczne.

Uitert, Fernelius i Douglas [67], badając stałe tworzenia kompleksów wybranych azotanów metali z pochodnymi β -diketonów, modyfikowanych aromatycznymi podstawnikami, zaobserwowali, że wartości $\log K_1$ w roztworze 75 % dioksanu wzrastają w szeregu: Ba, Sr, Ca, Mn, Pb, Zn, Co, Ni, Fe (Cu, Be), Hg. Jest to związane ze zwiększeniem elektroujemności jonów metali. W kolejnej publikacji [68] autorzy udowodnili, że na obniżenie wartości $\log K$ ma między innymi wpływ: rodzaj użytych anionów soli metalu (np. chlorki, azotany, z kolei nadchlorany nieznacznie podwyższają $\log K$) oraz woda włączająca się w sferę koordynacyjną kompleksu. Ponadto wartości $\log K_1$ i $\log K_2$ są liniowo zależne od wielkości ułamka molowego rozpuszczalnika. Z kolei pK związane jest z ilością formy enolowej chelatującej substancji.

Praca pt. „Studies on Coordination Compounds. VIII. Some Factors Concerning the Effect of the Terminal Groups on the Chelating Abilities of β -diketones” [74] pokazuje natomiast w sposób graficzny relacje pomiędzy kwasowymi stałymi dysocjacji β -diketonów i stałymi tworzenia ich kompleksów. Zależność ta jest liniowa.

Izatt i współautorzy [63] opublikowali wartości stopniowych stałych trwałości wyznaczonych dla kompleksów acetyloacetonu z jonami kobaltu(II) i miedzi(II) w roztworze wodnym. Wartości stałych wynoszą odpowiednio: dla $\text{Cu}(\text{acac})$ $\log K_1=8,22$; dla $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ $\log K_2=6,73$; dla $\text{Co}(\text{acac})$ $\log K_1=5,44$ oraz dla $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ $\log K_2=4,11$. W kolejnym artykule naukowcy [66] zaobserwowali i opisali zależność pomiędzy wzrostem trwałości badanych związków a podwyższeniem siły jonowej. W ustalonych warunkach nikiel(II) tworzy trwalszy związek koordynacyjny z pentano-2,4-dionem niż cynk(II). W swojej następnej publikacji [64] autorzy rozpatrzyli wpływ temperatury (10°C , 20°C i 30°C) na wyniki przeprowadzonych badań i zaobserwowali, że wielkości stałych trwałości są odwrotnie proporcjonalne do rosnącej temperatury. Najwyższą trwałość związków uzyskano więc w temperaturze 10°C .

W publikacji Martina i Ferneliusa [65] przedmiotem badań było określenie wpływu podstawnika na kwasowe stałe dysocjacji i stałe tworzenia wybranych pochodnych β -diketonów, tj. 3-butylo-pentano-2,4-dionu, 3-allilo-pentano-2,4-dionu, dibenzoilometanu i benzoiloacetonu, w roztworze dioksanowo-wodnym.

Dla pochodnej butylowej osiągnięto najlepsze wyniki. Stała dysocjacji osiągnęła wartość 9,92, a stała trwałości jej kompleksu z jonami miedzi(II) $\log K_1=13,5$.

Cefola, Gentile i współpracownicy [71,72,77] określili wpływ rozpuszczalnika na wartości stałych dysocjacji analizowanych ligandów. Badania kompleksotwórcze przeprowadzono w temperaturze 0 °C, 25 °C i 40 °C oraz w roztworach wodnych następujących cieczy: etanolu, metanolu, propanolu, dioksanie, a również w roztworach mieszanych. Stwierdzono liniową zależność pomiędzy pK β -diketonów a stałymi dielektrycznymi zastosowanych rozpuszczalników. Najwyższe wartości pK zanotowano w roztworach dioksan-woda.

Luehrs, Iwamoto i Kleinberg [76] kierując się wynikami badań uzyskanymi przez swoich poprzedników, zaprojektowali doświadczenia z użyciem bezwodnego metanolu i etanolu. Wyznaczono stałe dysocjacji acetyloacetonu, benzoiloacetonu i dibenzoilometanu. Innowacyjnym aspektem tych badań było określenie interakcji pomiędzy wartością pK a rozmiarem użytego kationu metalu alkalicznego. Uzyskane wartości okazały się dużo większe w metanolu i etanolu, niż te otrzymane w czystej wodzie. Dodatkowo etanol, znacznie bardziej niż metanol, powoduje wzrost stałych dysocjacji. Poza tym wartości pK badanych substancji są odwrotnie proporcjonalne do rozmiaru kationu metalu.

Pełną charakterystykę reakcji kompleksowania pentano-2,4-dionu przez wybrane jony metali (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) przeprowadzili Gutnikov i Dreiser [73]. Kalorymetrycznie wyznaczono bilans cieplny reakcji, natomiast parametry kompleksotwórcze otrzymano metodą potencjometryczną.

W 1982 r. zestawiono i opublikowano w formie przeglądu wszystkie dostępne wyniki badań, dotyczące stałych równowag reakcji z acetyloacetone i jego kompleksami [75]. Do dzisiaj publikacja Stary'ego i Liljenzin'a jest cennym źródłem, dla poszukujących wiadomości na temat β -diketonów i ich parametrów kompleksotwórczych.

Przedmiotem badań pracy Yoshikazu i współautorów [78] był proces ekstrakcji. Wyznaczono stałe dysocjacji 3-alkilo-pentano-2,4-dionów i stałe trwałości ich kompleksów z jonami miedzi. Stwierdzono, że wartość stosunku β_2/β_1^2 całkowitych stałych trwałości zależy bezpośrednio od długości łańcucha alkilowego, usytuowanego w pozycji 3 β -diketonu.

Badania prowadzone przez Holtzclawa i współpracowników [79-81] pokazały, że cząsteczki β -diketonów z podstawnikami w pozycji α powodują zwiększenie stabilności związków. Autorzy posługiwali się metodą poligraficzną, która jedynie orientacyjnie pozwoliła na określenie trwałości kompleksów pochodnych β -diketonów i stwierdzono, że rośnie ona wraz ze zmniejszeniem długości podstawnika. Kierunek jest, więc następujący: fenyl- < benzyl- < propyl- < metyl- < etyl-.

Podsumowując parametry kompleksotwórcze β -diketonów (stałe trwałości, stałe dysocjacji, a także protonowania) są zależne od takich czynników jak:

- rodzaj, ilość zastosowanego rozpuszczalnika (ma to związek ze stałymi dielektrycznymi rozpuszczalnika),
- temperatura w trakcie pomiaru,
- zastosowana siła jonowa,
- obecność podstawników terminalnych w cząsteczce (pozycje 1 i 5),
- obecność podstawnika w grupie metylenowej β -diketonu (pozycja 3),
- długość podstawników alkilowych,
- rodzaj soli metalu (elektroujemność jonu metalu oraz wielkość kationu metalu).

We współczesnych publikacjach, dotyczących wyznaczania parametrów kompleksotwórczych, autorzy odступują od dyskusji na temat porównywania otrzymanych przez siebie wyników z wynikami innych autorów. Dywagacje takie mogą prowadzić do błędnych wniosków. Jedynie w sytuacji zastosowania całkowicie identycznych warunków prowadzenia procesu, a także użycia tych samych odczynników, możliwa jest taka próba. Po analizie powyższej literatury wiadomo, że reakcje kompleksowania są bardzo wrażliwe nawet na najmniejsze zmiany czynników środowiskowych. Szczególnie przy stosowaniu potencjometrii jako metody pomiarowej.

3.3.4. Zastosowanie β -diketonów

β -diketony oraz ich kompleksy znalazły szerokie zastosowanie w badaniach naukowych i w przemyśle. Stało się tak dzięki ich właściwościom.

β -Diketony są bardzo często wykorzystywane do syntezy innych substancji chemicznych [82,83-86]. Otrzymywane są ketoiminy [87-89], tioketony, związki heterocykliczne, takie jak pirydyny czy pirymidyny, zawierające atomy azotu lub furany, zawierające atom tlenu.

Obecność grupy metylenowej zdolnej do przyłączania różnych podstawników, pozwala na otrzymanie związków o nowych możliwościach aplikacyjnych [90-94].

Związki β -diketonowe są wykorzystywane również jako substraty przy produkcji katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych [95,96]. Mogą być używane w reakcjach utleniania i epoksydacji, czy też oligomeryzacji węglowodorów [97-99]. Związki zawierające zasadę Schiffa, otrzymaną z połączenia 3-podstawionej pochodnej pentano-2,4-dionu i zmodyfikowanej aniliny pozwalają na kopolimeryzację cykloheksanu z CO_2 . Zastosowanie pochodnej acetyloacetonu, posiadającej w pozycji 3 podstawnik allilowy czy benzyłowy, poprawia aktywność zsyntezowanego katalizatora i polepsza właściwości uzyskanych tą drogą kopolimerów [100].

Związki koordynacyjne β -diketonów są używane do produkcji polimerów. Stosuje się jako wypełniacze poprawiające właściwości polimerów [101] oraz substraty do otrzymywania polimerów hydrofobowych [102].

β -Diketoniany dodawane są do polimerów w celu polepszenia lub nadania im nowych specyficznych właściwości, np. takich jak: odporność na wysoką

temperaturę, promieniowanie UV, tlen, wytrzymałość mechaniczną, fotodegradowalność.

Substancje β -diketonowe można znaleźć także w farmacji. Są stosowane jako:

- leki na cukrzycę (kompleksy 3-podstawionych pochodnych acetyloacetonu z wanadylem) [38],
- czynniki żółciopędne o niskiej toksyczności, np. 3-(4-hydroksybenzylo)-acetyloaceton [38],
- środki przeciwwrzodowe i gastroochronne [103],
- leki przeciw astmie i chorobom płuc [104],
- czynniki kancerogenne [38], itd.

β -diketony mają również zastosowanie w kosmetologii. W związku z tym, że najbardziej szkodliwe promieniowanie mieści się w zakresie UVA, tzn. przy długości fali 320-400 nm (UVA I od 340 do 400 nm i UVA II od 320 do 340 nm), a najkrótsze fale charakteryzują się bardzo wysoką energią, konieczne jest stosowanie w kosmetykach dodatków pochłaniających ten zakres fal. β -Diketony wykazują taką zdolność. Przykładowo pochodne 1,3-diarylopropano-1,3-dionu absorbują fale w zakresie UVA I i UVA II, dlatego mogą być używane jako filtry UV. Poza tym rozpuszczalność w tłuszczach i alkoholach oraz niska toksyczność umożliwia ich zastosowanie w kosmetykach [38].

β -diketony pełnią także ważną rolę w analityce chemicznej [105]. Służą m.in.:

- do odzysku metali z roztworów modelowych i próbek środowiskowych [106-116],
- do oznaczania zawartości uranu w procesie wymiany jonowej dibenzoilometan [117],
- do zagęszczania próbek,
- jako fazy stacjonarne w chromatografii gazowej [118,119],
- jako czynniki chelatujące w procesie zol-żel [120-122],
- jako związki luminescencyjne [123-125].

Oprócz licznych wymienionych powyżej zastosowań, używa się ich jako dodatków do paliw [126], cementów [127], substratów w produkcji tuszów do drukarek atramentowych [128], itp.

3.4. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH METALI

Metale: kobalt, nikiel, miedź, cynk należą do pierwiastków czwartego okresu układu okresowego. Zaliczane są również do tzw. metali przejściowych, inaczej zwanych pierwiastkami bloku d, obejmujących grupy od 3 do 12. IUPAC definiuje pierwiastki przejściowe jako atomy z niecałkowicie zapełnioną podpowłoką d.

Tak jak typowe metale charakteryzują się ciągliwością i kowalnością oraz zdolnością przewodzenia prądu i ciepła. Często wchodzi w skład stopów. Mogą

też przyjmować kilka różnych stopni utlenienia. Wykazują, więc mieszane właściwości chemiczne pomiędzy blokiem s i p układu okresowego.

Najbardziej charakterystyczną własnością wspomnianych metali jest zdolność formowania związków kompleksowych o swoistym zabarwieniu [129].

Dzięki wymienionym powyżej cechom kobalt, nikiel, miedź i cynk znalazły szerokie zastosowanie. Ich produkcja stanowi ważne zagadnienie przemysłowe. Metale można otrzymywać z rud pierwotnych lub z surowców wtórnych. Te drugie stanowią źródło o coraz większym znaczeniu technologicznym. Przykładowo w każdym telefonie komórkowym znajduje się, co najmniej: 9 g miedzi, 3,6 g kobaltu, 250 mg srebra, 24 mg złota i 9 mg palladu. Szacuje się, że przemysł IT wykorzystuje ok. 15 % światowej produkcji powszechnie stosowanych pierwiastków. Z tego względu zużyte sprzęty, tzw. elektrośmieci, są poddawane recyklingowi bez straty jakości znajdujących się w nich metali. Dodatkowo ich odzysk z elektrośmieci jest zdecydowanie tańszy niż wydobycie surowców ze złóż naturalnych [130].

Produkcję z rud najczęściej prowadzi się metodami pirometalurgicznymi, hydrometalurgicznymi oraz wprowadzonymi pod koniec XX wieku hydrometalurgiczno-elektrolitycznymi. Są one jednak energo- i kosztochłonne, ponadto stanowią zagrożenie, którego przyczyną jest emisja metali do środowiska z hut i zakładów przerobczych. Odzysk metali z surowców wtórnych, takich jak: pozostałości produkcyjne, roztwory środowiskowe, a także gotowe wyroby, odbywa się natomiast przy użyciu metod ekstrakcyjnych lub bardziej przyjaznych układów membranowych. Membrany stanowią alternatywę dla ekstrakcji, ponieważ ograniczają stosowanie toksycznych rozpuszczalników [131-133].

3.4.1. Kobalt, nikiel

Kobalt został odkryty w 1735 roku przez Georga Brandta. Występuje w skorupie ziemskiej w ilości 0,0025 % i można go znaleźć w postaci następujących minerałów:

- smaltynu CoAs_2 ,
- linneitu Co_3S_4 ,
- kobaltynu CoAsS .

Otrzymywany jest przemysłowo z rud miedzi i żelaza. Największe złoża znajdują się w Afryce.

Nikiel odkrył w 1751 roku szwedzki chemik Axel Cronstedta, natomiast w 1804 roku otrzymano go po raz pierwszy laboratoryjnie w stanie czystym. Metal rozpowszechniony jest na ziemi, a jego zawartość osiąga 0,0084 % jej skorupy. Pentlandyt $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, chloantyt NiAs_3 , gersdorfit NiAsS i garnieryt $(\text{Ni,Mg})_4(\text{OH})_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to najbardziej popularne minerały tego pierwiastka. Nikiel otrzymywany jest z tzw. rud kanadyjskich.

Najważniejsze parametry dla obu pierwiastków zamieszczono w tabeli 2. Kobalt i nikiel posiadają podobne właściwości. Są lśniące, mają srebrzystobiałą

barwę (nikiel z żółtawym odcieniem) oraz wysoką temperaturę topnienia, a w warunkach pokojowych są ferromagnetyczne. Charakteryzują się dużą kowalnością i ciągliwością, dzięki zdolności krystalizacji w standardowych sieciach krystalicznych. Występują na stopniach utleniania II i III. Często można spotkać ich związki o charakterze jonowym. Ze względu na duże potencjały standardowe są odporne chemicznie. Nie korodują w obecności wilgoci oraz zachowują swoisty połysk. W środowisku stężonego kwasu azotowego ulegają pasywacji [134,135].

Tabela 2. Właściwości fizyczne kobaltu i niklu [134,135].

| pierwiastek | Co | Ni |
|---|------------|------------|
| konfiguracja elektronowa | $3d^74s^2$ | $3d^84s^2$ |
| masa atomowa [u] | 58,9332 | 58,6934 |
| temperatura topnienia [K] | 1768 | 1728 |
| gęstość [g/cm^3] | 8,9 | 8,902 |
| elektroujemność | 1,70 | 1,75 |
| promień atomowy [pm] | 125 | 125 |
| promień jonowy [pm] M^{2+} | 65 | 69 |
| Potencjał standardowy [V] M^{2+}/M | -0,280 | -0,257 |

Kobalt znalazł zastosowanie m.in. w:

- tzw. bateriach doładowywanych (litowo-jonowych typu Li-CoO₂),
- superstopach, wykorzystywanych w nowoczesnym lotnictwie,
- katalizatorach, np. w syntezie poli(tereftalan etylenu),
- motoryzacji – w pojazdach z napędem hybrydowym,
- produkcji spieków zawierających węgiel wolframu,
- produkcji związków karboksylowych kobaltu, używanych jako dodatki suszące do farb lub jako składniki opon radialnych,
- protetyce,
- medycynie, jako źródło promieniowania gamma-radioizotop kobalt 60 [135].

Kobalt oprócz przemysłowego znaczenia, pełni także rolę mikroelementu, niezbędnego do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Dobowe zapotrzebowanie człowieka na ten pierwiastek wynosi 0,05 ppm. Wchodzi w skład enzymów, witaminy B₁₂. Jego niedobór może prowadzić do zaburzeń w procesie krzepnięcia krwi, a u roślin motylkowych mogą wystąpić problemy z wiązaniem azotu.

Nikiel natomiast aplikacyjnie stosuje się jako:

- dodatek do stali w powszechnie używanych przedmiotach, np. takich jak monety, sztucce, przewody elektryczne,
- składnik stopów: chromoniklu (60 % niklu, 40 % chromu), konstantanu (60 % niklu, 40 % miedzi), nikielinu (31 % niklu, 56 % miedzi, 13 % cynku), manganinu (4 % niklu, 12 % manganu, 84 % miedzi),
- powłoki galwaniczne, które cechują się niestety tym, że w miejscu uszkodzenia warstwy ochronnej zachodzi przyspieszona korozja,
- katalizatory, m.in. reakcji uwodornienia związków organicznych.

Nikiel podobnie jak kobalt, pełni funkcję mikroelementu i jego minimalne dobowe zapotrzebowanie wynosi 0,3 mg. Pomimo tego jest metalem, który często uczula. Alergia objawia się zaczerwienieniem skóry w miejscu zetknięcia z metalem.

Charakteryzowane w tym rozdziale metale wchodzą chętnie w skład trwałych związków koordynacyjnych. Mogą tworzyć struktury tetraedryczne, kwadratowe, oktaedryczne oraz swoiste dla liczby koordynacyjnej równej 5, np. bipiramidy trygonalne [134,135].

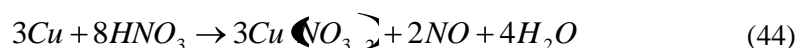
3.4.2. Miedź

Miedź (łac. cyprum aes) należy do 11 grupy układu okresowego. W skorupie ziemskiej występuje w ilości 55 ppm, tj. 0,0006 % i znanych jest kilka jej minerałów:

- siarczkowe: chalkozyn, kowelin, chalkopiryt,
- tlenkowe: kupryt,
- węglowe: malachit, azuryt,
- krzemionkowe.

Najbogatsze złoża miedzi w Polsce znajdują się na Dolnym Śląsku. Czysta miedź otrzymywana jest przede wszystkim z rud siarczkowych i posiada barwę różową. Charakteryzuje się kowalnością i ciągliwością, ale też niską twardością i plastycznością. Ma zdolność przewodzenia ciepła i prądu. Swoistym zjawiskiem jest pokrywanie jej powierzchni cienką warstwą tlenku miedzi Cu₂O, który nadaje kolor czerwony. Cu₂O podczas ogrzewania utlenia się do czarnego CuO. Natomiast w wilgotnym, bogatym w dwutlenek węgla środowisku, na powierzchni metalu osadzają się zasadowe węglany o kolorze zielonoszarym, zwyczajowo zwane patyną. Tak wytworzony węgiel hydroksomiedzi(II) pełni funkcję ochronną przed dalszym negatywnym działaniem warunków atmosferycznych.

Miedź należy do metali półszlachetnych, dlatego wykazuje odporność na działanie niektórych czynników chemicznych, np. kwasów nieutleniających. Reaguje z kwasem azotowym(V) bez wydzielania wodoru (równanie 44), a także gorącym stężonym kwasem siarkowym.



Ze względu na swoją konfigurację i obecność jednego elektronu na powłoce walencyjnej metal występuje na stopniu utleniania I, ale osiąga też stopień II (najtrwalszy) i III. Aby wytworzyć jon musi oddać elektrony. Jony Cu^+ są bezbarwne (nadal posiadają całkowicie zapełnioną podpowłokę d), a Cu^{2+} wyraźnie barwne.

W tabeli 3 zawarto najważniejsze właściwości fizyczne miedzi.

Tabela 3. Właściwości fizyczne miedzi [136].

| pierwiastek | Cu |
|---|---------------|
| konfiguracja elektronowa | $3d^{10}4s^1$ |
| masa atomowa [u] | 63,546 |
| temperatura topnienia [K] | 1357,77 |
| gęstość [g/cm^3] | 8,93 |
| elektroujemność | 1,75 |
| promień atomowy [pm] | 128 |
| promień jonowy [pm] M^{2+} | 73 |
| potencjał standardowy [V] M^{2+}/M | +0,3419 |

Wymienione powyżej właściwości sprawiają, że miedź znalazła liczne zastosowania. Do najbardziej znaczących należą:

- przewody elektryczne,
- układy scalone, obwody drukowane,
- radiatory, wymienniki ciepła,
- lampy elektronowe, monitory CRT - czyli monitory kineskopowe (ang. Cathode-Ray Tube), magnetrony,

- instalacja wodociągowa,
- maszyny przemysłowe,
- aparatura specjalistyczna, np. chemiczne kotły destylacyjne,
- pokrycie dachów,
- stopy (brązy, mosiądze, konstant), służące do wyrobu przedmiotów powszechnego użytku,
- dodatki do żywności,
- fungicydy,
- czynniki biostatyczne, tzn. zapobiegające rozwojowi mikroorganizmów,
- barwniki szkła,
- katalizatory.

Tak duże zapotrzebowanie oraz małe zasoby naturalne narzucają konieczność wtórnego pozyskiwania miedzi w procesie recyklingu. Dzieje się to bez straty jakościowej.

Miedź jest również mikroelementem. Dzielne zapotrzebowanie na ten pierwiastek wynosi 0,5 ppm. U ludzi znajduje się w enzymach. Wspomaga proces tworzenia czerwonych krwinek i tkanki łącznej oraz pozwala na przesyłanie impulsów nerwowych. Niedobór miedzi przyczynia się do anemii, ponieważ odpowiada za wchłanianie żelaza. Nadmiar z kolei powoduje uszkodzenia wątroby.

Miedziowce łatwo tworzą związki koordynacyjne z różnymi ligandami. Miedź chętnie przyłącza, cząsteczki zawierające donorowy azot, np. amoniak. Dużą trwałość wykazują kompleksy kwadratowe miedzi o LK=4. Ponadto zwiększoną stabilnością charakteryzują się kompleksy chelatowe miedzi(II), np. z β -diketonami, posiadające płaski układ 4 atomów tlenu dołączonych do atomu miedzi [136].

3.4.3. Cynk

Cynk jest pierwiastkiem rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej, jego zawartość wynosi 75 ppm, czyli 0,007 %. W Polsce występuje najobficiej w Zagłębiu Kruszcowym koło Olkusza. Znane są następujące postaci związków cynku: sfaleryt (zwany blendą cynkową), wurcyt, będący odmianą siarczku cynku oraz smitsonit – odmiana węglanu cynku.

Cynk posiada niebieskawy odcień. Jest metalem łatwo topliwym, kruchym w temperaturze pokojowej oraz powyżej 470 K. W granicach temperatur 370 - 420 K daje się natomiast walcować i wyciągać. Na powietrzu pasywnuje i traci połysk. Ulega spaleniowi w trakcie silnego ogrzewania. Reaguje z kwasami i zasadami, nie reaguje natomiast z wodą. Właściwości fizyczne cynku zestawiono w tabeli nr 4.

Tabela 4. Właściwości fizyczne cynku [137].

| Pierwiastek | Zn |
|---|----------------------------------|
| konfiguracja elektronowa | 3d ¹⁰ 4s ² |
| masa atomowa [u] | 65,38 |
| temperatura topnienia [K] | 692,68 |
| temperatura wrzenia [K] | 1180 |
| gęstość [g/cm ³] | 7,133 |
| elektroujemność | 1,66 |
| promień atomowy [Pm] | 133,2 |
| promień jonowy [pm] M ²⁺ | 74 |
| potencjał standardowy [V] M ²⁺ /M | -0,7618 |

Ujemny potencjał standardowy cynku (-0,7618 V) określa możliwość jego roztwarzania w kwasach mineralnych z wydzieleniem wodoru. Występuje głównie na II stopniu utlenienia, co jest konsekwencją posiadania dziesięciu elektronów na zamkniętej powłoce d, charakteryzującej się w związku z tym dużą trwałością.

Jony cynku tworzą stabilne połączenia kompleksowe z wykorzystaniem pustych orbitali s i p. Zazwyczaj formują się w tetraedry. Szczególnie trwałe związki koordynacyjne powstają z ligandami przyłączonymi do jonu centralnego przez atom tlenu. W roztworach wodnych tworzą bezbarwny akwakompleks [Zn(H₂O)₄]²⁺. Sole cynku są również w większości bezbarwne.

Niewielkie ilości cynku są konieczne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Pierwiastek pełni, więc rolę mikroelementu. Można go znaleźć w wielu enzymach. Bierze udział w syntezie białek i kwasów nukleinowych oraz w wielu procesach życiowych, m. in.: gojenia ran, produkcji insuliny i witaminy A. Jego niedobór prowadzi do anemii, wad wrodzonych,

itd. Jest niezbędny również w rozwoju i wzroście roślin. Mimo pozytywnego wpływu na organizmy przy zbyt dużych stężeniach staje się dla nich toksyczny. Przy zawartości około 5µg/ml cynk nadaje wodzie metaliczny, gorzki smak. Stosowane w nadmiarze sole cynku są rakotwórcze.

Związki cynku znalazły też szerokie zastosowanie w przemyśle. Służą m.in. do wyrobu stopów (np. mosiądzu), tzw. suchych baterii, farb, leków, kosmetyków, powłok antykorozyjnych. Cynk chroni żelazo nawet wtedy, gdy warstwa ochronna ulegnie uszkodzeniu. Warstwa wodna stykając się z odsłoniętym żelazem, powoduje wytworzenie ogniwa galwanicznego z dwoma elektrodami, cynkową i powstałą z żelaza. Roztworzeniu ulega elektroda cynkowa, posiadająca niższy potencjał. Żelazo natomiast pozostaje nienaruszone. Tak liczne aplikacje stwarzają niestety duże prawdopodobieństwo zanieczyszczenia środowiska naturalnego związkami cynku [137]. Największa ilość tego metalu pochodzi ze złomów samochodowych. Współcześnie przy produkcji jednego samochodu stosowanych jest około 4 do 9 kg cynku [131]. Równie istotne jego źródło stanowią odpady komunalne, elektroniczne, ścieki, itp. Tak duże zużycie cynku, jego wysokie ceny oraz konieczność przestrzegania przepisów dotyczących ochrony środowiska, sprawia że około 30 % całkowitej ilości produkowanego metalu otrzymuje się na drodze recyklingu [131].

3.4.4. Normy polskie dopuszczające maksymalne wartości stężeń wybranych metali w wodach, ściekach i odpadach

Mimo, że opisane w poprzednich rozdziałach metale pełnią funkcję mikroelementów, to w większych stężeniach mogą powodować skażenie środowiska i zagrażać organizmom żywym. Stanowią specyficzną grupę czynników, ponieważ w większości nie podlegają biodegradacji ani rozkładowi do związków prostych [138]. Do rozprzestrzenienia metali przyczyniło się m.in.:

- spalanie paliw kopalnych,
- stosowanie nawozów i pestycydów, mających w składzie metale ciężkie,
- nieprawidłowe składowanie odpadów komunalnych i przemysłowych, narażonych na zjawisko wymywania,
- działalność zakładów metalurgicznych, odprowadzających metale w postaci: gazów, pyłów, ścieków i odpadów,
- działalność górnictwa i hutnictwa rud metali nieżelaznych, dotycząca przedostawania się do wód odcieków, pochodzących ze zbiorników magazynujących wody kopalniane [138].

W związku z powyższym, powstaje mnóstwo dokumentów, regulujących dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich i innych substancji w próbkach środowiskowych i odpadach.

Poniżej przedstawiono zapiski, dotyczące zawartości metali ciężkich w wodach powierzchniowych na terenie Polski.

Wody powierzchniowe i podziemne klasyfikuje się w następujący sposób:

- klasa I – wody bardzo dobrej jakości,
- klasa II - dobrej jakości,
- klasa III - zadowalającej jakości,
- klasa IV- niezadowalającej jakości,
- klasa V- złej jakości [139].

Graniczne wartości wskaźników jakości wód powierzchniowych w poszczególnych klasach przedstawiono w tabeli 5 [139]:

Tabela 5. Wartości graniczne wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne), odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych wszystkich kategorii [139].

| rodzaj wód | jednostka | wartości graniczne w klasach I-V | | | | |
|----------------|-----------|----------------------------------|----|----------------|----|---|
| | | I | II | III | IV | V |
| powierzchniowe | mg Zn/l | ≤ 1 | | nie ustala się | | |
| | mg Cu/l | ≤ 0,05 | | | | |
| | mg Co/l | ≤ 0,05 | | | | |

Kluczowym zagadnieniem ochrony środowiska jest również kontrola stanu odpadów składowanych na składowiskach. Stwarzają one potencjalne zagrożenie ekologiczne ze względu na fakt, iż z zalegających odpadów mogą być wymywane różnorakie toksyczne substancje, które w dalszej kolejności będą powodować skażenie najbliższego otoczenia. Do niebezpiecznych czynników należą również metale ciężkie. Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w różnych rodzajach odpadów umieszczono w poniższych tabelach (tabela 6-9).

W rozporządzeniu [140] można znaleźć wskazówki dotyczące sposobu badania prawdopodobieństwa wystąpienia zagrożenia toksynami. Mianowicie: „Dopuszczalne graniczne wartości wymywania wyznacza się przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 (test podstawowy) lub 2 (test pomocniczy) l/kg całkowitej zawartości składników, przy czym test pomocniczy wykonuje się w przypadku braku możliwości przeprowadzenia testu podstawowego”.

Tabela 6. Dopuszczalne graniczne wartości wmywania z odpadów obojętnych [140].

| zakres badań | dopuszczalne graniczne wartości wmywania [mg/kg suchej masy] | |
|--------------|--|---|
| | ciecz/faza stała = 10 l/kg test podstawowy | ciecz/faza stała = 2 l/kg test pomocniczy |
| miedź (Cu) | 2 | 0,9 |
| nikiel (Ni) | 0,4 | 0,2 |
| cynk (Zn) | 4 | 2 |

Tabela 7. Dopuszczalne graniczne wartości wmywania z odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych [140].

| zakres badań | dopuszczalne graniczne wartości wmywania [mg/kg suchej masy] | |
|--------------|--|---|
| | ciecz/faza stała = 10 l/kg test podstawowy | ciecz/faza stała = 2 l/kg test pomocniczy |
| miedź (Cu) | 50 | 25 |
| nikiel (Ni) | 10 | 5 |
| cynk (Zn) | 50 | 25 |

Tabela 8. Dopuszczalne graniczne wartości wmywania z odpadów niebezpiecznych [140].

| zakres badań | dopuszczalne graniczne wartości wmywania [mg/kg suchej masy] | |
|--------------|--|---|
| | ciecz/faza stała = 10 l/kg test podstawowy | ciecz/faza stała = 2 l/kg test pomocniczy |
| miedź (Cu) | 100 | 50 |
| nikiel (Ni) | 40 | 20 |
| cynk (Zn) | 200 | 90 |

Tabela 9. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania z odpadów stałych, nie wchodzących w reakcję odpadów niebezpiecznych do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne [140].

| zakres badań | dopuszczalne graniczne wartości wymywania [mg/kg suchej masy] | |
|--------------|---|---|
| | ciecz/faza stała = 10 l/kg test podstawowy | ciecz/faza stała = 2 l/kg test pomocniczy |
| miedź (Cu) | 50 | 25 |
| nikiel (Ni) | 10 | 5 |
| cynk (Zn) | 50 | 25 |

Na terenie Polski szczegółowo regulowane są wytyczne w zakresie ochrony przyrody poprzez Ustawę - Prawo ochrony środowiska, ale także przepisy ustanowione przez Unię Europejską. Powyżej zacytowano jedynie kilka przykładów, traktujących o dopuszczalnych stężeniach wybranych metali ciężkich w próbkach środowiskowych.

3.5. SPOSOBY ELIMINACJI JONÓW METALI

Konieczność usuwania nadmiaru metali ciężkich ze środowiska, ale także chęć odzysku cennych surowców ze ścieków lub odpadów zaskutkowało rozpoczęciem wzmoczonych badań nad wynalezieniem odpowiednich do tego celu rozwiązań.

W obecnych czasach znanych jest już wiele sposobów eliminacji metali ciężkich. Pierwszym przykładem jest zjawisko tzw. biosorpcji, w którym żywa lub martwa biomasa sorbuje jony metali z roztworów [141]. Do biomasy zalicza się wszystkie materiały pochodzenia roślinnego i zwierzęcego zdolne do biodegradacji. Wiązanie metali przez biomasę zachodzi dzięki obecności na jej powierzchni grup funkcyjnych zdolnych do połączeń z jonami metali i odbywa się na zasadzie wymiany jonowej lub reakcji kompleksowania. W roli sorbentów naturalnych dobrze sprawdzają się np. łupiny orzechów, obierki lub skórki z warzyw i owoców, łodygi i łuski ryżu, trociny itp. Ponadto dla poprawy właściwości sorbcyjnych ww. materiałów często dokonuje się ich modyfikacji, przykładowo poprzez chemiczną lub fizyczną aktywację i otrzymanie węgla aktywnych [141], czy też dodanie minerałów skałowórczych [142].

Poza biosorpcją bardzo często stosuje się: elektrolizę, strącanie chemiczne i filtrację oraz wymianę jonową.

Ograniczeniem elektrolizy jest m.in. to, że stężenia metali w oczyszczanych roztworach muszą być na wysokim poziomie, poza tym proces jest kosztowny, bo wymaga stosowania specjalistycznej aparatury oraz generuje duże zużycie energii [143].

Bardzo szerokie zastosowanie znalazły także substancje posiadające zdolności jonowymienne takie jak zeolity czy żywice jonowymienne, ogólnie określane mianem jonitów. Zeolity należą do grupy krzemianów lub mogą się składać z syntetycznych materiałów np. takich jak popiół [144], natomiast żywice są syntetycznymi polimerami organicznymi posiadającymi specjalne grupy kwasowe (kationity) lub zasadowe (anionity), zdolne do wiązania substancji. Zaletami jonitów jest ich duża skuteczność oraz możliwość regeneracji, ale wadą jest dość wysoka cena. Zeolity dzięki nietoksyczności oraz swojej ogromnej powierzchni właściwej znalazły zastosowanie również w medycynie i są używane jako leki usuwające metale ciężkie i toksyny z organizmów. Możliwości aplikacyjnych zeolitów jest bardzo wiele i są stosowane w różnych gałęziach przemysłu, podobnie zresztą jak żywice. Można je znaleźć na przykład w oczyszczalniach ścieków, gdzie używa się ich do eliminacji frakcji jonów metali z osadów ściekowych [145,146]. Jonity stosowane są także przy odzysku cennych metali z porowatych brył zalegających dna oceanów, tzw. konkrecji oceanicznych [147]. Sorbenty krzemionkowe są natomiast powszechnie używane do eliminacji metali z wód i ścieków przemysłowych, ale dzięki modyfikacji związkami srebra zabijają także szkodliwe bakterie i glony [148].

Powszechnie używane metody strącaniowe są z kolei proste i stosunkowo tanie, ale nie zawsze wystarczająco efektywne. Możliwa jest na przykład neutralizacja czy strącanie metali za pomocą wodorotlenków [149,150]. Niedogodnością tych technik jest pozostający osad, z którego w dalszym etapie trudno rozdzielić poszczególne metale. Problem stanowi także częściowa rozpuszczalność powstających w obecności nadmiaru czynnika strącającego wodorotlenków, co wymusza utrzymywanie stałego pH. Z danych literaturowych wynika, że sposobem na rozwiązanie tego problemu jest zastosowanie substancji strącającej, która trwale wiąże metale na zasadzie reakcji kompleksowania [151,152].

Zjawisko wiązania jonów metali w kompleksy przez związki mające odpowiednie grupy funkcyjne zostało wykorzystane również przy otrzymywaniu katalizatorów heterogenizowanych. Są to substancje posiadające zarówno cechy klasycznych katalizatorów homogenicznych jak i heterogenicznych. Metal przejściowy (centrum aktywne) jest połączony wiązaniem koordynacyjnym z polimerem lub silikażelem (nośnikiem), który posiada specjalne grupy funkcyjne. Możliwe jest też otrzymywanie katalizatorów heterogenizowanych poprzez polimeryzację kompleksów, posiadających na przykład wiązania nienasycone. Katalizatory cieszą się dużym zainteresowaniem, ponieważ są wysoce selektywne, dobrze rozpuszczalne w roztworach wodnych lub rozpuszczalnikach organicznych, poza tym można je łatwo oddzielić z mieszaniny poreakcyjnej. Wadą jest możliwość wymywania katalizatora

z nośnika, dlatego istotne jest stabilne związanie nośnika z metalem, co zależy od trwałości powstającego kompleksu nośnika z centrum aktywnym. Przykładem katalizatora heterogenizowanego jest katalizator platynowy, otrzymany w wyniku osadzenia kompleksu platyny na zmodyfikowanej krzemionce. Stosuje się go w procesie hydrosililowania butenów i użykuje butylochlorosilany [153]. Kolejnym przykładem jest katalizator rodowy, stosowany w reakcjach hydroformylacji związków nienasyconych [154].

Równoległe wraz z rozwojem dziedziny zajmującej się katalizatorami heterogenizowanymi ewoluowały również technologie oparte na modyfikowanych polimerach.

Przykładowo w 1993 roku wytworzono porowaty materiał polimerowy do eliminacji jonów metali z roztworów. Substancja składała się z polichlorku winylu, plastyfikatora, środka spieniającego-perhydrofluorowęglanu oraz pyłów z odpadów mieszanych [155]. W kolejnym wynalazku wykorzystano usieciowione grupy tiomocznikowymi polistyren w postaci jonitu, który był pomocny przy wydzieleniu złota i platynowców z odpadów o różnej zawartości tych metali [156]. Z kolei poprzez modyfikację kopolimeru chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu lub chlorometylowanego kopolimeru styrenu i diwinylobenzenu za pomocą amin I, II i III rzędowych otrzymano polimerowe jonity, służące do wiązania jonów ze stężonych kwaśnych roztworów, odpadów pohnitriczych czy ścieków hydrometalurgicznych [157]. Pod koniec zeszłego roku w czasopiśmie RSC Advances Journal opublikowano natomiast artykuł, dotyczący modyfikacji polimeru za pomocą diketonów i nanorurek, który działa również jak czynnik kompleksujący jony metali [158].

Modyfikacja polimerów stanowi więc nadal ciekawy i niewyczerpany przedmiot badań, a obszar praktycznych zastosowań otrzymanych produktów coraz bardziej się powiększa. Mimo to od wielu lat poszukuje się dużo prostszych sposobów syntezy wyspecjalizowanych polimerów, także tych posiadających duże powinowactwo i selektywność wiązania jonów metali. Z literatury wynika, że substancje te można przykładowo uzyskać poprzez rozpuszczanie polimeru wraz ze związkiem posiadającym grupy funkcyjne zdolne do wyłapywania jonów metali. Metodę tę użyto m.in. przy otrzymaniu pochodnej polimerowej, stosowanej do obróbki powierzchni metali i odzysku ich z powierzchni tworzyw sztucznych. Kompozycja zawierała polimer, związek zdolny do wiązania metali, rozpuszczalnik odpowiedni do roztworzenia polimeru i środek emulgujący [159]. Podobnie wytworzono cienkowarstwowe elektrolity kopolimerowe. Syntezowano je przez wylanie na płaską powierzchnię mieszaniny roztworu polimeru (kopolimeru dwutlenku siarki np. z tlenkiem etylenu) i soli metalu alkalicznego, a następnie odparowywano rozpuszczalnik [160].

Opisane wyniki badań i uzyskane wynalazki doprowadziły ostatecznie do powstania metod membranowych, które są stosunkowo nowym trendem w eliminacji i odzysku jonów metali ze ścieków i odpadów. Technika polega na wykorzystaniu polimerowej membrany o właściwościach hydrofilowych, w której jest rozpuszczony ligand. Ligand tworzy z wybranym metalem

związek kompleksowy i tym samym usuwa jego jon z roztworu pierwotnego. Kolejno jon zostaje przeniesiony do fazy odbiorczej, w której się rozpuszcza i odzyskany w zagęszczonej postaci.

Metody membranowe zostały opisane szczegółowo w kolejnym rozdziale pracy.

3.6. CHARAKTERYSTYKA MEMBRAN CIEKŁYCH

Membraną nazywamy półprzepuszczalną barierę dla transportu masy, znajdującą się pomiędzy dwoma fazami (ciekłymi lub gazowymi). Kluczowe jest, aby poszczególne składniki mieszaniny (wspomniana masa), które mają być rozdzielone, poruszały się z różną szybkością.

Za prekursorów metod membranowych uważa się Habera i Klemensiewicza, którzy w 1906 roku zaobserwowali, że możliwy jest transport substancji przez cienki film olejowy, zachodzący w roztworze wodnym wskutek gradientu stężeń. Li [161] natomiast w 1968 roku jako pierwszy użył w badaniach emulsyjne membrany ciekłe i zapoczątkował rozwój tej dziedziny, stosowanej od tej pory w różnych gałęziach przemysłu. Metody membranowe służą m.in. do separacji gazów, oczyszczania wody, filtracji i separacji. Takie zastosowanie aplikacyjne jest możliwe dzięki prostej koncepcji, modularności rozwiązania, niskim kosztom zużycia energii, łatwości powiększenia skali i pozytywnemu oddziaływaniu na środowisko.

Jeżeli membrany będą postrzegane jako półprzepuszczalne separatory faz, to tradycyjne pojęcie błony jako polimerowej folii może być rozszerzone i obejmować ciecz. Membrany takie nazywamy ciekłymi (LM, ang. Liquid Membranes). Układ membranowy składa się wtedy z cieczy organicznej niemieszającej się ani z fazą zasilającą (donorową), ani z fazą odbierającą (akceptorową). Membrana stanowi w tym przypadku półprzepuszczalną barierę między fazami, które są przeważnie roztworami wodnymi. Transport przez membrany ciekłe obejmuje zarówno procesy ekstrakcji ciecz-ciecz jak i separacji membranowej [162].

Powszechnie przyjęty mechanizm transportu przez membrany ciekłe to dyfuzja. Składniki dyfundują przez membranę wskutek gradientu stężeń. Przy czym efektywność i selektywność transportu przez LM można znacznie zwiększyć poprzez wprowadzenie substancji kompleksującej (nośnika) do ciekłej membrany. Nośnik w LM reaguje odwracalnie z substancją znajdującą się w fazie donorowej, tworząc kompleks.

Membrany ciekłe dzieli się na:

- membrany grubowarstwowe (BLM, ang. Bulk Liquid Membranes),
- ciekłe membrany immobilizowane (SLM, ang. Supported Liquid Membranes),
- ciekłe membrany emulsyjne (ELM, ang. Emulsion Liquid Membranes) [58].

Membranę w BLM stanowi ciecz niemieszająca się z fazami wodnymi, niekiedy domieszkowana nośnikiem. Układy te mają prostą budowę. Zazwyczaj posiadają postać U-rurki, gdzie w ramionach znajdują się fazy, a przedziela je ciekła membrana umieszczona na dnie. Takie rozwiązanie techniczne nie znalazło zastosowania w przemyśle. Niemożliwe i mało opłacalne stałoby się odtworzenie na makro skalę systemu, zapewniającego odpowiednią grubość membrany, powierzchnię międzyfazową, a tym samym efektywne działanie membrany. BLM zostały zdominowane przez SLM, dzięki osadzeniu ich na szkielecie polimerowym [162].

Głównym elementem układów membranowych SLM jest porowata bariera, zawierająca przenośnik jonów i rozdzielająca dwie fazy wodne. Ciekła membrana immobilizowana zapobiega mieszaniu się faz, jednocześnie dzięki porom o średnicy 0,01 do 1 μm , umożliwia przenoszenie jonów między fazami. Osnową do budowy membrany SLM są zazwyczaj tworzywa sztuczne, np.: polichlorek winylu, polipropylen, poliamidy, modyfikowana celuloza, itp [163].

Ciekłe membrany immobilizowane mogą być syntezowane w różnych kształtach. Płaskie membrany są odpowiednie do badań, jednak w zastosowaniach przemysłowych lepiej sprawdzają się formy spiralne, gdzie aktywna powierzchnia membrany jest dużo większa. Gotowe błonki są zwijane w spirale, a pomiędzy nimi umieszcza się dodatkowo siatkę z tworzywa, która zapewnia przemieszczanie się faz. Inną formą SLM są moduły kapilarne, składające się z pewnej liczby rurek o średnicy 200 μm . Włókna są wewnątrz nasycone roztworem organicznym i przepływa tutaj faza odbierająca, faza zasilająca opłukuje zaś zewnętrzną stronę rurek [163].

Głównym problemem technologii SLM jest stabilność. Mowa tutaj m.in. o chemicznej trwałości nośnika, jak i o mechanicznej odporności porowatego podłoża. W celu poprawy parametrów stabilności tworzone są coraz nowsze i lepsze układy. Są modyfikacjami ciekłych membran immobilizowanych. Wśród nich spotykać można takie technologie jak: żele LM, membrany jonowymienne, spęczniałe membrany polimerowe, a także polimerowe membrany inkluzyjne (PIM). Te ostatnie są tworzone metodą wylewania roztworu otrzymanego przez zmieszanie polimeru, fazy organicznej (przenośnika) oraz zmiękczacza, tzw. plastyfikatora, dodawanego do mieszaniny w celu zmniejszenia twardości i wytrzymałości membrany, przy równoczesnym zwiększeniu elastyczności [162].

Ciekłe membrany emulsyjne (ELM), jak już wspomniano wcześniej, zostały wymyślone przez Li [161]. Faza odbiorcza jest zemulgowana w niemieszającą się ciekłą membranę. Następnie emulsja zostaje rozproszona w roztworze zasilającym i ma miejsce przeniesienie składnika z fazy zasilającej do odbiorczej. Głównym problemem ELM jest stabilność emulsji [162,164].

3.6.1. Transport przez membrany

Składniki roztworów mogą być transportowane przez membranę na kilka sposobów. Możliwe są cztery mechanizmy przenoszenia jonów:

- a) transport prosty,
- b) transport wspomagany,
- c) transport sprzężony przeciw-transport,
- d) transport sprzężony współtransport [162].

Transportem prostym definiuje się zjawisko przechodzenia związków wywołane rozpuszczalnością w membranie ciekłej. Proces jest kontynuowany do momentu wyrównania stężeń substancji w fazie zasilającej i odbiorczej. Przenoszona substancja nie reaguje w sposób chemiczny ze składnikami membrany, pozostaje w tej samej formie w obu fazach. Inna forma transportu prostego ma miejsce, gdy przeniesiona substancja staje się substratem i reaguje ze związkiem zawartym w fazie odbiorczej. Wtedy stężenie substancji usuwanej nie osiągnie stanu równowagi, a transport będzie trwał dopóki nie nastąpi całkowite przejście cząsteczek z fazy zasilającej [162].

Transport wspomagany realizowany w przypadku membran ciekłych, stanowi jedno z najważniejszych zastosowań chemii supramolekularnej. Może zachodzić na zasadzie reakcji podziału, kompleksowania lub dyfuzji. Substancja z fazy donorowej jest kompleksowana przez przenośnik (jonofor) zawarty w membranie i uwalniana do fazy odbiorczej. Przenośnik zwiększa szybkość transportu i zapewnia znaczną selektywność procesu. Trwa on do momentu uzyskania jednakowej wartości stężeń po obu stronach LM lub do całkowitego usunięcia substancji z fazy zasilającej. Transport wspomagany oraz prosty mogą zachodzić równocześnie.

Synteza i wykorzystanie różnych związków chemicznych, jako nośników w membranach ciekłych, jest w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat przedmiotem intensywnych badań naukowców [162].

Przeciw-transportem natomiast nazywany jest transport odbywający się wbrew gradientowi stężeń. Polega na przeniesieniu za pomocą nośnika substancji A z fazy zasilającej do odbierającej, przy jednoczesnym przeniesieniu substancji B (przeważnie jonu wodorowego) w przeciwnym kierunku. W momencie wyrównania stężeń substancji B proces ustaje. Odpowiednie zaplanowanie procesu, w tym dobór stężeń pozwala na całkowitą ekstrakcję substancji A z fazy zasilającej.

We *współtransportcie* przez membranę ciekłą substancja przenoszona jest wspólnie z towarzyszącym składnikiem. Rodzaj i właściwości tego drugiego wpływają na parametry procesu, który odbywa się do momentu wyrównania stężeń. Szybkość transportu regulowana jest poprzez stężenie substancji towarzyszącej. Współtransport jest najczęściej spotykaną formą transportu przez membrany ciekłe.

3.6.2. Jonofory

Na proces transportu substancji przez membrany ciekłe wpływa obecność cząsteczek transportowych, zwanych jonoforami. Mogą one pełnić rolę przenośników lub kanałów jonowych. Przenośnik jonowy jest cząsteczką, która wiąże jony przemiennie po jednej stronie membrany. Kanałem jonowym

nazywamy natomiast otwartą ścieżkę, która umożliwia przenoszenie jonów z obu stron membrany jednocześnie. W przypadku polimerowych membran inkluzyjnych mamy do czynienia z przenośnikami jonów.

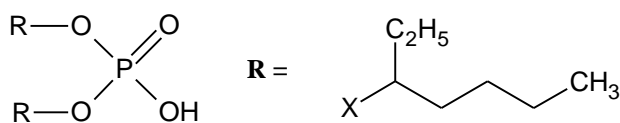
Zastosowanie odpowiedniego przenośnika jest istotne dla procesu transportu. Jego rodzaj ma wpływ m.in. na selektywność, szybkość przenoszenia jonów, ale także na trwałość membrany. Kluczem do uzyskania zadawalających wyników badań, świadczących o skuteczności technologii membranowej, jest dobór odpowiedniego przenośnika. Substancje komercyjne stosowane najczęściej w technice membranowej umożliwiają wprowadzić efektywne wydzielanie jonów, ale selektywność procesu jest niewielka. Naukowcy prowadzą syntezę nowych jonoforów oraz optymalizują warunki separacji jonów metali przez membrany, w celu dostosowania ich do specyficznych czynników tzn. pH procesu czy obecności jonów przeszkadzających.

Transport jonów przy udziale przenośników opisują następujące etapy:

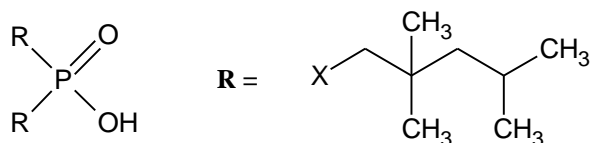
- tworzenie w fazie zasilającej kompleksu zbudowanego z przenoszonej substancji wraz z nośnikiem,
- dyfuzja kompleksu przez membranę do fazy odbierającej,
- rozpad związku kompleksowego i uwolnienie transportowanej substancji do fazy odbierającej [165,166].

W trakcie transportu nośnik musi wyprzeć wodę, znajdującą się w sferze koordynacyjnej jonu, zobojętnić jego ładunek i tym samym zwiększyć hydrofobowość kompleksu. Oczekuje się, aby przenośnik szybko reagował, ale także by preferował tylko jeden rodzaj jonów. Aspektem selektywności w odniesieniu do różnych metali jest obecność atomu donorowego i grupy jonowej w cząsteczce przenośnika [167].

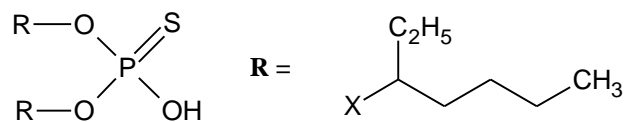
Przykładowo wysoką selektywnością w stosunku do cynku charakteryzują się pochodne fosforoorganiczne:



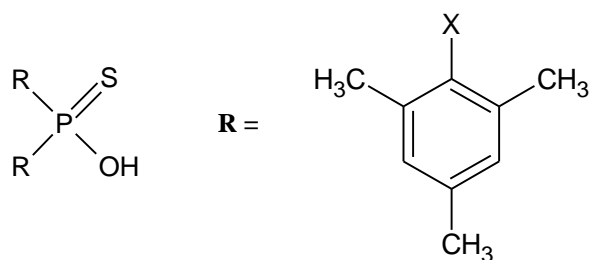
kwasy di(2-etyloheksylo)fosforowy D2EHPA



kwasy di(2,2,4-trimetylopentylo)fosfonowy (Cyanex 272)



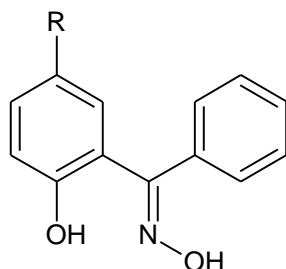
Kwas di(2-etyloheksylo)tiofosforowy (MTPA)



kwas di(2,2,4-trimetylofenylo)dityofosfonowy (Cyanex 301)

Rys. 15. Przenośniki fosforoorganiczne [167].

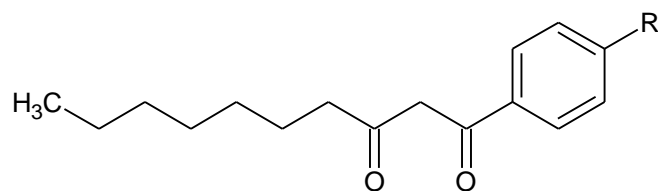
Hydroksyoksymy są z kolei związkami preferencyjnie przenoszącymi jony miedzi. Należą do nich m.in. nośniki o nazwach zwyczajowych LIX-63 i LIX-64 [167]. Struktura pierwszego z nich znajduje się poniżej.



Rys. 16. LIX-63 [167].

β -diketony do tej pory nie były używane na szeroką skalę jako przenośniki jonów w PIM. Znalazły natomiast zastosowanie jako ekstrahenty w ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Dobrze znanymi związkami są: 1-fenyl-3-izoheptylo-1,3-propandion (nazwa handlowa LIX-54) oraz 1-fenylodekano-1,3-dion (LIX 54-100) [168-177].

Strukturę tego drugiego pokazano na poniższym rysunku (rys. 17).



R - podstawnik alkiłowy

Rys. 17. LIX 54-100.

Używając LIX 54 można separować cynk i nikiel ze środowisk słabo zasadowych. Natomiast LIX 54-100 jest ekstrahentem jonów miedzi, głównie z roztworów amoniakalnych. Nie jest selektywny wobec żelaza(III) [168-177].

3.6.3. Wielkości opisujące transport przez PIM

Transport jonów poprzez polimerowe membrany inkluzyjne opisują następujące wielkości:

- strumień przenoszenia jonów, czyli ilość jonów przechodząca w jednostce czasu przez membranę o danej powierzchni:

$$J = -\frac{dn}{Adt} = -\frac{Vdc}{Adt} \text{ [mol/m}^2\text{s]} \quad (45)$$

gdzie:

n - ilość jonów przechodzących przez membranę (liczebność),

A - powierzchnia membrany [m^2],

t - czas trwania procesu [s].

Proces transportu opisuje zaś równanie kinetyczne pierwszego rzędu, odnoszące się do przenoszonych jonów metalu:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (46)$$

gdzie:

c_0 - początkowe stężenie jonów metalu w fazie zasilającej [mol/dm^3],

c - stężenie jonów metalu w fazie zasilającej po czasie t [mol/dm^3],

k - stała szybkości [h^{-1}].

W przypadku, gdy zależność $\ln(c/c_0)/t$ posiada wysoką korelację liniową, możliwe jest wyznaczenie stałej szybkości k oraz strumienia początkowego J_0 :

$$J_0 = \frac{V}{A} kc_0 \text{ [mol/m}^2\text{s]} \quad (47)$$

gdzie:

J_0 - strumień przy $t = 0$,

V - objętość fazy zasilającej [m^3],

c_0 - stężenie [mol/m^3].

- współczynnik przepuszczalności (P) jest kolejną wielkością opisującą transport przez PIM:

$$P = -\frac{V}{A}k \text{ [m/s]} \quad (48)$$

- współczynnik selektywności (S), stosowany do ilościowego opisu procesu rozdzielania jonów metali przez PIM:

$$S_{M_1/M_2} = \frac{J_{0,M_1}}{J_{0,M_2}} \quad (49)$$

gdzie:

S - współczynnik selektywności metalu M_1 w stosunku do M_2 ,

J_0, M_1 - strumień początkowy dla jonów metalu M_1 ,

J_0, M_2 - strumień początkowy dla jonów metalu M_2 .

- współczynnik wydzielania jonów metali z fazy zasilającej do fazy odbierającej, definiowany jako RF :

$$RF = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\% \quad (50)$$

3.6.4. Zastosowanie membran ciekłych

Ciekłe membrany immobilizowane znalazły zastosowanie w wielu procesach i technologiach. Ze względu na dużą wydajność separacji są z powodzeniem używane nawet na skalę przemysłową.

W literaturze fachowej można znaleźć wzmianki dotyczące aplikacji membran SLM m.in. w:

- analityce, jako nowa alternatywa do przygotowania próbek,
- chemii organicznej i nieorganicznej,
- hydrometalurgii,
- biotechnologii, np. do oddzielania fruktozy w trakcie produkcji etanolu [178],
- inżynierii chemicznej i biomedycznej,
- separacji gazów, przykładowo Al Marzouqi i współpracownicy [179] zaprojektowali metodę wydzielania CO_2 z mieszaniny CH_4 i CO_2 ,

- separacji jonów metali [180]. Metale ciężkie często pochodzą z obszarów wydobywania rud czy rafinacji, terenów nawożonych, ścieków z garbiarni i zakładów papierniczych, z baterii itp.
- badania ich zawartości np. w moczu [181, 182], czy w rzece [183],
- procesie oddzielania związków organicznych (stereoizomerów, związków hydrofobowych i hydrofilowych, peptydów [184], itd.). Możliwe jest usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków odprowadzanych z terenów przemysłowych lub rolniczych. Przykładem jest eliminacja fenolu [185].
- technologii wzbogacania próbek, przykładowo w takie substancje jak herbicydy.

Techniki membranowe pozwalają na separację dużej ilości związków, z jednoczesnym zmniejszeniem ilości użytej fazy organicznej. Są metodami efektywnymi i selektywnymi. Jak każda metoda separacji, także SLM ma mimo wszystko pewne ograniczenia. Najważniejszym jest stabilność membran. W celu zmniejszenia tego problemu prowadzone są liczne badania naukowe.

Podsumowując, układy membranowe SLM posiadają duży potencjał aplikacyjny i proekologiczny, przez co jak do tej pory stanowią najlepszą alternatywę dla znanych technik separacyjnych. Tworzenie membran, charakteryzujących się dużą trwałością i selektywnością przy ciągle zaostrzających się przepisach o ochronie środowiska, umożliwia ich aplikację w technologiach przemysłowych. Rosnąca popularność powoduje z kolei obniżenie kosztów inwestycji, a przez to zastosowane metody stają się bardziej dostępne i opłacalne.

3.6.5. Właściwości fizykochemiczne membran

W publikacjach opisujących zastosowanie polimerowych membran inkluzyjnych bardzo często charakteryzuje się dodatkowo właściwościami fizykochemicznymi. Do określenia stabilności termicznej stosuje się analizę termogravimetryczną, a do obrazowania struktury błon mikroskopijnie [186,187].

3.6.5.1. Analiza termogravimetryczna TG i DTG

Analiza termiczna jest dość starą metodą instrumentalną. Po raz pierwszy została opisana w 1887 r. przez Le Chateliera w pracy pt. „O działaniu ciepła na gliny”. Autor ogrzewał próbkę gliny w piecu elektrycznym i mierzył jej temperaturę stosując termoelement i galwanometr zwierciadłowy. Istotnych modyfikacji w 1899 r. dokonał Roberts-Austen [188], poprzez wprowadzenie substancji wzorcowej odpornej na przemiany termiczne, umieszczonej w piecu wraz z badaną próbką. Jej rolę pełnił platynowy blok. Obecność wzorca wyeliminowała zewnętrzne efekty termiczne [189].

Analiza termogravimetryczna TG (ang. Thermal Gravimetric Analysis) polega na wyznaczeniu zmian masy próbki w funkcji czasu przy zachowaniu stałej temperatury lub w funkcji temperatury przy założeniu jej zmian w czasie. Masa próbki zazwyczaj maleje. Możliwy jest również przyrost masy, będący skutkiem reakcji ze składnikami atmosfery. Zmiany masy zależą od

stechiometrii reakcji, zachodzących w czasie badania. Technika pozwala na określenie wielkości przemiany termicznej i temperatury, w której owa przemiana zachodzi oraz oznaczenie konkretnych składników próbki. Poza tym w trakcie ogrzewania w badanym materiale zachodzą przemiany fizyczne i chemiczne takie jak: parowanie, sublimacja (przemiany fazowe), redukcja lub utlenianie. Są one bezpośrednią przyczyną utraty masy [190-192].

Współczesna analiza prowadzona jest przy użyciu komory wagowej lub termowagi, połączonej z piecem, w którym umieszcza się próbkę w naczyniu platynowym. Temperatura wewnątrz mierzona jest za pomocą termopary. Badania mogą być prowadzone zarówno w powietrzu, jak i w gazie obojętnym, np. azocie lub argonie. Badaną próbkę oraz substancję wzorcową ogrzewa się w tym samym czasie, w jednakowych warunkach. Ogrzewane materiały są zaopatrzone w termoelementy, pozwalające na mierzenie zachodzących przemian. Zależność temperatury pieca od czasu powinna mieć charakter liniowy [189]. Na krzywej TG obserwuje się natomiast obszar plateau, określający brak zmian w masie, i obszar, w którym zmiany są widoczne. Jeżeli w badanym materiale zachodzi reakcja endotermiczna, to jego temperatura jest niższa w stosunku do wzorca. Natomiast, jeśli mamy do czynienia z przemianą egzotermiczną, wtedy temperatura próbki jest wyższa niż substancji wzorcowej. Wskazania przyrządu rejestrowane są automatycznie i otrzymują się krzywą $\Delta T=f(T)$ [189].

Często wykresowi TG towarzyszy różnicowa krzywa termogravimetryczna DTG (ang. Differential Thermal Gravimetric Analysis), czyli jej pierwsza pochodna, która jeszcze wyraźniej obrazuje zmiany zachodzące w badanym materiale pod wpływem temperatury [193,194].

Termogravimetria ma coraz szersze znaczenie aplikacyjne. Służy m.in. do oznaczania wilgoci, produktów gazowych, analizy ilościowej, analizy składu stechiometrycznego. Możliwa jest charakterystyka surowców, identyfikacja produktów rozkładu, a przede wszystkim analiza porównawcza stabilności termicznej [195].

3.6.5.2. Analiza mikroskopowa

Do badania powierzchni polimerowych membran inkluzyjnych naukowcy zazwyczaj stosują mikroskop sił atomowych (AFM, ang. atomic force microscope) lub skaningowy mikroskop elektronowy (SEM, ang. scanning electron microscope).

Początek rozwoju optyki elektronowej przypada na rok 1924, kiedy to de Broglie wysunął postulaty teorii falowej. W 1931 r. powstał pierwszy mikroskop elektronowy, skonstruowany przez Knolla i Ruska w Politechnice Berlińskiej. Natomiast w 1939 r. przedsiębiorstwo Metropolitan Vickers wystawiło do sprzedaży pierwszy model fabryczny.

Dzięki **skaningowej mikroskopii elektronowej, SEM** możliwa jest analiza strukturalnie zróżnicowanych powierzchni badanego materiału i uzyskanie obrazu o dużej ostrości. Stosuje się ją do badania substancji

organicznych, jak i nieorganicznych. Technika w większości przypadków nie wymaga skomplikowanych metod przygotowawczych. Próbkę poddawane analizie SEM muszą przewodzić prąd elektryczny i być uziemione w trakcie zwykłego obrazowania. Metale i stopy należy wstępnie oczyścić. Substancje nieprzewodzące narażają na największe problemy, ponieważ podczas analizy ładują się elektrycznie. Przeshkadza to w obserwacji. Istnieje kilka sposobów pozwalających zapobiegać temu zjawisku. Stosuje się:

- pokrycie powierzchni ciała stałego warstwą związków antyelektrostatycznych (np. grafitem, złotem, platyną, wolframem, chromem, irydem, osmem) [196],
- technika ESEM (ang. environmental scanning electron microscopy) środowiskowej skaningowej mikroskopii elektronowej, pozwalająca na obserwację in-situ procesów chemicznych [197],
- wtapienie próbki w przewodzącej żywicy.

Materiały organiczne przed analizą SEM utrwala się i pozbawia się wody, np. przez moczenie w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak aldehyd glutarowy czy mrówkowy [198,199], a później wypełnienie acetonem czy etanolem [200].

Nowoczesne mikroskopy nazywane są wysokorozdzielczymi mikroskopami skaningowymi, ponieważ charakteryzują się wysoką zdolnością rozdzielczą, która wynosi ok. 1 nm. Umożliwia to obserwację nawet najmniejszych szczegółów próbki.

Mikroskopia elektronowa cechuje się dużo lepszą rozdzielczością niż mikroskopia świetlna. Charakteryzuje się mniejszą długością fali przyspieszonych elektronów (0,5 nm) w stosunku do długości fali światła widzialnego. Skutkiem jest możliwość uzyskania w przypadku SEM maksymalnego powiększenia o wartości nawet 3 milionów raz. Konieczne jest jednak prowadzenie badań w próżni [197].

Wiązką pierwotną w mikroskopie elektronowym jest wiązka elektronów, otrzymywana na drodze emisji elektronowej: termoelektronowej (w wysokiej temperaturze, na termokatodach), polowej (pod wpływem silnego pola elektrycznego) lub wtórnej (elektrony, padając na powierzchnię próbki, wybijają z niej elektrony wtórne) [201]. Promieniowanie elektronowe jest strumieniem fotonów, a poruszające się w nim cząstki to fotony. Ich źródłem jest działo elektronowe. Soczewki kondensatora natomiast ogniskują wiązkę pierwotną. Obiektyw oraz cewki skanujące i odchylające skupiają elektrony na badanym materiale [202].

Standardowy SEM składa się, więc z:

- działa elektronowego,
- układu soczewek elektromagnetycznych (kondensora, cewek skanujących/odchylających),
- obiektywu,
- detektorów,
- układu przetwarzającego zebraną informację,
- układu pomp wytwarzających próżnię [197].

Ponadto współczesne mikroskopy mogą być wyposażone w szereg przystawek rozszerzających możliwości aplikacyjne aparatu, np. analizatory rentgenowskie, przystawki antykontaminacyjne, umożliwiające pomiar w niskiej temperaturze [203,204]. Możliwe jest również wyznaczenie chropowatości, wymiarów fraktalnych i korozji [205,206].

Technika SEM posiada szerokie zastosowanie m.in. w:

- badaniach fraktograficznych i zużycia trybologicznego,
- śledzeniu zniszczeń korozyjnych [207],
- analizie powierzchni i obszarów przypowierzchniowych próbek,
- analizie składu chemicznego,
- badaniach krystalograficznych,
- wyznaczaniu własności magnetycznych i elektrycznych,
- kontroli jakości materiałów [197],
- biologii, zoologii, medycynie,
- określaniu struktur wewnątrzkomórkowych,
- charakteryzowaniu defektów badanych powierzchni,
- technice śledczej.

Mikroskopia sił atomowych, AFM (ang. atomic force microscopy), dzięki istnieniu sił międzyatomowych, pozwala na obserwację struktur ze zdolnością rozdzielczą na poziomie pojedynczych atomów. Pierwszą konstrukcję mikroskopu AFM wykonali w 1986 roku Binnig, Quate i Gerber [208]. Inspiracją do budowy mikroskopu sił atomowych była chęć ulepszenia skaningowego mikroskopu tunelowego STM. Wykorzystano oddziaływania międzyatomowe, umożliwiające obserwację powierzchni izolatorów.

Jednym z najistotniejszych elementów w mikroskopie sił atomowych jest tzw. ostrze na mikrodźwigni (mikrobelce), która odchylając się pozwala na wyznaczenie siły oddziaływań międzyatomowych między atomami ostrza a atomami badanej powierzchni. Istnienie tych sił umożliwia obrazowanie powierzchni materiału na zasadzie wykorzystania detekcji ruchów ostrza. Zbiór wartości sił otrzymanych z całej powierzchni próbki, jest przetwarzany na wizualizację. W celu dokonania dokładnej analizy obrazów, należy przeprowadzić szczegółową dyskusję oddziaływań. W najprostszej sytuacji przyjmuje się, iż otrzymana wizualizacja pochodzi z interpretacji najwyżej położonych atomów ostrza i próbki.

Przy pomocy metody AFM możliwe jest uzyskanie charakterystyki struktury powierzchni, ale także właściwości fizycznych, np. tarcia, adhezji, rozkład ładunku elektrostatycznego, przewodności elektrycznej itd. Technika nie potrzebuje wymagających procedur przygotowania próbek. Pomiary mogą być prowadzone w powietrzu, próżni, ale również w cieczy. Możliwa jest w związku z tym obserwacja form biologicznych w ich naturalnym środowisku.

Mikroskopię AFM stosuje się m.in.:

- w przemyśle półprzewodników, materiałów optycznych, nośników pamięci,
- w analizie struktur krystalicznych,

- w procesie formowania warstw surfaktantów i koloidów, polimerów w stopie,
- w metalurgii, geologii i biofizyce [208-210].

3.6.6. Analiza XRF

Poza klasycznymi metodami, takimi jak ICP czy AAS, które służą do pomiaru zawartości różnych pierwiastków w roztworach, używane są techniki umożliwiające określenie ich ilości w strukturze polimeru czy membrany polimerowej. Do tego typu badań pomocna jest spektrometria fluorescencji rentgenowskiej, powszechnie nazywana skrótem XRF (ang. X-ray fluorescence). Zalicza się ją do najstarszych analitycznych technik jądrowych. Badanie składu pierwiastkowego wykonuje się zazwyczaj na zużytej membranie, po procesie transportu jonów metali.

Metoda polega na naświetleniu badanej próbki promieniowaniem elektromagnetycznym o wysokiej energii. Fotony zostają pochłonięte przez atomy. Elektrony znajdujące się na powłokach umieszczonych najbliżej jądra atomowego (tj. K, L, M) zostają z nich wybite. Powstają tzw. „dziury elektronowe”, które niezwłocznie są wypełniane elektronami przeniesionymi z orbitali atomu, które posiadają wyższą energię. Różnica energii powstała z tego przesunięcia jest emitowana w postaci fluorescencyjnego lub wtórnego promieniowania rentgenowskiego (mieszczącego się w zakresie 10 pm do 10 nm). Emisja ustaje wraz z ustaniem promienia pierwotnego.

Metoda XRF należy do analiz wysoce selektywnych, gdyż wartość promieniowania fluorescencyjnego emitowanego przez pierwiastek jest różnicą energii początkowej i końcowej orbitali (rów. 50) i jest dla każdego z pierwiastków cechą charakterystyczną.

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (51)$$

Zgodnie z prawem Moseleya ma to także odzwierciedlenie w budowie fizycznej atomów, z których składa się pierwiastek. Przy użyciu fluorescencji rentgenowskiej możliwe jest oznaczenie pierwiastków mających liczbę atomową większą niż 9 ($Z > 9$). Na widmie XRF odczytywane są linie odnoszące się do poszczególnych pierwiastków. Jest to podstawą do analizy jakościowej i ilościowej badanej próbki [162]. Ta pierwsza polega na wyznaczeniu położenia każdej z linii widmowych, natomiast ta druga na określeniu ich intensywności i oszacowaniu zawartości pierwiastka w badanym materiale [211].

Do zalet metody XRF należą:

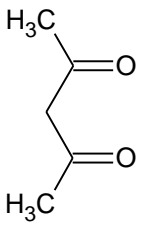
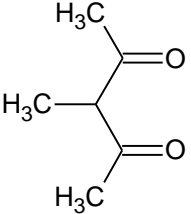
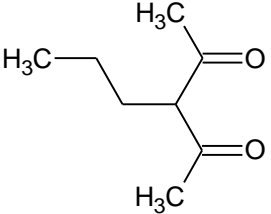
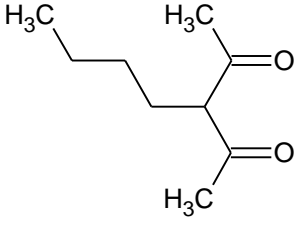
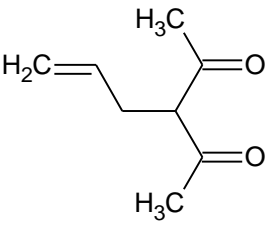
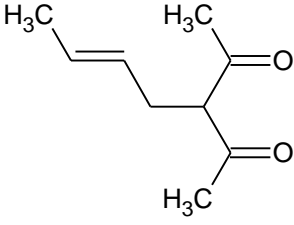
- możliwość analizy szerokiego zakresu pierwiastków (od Na do U),
- duża selektywność,
- krótki czas analizy,
- szybkie przygotowanie próbek (większość próbek nie wymaga specjalnego przygotowania),
- jest techniką nieniszczącą.

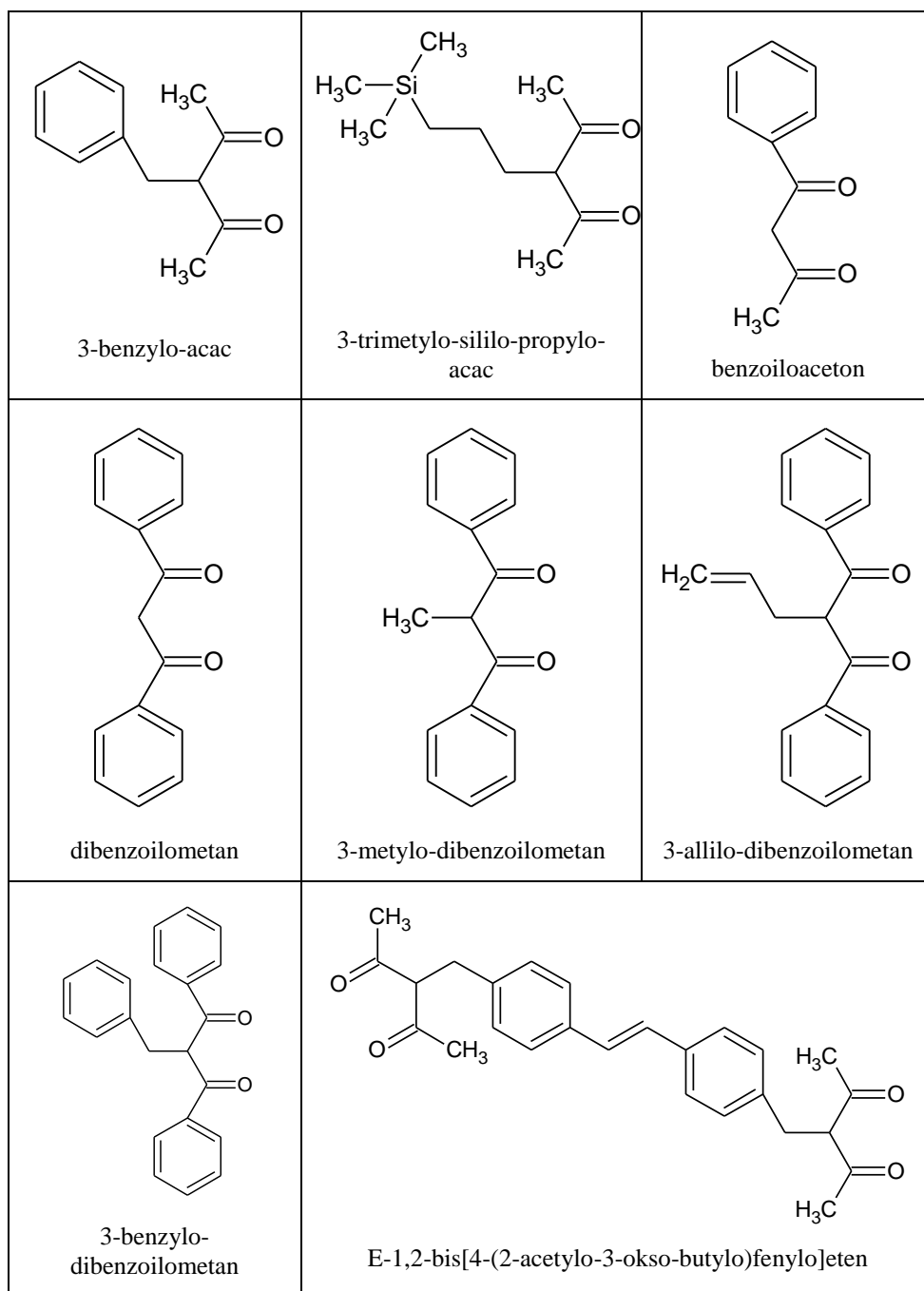
Do najważniejszych wad zalicza się z kolei możliwość wystąpienia efektów matrycy, które mogą powodować zafałszowanie wyników. Zjawisko to eliminuje się częściowo poprzez stosowanie różnego rodzaju filtrów, zazwyczaj zamontowanych w aparaturze.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. PRZEDMIOT BADAŃ

Przedmiotem badań w niniejszej pracy były związki β -diketonów, a dokładniej pentano-2,4-dion oraz jego pochodne. Rysunek nr 18 przedstawia wzory półstrukturalne związków analizowanych w pracy. Acetyloaceton, benzoiloaceton i dibenzoilometan są substancjami komercyjnymi. Pentano-2,4-dion pochodził z firmy P.O.Ch., benzoiloaceton z firmy Merck, a dibenzoilometan z Aldrich. Natomiast wszystkie pozostałe 3-podstawione pochodne zostały otrzymane przez zespół badawczy UAMu w Poznaniu. Sposób syntezy tych substancji opisali Staniszewski i Urbaniak w jednej ze swoich publikacji [21]. Produkty reakcji zostały wyizolowane jako związki kompleksowe z jonami miedzi(II), bądź jako czyste ligandy. Ich struktura została potwierdzona za pomocą spektroskopii ^1H NMR.

| | | |
|--|--|--|
|  <p>pentano-2,4-dion (acetyloaceton, acac)</p> |  <p>3-metylo-acac</p> |  <p>3-propylo-acac</p> |
|  <p>3-butylo-acac</p> |  <p>3-allilo-acac</p> |  <p>3-metylo-allilo-acac</p> |



Rys. 18. Wzory związków, stanowiących przedmiot badań w niniejszej pracy.

4.2. WYZNACZANIE PARAMETRÓW KOMPLEKSO- TWÓRCZYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH 3-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH β -DIKETONÓW Z WYBRANYMI JONAMI METALI

Jak już wspomniano wcześniej, aby móc ocenić możliwość zastosowania analizowanych w pracy β -diketonów jako przenośników jonów metali w polimerowych membranach inkluzyjnych, należało zbadać zdolność wiązania jonów metali. Jednym ze sposobów określenia tych właściwości jest wyznaczenie parametrów tworzących się związków kompleksowych. Zazwyczaj kompleksy charakteryzuje się poprzez wyznaczenie: stopniowych stałych trwałości (tworzenia) oraz stałych protonowania ligandów, tworzących wraz z atomem centralnym związek koordynacyjny.

W kolejnych rozdziałach przedstawiono zastosowane w pracy sposoby wyznaczania parametrów kompleksotwórczych dla pochodnych β -diketonowych i ich kompleksów z wybranymi jonami metali.

4.2.1. Wyznaczanie stałych trwałości przy użyciu spektrofotometrii UV-Vis

Stosując metodę spektrofotometryczną możliwe było wyznaczenie stałych trwałości badanych ligandów z wybranymi jonami metali.

W tym przypadku uzyskano wartości stałych $\log K_1$ dla kompleksów o składzie ML, gdzie stosunek molowy M:L wynosił 1:1.

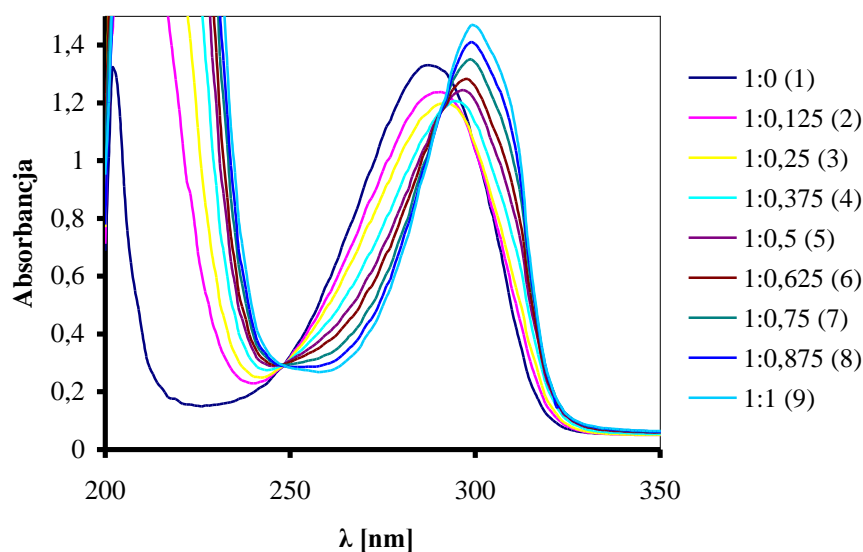
Doświadczenia rozpoczęto od przygotowania roztworów. W tym celu odważoną ilość czystego liganda rozpuszczono w metanolu, a w przypadku kiedy związek znajdował się w postaci kompleksu, postępowano według metody opisanej w części teoretycznej i zawartej w patencie numer PL 215731 [37]. β -diketony rozpuszczono w metanolu ze względu na ich nierozpuszczalność w wodzie. Dalej do metanolowego roztworu kompleksu dodawano jonit i całość wytrząsano do momentu odbarwienia się roztworu. Następnie jonit oddzielono od cieczy poprzez filtrację. Za pomocą badań UV-Vis oraz $^1\text{H NMR}$ potwierdzono fakt otrzymania czystego liganda.

Do badań użyto także wzorcowe roztwory azotanów(V): kobaltu(II), niklu(II), miedzi(II) i cynku(II), o stężeniu 1000 mg/l.

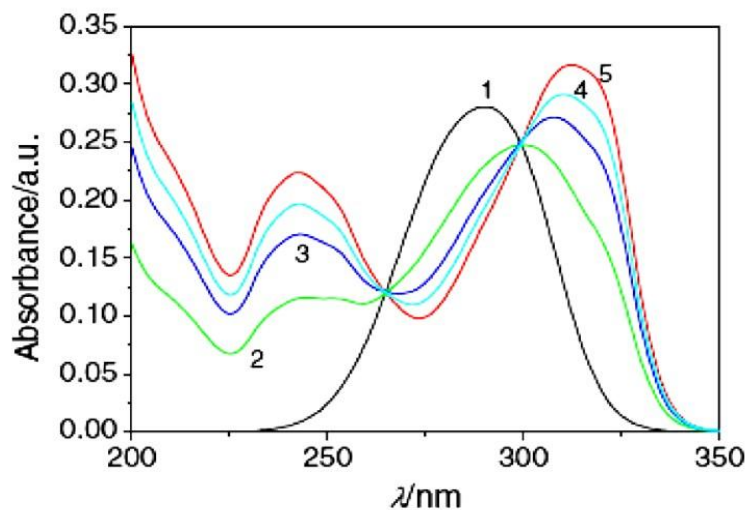
Mieszanki do badań spektrofotometrycznych zostały przygotowane przez zmieszanie określonych ilości wzorca jonu metalu, metanolowego roztworu liganda oraz niewielkiej ilości amoniaku. Dodanie amoniaku miało na celu przyspieszenie reakcji kompleksowania. Mianowicie wytrącone początkowo wodorotlenki metali, w nadmiarze amoniaku rozpuszczają się i tworzą aminakompleksy. W dalszej kolejności cząsteczki amoniaku są łatwiej zastępowane przez cząsteczki β -diketonów. Ponadto jak opisano w części teoretycznej zasadowe środowisko reakcji sprzyja powstawaniu formy enolowej β -diketonów, która posiada zdolność kompleksowania jonów metali.

Badania prowadzono w temperaturze otoczenia. Widma próbek wodnego roztworu jonu metalu z dodatkiem roztworu metanolowego jonów liganda, zarejestrowano w kuwecie kwarcowej o szerokości 10 mm, przy wartości kroku 1 nm oraz wielkości szczeliny spektralnej 1 nm na spektrofotometrze UV-Vis Cary 50 firmy Varian. W przypadku acetyloacetonu oraz jego pochodnej allilowej i benzylowej badania prowadzono przy stałym stężeniu jonów metalu, które wynosiło $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Stężenie jonów liganda wzrastało natomiast w ten sposób, że stosunek liczby moli liganda do metalu zmieniał się od 0 do 1. W pozostałych przypadkach postępowano odwrotnie, tj. stężenie jonów liganda w przygotowanych próbach pozostawało stałe i wynosiło ok. $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, a stężenie metalu zmieniano. Na nieco inny sposób prowadzenia doświadczeń miały wpływ wartości molowych współczynników absorpcji badanych pochodnych i otrzymywane wartości absorbancji.

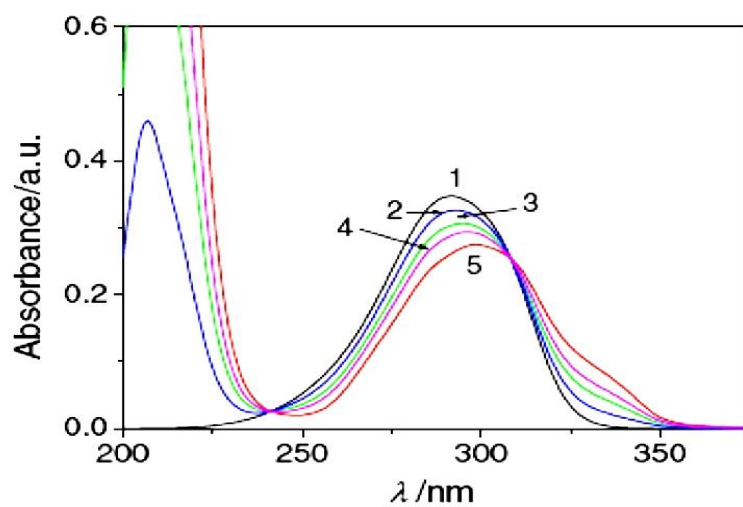
Widma związków koordynacyjnych badanych ligandów z jonami Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) zarejestrowano przy zmiennych stosunkach molowych metal:ligand oraz w przedziale od 200 do 400 nm. Charakteryzują się one szerokimi pasmami absorpcji w regionie UV, pomiędzy długością fali 200 a 360 nm. Uzyskane wyniki przedstawione są na poniższych rysunkach.



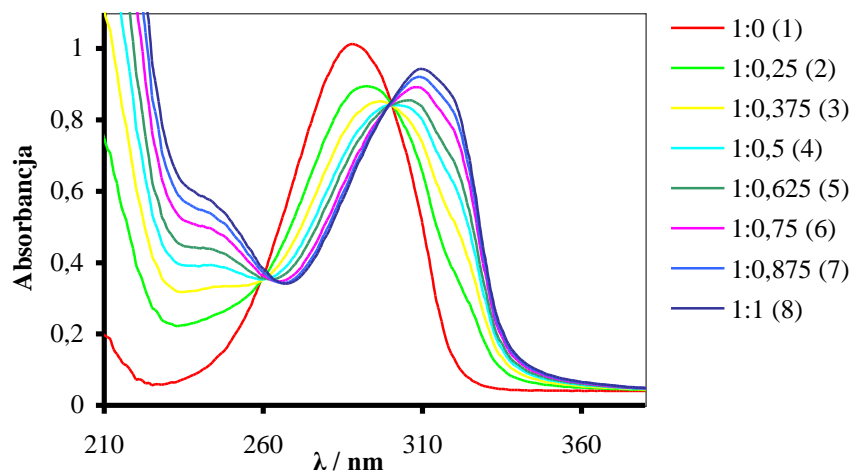
Rys. 19. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Ni(II) z acetyloacetonom przy różnych stosunkach molowych L/Ni: 1 : 0 (1) 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8); 1 : 1 (9).



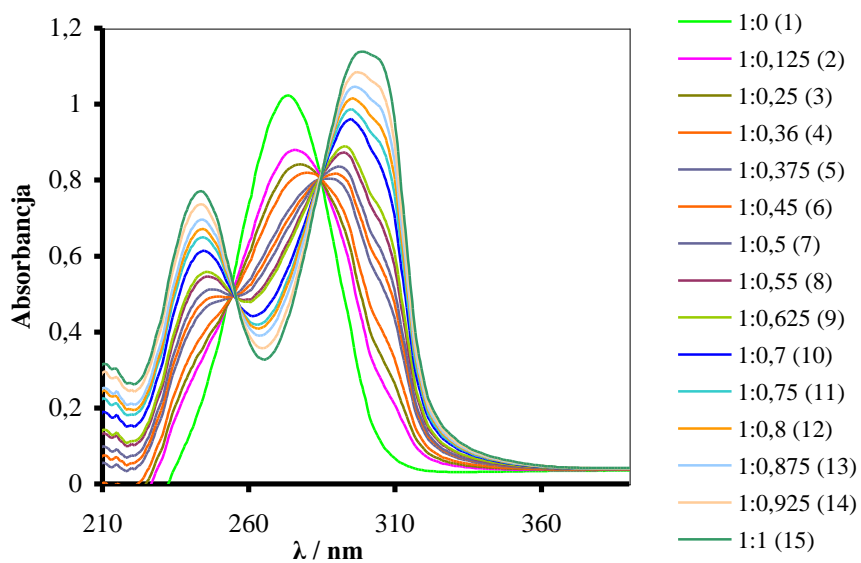
Rys. 20. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z 3-allilo-acetyloacetone przy różnych stosunkach molowych Cu/L: 1 : 0 (1); 1 : 0,2 (2); 1 : 0,6 (3); 1 : 0,8 (4); 1 : 1 (5) [14].



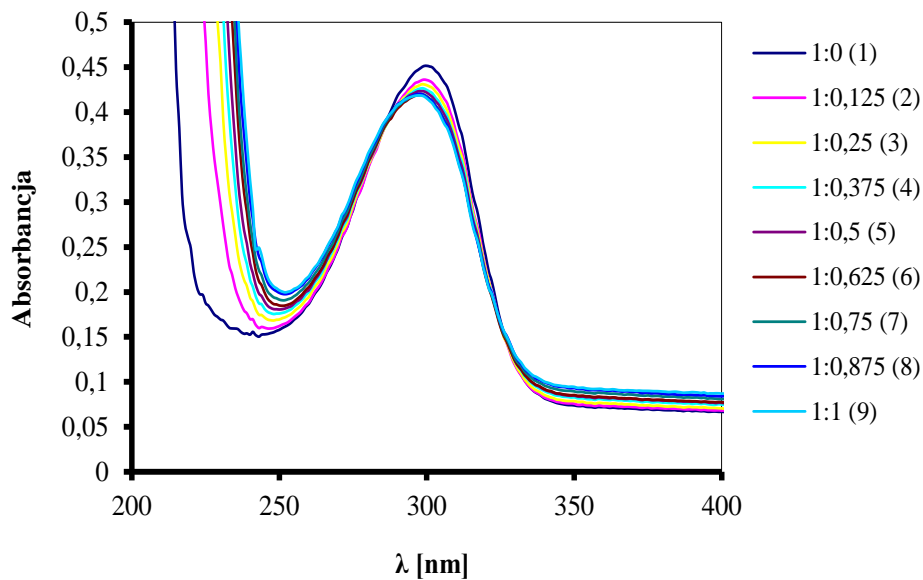
Rys. 21. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Co(II) z 3-allilo-acetyloacetone przy różnych stosunkach molowych Co/L: 1 : 0 (1); 1 : 0,2 (2); 1 : 0,4 (3); 1 : 0,6 (4); 1 : 1 (5) [14].



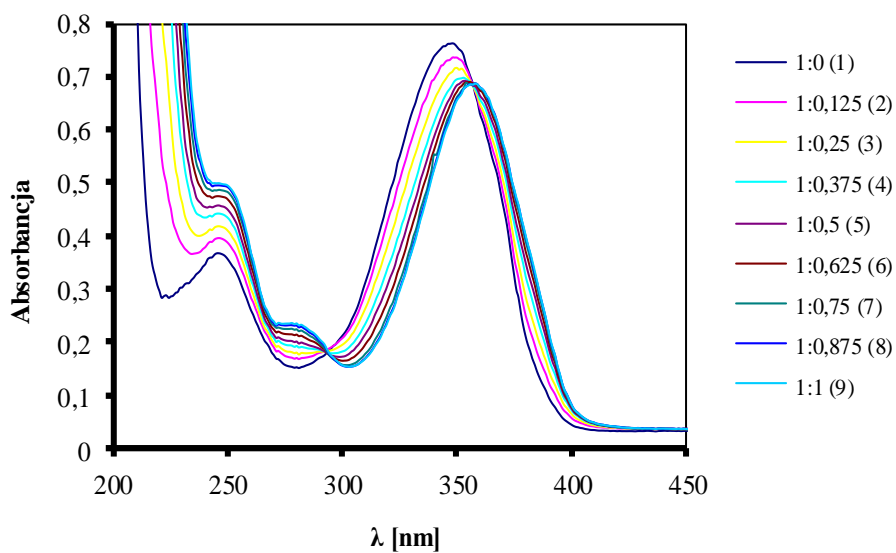
Rys. 22. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z 3-propylo-acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych L/Cu: 1 : 0 (1); 1 : 0,25 (2); 1 : 0,375 (3); 1 : 0,5 (4); 1 : 0,625 (5); 1 : 0,75 (6); 1 : 0,875 (7); 1 : 1 (8).



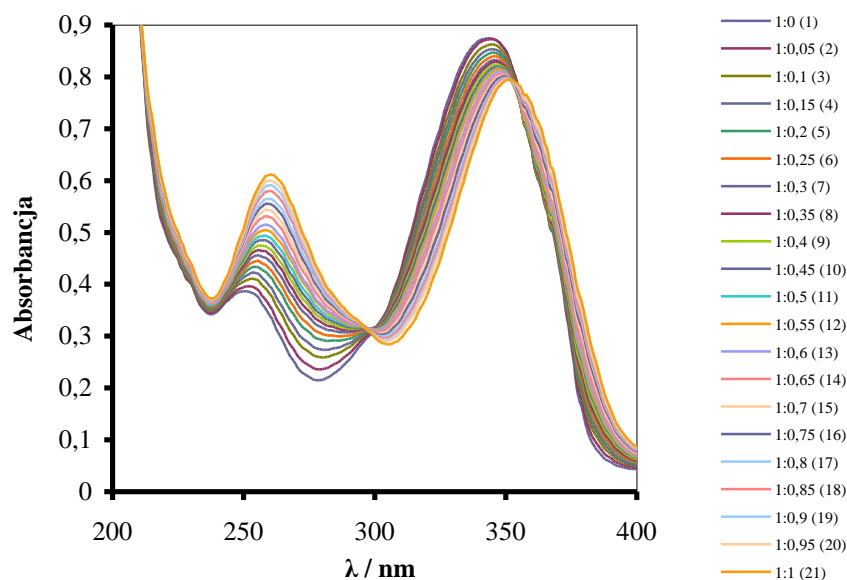
Rys. 23. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z 3-butylo-acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych L/Cu: 1 : 0 (1); 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,36 (4); 1 : 0,375 (5); 1 : 0,45 (6); 1 : 0,5 (7); 1 : 0,55 (8); 1 : 0,625 (9); 1 : 0,7 (10); 1 : 0,75 (11); 1 : 0,8 (12); 1 : 0,875 (13); 1 : 0,925 (14); 1 : 1 (15).



Rys. 24. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Ni(II) z 3-metylo-allilo-acetyloacetone przy różnych stosunkach molowych L/Ni: 1 : 0 (1) 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8); 1 : 1 (9).



Rys. 25. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Ni(II) z dibenzoylmetanem przy różnych stosunkach molowych L/Ni: 1 : 0 (1) 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8); 1 : 1 (9).



Rys. 26. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z dibenzoilometanem przy różnych stosunkach molowych L/Cu: 1 : 0 (1) 1 : 0,05 (2); 1 : 0,1 (3); 1 : 0,15 (4); 1 : 0,2 (5); 1 : 0,2 (6); 1 : 0,3 (7); 1 : 0,35 (8); 1 : 0,4 (9); 1 : 0,45 (10); 1 : 0,5 (11); 1 : 0,55 (12); 1 : 0,6 (13); 1 : 0,65 (14); 1 : 0,7 (15); 1 : 0,75 (16); 1 : 0,8 (17); 1 : 0,85 (18); 1 : 0,9 (19); 1 : 0,95 (20); 1 : 1 (21).

W większości powyższe rysunki obrazują formowanie się kompleksów badanych związków z jonami metali o składzie M/(β -diketon). Przykładowo na rysunku 20 ukazany jest zanik pasma charakterystycznego dla czystego liganda (3-allilo-pentano-2,4-dionu) przy długości fali 286 nm. Pojawiają się natomiast nowe pasma (316 nm i 248 nm) oraz punkty izobestyczne (300 nm i 264 nm), potwierdzające tworzenie się kompleksu Cu/(3allilo-acac).

Zarejestrowane widma absorpcyjne posłużyły do wyznaczenia stałych trwałości (K) badanych kompleksów zgodnie z metodą Elbanowskiego i współpracowników [12] oraz metodą Lisa i Meinrath'a [13].

Stałe trwałości obliczono metodą graficzną przy pomocy równania nr 52. Opis równania podano dla odmiany dla kompleksu Cu/(3-butylo-acac), (rysunek 23).

$$1/(\epsilon - \epsilon_D) = 1/K(\epsilon_C - \epsilon_D) \cdot 1/[M] + 1/(\epsilon_C - \epsilon_D) \quad (52)$$

gdzie:

$$1/(\epsilon - \epsilon_D) = y,$$

$$1/[M] = x,$$

M - stężenie molowe jonów metalu, w tym przypadku Cu(II),

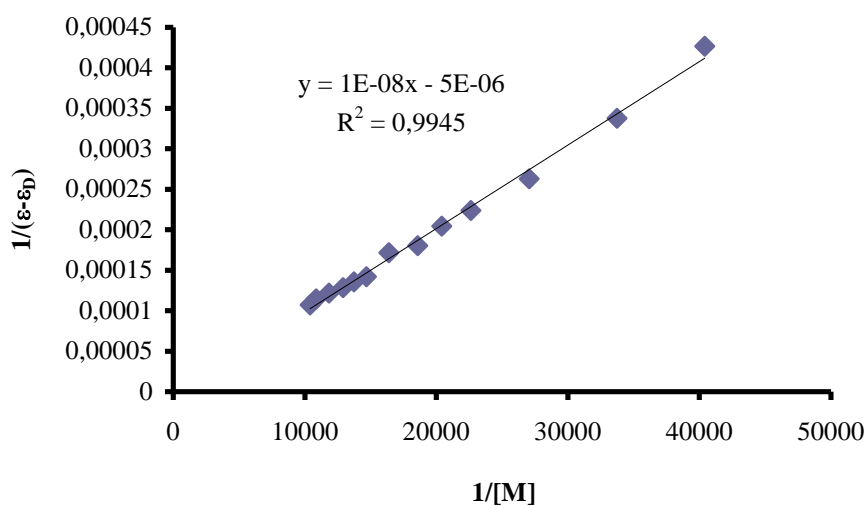
$$\epsilon = A/[L],$$

A - wartość absorbancji systemu przy długości fali 300nm ($l = 1\text{cm}$),

[L] - stężenie molowe liganda (3-butylo-acac),

ϵ_D – molowy współczynnik absorpcji liganda przy długości fali 300nm,
 ϵ_C - molowy współczynnik absorpcji kompleksu.

Rysunek 27 przedstawia graficzną prezentację użytej metody.



Rys. 27. Graficzna prezentacja metody wyznaczenia stałej trwałości kompleksu Cu(II)/(3-butyl-acac) przy użyciu równania nr 52.

W powyższy sposób wyznaczono wartości stałych trwałości dla wszystkich pozostałych związków koordynacyjnych. Przykładowo wielkość stałej dla systemu Cu(II)/(3-butyl-acac) o stechiometrii (1:1), wyniosła $\log K = 7,01$. Wyniki otrzymane przedstawiono w tabelach 10-13.

Tabela 10. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami kobaltu(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

| Ligand | logK₁ |
|--|-------------------------|
| pentano-2,4-dion | 5,40 |
| 3-metylo-pentano-2,4-dion | 5,56 |
| 3-propylo-pentano-2,4-dion | 4,56 |
| 3-butylo-pentano-2,4-dion | 4,40 |
| 3-allilo-pentano-2,4-dion | 5,55 |
| 3-metylo-allilo-pentano-2,4-dion | 5,56 |
| 3-benzylo-pentano-2,4-dion | 4,04 |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-pentano-2,4-dion | 5,06 |
| benzoiloaceton | 4,60 |
| dibenzoilometan | 5,76 |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | 4,91 |

Tabela 11. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami niklu(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

| Ligand | logK₁ |
|--|-------------------------|
| pentano-2,4-dion | 4,96 |
| 3-metylo-pentano-2,4-dion | 4,99 |
| 3-propylo-pentano-2,4-dion | 4,88 |
| 3-butylo-pentano-2,4-dion | 4,92 |
| 3-allilo-pentano-2,4-dion | 4,97 |
| 3-metylo-allilo-pentano-2,4-dion | 4,93 |
| 3-benzylo-pentano-2,4-dion | 4,85 |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-pentano-2,4-dion | 4,95 |
| benzoiloaceton | 4,89 |
| dibenzoilometan | 5,90 |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | 4,78 |

Tabela 12. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami miedzi(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

| Ligand | logK₁ |
|--|-------------------------|
| pentano-2,4-dion | 8,24 |
| 3-metylo-pentano-2,4-dion | 8,95 |
| 3-propylo-pentano-2,4-dion | 7,85 |
| 3-butylo-pentano-2,4-dion | 7,01 |
| 3-allilo-pentano-2,4-dion | 8,10 |
| 3-metylo-allilo-pentano-2,4-dion | 9,48 |
| 3-benzylo-pentano-2,4-dion | 6,90 |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-pentano-2,4-dion | 9,01 |
| benzoiloaceton | 7,61 |
| dibenzoilometan | 9,40 |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | 4,95 |

Tabela 13. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami cynku(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

| Ligand | logK ₁ |
|--|-------------------|
| pentano-2,4-dion | 5,74 |
| 3-metylo-pentano-2,4-dion | 5,86 |
| 3-propylo-pentano-2,4-dion | 4,89 |
| 3-butylo-pentano-2,4-dion | 4,97 |
| 3-allilo-pentano-2,4-dion | 5,67 |
| 3-metylo-allilo-pentano-2,4-dion | 4,91 |
| 3-benzylo-pentano-2,4-dion | 4,26 |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-pentano-2,4-dion | 4,98 |
| benzoiloaceton | 4,88 |
| dibenzoilometan | 5,87 |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | 4,89 |

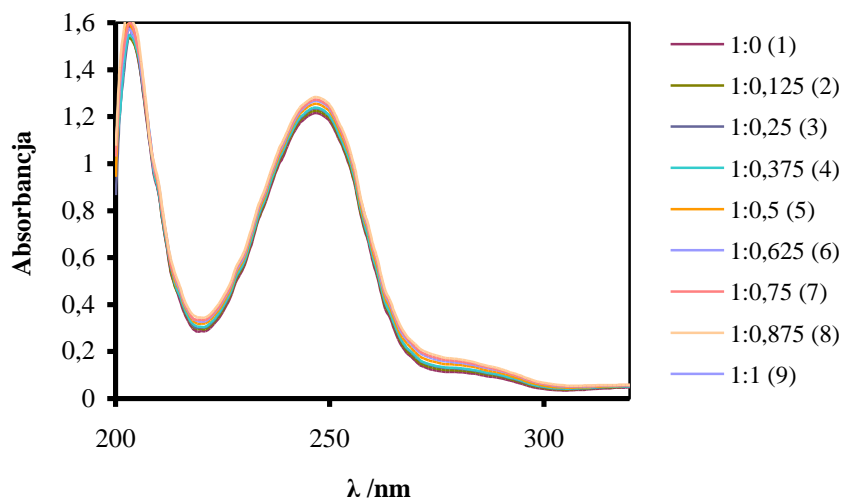
Wartości zamieszczone w tabelach 10-13 potwierdzają zgodność wyników badań z dostępnymi danymi literaturowymi. Możliwe było jedynie porównanie wartości otrzymanych dla związków koordynacyjnych acetyloacetonu z wybranymi jonami metali, bo tylko te dane były wyznaczone w analogicznych warunkach. W materiałach publikowanych przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej, Liljenzin i Stary [75] podali wartości stałych trwałości dla następujących kompleksów: Cu(II)/(acac) logK₁=8,05; Co(II)/(acac) logK₁=5,4; Ni(II)/(acac) logK₁=5,92 oraz Zn(II)/(acac) logK₁=5,03. Stałe wyznaczone metodą potencjometryczną w roztworze wodnym w temp. 25°C. Block i współpracownicy [60] otrzymali w temperaturze 30°C zbliżone wartości tj. logK₁=8,22 dla Cu(II)/(acac) i logK₁=5,4 dla Co(II)/(acac). Natomiast Gentile i Dadgar [77] w roztworze metanol-woda i w 25°C również uzyskali wartość logK₁=5,4 dla związku

Co(II)/(acac), a dla Ni(II)/(acac) $\log K_1$ był równy 5,94. Otrzymane w pracy wyniki dobrze korespondują z danymi literaturowymi w przypadku acetyloacetonianu miedzi (8,24) i kobaltu (5,4), jednak stałe tworzenia acetyloacetonianów niklu (4,96) i cynku (5,74) różnią się.

Pozostałe wyniki uzyskane w pracy przedstawiają się w następujący sposób. W przypadku kompleksów badanych metali z pochodnymi: 3-propylo-acacem, 3-butylo-acacem, 3-benzylo-acacem, E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenem pierwsze stałe trwałości $\log K_1$ są mniejsze od tych z acacem. Uwzględnić w tym przypadku należy zawadę steryczną utworzoną przez długi łańcuch alkilowy, czy obszerny podstawnik benzylowy. Utrudnione jest wtedy zjawisko wiązania jonów metali przez tego typu cząsteczki. Przykładowo w trakcie reakcji jonu metalu z obszernym przestrzennie podstawnikiem takim jak benzyl- powstaje duża przeszkoda powodująca formowanie mało trwałego związku koordynacyjnego. Jedynie w przypadku kompleksów z 3-metylo-allilo-acacem i 3-trimetylo-sililo-acacem stabilność zazwyczaj jest porównywalna bądź wyższa względem związków z nie podstawionym acetyloacetonianem. Przykład stanowią związki koordynacyjne miedzi z tymi pochodnymi, których trwałość jest wysoka. Ten fakt potwierdza niestandardowe zachowanie atomu miedzi, który bardzo łatwo łączy się w związki z różnymi ligandami [136]. Dla innych metali trwałość tych połączeń jest na tym samym poziomie lub nieznacznie niższa. Z kolei podstawnik metylowy usytuowany w pozycji trzeciej acetyloacetonu zwiększa powinowactwo metalu do liganda. Wyraźna jest w tym przypadku tendencja grupy metylenowej podstawnika alkilowego do przyłączania protonu. Powszechnie wiadomo, że wzrost stopnia enolizacji, zmniejsza kwasowość protonu w formie enolowej [212], przez co łatwiejsze staje się odczepienie wodoru i wiązanie jonu metalu obecnego w roztworze.

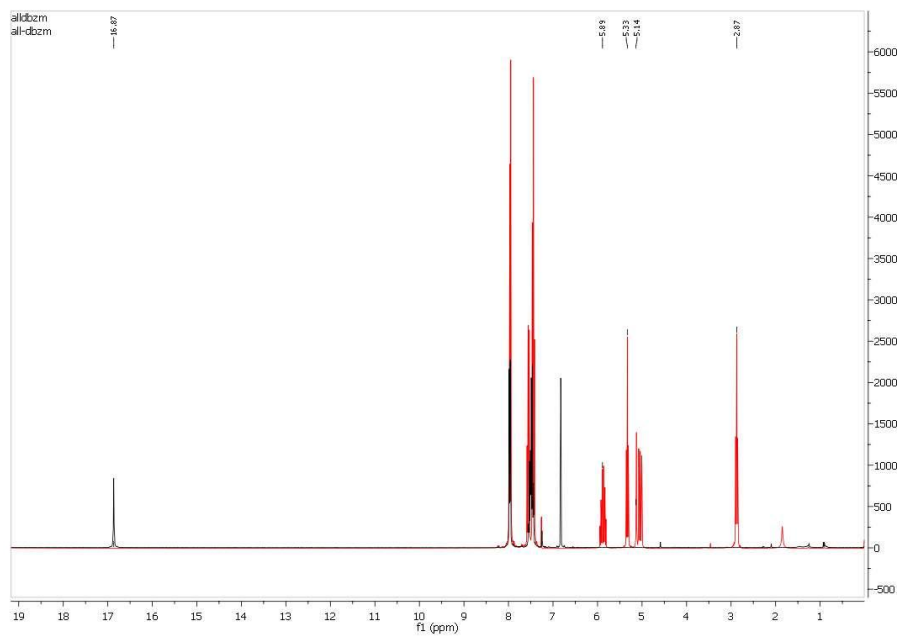
Dibenzoilometan jest natomiast powszechnie znanym bardzo dobrym, czynnikiem kompleksującym. Uzyskane wartości stałych tworzenia jego kompleksów z jonami: Cu(II), Co(II), Ni(II) i Zn(II) wyniosły odpowiednio 9,40; 5,76; 4,90 i 5,87. Otrzymane trwałości są jednymi z najwyższych spośród uzyskanych dla analizowanych pochodnych w badaniach spektrometrycznych.

Inaczej przedstawia się sytuacja w odniesieniu do 3-podstawionych pochodnych dibenzoilometanu, tj. formy: metylowej, allilowej i benzylowej, które nie są w stanie łączyć się z jonami metali i tworzyć związków koordynacyjnych. Dowodem na ten fakt jest przedstawione przykładowe widmo spektrofotometryczne roztworu 3-allilodibenzoilometanu z jonami Cu(II) (rys. 28).

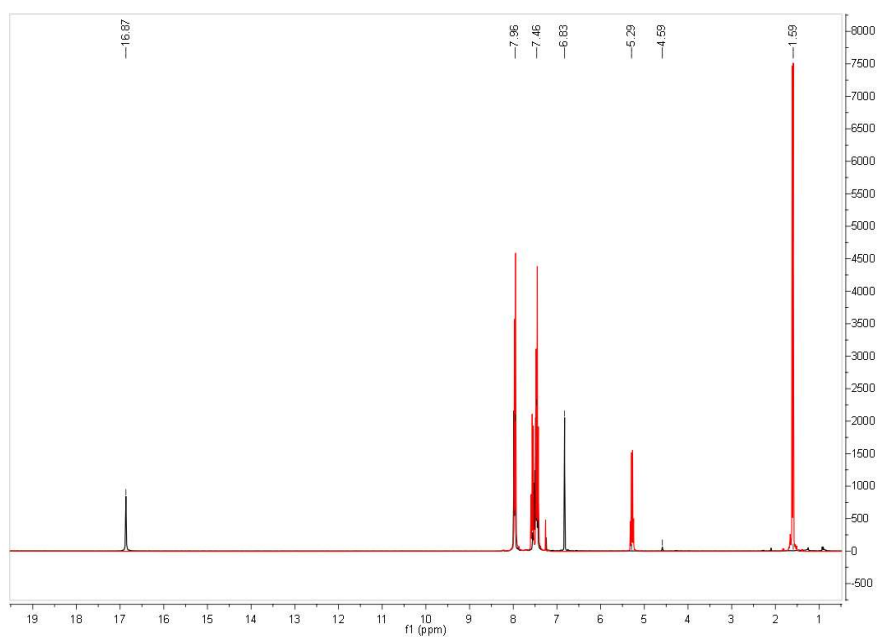


Rys. 28. Widma spektrofotometryczne procesu dodawania jonów Cu(II) do roztworu 3-allilo-dibenzoilometanu przy różnych stosunkach molowych L/Cu: 1 : 0 (1); 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8), 1 : 1 (9).

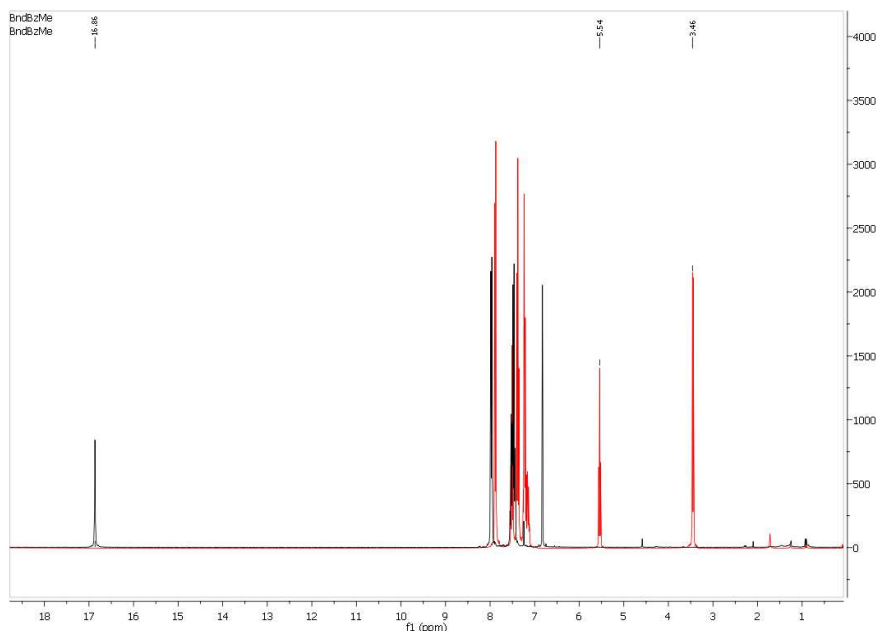
Kompleks Cu/(3-allilo-dibenzoilometan) nie zostaje utworzony. Mimo wzrostu wartości absorbancji, nie obserwuje się przesunięcia pasma absorpcji, które świadczyłoby o zajściu reakcji. Odnosi się to również do pochodnej 3-metyl-dibenzoilometanu oraz 3-benzylo-dibenzoilometanu. Czyste ligandy zidentyfikowano przy pomocy spektroskopii ^1H NMR (rys. 29, rys. 30, rys. 31) i zaprezentowane poniżej widma potwierdzają opisane zjawisko.



Rys. 29. Widmo ¹H NMR dibenzoilometanu (---) i 3-allilo-dibenzoilometanu (---).



Rys. 30. Widmo ¹H NMR dibenzoilometanu (---) i 3-metylo-dibenzoilometanu (---).



Rys. 31. Widmo ^1H NMR dibenzoilometanu (---) i 3-benzylo-dibenzoilometanu (---).

Sygnały 16,87 i 6,83 ppm pochodzą od czystego dibenzoilometanu (czarna linia) i są charakterystyczne dla formy enolowej. Przykładowo na widmie 3-metylo-dibenzoilometanu (linia czerwona) nie ma sygnału przy długości około 16,8 ppm, ale pojawia się sygnał przy 5,29 ppm. To dowodzi, że badany ligand nie tworzy formy enolowej. Także 3-allilo-dibenzoilometan i 3-benzylo-dibenzoilometan istnieją tylko w formie ketonowej i dlatego nie mogą tworzyć związków koordynacyjnych z jonami metali.

4.2.2. Wyznaczanie stałych protonowania i trwałości przy użyciu potencjometrii

W tym rozdziale opisano wyniki badań potencjometrycznych, dotyczące 3-podstawionych pochodnych β -diketonów, a dokładniej ich kompleksów z jonami kobaltu(II), niklu(II), miedzi(II) i cynku(II). Stałe protonowania oraz stałe trwałości związków zostały wyznaczone przy stałej sile jonowej, utrzymywanej za pomocą roztworu 1 M KNO_3 . Badania prowadzono w różnych mieszaninach takich jak: metanol-woda (50 % obj.-50 % obj.) i dioksan-woda (75 % obj.-25 % obj.), a metodykę oparto na metodach Mubaraka [15,16,17,18] oraz Irvinga i Rossottiego [19,20].

Rozpuszczalniki, to jest metanol i dioksan, tak jak inne zastosowane odczynniki były analitycznie czyste i pochodziły z firmy P.O.Ch. Do badań użyto także wzorcowych roztworów azotanów(V) kobaltu(II), niklu(II), miedzi(II) i cynku(II) o stężeniu 1000mg/l firmy Sigma Aldrich. Wolny od węglanów wodorotlenek potasu (titrant) został przygotowany bezpośrednio

przed miareczkowaniem i mianowany kwaśnym roztworem ftalanu potasu w obecności fenoloftaleiny.

Wartości pH były mierzone za pomocą pH-metru SevenGo pro SG8 firmy Mettler Toledo, wyposażonego w kombinowaną elektrodę pH typu InLab 413. Aparat kalibrowano okresowo używając standardowych roztworów buforowych o pH 4.01, 7.00 i 9.21 (kalibracja trzypunktowa).

Do pomiarów przygotowywano dla każdego zestawu ligandów po trzy mieszaniny i miareczkowano 0,005M KOH. Skład roztworów znajduje się w tabeli nr 14.

Tabela 14. Skład mieszanin użytych do pomiarów potencjometrycznych.

| roztwór | mieszanina 20 % metanolu – 80 % wody | mieszanina 50 % metanolu – 50 % wody | mieszanina 75 % dioksanu – 25 % wody |
|---------|---|--|---|
| 1 | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 10 cm³ metanolu • 30 cm³ wody | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 25 cm³ metanolu • 10 cm³ wody | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 37,5 cm³ dioksanu • 2,5 cm³ wody |
| 2 | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 5 cm³ metanolu • 5 cm³ 0,001M roztworu liganda w metanolu • 30 cm³ wody | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 20 cm³ metanolu • 5 cm³ 0,001M roztworu liganda w metanolu • 15 cm³ wody | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 32,5 cm³ dioksanu • 5 cm³ 0,001M roztworu liganda w dioksanie • 2,5 cm³ wody |
| 3 | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 5 cm³ metanolu • 5 cm³ 0,001M roztworu liganda w metanolu • 25 cm³ wody • 5 cm³ 0,0005M roztworu soli metalu | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 20 cm³ metanolu • 5 cm³ 0,001M roztworu liganda w metanolu • 12,5 cm³ woda • 2,5 cm³ 0,0005M roztworu soli metalu | <ul style="list-style-type: none"> • 5 cm³ 0,001M roztworu HNO₃ • 5 cm³ roztworu 1M KNO₃ • 32,5 cm³ dioksanu • 5 cm³ 0,001M roztworu liganda w dioksanie • 2,5 cm³ 0,0005M roztworu soli metalu |

Przed wyznaczeniem stałych tworzenia kompleksów, konieczne było wcześniejsze oszacowanie wartości stałych protonowania badanych ligandów. Obliczeń dokonano w oparciu o szereg poniżej opisanych równań.

Początkowo wyznaczono średnią liczbę protonów liganda:

$$\bar{n}_A = Y + \frac{(V_1 - V_2) \cdot (N^0 + E^0)}{(V^0 + V_1) \cdot C_L^0} \quad (53)$$

gdzie:

Y – liczba dostępnych protonów β -diketonu ($Y=1$),

V_1, V_2 – objętości wodorotlenku potasowego konieczna do osiągnięcia tej samej wartości pH, w trakcie miareczkowania odpowiednio kwasu azotowego i liganda,

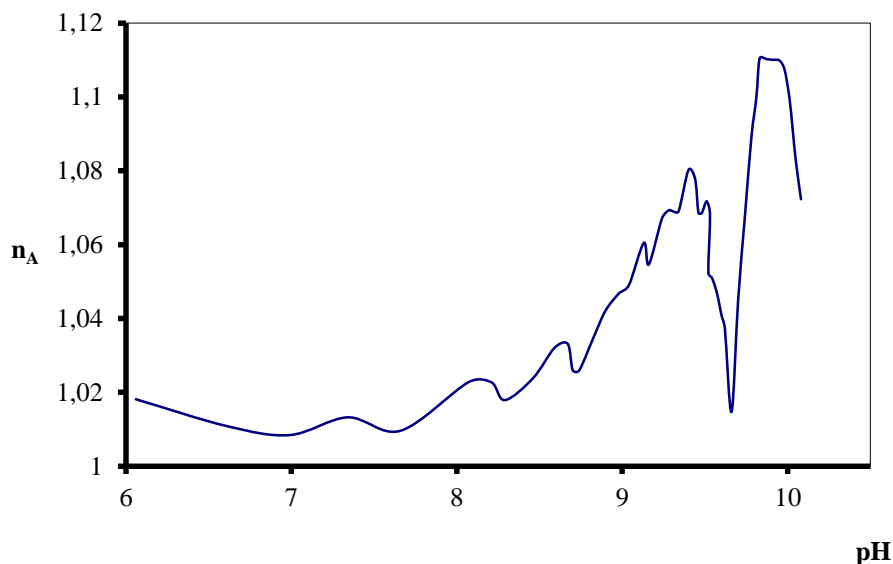
V^0 – początkowa objętość mieszaniny (50 cm^3),

C_L^0 – stężenie początkowe liganda,

N^0 – stężenie molowe wodorotlenku potasu,

E^0 – stężenie początkowe kwasu azotowego.

Dla każdego układu wartość n_A została wyznaczona graficznie, poprzez wyrysowanie krzywej tworzenia n_A vs. pH (rys. 32). Wartości n_A wahały się w granicach pomiędzy 0 a ok. 1 Oznacza to, że do każdego z badanych ligandów możliwe jest przyłączenie tylko jednego protonu.



Rys. 32. Krzywa tworzenia n_A vs. pH dla acetyloacetonu w roztworze 75 % dioksanu – 25 % wody.

Kolejnym wyznaczonym parametrem była średnia liczba cząsteczek liganda przyłączonych do jonu metalu, którą obliczono z równania 54:

$$\bar{n} = \frac{(V_3 - V_2) \cdot (N^0 + E^0)}{(V^0 + V_2) \cdot \bar{n}_A \cdot C_M^0} \quad (54)$$

gdzie:

V_2, V_3 - objętość wodorotlenku potasowego konieczna do osiągnięcia tej samej wartości pH, w trakcie miareczkowania odpowiednio liganda i kompleksu,
 C_M^0 - całkowite stężenie jonów metalu obecnych w roztworze.

Z kolei do obliczenia stężenia wolnego liganda, pL , użyto równania nr 55:

$$pL = \log_{10} \frac{\beta^H \cdot \frac{1}{\text{antylog } pH} \cdot \frac{V^0 + V_3}{V^0}}{C_L^0 - \bar{n} \cdot C_M^0} \quad (55)$$

gdzie:

β^H - stała protonowania.

Ostatecznie stałą protonowania β^H danego liganda wyznaczono przy pomocy metody Irvinga i Rossottiego [19,20], gdzie:

$$C_L^0 = [L] + [HL] \quad (56)$$

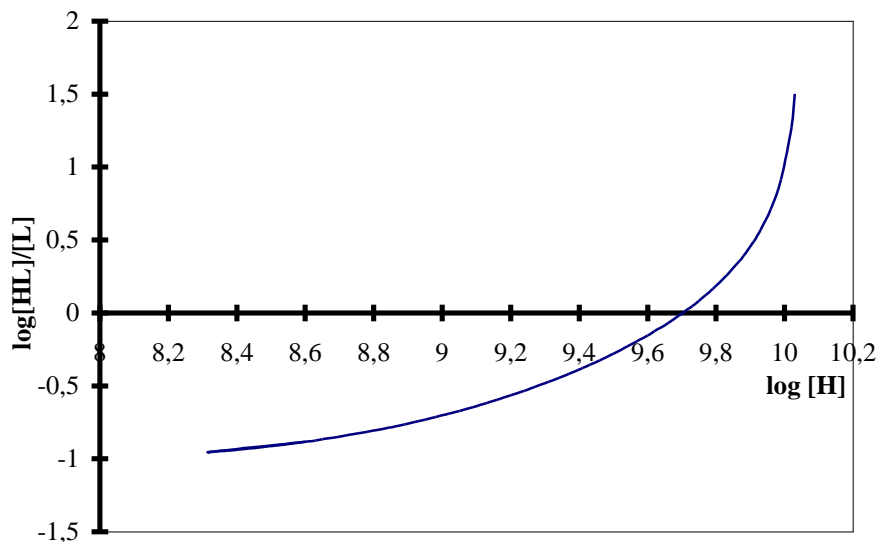
$$E^0 + [OH] = [H] + [HL] \quad (57)$$

$$[HL] = E^0 - [H] + K_w [H]^{-1} = C_L^0 - [L] \quad (58)$$

Stąd:

$$\log[HL]/[L] = \log \beta^H + \log[H] \quad (59)$$

Konieczne było sporządzenie wykresów zależności $\log[HL]/[L]$ od $\log[H]$ dla badanych pochodnych. Przykład zaprezentowano na rysunku nr 33. Punkt przecięcia krzywej przez oś x ($y = 0$), równy jest wartości $\log \beta^H$.



Rys. 33. Wykres zależności $\log[HL]/[L]$ od $\log[H]$, sporządzony dla benzoilacetonu w roztworze 75 % dioksan – 25 % woda. Odczytana wartość stałej protonowania pK_a to 9,7026.

Uzyskane wyniki stałych protonowania zawarto w tabeli 15.

Tabela 15. Wartości stałych protonowania dla badanych β -diketonów wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

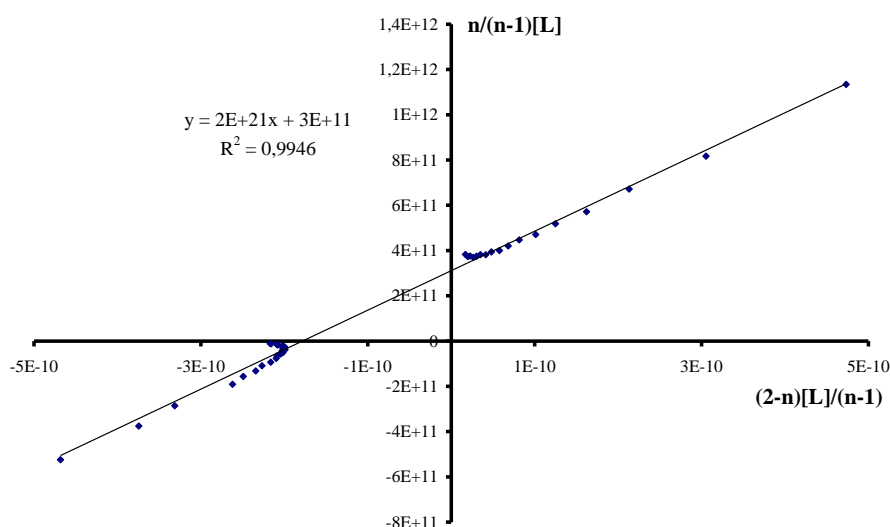
| ligand | mieszanina rozpuszczalników | pK | pK lit. |
|----------------|---|--------|---|
| acac | 20 % metanol-80 % woda (0,3707 mol metanolu, $X_{mol}=0,4002$) | 9,6025 | 9,47 ^[71] ; 9,42 ^[77] |
| acac | 50 % metanol-50 % woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 9,6534 | 9,77 ^[71] ; 9,47 ^[72] ; 9,3 ^[77] |
| 3-metylo-acac | | 9,6636 | |
| 3-propylo-acac | | 9,6021 | |
| 3-butylo-acac | | 9,6018 | |
| 3-allilo-acac | | 9,6848 | |

| | | | |
|--|---|--------|---|
| 3-metylo-acac | 50 % metanol-50 % woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 9,6356 | |
| 3-benzylo-acac | | 9,6210 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 9,6020 | |
| benzoiloaceton | | 9,6081 | |
| dibenzoilometan | | 9,6480 | |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | 9,6560 | |
| acac | 75 % dioksan-25 % woda (0,4401 mol dioksanu, $X_{mol}=0,3879$) | 9,6079 | 9,25 ^[72] ; 12,70 ^[67] ; 8,35 ^[65, 69] |
| 3-metylo-acac | | 9,5821 | |
| 3-propylo-acac | | 9,6566 | |
| 3-butylo-acac | | 9,7226 | 9,92 ^[65] |
| 3-allilo-acac | | 9,7055 | 9,63 ^[65] |
| 3-metylo-allilo-acac | | 9,5687 | |
| 3-benzylo-acac | | 9,6868 | |
| 3-trimetylo-sililo-acac | | 9,6020 | |
| benzoiloaceton | | 9,7026 | 12,85 ^[67] ; 8,4 ^[65, 69] |
| dibenzoilometan | | 9,6014 | 13,75 ^[67] ; 9,1 ^[65, 69] |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | 9,6021 | |

Stałe trwałości układów metal-ligand zostały również wyznaczone metodą Irvinga i Rossottiego, którą opisuje poniższe równanie:

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1)[L]} = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(\bar{n}-1)} \cdot K_1 K_2 - K_1 \quad (60)$$

Do powyższego wzoru przypisano równanie linii prostej $y = ax+b$ i wyznaczono stałe metodą “najmniejszych kwadratów”.



Rys. 34. Graficzny sposób wyznaczania stałych trwałości dla kompleksu benzoiloacetonu z jonami miedzi(II) w 75 % dioksan-25 % woda.

Stałe trwałości K_1 , K_2 benzoiloacetonu wyznaczono za pomocą wykresu 34 i otrzymanego równania linii prostej.

Stałe protonowania i stałe trwałości dla wszystkich pozostałych pochodnych obliczono w ten sam sposób. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabelach 16-19.

Tabela 16. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami kobaltu(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

| Ligand | mieszanina rozpuszczalników | stałe trwałości kompleksów z Co(II) | | | |
|--------|--|-------------------------------------|----------------------|------------|----------------------|
| | | $\log K_1$ | $\log K_1$ lit. | $\log K_2$ | $\log K_2$ lit. |
| acac | 20 % metanol-80 % woda (0,3707 mol metanolu, $X_{\text{mol}}=0,4002$) | 8,364 | 6,41 ^[77] | 8,766 | 4,83 ^[77] |

| | | | | | |
|--|---|--------|---|--------|---|
| acac | 50 % metanol-50 % woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 8,866 | 6,14 ^[77] | 9,209 | 4,57 ^[77] |
| 3-metylo-acac | | 11,789 | | 9,365 | |
| 3-propylo-acac | | 8,862 | | 8,843 | |
| 3-butylo-acac | | 8,810 | | 8,553 | |
| 3-allilo-acac | | 9,562 | | 8,458 | |
| 3-metylo-allilo-acac | | 11,454 | | 9,336 | |
| 3-benzylo-acac | | 8,133 | | 7,753 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 8,625 | | 8,557 | |
| benzoiloaceton | | 8,694 | | 9,059 | |
| dibenzoilometan | | 8,752 | | 8,191 | |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | 4,938 | | 3,731 | |
| acac | 75 % dioksan-25 % woda (0,4401 mol dioksanu, $X_{mol}=0,3879$) | 8,383 | 9,68 ^[65] 9,22 ^[67,68] | 9,568 | 7,92 ^[65] 7,86 ^[67,68] |
| 3-metylo-acac | | 8,834 | | 9,876 | |
| 3-propylo-acac | | 8,435 | | 9,635 | |
| 3-butylo-acac | | 8,360 | | 9,545 | |
| 3-allilo-acac | | 8,537 | | 10,558 | |
| 3-metylo-allilo-acac | | 8,841 | | 8,631 | |
| 3-benzylo-acac | | 8,294 | | 9,330 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 9,861 | | 9,252 | |

| | | | | | |
|---|---|-------|--------------------------|-------|-------------------------|
| benzoiloaceton | 75 % dioksan-25 % woda (0,4401 mol dioksanu, $X_{mol}=0,3879$) | 8,623 | 9,42 ^[65,67] | 9,715 | 8,41 ^[65,67] |
| dibenzoilometan | | 8,753 | 10,35 ^[67,68] | 9,870 | 9,70 ^[67,68] |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butyl)fenylo]eten | | 5,194 | | 3,106 | |

Tabela 17. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami niklu(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

| ligand | mieszanina rozpuszczalników | stałe trwałości kompleksów z Ni(II) | | | |
|---------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------|------------|----------------------|
| | | $\log K_1$ | $\log K_1$ lit. | $\log K_2$ | $\log K_2$ lit. |
| acac | 20 % metanol-80 % woda (0,3707 mol metanolu, $X_{mol}=0,4002$) | 7,580 | 6,9 ^[77] | 8,909 | 5,13 ^[77] |
| acac | 50 % metanol-50 % woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 8,360 | 6,7 ^[77] | 8,989 | 5,06 ^[77] |
| 3-metylo-acac | | 10,150 | | 9,152 | |
| 3-propylo-acac | | 9,647 | | 8,890 | |
| 3-butylo-acac | | 9,512 | | 8,737 | |
| 3-allilo-acac | | 9,261 | | 8,810 | |
| 3-metylo-allilo-acac | | 11,202 | | 9,431 | |
| 3-benzylo-acac | | 8,146 | | 9,207 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 9,224 | | 9,628 | |
| benzoiloaceton | | 8,623 | | 9,091 | |
| dibenzoilometan | | 9,001 | | 7,928 | |

| | | | | | |
|--|---|--------|--|-------|--|
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | 50 % metanol-50 %woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 4,205 | | 3,931 | |
| acac | 75 % dioksan-25 % woda (0,4401 mol dioksanu, $X_{mol}=0,3879$) | 8,840 | 9,7 ^[67, 68] 10,19 ^[65, 69] | 9,239 | 8,15 ^[67, 68] 8,21 ^[65, 69] |
| 3-metylo-acac | | 10,312 | | 9,574 | |
| 3-propylo-acac | | 8,196 | | 9,254 | |
| 3-butylo-acac | | 7,748 | | 9,474 | |
| 3-allilo-acac | | 9,754 | 9,41 ^[65] | 9,698 | 8,43 ^[65] |
| 3-metylo-allilo-acac | | 8,745 | | 9,058 | |
| 3-benzylo-acac | | 7,677 | | 8,058 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 10,025 | | 9,210 | |
| benzoiloaceton | | 8,763 | | 7,714 | |
| dibenzoilometan | | 10,602 | 10,83 ^[67, 68] | 9,097 | 9,89 ^[67, 68] |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | 5,347 | | 3,130 | |

Tabela 18. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami miedzi(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

| ligand | mieszanina rozpuszczalników | stałe trwałości kompleksów z Cu(II) | | | |
|--------|---|-------------------------------------|-----------------|------------|-----------------|
| | | $\log K_1$ | $\log K_1$ lit. | $\log K_2$ | $\log K_2$ lit. |
| acac | 20 % metanol-80 % woda (0,3707 mol metanolu, $X_{mol}=0,4002$) | 10,819 | | 9,297 | |

| | | | | | |
|--|---|--------|--|--------|---|
| acac | 50 % metanol-50 % woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 11,074 | | 9,367 | |
| 3-metylo-acac | | 11,298 | | 9,481 | |
| 3-propylo-acac | | 10,952 | | 9,259 | |
| 3-butylo-acac | | 10,731 | | 9,203 | |
| 3-allilo-acac | | 11,139 | | 9,279 | |
| 3-metylo-allilo-acac | | 11,336 | | 9,533 | |
| 3-benzylo-acac | | 10,461 | | 9,145 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 11,471 | | 9,658 | |
| benzoilaceton | | 11,478 | | 9,440 | |
| dibenzoilometan | | 11,514 | | 9,720 | |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | 5,839 | | 3,737 | |
| acac | 75 % dioksan-25 % woda (0,4401 mol dioksanu, $X_{mol}=0,3879$) | 11,432 | 12,46 ^[67, 68] 12,78 ^[65] | 9,729 | 11,20 ^[67,68] 11,24 ^[65] |
| 3-metylo-acac | | 11,683 | | 9,860 | |
| 3-propylo-acac | | 11,247 | | 9,374 | |
| 3-butylo-acac | | 11,066 | 13,5 ^[65] | 9,274 | 11,18 ^[65] |
| 3-allilo-acac | | 11,417 | 13,12 ^[65] | 9,708 | 8,46 ^[65] |
| 3-metylo-allilo-acac | | 11,937 | | 10,017 | |
| 3-benzylo-acac | | 10,465 | | 9,101 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 11,771 | | 9,806 | |

| | | | | | |
|--|---|--------|----------------------------------|-------|--|
| benzoiloaceton | 75 % dioksan-25 % woda (0,4401 mol dioksanu, $X_{mol}=0,3879$) | 11,202 | związek nierozp. ^[68] | 9,647 | |
| dibenzoilometan | | 11,893 | związek nierozp. ^[68] | 9,931 | |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | 4,744 | | 3,811 | |

Tabela 19. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami cynku(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

| ligand | mieszanina rozpuszczalników | stałe trwałości kompleksów z Zn(II) | | | |
|---------------------------------|---|-------------------------------------|------------------------|-------------------|------------------------|
| | | logK ₁ | logK ₁ lit. | logK ₂ | logK ₂ lit. |
| acac | 20 % metanol-80 % woda (0,3707 mol metanolu, $X_{mol}=0,4002$) | 8,708 | | 8,788 | |
| acac | 50 % metanol-50 % woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 8,854 | | 10,097 | |
| 3-metylo-acac | | 9,598 | | 8,975 | |
| 3-propylo-acac | | 9,564 | | 8,947 | |
| 3-butylo-acac | | 9,218 | | 8,839 | |
| 3-allilo-acac | | 9,234 | | 8,629 | |
| 3-metylo-allilo-acac | | 8,634 | | 8,678 | |
| 3-benzylo-acac | | 8,080 | | 7,772 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 9,694 | | 8,074 | |
| benzoiloaceton | | 9,032 | | 8,648 | |
| dibenzoilometan | | 9,328 | | 8,995 | |

| | | | | | |
|--|---|--------|--|-------|--|
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | 50 % metanol-50 % woda (0,6178 mol metanolu, $X_{mol}=0,3078$) | 6,717 | | 5,967 | |
| acac | 75 % dioksan-25 % woda (0,4401 mol dioksanu, $X_{mol}=0,3879$) | 9,280 | 9,52 ^[66] 9,11 ^[67, 68] | 9,396 | 8,09 ^[67, 68] 8,05 ^[65] |
| 3-metylo-acac | | 9,987 | | 9,546 | |
| 3-propylo-acac | | 9,718 | | 8,957 | |
| 3-butylo-acac | | 9,613 | | 8,740 | |
| 3-allilo-acac | | 10,101 | | 9,494 | |
| 3-metylo-allilo-acac | | 9,697 | | 9,118 | |
| 3-benzylo-acac | | 8,267 | | 9,064 | |
| 3-trimetylo-sililo-propylo-acac | | 9,540 | | 9,580 | |
| benzoiloaceton | | 8,976 | | 9,640 | |
| dibenzoilometan | | 9,688 | 10,23 ^[67,68] | 9,246 | 9,42 ^[67, 68] |
| E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | | 11,128 | | 8,482 |

Analizując dane literaturowe znaleziono wartości stałych proponowania i stałych trwałości wyznaczonych metodą potencjometryczną dla znanych już β -diketonów takich jak: pentano-2,4-dion, 3-butylo-pentano-2,4-dion, 3-allilo-pentano-2,4-dion, benzoiloaceton i dibenzoilometan. Dlatego w przeprowadzonych w pracy doświadczeniach wykorzystano warunki eksperymentalne umożliwiające porównanie otrzymanych wyników z danymi dostępnymi w publikacjach. Pozwoliło to m.in. na ocenę poprawności zastosowanych metod badawczych.

Głównym celem poznawczym zaplanowanych badań było określenie wartości parametrów kompleksotwórczych dla nowych, nieopisanych do tej pory w literaturze pochodnych β -diketonowych. Miało to umożliwić określenie

właściwości badanych związków koordynacyjnych. Skupiono się również na określeniu wpływu zastosowanych rozpuszczalników na wielkości wyznaczonych stałych.

Stałe protonowania ligandów mają przybliżone wartości, spowodowane jest to podobieństwem w budowie tych związków. Wartości uzyskane w roztworze dioksan-woda są we większości przypadków nieznacznie wyższe niż analogiczne otrzymane w roztworze metanolowym.

Otrzymana w wyniku badań wartość stałej protonowania acetyloacetonu w roztworze 20 % metanol – 80 % woda (przy zawartości metanolu i ułamku molowym równym odpowiednio 0,3707 mol i $X_{\text{mol}}=0,4002$) wyniosła 9,6025. Uzyskana wielkość jest w dobrej korelacji z wynikami zawartymi w literaturze. W publikacjach przy niższym ułamku molowym metanolu ($X_{\text{mol}}=0,3210$ mol) autorzy podają wartość $pK_a=9,38$ [71] oraz przy $X_{\text{mol}}=0,383$ mola, $pK_a=9,42$ [77].

W badaniach prowadzonych w 54 % roztworze metanolu opublikowana stała protonowania acetyloacetonu wynosi 9,47 [72]. Natomiast przy $X_{\text{mol}}=0,6474$ mola, Gentile i współautorzy podają wartość $pK_a=9,77$ [71], a już w innej pracy niezrozumiale wartości $pK_a=9,81$ [77] oraz $pK_a=9,3$ [77] przy zdecydowanie niższych zawartościach metanolu, tj. odpowiednio 0,610 i 0,295 ułamka molowego. Analizując ww. dane otrzymane przecież przez tego samego autora, zauważyć można brak konsekwencji i różnice w publikowanych materiałach. Można stąd wnioskować, że wartość stałej protonowania 9,6534, otrzymana w doświadczeniach przeprowadzonych w niniejszej pracy w roztworze 50 % metanolu ($X_{\text{mol}}=0,3078$), również koreluje z opublikowanymi wynikami. Ponadto potwierdził się wniosek wyciągnięty przez Luehrs'a [76], iż metanol powoduje podwyższenie wartości pH w jakiej zachodzi reakcja protonowania zdysocjowanych wcześniej ligandów.

W roztworze 75 % dioksan-25 % woda stała protonowania acetyloacetonu wg Martin'a i Fernelius'a wynosi 8,35 [65], natomiast wg Van Uitert'a i współautorów 12,7 [67]. W pracy w tym przypadku otrzymano wielkość pośrednią, tj. 9,6079. Podobne wyniki uzyskano także w stosunku do pochodnej butylowej, allilowej, benzoiloacetonu i dibenzoilometanu.

W literaturze niewiele jest wzmianek na temat badań trwałości prowadzonych nad β -diketonami w roztworach metanolowo-wodnych. Gentile i Dadgar [77] wyznaczyli stałe trwałości dla kompleksów pentano-2,4-dionu z jonami kobaltu(II) i niklu(II). Uzyskali następujące wyniki:

- przy zawartości metanolu $X_{\text{mol}}=0,295$ - $\log K_1=6,14$ i $\log K_2=4,57$ dla kompleksów z kobaltem(II), $\log K_1=6,7$ i $\log K_2=5,06$ dla kompleksów z niklem(II) [77],

- przy zawartości metanolu $X_{\text{mol}}=0,383$ - $\log K_1=6,41$ i $\log K_2=4,83$ dla kompleksów z kobaltem(II), $\log K_1=6,9$ i $\log K_2=5,13$ dla kompleksów z niklem(II) [77].

Z wartości tych wynika, że kompleksy typu ML są trwalsze niż ML_2 , jednak przeprowadzone w ramach pracy badania nie potwierdziły tego faktu. Ponadto

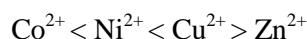
otrzymane wartości są o dwie jednostki większe i np. dla Co(acac) stała trwałości w roztworze metanolu przy $X_{\text{mol}}=0,3078$ wynosi 8,364.

Zespół Fernelius'a prowadził natomiast doświadczenia w mieszaninie dioksan-woda. Opublikowane wyniki stałych trwałości są także wyższe o jedną do dwóch wielkości od tych uzyskanych w pracy. Na przykład podane w dwóch publikacjach Fernelius'a wielkości wynoszą dla acetyloacetonianu miedzi odpowiednio: $\log K_1=12,46$ [67,68], $\log K_1=12,78$ [65] oraz $\log K_2=11,20$ [67,68], $\log K_2=11,24$ [65]. Natomiast te otrzymane w pracy są mniejsze i wynoszą $\log K_1=11,432$, $\log K_2=9,729$. Analogicznie zachowują się kompleksy kobaltu(II), niklu(II) i cynku(II). Na różnice może mieć wpływ rodzaj zastosowanej soli metalu, której aniony mogą włączać się w sferę koordynacyjną kompleksu i powodować zmiany stabilności. Fernelius używał zazwyczaj nadchloranów, a nie azotanów. Malejąca tendencja zostaje zachowana w przypadku 3-butylo-pentano-2,4-dionu i 3-allilo-pentano-2,4-dionu. Z kolei w przypadku kompleksów benzoiloacetonu i dibenzoilometanu z jonami miedzi, Van Uitert i współautorzy zaobserwowali powstawanie nierozpuszczalnych osadów. W trakcie prowadzenia doświadczeń nie potwierdzono tego faktu i wyznaczono stałe trwałości dla ww. związków koordynacyjnych.

Porównując otrzymane wyniki z danymi zawartymi w opublikowanej literaturze, można więc stwierdzić, iż zastosowane w pracy metody wyznaczania parametrów kompleksotwórczych są poprawne. Możliwa jest, więc ocena zdolności kompleksowania jonów metali przez badane związki.

Stałe trwałości badanych β -diketonów z wybranymi jonami metali mają zbliżone wartości i oscylują w granicach 7-11, jedynie połączenia z E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten są mniej trwale prawdopodobnie ze względu na duże rozmiary liganda. Niższe wartości otrzymano w roztworze metanol-woda, ponieważ dioksan powoduje zwiększenie trwałości kompleksów. Najbardziej stabilne kompleksy w roztworach udało się uzyskać z następującymi pochodnymi: 3-metylo-pentano-2,4-dionem, 3-metylo-allilo-pentano-2,4-dionem, 3-trimetylo-sililo-propylo-pentano-2,4-dionem i dibenzoilometan, najniższe uzyskano natomiast w przypadku pochodnej benzylowej, co może być wynikiem obecności w cząsteczce dużego podstawnika w pozycji 3 acetyloacetonu. Wprowadzenie grup funkcyjnych o dużej zawadzie przestrzennej powoduje powstawanie związków kompleksowych, których stabilność jest zdecydowanie mniejsza w porównaniu ze związkami posiadającymi mniejsze podstawniki lub ich brak. Ponadto jak już zaznaczono w części teoretycznej wpływ ma również rodzaj kompleksowanego jonu. Przeciętnie metale łączą się z ligandami przy znaczącym udziale wiązania kowalencyjnego, a te z zapełnionymi podpowłokami elektronowymi-wiązania jonowego. Metale posiadające mały promień jonowy są chętniej przyłączane niż te, których promień jest większy. Calvin, Melchior [5] oraz Irwing i Williams [6] udowodnili, że trwałość kompleksów metali przejściowych rośnie wraz ze zmniejszeniem się ich promienia jonowego a wzrostem

potencjału jonowego. Dlatego stabilność kompleksów powinna się zmieniać w następującej kolejności:



i uzyskane w pracy wyniki potwierdzają tę regułę. Oprócz tego zaobserwowano, że miedź ze względu na swoją konfigurację elektronową $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$, tworzy bardzo trwale kompleksy przede wszystkim typu ML. Mamy tu do czynienia ze zjawiskiem tzw. promocji elektronowej, dzięki której w jonie miedziowym jeden elektron przechodzi z orbitalu 4s na 3d, by stworzyć korzystniejszą energetycznie konfigurację. Wtedy kation miedzi zachowuje się jak jon jednododatni i przyłącza tylko jeden ligand zamiast dwóch, formując bardziej stabilny kompleks ML zamiast ML_2 .

Z przeprowadzonych w tym rozdziale badań można wnioskować, że wszystkie badane ligandy dysocjują w zakresie pH 9,5-9,7. Przy tym pH równowaga tautomerii keto-enolowej ligandów jest silnie przesunięta w stronę formy enolowej i następuje odczepienie wodoru od grupy hydroksylowej (OH^-) przy wiązaniu podwójnym węgiel-węgiel. Możliwe jest wtedy utworzenie związku koordynacyjnego z obecnymi w roztworze jonami metalu.

Ponadto zaobserwowano i potwierdzono fakty literaturowe, dotyczące zjawiska wzrostu wartości stałych protonowania i trwałości spowodowanym podwyższeniem zawartości metanolu w środowisku reakcji. W roztworze metanolowym stwierdzono także wzrost stabilności kompleksów pochodnej butylowej, w stosunku do związków benzoiloacetonu i dibenzoilometanu. Na prawidłowość tą zwrócili dużo wcześniej uwagę Martin i Fernelius [65].

Analizując trwałości badanych związków zaobserwowano również, że podstawniki posiadające grupę metylową (np. 3-metylo-acac, 3-metylo-allilo-acac, 3-trimetylo-sililo-propylo-acac) z reguły tworzą bardziej stabilne kompleksy typu ML niż ML_2 . Możliwe jest w tym przypadku wiązanie metalu przez grupę metylenową, która zazwyczaj wykazuje tendencję do łączenia protonu. Podobna sytuacja odnosi się do podstawnika allilowego, gdzie możliwe jest zrywanie wiązania podwójnego i łączenie jonu metalu, a także obszernego podstawnika E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenu, którego usytuowane na końcach cząsteczki 4 grupy karbonylowe mogą kompleksować jeden atom metalu.

4.2.3. Podsumowanie i porównanie wyników badań spektrofotometrycznych i potencjometrycznych

Wyniki uzyskane w roztworze metanolowym w trakcie badań spektrofotometrycznych i te otrzymane w mieszaninie dioksan-woda w doświadczeniach potencjometrycznych dobrze korespondują z dostępnymi danymi literaturowymi, więc można stwierdzić, że metodyka badań była poprawna. Jedynie zestawiając ze sobą rezultaty uzyskane w roztworze metanolowym za pomocą spektrofotometrii i potencjometrii wyraźnie widać

znaczące różnice. Wartości stałych trwałości wyznaczone metodą spektrofotometrii UV-Vis są przynajmniej dwa razy mniejsze od tych uzyskanych potencjometrycznie. Przyczyną tego zjawiska może być inny skład rozpuszczalników w mieszaninach reakcyjnych. W metodzie spektrofotometrycznej wraz z dodaniem kolejnej porcji roztworu przed zarejestrowaniem widma, skład mieszaniny metanol-woda ciągle się zmienia. W potencjometrii również następuje zmiana, bo dodawany jest każdorazowo roztwór titranta, przy czym ilości na jakich się pracuje są zupełnie inne. W wyniku tych zjawisk mogą się tworzyć różne składy i struktury kompleksów. Związek koordynacyjny składa się z dwóch obszarów: tzw. wewnętrznej sfery koordynacyjnej, którą zajmuje atom centralny wraz z ligandami oraz tzw. zewnętrznej sfery koordynacyjnej, którą zajmują jony zobojętniające ładunek kompleksu i cząsteczki rozpuszczalnika. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano kompleksy o takiej samej wewnętrznej sferze koordynacyjnej, więc stosunek M do L jest zachowany, ale różnica w uzyskanych wartościach ma prawdopodobnie przyczynę w różnym składzie zewnętrznej sfery koordynacyjnej. Analiza struktury powstających w poszczególnych roztworach kompleksów wymagałaby wielu szczegółowych badań, które nie były celem tej pracy. Sama struktura powstających związków nie będzie decydowała o tym czy ligand może być użyty jako przenośnik w polimerowych membranach inkluzyjnych. Decyduje o tym wyłącznie jego powinowactwo do konkretnych jonów metali. Celem powyższych doświadczeń było określenie wpływu podstawników umiejscowionych w cząsteczce β -diketonu, a także środowiska reakcji na trwałość powstających związków kompleksowych i pomimo różnic w wynikach badań prowadzonych dwoma metodami te relacje udało się zaobserwować.

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto więc następujące spostrzeżenia:

- metanol obniża wartość pK bardziej niż dioksan, natomiast podwyższa pK w stosunku do wody zgodnie z danymi zawartymi w publikacji [77],
- jon miedzi tworzy trwalsze kompleksy typu ML niż ML_2 , pozostałe jony $Co(II)$, $Ni(II)$ i $Zn(II)$ formują w znacznej przewadze związki ML_2 ,
- ilość metanolu wpływa na podwyższenie wartości stałych proponowania i trwałości (pK , $\log K_{(20\% \text{ metanol- } 80\% \text{ woda})} < pK$, $\log K_{(50\% \text{ metanol- } 50\% \text{ woda})}$),
- najbardziej stabilne kompleksy formują następujące pochodne: 3-metylo-acac, 3-metylo-allilo-acac, 3-trimetylo-sililo-propylo-acac i dibenzoilometan, najmniej stabilne 3-benzylo-acac,
- wielkość podstawnika wpływa odwrotnie proporcjonalnie na trwałość kompleksów,
- związki z pochodną butylową wykazują większą trwałość w roztworze metanolu niż analogiczne kompleksy z benzoiloacetonem i dibenzoilometanem, zgodnie z [65],

- trwałość kompleksów jonów metali z β -diketonami formuje się w następujący szereg: $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ i jest to zgodne z odkryciem Calvina, Melchiora [5] oraz Irvinga i Williamsa [6],
- β -diketony posiadające w pozycji 3 grupę metylową (np. 3-metylo-acac, 3-metylo-allilo-acac, 3-trimetylo-sililo-propylo-acac) lub podstawnik allilowy z reguły tworzą bardziej stabilne kompleksy typu ML niż ML_2 .

4.3. ZASTOSOWANIE 3-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH β -DIKETONÓW DO ELIMINACJI JONÓW METALI Z ROZTWORÓW ALKALICZNYCH

4.3.1. Strącanie jonów metali przy użyciu E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenu i acetyloacetonu

Celem badań była ocena zdolności wiązania wybranych jonów metali ciężkich w roztworach silnie amoniakalnych przez czynnik strącający, pochodną acetyloacetonu, E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten.

Był to nowy związek chemiczny ujawniony w zgłoszeniu patentowym numer P-393338 [106].

E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenu jest rozpuszczalna w dowolnym, mieszającym się z wodą, rozpuszczalniku organicznym. Możliwe jest więc stosowanie niskocząsteczkowych alkoholi, w szczególności metanolu, etanolu, izopropanolu lub ich mieszanin.

Badaniom poddano mianowane roztwory aminakompleksów metali: kobaltu(II), kadmu(II), cynku(II), niklu(II) i miedzi(II). Stężenia metali w roztworach oznaczono metodą ICP-MS (spektrometria mas z jonizacją w indukcyjnie sprzężonej plazmie). Do sporządzenia roztworów jonów metali użyto azotanów. Przykładowo do kolby miarowej na 50 cm^3 dodano 2 cm^3 roztworu zawierającego $2,0 \times 10^{-5} \text{ mola/cm}^3$ jonów Cd(II), a następnie dodano 5 cm^3 25 % roztworu wody amoniakalnej. Wytrącony początkowo osad wodorotlenku kadmu całkowicie się rozpuścił i powstał klarowny roztwór. Dodano do niego mieszaninę E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenu w metanolu o stężeniu $2,0 \times 10^{-5} \text{ mola/cm}^3$, tak aby stosunek molowy jon Cd(II): grupa β -diketonowa wynosił około 1:4. Po kilku minutach ciągłego mieszania w temperaturze pokojowej wytrącił się osad ze związanymi jonami metali. Osad odwirowano, a w oddzielnym klarownym roztworze oznaczono pozostałą zawartość metalu za pomocą metody ICP-MS. Stwierdzono znaczne zmniejszenie stężenia metalu w porównaniu ze stężeniem początkowym.

Analogicznie przeprowadzono badania wiązania pozostałych jonów metali, tj. jonów kobaltu, cynku, niklu i miedzi.

Dla celów porównawczych przeprowadzono równoległe strącenia metali ciężkich przy użyciu metanolowego roztworu acetyloacetonu o stężeniu $2,2 \times 10^{-5} \text{ mola/cm}^3$. Do roztworu aminakompleksu danego metalu, dodawano porcjami metanolowy roztwór acetyloacetonu aż do odbarwienia roztworu (ok.

2-2,5cm³). Wydzielony osad odwirowano, a w klarownym roztworze oznaczono zawartość metalu.

Dokładne dane z przeprowadzonych doświadczeń zawarto w poniższej tabeli.

Tabela 20. Porównanie ubytku stężenia jonów metalu ciężkiego po wytrąceniu *E*-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenem i acetyloacetone

| związek metalu | stężenie początkowe [mmol/cm ³] | <i>E</i> -1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten | | acetyloaceton | |
|--|---|--|------------|--|------------|
| | | stężenie końcowe [mmol/cm ³] | ubytek [%] | stężenie końcowe [mmol/cm ³] | ubytek [%] |
| Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 0,00084 | 0,0000235 | 97,2 | 0,00050 | 40,4 |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O | 0,00076 | 0,000216 | 71,6 | 0,000359 | 52,8 |
| Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 0,00068 | 0,000244 | 64,1 | 0,000328 | 51,8 |
| Zn(NO ₃) ₂ ·H ₂ O | 0,00072 | 0,000294 | 59,2 | 0,000492 | 31,7 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 0,0008 | 0,00042 | 47,5 | 0,000526 | 34,2 |

Okazało się, że *E*-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten znacznie efektywniej wytrąca metale z roztworów amoniakalnych niż acetyloaceton. Efektywność ta jest w niektórych przypadkach nawet dwa razy wyższa, gdyż otrzymane kompleksy są znacznie mniej rozpuszczalne w porównaniu z odpowiadającymi im acetyloacetonianami. Przykładowo pochodna acetyloacetonu wiąże 97,2 % jonów kadmu(II) i 59,2 % jonów cynku(II), z kolei acetyloaceton odpowiednio 40,4 % i 31,7 %. Pentano-2,4-dion i *E*-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten najlepiej łączy się z jonami Cd(II) i Ni(II), a najgorzej z Cu(II) i Zn(II).

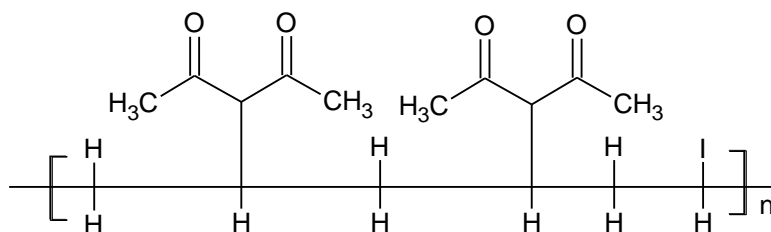
Przeprowadzone badania udowodniły, że sposób oczyszczania roztworów alkalicznych z metali ciężkich zarówno przy użyciu pentano-2,4-dionu, jak i *E*-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenu jako czynników strącających, jest skuteczny i prosty w zastosowaniu. Wyniki badań, które zostały opisane w tym rozdziale zawarto w patentach nr 214515 i 214544 oraz w monografii [106-108].

4.3.2. Badania z zastosowaniem polimeru modyfikowanego pentano- 2,4-dionem

Poniżej omówiono proces eliminacji jonów miedzi(II) z roztworów alkalicznych za pomocą modyfikowanego polimeru, zawierającego aktywne β -diketony.

Celem badań było otrzymanie polimeru zawierającego aktywne β -diketony zdolnego do efektywnego wiązania miedzi(II). Doświadczenia miały na celu wstępną ocenę możliwości użycia β -diketonów do syntezy inkluzyjnych membran polimerowych.

Nowy polimer - polichlorek winylu modyfikowany pentano-2,4-dionem, ujawniono po raz pierwszy w zgłoszeniach patentowych [110-114]. Jego synteza została wykonana przez zespół prof. Urbaniaka w UAM.



Rys. 35. Wzór strukturalny modyfikowanego polimeru.

Modyfikowany polimer otrzymano przez jodowanie PCV i kondensację z acetyloacetonianem sodu. Syntezę nowego polimeru przeprowadzono na dwa różne sposoby, co miało wpływ na zdolność wiązania jonów metali.

Pierwszy sposób polegał na tym, że w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego poli(chlorku winylu) oraz 250 cm³ acetonu. Do otrzymanej zawiesiny dodano roztwór 36 g jodku potasu w 250 cm³ acetonu i mieszano w temperaturze około 25°C przez 24 h.

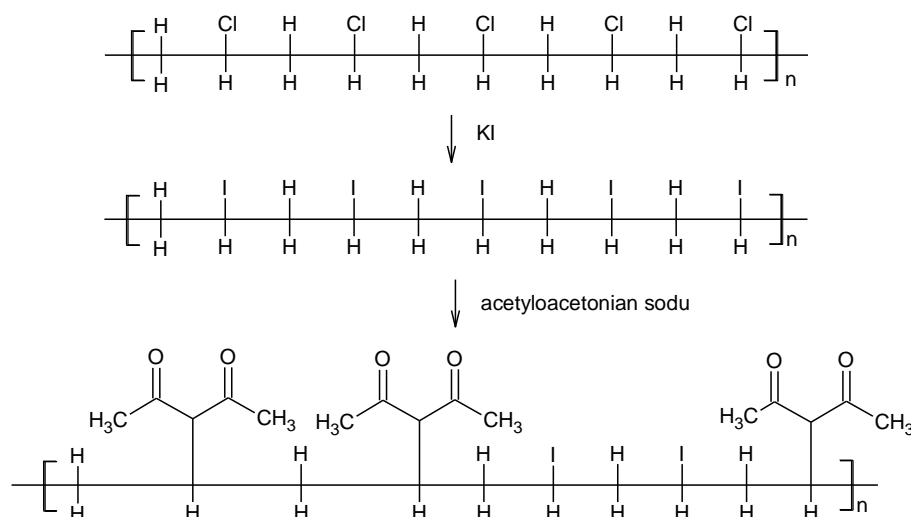
Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano 200 ml wody destylowanej. Zawartość kolby przesączono, osad przemyto wodą destylowaną i suszono na powietrzu przez 24 h. W otrzymanym produkcie, barwy lekko cielistej, metodą XRF stwierdzono, że ponad 80 % atomów chloru została podstawiona jodem.

Jodowany polimer suspendowano w 400 cm³ acetonu i dodano 30 g acetyloacetonianu sodu, który otrzymano wcześniej przez wytrąsanie 110 ml acetyloacetonu z 40 g roztworu wodorotlenku sodu, rozpuszczonego w 40 g wody i 40 g metanolu. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze ok. 25°C przez 24 h, ciągle mieszając. Po tym czasie produkt odsączono oraz przemyto wodą destylowaną, w celu usunięcia nadmiaru jodku potasu. Fakt zajścia reakcji potwierdza zmiana barwy PCV-I z cielistej na śnieżnobiałą. W widmie XRF nie zaobserwowano tym razem obecności jodu. W widmie IR natomiast obok pasm charakterystycznych dla PVC (693 cm⁻¹, wiązanie C-Cl), pojawiły

się pasma wskazujące obecność grup β -diketonowych (1723 cm^{-1} , grupa karbonylowa oraz 1770 cm^{-1} , grupa OH formy enolowej diketonu).

Drugi sposób syntezy polimeru polegał na tym, że w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego PVC, 400 cm^3 metylo-etylo ketonu i 45 g jodku potasu. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 40°C przez 2 h, a następnie dodano 35 g acetyloacetonianu sodu w 100 cm^3 metylo-etylo ketonu i kontynuowano ogrzanie przez kolejne 4 h. Po zakończeniu osad przesączono, przemyto wodą destylowaną i suszono na powietrzu przez 24 h.

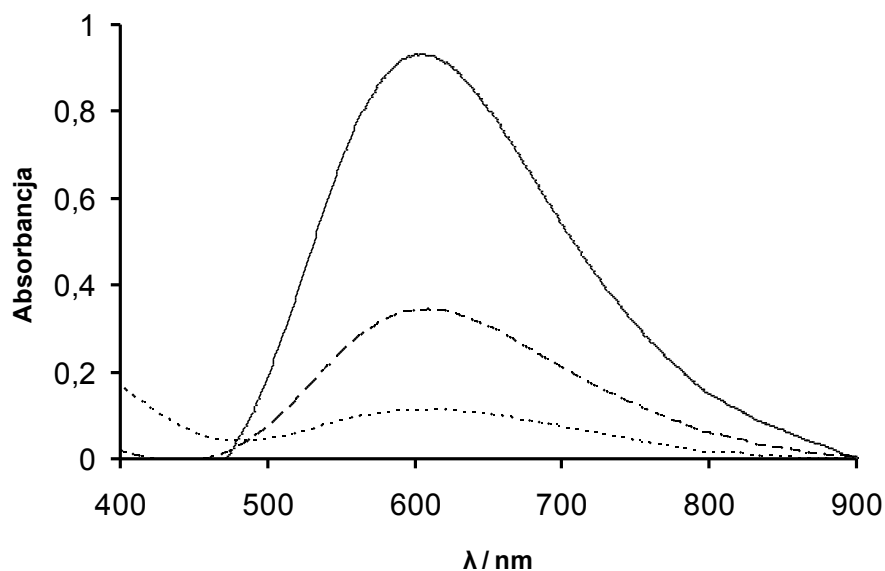
W otrzymanym produkcie stwierdzono, przy użyciu metody XRF, że około 60 % atomów chloru uległo podstawieniu. Nie stwierdzono obecności jodu. W widmie IR zaobserwowano natomiast pasma charakterystyczne dla grup β -diketonowych.



Rys. 36. Schemat otrzymywania nowego polimeru.

Po otrzymaniu polimeru przystąpiono do badań analitycznych. Początkowo w ramach niniejszej pracy analizie poddano sam mianowany roztwór aminokompleksu miedzi(II). Zdjęto jego widmo UV-Vis. Widmo aminokompleksu miedzi(II) wykazuje szerokie pasmo z maksimum absorpcji, przy długości fali ok. 608 nm. Następnie do określonych ilości roztworu aminokompleksu dodano odważoną ilość polimeru, zsyntezowanego wg sposobu pierwszego. Polimer dodawano w formie metanolowej zawiesiny. Tak przygotowane próbki pozostawiono w mianowanym roztworze jonów miedzi na 48 bądź 72 godziny. Po tym czasie zaobserwowano wyraźne odbarwienie roztworów. Próbki odsączono, a pozostały roztwór aminokompleksu miedzi ponownie zbadano spektrofotometrycznie. Na podstawie otrzymanych widm obliczono, ile mikrogramów jonów miedzi zostało związanych przez analizowany polimer. Zawartość jonów metalu w roztworach: początkowym

i poreakcyjnym, została oznaczono dodatkowo za pomocą metody ICP-MS. Stwierdzono znaczne zmniejszenie ilości metalu w roztworze w porównaniu z stężeniem początkowym.



Rys. 37. Proces eliminacji jonów miedzi(II) z badanego roztworu za pomocą polimeru otrzymanego wg sposobu pierwszego. Widmo UV-Vis kolejnych etapów reakcji: _____ roztwór początkowy, _ _ _ _ roztwór po 1 etapie eliminacji (72 h),roztwór po 2 etapie eliminacji (72 h)

Powyższe widmo przedstawia proces eliminacji jonów miedzi(II) z badanego roztworu za pomocą modyfikowanego polimeru. Wyraźnie widać, że nawet niewielka ilość użytej substancji powoduje usunięcie jonów miedzi z roztworu.

Po badaniu próbki polimerów oczyszczono w 5 % kwasie solnym, odsączono, przemyto wodą destylowaną i wysuszono. Następnie ponownie użyto do badań eliminacji jonów miedzi z roztworów. W sumie przeprowadzono w ten sposób po trzy cykle 48-godzinne i 72-godzinne. W tabelach nr 21 i 22 zamieszczono uzyskane wyniki.

Tabela 21. Uzyskane wyniki – cykle 48 h.

| Cykl | masa jonów miedzi związana przez polimer [g] | ilość jonów miedzi związana przez polimer [%] | ilość jonów miedzi związana przez 1 mg polimeru [%] |
|------|--|---|---|
| 1 | 0,00158 | 87,63 | 2,74 |
| 2 | 0,00063 | 35,05 | 0,69 |
| 3 | 0,00043 | 23,80 | 0,47 |

Tabela 22. Uzyskane wyniki – cykle 72 h.

| Cykl | masa jonów miedzi związana przez polimer [g] | ilość jonów miedzi związana przez polimer [%] | ilość jonów miedzi związana przez 1 mg polimeru [%] |
|------|--|---|---|
| 1 | 0,00052 | 28,41 | 0,60 |
| 2 | 0,00097 | 54,11 | 1,51 |
| 3 | 0,00095 | 52,59 | 1,12 |

Z zawartych w tabeli nr 21 wyników badań można wywnioskować, że skuteczność wyłapywania jonów miedzi(II) przez analizowany polimer po 48 godzinach kontaktu z roztworem wynosi aż 87%. Po oczyszczeniu polimeru w roztworze kwasu solnego, możliwe jest zastosowanie tej samej próbki kilkakrotnie. Skuteczność procesu spada, ale nadal utrzymuje się na dość wysokim poziomie, tj. 35 % - po drugim i 24 % - po trzecim cyklu.

Przedłużenie czasu reakcji z 48 do 72 godzin (tabela 22), daje jeszcze lepsze wyniki. W drugim i trzecim cyklu efektywność osiąga ponad 50 %.

Przeprowadzone badania udowodniły, że sposób oczyszczania roztworów alkalicznych z metali ciężkich przy użyciu modyfikowanego β -diketonami polimeru jest skuteczny i prosty w zastosowaniu. Z przeprowadzonych eksperymentów można wywnioskować, że polimer może być wykorzystany wielokrotnie do eliminacji jonów metali z roztworów, z tym że jego wydajność spada po każdym użyciu.

Powyższe wyniki opisano w komunikacie prezentowanym na konferencji krajowej [109].

Drugą część badań nad zastosowaniem nowego polimeru w procesie eliminacji jonów metali z roztworów opisano poniżej. Wyniki zostały zawarte w zgłoszeniach patentowych [110-114].

W tym celu ze standardowych roztworów azotanów miedzi(II) i cynku(II) oraz 25 % wody amoniakalnej sporządzono mieszaninę aminakompleksu miedzi i aminakompleksu cynku. Ostateczne stężenia jonów metali w roztworze wyjściowym wynosiły odpowiednio 0,00315 M dla jonów miedzi, 0,00306M dla jonów cynku i zostało wyznaczone metodą ICP-MS.

Proces eliminacji przeprowadzono trzema metodami:

A. Do 0,1165 g modyfikowanego wg sposobu 1 polimeru dodano 7,9 cm³ mianowanego roztworu jonów miedzi i cynku. Mieszając od czasu do czasu pozostawiono na 96 h. Następnie modyfikowany PVC oddzielono przez sączenie, a w pozostałym roztworze oznaczono stężenie jonów miedzi(II) i cynku(II).

Polimer natomiast umieszczono na 24 h w 5 % roztworze kwasu octowego, w celu wymycia z niego jonów metali. Roztwór z polimerem mieszano co pewien czas. Po 24 h polimer odsączono, przemyto wodą destylowaną, wysuszone na powietrzu i zalano ponownie mianowanym roztworem miedzi i cynku. Tak pozostawiono polimer na 72 h. Kolejne czynności powtórzono jak powyżej.

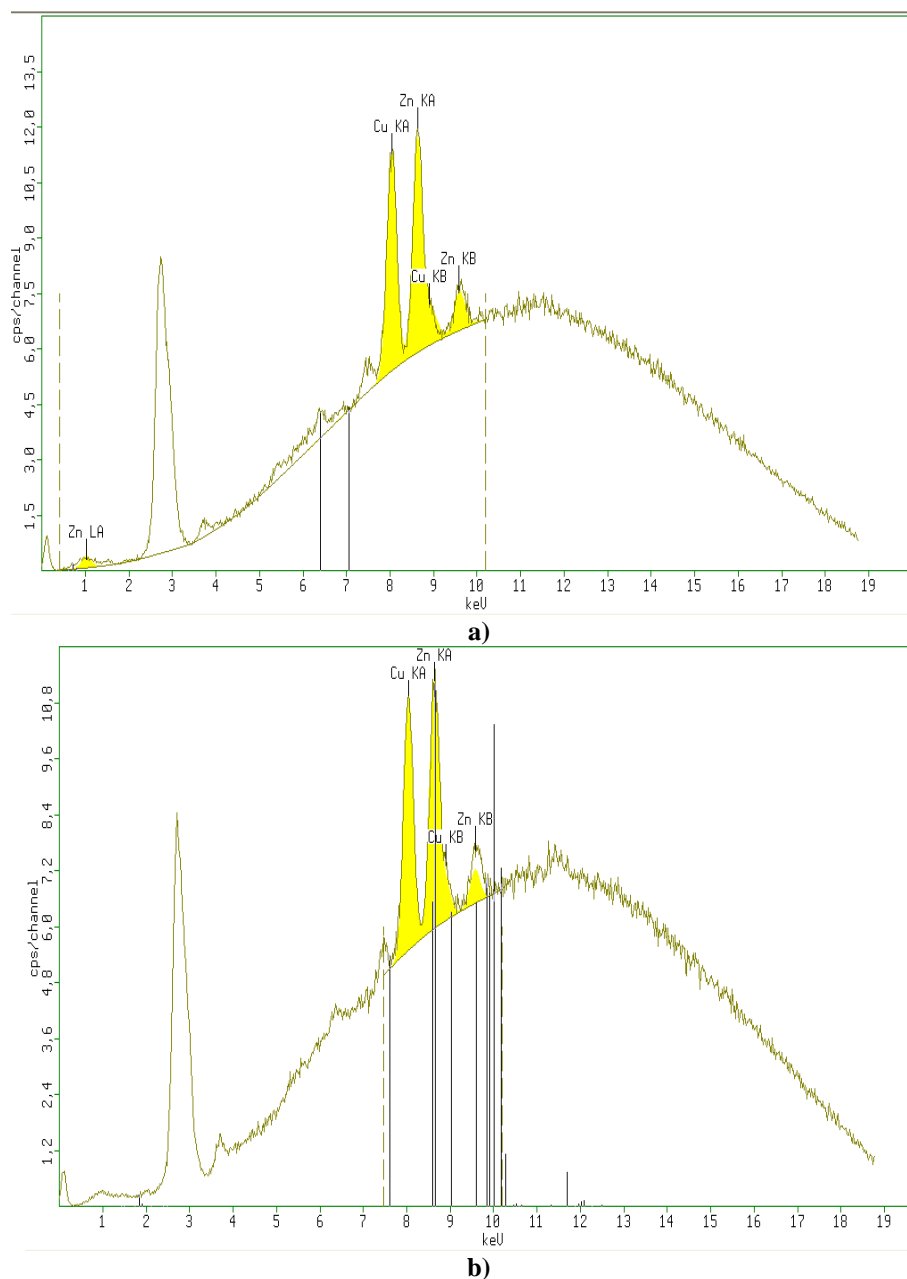
B. Do 0,1013 g modyfikowanego wg sposobu 2 polimeru dodano 7,9 cm³ mianowanego roztworu jonów miedzi i cynku, mieszając od czasu do czasu, pozostawiono na 70 h. Po tym czasie rozdzielono modyfikowany PVC od roztworu i oznaczono w nim stężenie pozostałych w nim jonów miedzi(II) i cynku(II).

Polimer umieszczono na 24 h w 5 % roztworze kwasu octowego i postępowano analogicznie jak w pkt. A. Wysuszony polimer zalano ponownie mianowanym roztworem miedzi i cynku, i pozostawiono na 48 h. Kolejne czynności powtórzono jak powyżej.

C. Do 0,0801 g modyfikowanego wg sposobu 2 polimeru dodano 4 cm³ mianowanego roztworu jonów miedzi i cynku, mieszając od czasu do czasu pozostawiono na 24 h.

Polimer odsączono od roztworu, w którym oznaczono stężenie pozostałych w nim jonów miedzi(II) i cynku(II).

Zawartości metali w roztworach oznaczono metodą ICP-MS oraz kontrolowano na bieżąco za pomocą metody XRF (rys. 38). Stężenia metali były znacząco mniejsze po przeprowadzonych doświadczeniach, niż stężenia wyjściowe.



Rys. 38. Widma XRF badanych roztworów po eliminacji zgodną z metodą B: a) roztwór wyjściowy, b) roztwór po pierwszym cyklu eliminacji.

W tabelach 23-25 zaprezentowane zostały wyniki uzyskane w opisanych doświadczeniach. Tabela 23 zawiera wyniki uzyskane wg metody A, tabela 24 wg metody B, natomiast tabela 25 wg metody C. Wyniki zawarte w tabelach

wyrażone są jako ilość jonów miedzi(II) czy cynku(II), związanych przez 1 g polimeru.

Tabela 23. Ilość jonów związanych przez 1 g polimeru (metoda A)

| Cykl | czas [h] | ilość jonów Cu^{2+} związanych przez 1 g polimeru | ilość jonów Zn^{2+} związanych przez 1 g polimeru |
|------|----------|--|--|
| 1 | 96 | $2,9162 \times 10^{-4}$ g | $1,6435 \times 10^{-4}$ g |
| 2 | 72 | brak reakcji | brak reakcji |

Tabela 24. Ilość jonów związanych przez 1 g polimeru (metoda B)

| Cykl | czas [h] | ilość jonów Cu^{2+} związanych przez 1 g polimeru | ilość jonów Zn^{2+} związanych przez 1 g polimeru |
|------|----------|--|--|
| 1 | 70 | $5,86561 \times 10^{-4}$ g | $7,269804 \times 10^{-4}$ g |
| 2 | 48 | $5,7966 \times 10^{-4}$ g | $7,5606 \times 10^{-4}$ g |
| 3 | 72 | brak reakcji | brak reakcji |
| SUMA | | $1,16622 \times 10^{-3}$ g | $1,48304 \times 10^{-3}$ g |

Tabela 25. Ilość jonów związanych przez 1 g polimeru (metoda C)

| Cykl | czas [h] | ilość jonów Cu^{2+} związanych przez 1 g polimeru | ilość jonów Zn^{2+} związanych przez 1 g polimeru |
|------|----------|--|--|
| 1 | 24 | $2,6601 \times 10^{-4}$ g | $3,6614 \times 10^{-4}$ g |

Powyższe wyniki wskazują na to, że sposób syntezy modyfikowanych polimerów ma wpływ na zdolności wiązania jonów metali z roztworu. Polimer zsyntezowany według sposobu drugiego, posiada dużo lepszą zdolność wiązania jonów metali, niż ten wytworzony zgodnie z pierwszym opisem. Ponadto polimer jest selektywny wobec jonów cynku. 1 g badanego związku jest w stanie wyłapać 74 % jonów miedzi(II) obecnych w roztworze wyjściowym i odpowiednio aż 94 % jonów cynku(II). Jest to sumaryczna ilość jonów, jaką może związać polimer. Reakcja zaszła w ciągu pierwszych dwóch

cykli badawczych. W ciągu doby substancja związała 1 7% jonów miedziowych oraz 23 % jonów cynkowych.

Polimer syntezowany w sposób 1 związał natomiast w pierwszym cyklu tylko 18,5 % obecnych w roztworze wyjściowym jonów miedzi oraz 10 % jonów cynku. W drugim cyklu ilość jonów obecnych w roztworze nie zmieniła się, więc polimer nie był zdolny do związania większej ilości jonów.

Doświadczenia opisane w tym rozdziale udowodniły, że zastosowanie nowego polimeru modyfikowanego związkami β -diketonowymi, jako czynnika wiążącego jony metali ciężkich, przynosi oczekiwane efekty.

Z przeprowadzonych doświadczeń wywnioskowano, iż zarówno β -diketony jak i polimery nimi modyfikowane sprawdzają się w roli czynników wiążących jony metali z roztworów alkalicznych. Uwzględniając aspekty ekologiczne lepszym rozwiązaniem wydają się być jednak polimery, ponieważ przy ich zastosowaniu nie ma konieczności wprowadzania do środowiska szkodliwych rozpuszczalników. Ponadto skuteczność wiązania przez nie jonów metali w porównaniu z użyciem czystych β -diketonów jest porównywalna.

4.4. DOBÓR OSNOWY POLIMEROWEJ ODPOWIEDNIEJ DO OTRZYMYWANIA POCHODNYCH POLIMEROWYCH

Wyniki powyżej opisanych doświadczeń zainicjowały próby poszukiwania prostszego sposobu otrzymywania modyfikowanych polimerów zdolnych do wiązania jonów metali z roztworów. Z analizy danych literaturowych wynikało, że polimery te można otrzymać w prostej operacji rozpuszczania matrycy polimerowej i czynnika kompleksującego metale w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku. Do najczęściej używanych w publikacjach osnów polimerowych należały: polistyren, polichlorek winylu i trójoctan celulozy. Postanowiono wykonać takie próby.

W doświadczeniach jako liganda wiążącego jony metali użyto acetyloacetonu, ponieważ jest to odczynnik łatwo dostępny, a zarazem uznany jest za przedstawiciela grupy β -diketonów.

Początkowo rozpuszczono naważki polimerów w odpowiednich rozpuszczalnikach:

- polistyren PS w toluenie,
- polichlorek winylu PCW w tetrahydrofuranie,
- trójoctan celulozy CTA w chlorku metylenu.

Do każdego z powyższych roztworów dodano acetyloaceton i mieszaninę wylano na szalkę Petriego. Po odparowaniu rozpuszczalnika na dnie pozostawała polimerowa powłoka. Otrzymane w ten sposób polimery charakteryzowały się bardzo dużą kruchością i sztywnością, co utrudniało prowadzenie dalszych badań analitycznych.

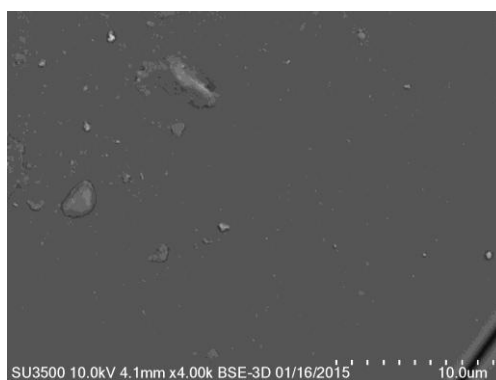
W dalszym etapie syntez postanowiono, więc wykorzystać metodę analogiczną do otrzymywania polimerowych membran inkluzyjnych i w celu poprawy właściwości fizykochemicznych syntetyzowanych polimerów

dodawano plastyfikator. Plastyfikacja powoduje zmniejszenie siły przyciągania między poszczególnymi łańcuchami polimeru i nadanie mu właściwości wysokoprężnych. Z grupy dostępnych plastyfikatorów wybrano adypinian bis(2-etyloheksylu) z firmy Boryszew ERG S.A., ponieważ jest stosunkowo dobrym i tanim odczynnikiem.

W celu otrzymania membran ponownie rozpuszczono naważki polimerów w wspomnianych wcześniej rozpuszczalnikach, po czym do każdej mieszaniny dodano acetyloaceton i plastyfikator, i mieszano. Ilość acetyloacetonu w membranie była równa wartości 1 M w przeliczeniu na masę plastyfikatora. Tak przygotowane roztwory wylewano na wypoziomowane płaskie powierzchnie. Po całkowitym odparowaniu rozpuszczalników otrzymywano swoiste membrany.

Najlepszą pod względem fizykochemicznym membranę uzyskano w przypadku osnowy z polichlorku winylu. Charakteryzowała się ona jednorodnością i sprężystością. Z przeprowadzonych badań wywnioskowano, iż najkorzystniejszy stosunek ilościowy zastosowanego PCW do plastyfikatora wynosił 100/40 części.

Pozostałe membrany (z polistyrenu i trójoctanu celulozy) miały dużo gorsze właściwości. Ich struktura była nierówna, co powodowało również nierównomierne rozmieszczenie acetyloacetonu w polimerze. Efekt widoczny jest na obrazie z mikroskopu SEM (rys. 39). Nawet dodatek plastyfikatora w ilości 100 części na 100 części CTA nie polepszył elastyczności otrzymanego polimeru. W przypadku polistyrenu i trójoctanu celulozy należałoby w przyszłości zastanowić się nad innym rodzajem plastyfikatora.



Rys. 39. Zdjęcie SEM membrany PS z dodatkiem ADO modyfikowanej acetyloacetonem.

Z otrzymanych w tym rozdziale danych wywnioskowano, że polichlorek winylu posiada najlepsze cechy do otrzymania modyfikowanego za pomocą β -diketonu plastyfikowanego polimeru, charakteryzującego się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi. Ponadto proces jego otrzymania nie jest kosztowny.

4.5. OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA POLIMEROWYCH MEMBRAN INKLUZYJNYCH NA OSNOWIE Z PVC, ZAWIERAJĄCYCH POCHODNE β -DIKETONÓW, JAKO PRZENOŚNIKI JONÓW METALI

Przeprowadzone nie tylko w poprzednim rozdziale, ale w całej pracy badania zainicjowały i dały podstawę do sensownego zaplanowania doświadczeń nad polimerowymi membranami inkluzyjnymi, które stanowią chyba najkorzystniejszy sposób eliminacji i odzysku jonów metali z roztworów. Poniżej opisano proces otrzymywania i transportu przez PIM modyfikowane wybranymi β -diketonami.

4.5.1. Otrzymywanie PIM

Polimerowe membrany inkluzyjne PIM zostały zsyntezowane z następujących substancji:

- roztworu polichlorku winylu PCW, sporządzonego przez rozpuszczenie 0,5 g polimeru w 20 cm³ tetrahydrofuranu (THF),
- 0,2 g plastyfikatora: adypinianu bis(2-etyloheksylu), ADO, o wzorze sumarycznym C₂₂H₄₂O₄,
- przenośnika jonów.

Odczynniki chemiczne takie jak: Zn(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ i Co(NO₃)₂, a także wodorotlenek tetrametyloamoniowy TMAOH, adypinian bis(2-etyloheksylu) i tetrahydrofuran były analitycznie czyste i pochodziły z firmy POCh. Suspensyjny polichlorek winylu wzięto z firmy ANWIL. Jako przenośniki jonów zastosowano wybrane pochodne β -diketonów, takie jak: pentano-2,4-dion (acac), 3-propylo-pentano-2,4-dion, 3-benzylo-pentano-2,4-dion, benzoiloaceton, dibenzoilometan. Wyboru dokonano w oparciu o dane uzyskane podczas przeprowadzonej analizy parametrów kompleksotwórczych badanych β -diketonów. Wśród wybranych β -diketonów znajdują się ligandy charakteryzujące się zarówno najlepszymi, pośrednimi, jak i najgorszymi właściwościami kompleksowania analizowanych jonów. Postanowiono porównać uzyskane już w roztworach dane z tymi otrzymanymi podczas zastosowania badanych związków jako przenośników w membranach. Oczekiwano, że znajomość wcześniej określonych właściwości kompleksotwórczych pozwoli odpowiedzieć na pytanie czy dany związek sprawdzi się w roli przenośnika jonów w PIM czy też nie.

W celu otrzymania PIM wykonano następujące czynności. Do roztworu PVC dodano naważkę plastyfikatora i przenośnika jonów, po czym dokładnie wymieszano. Stosunek ilościowy zastosowanego polimeru do plastyfikatora wynosił 100/40 części. Stężenie molowe przenośnika jonów w membranie odpowiadało wartości 1 M, w przeliczeniu na masę plastyfikatora. Dokładne proporcje składników użyte do sporządzenia membran zawarto w poniższej tabeli.

Tabela 26. Skład membran z polichlorku winylu.

| oznaczenie membrany | ilość polichlorek winylu [g] | plastyfikator ADO [g] | przenośnik jonów | rozpuszczalnik |
|---------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|
| 0 | 0,507 | 0,209 | - | 20 cm ³ THF |
| I | 0,514 | 0,204 | 0,057 g acan | |
| II | 0,506 | 0,212 | 0,057 g 3-propylo-acac | |
| III | 0,504 | 0,210 | 0,130 g 3-benzylo-acac | |
| IV | 0,517 | 0,208 | 0,090 g benzoiloacetonu | |
| V | 0,515 | 0,204 | 0,120 g dibenzoilometanu | |

Przygotowaną mieszaninę wylano na wypoziomowaną ograniczoną pierścieniem powierzchnię szklaną. Po 24 godzinach i całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano membranę. Polimerową błonę oderwano od powierzchni szklanej i umieszczono na 12 godzin w wodzie destylowanej, w celu uzyskania homogenicznej struktury błony.

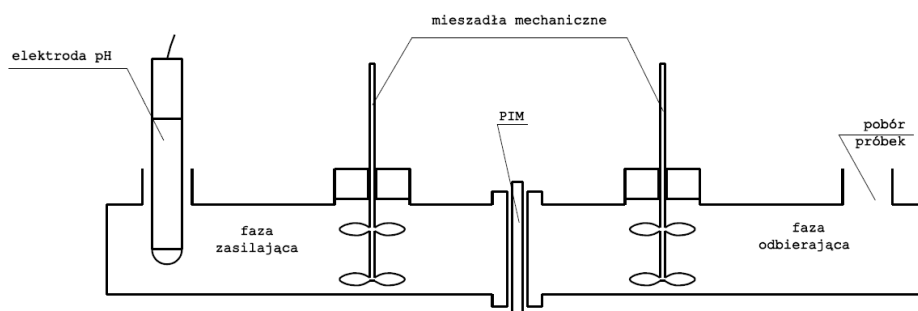
Poniższe zdjęcie przedstawia polimerową membranę inkluzyjną przygotowaną do badań.



Rys. 40. Zdjęcie polimerowej membrany inkluzyjnej przed procesem transportu [zdjęcie własne].

4.5.2. Badania transportu jonów metali przez PIM

Transport jonów metali przy użyciu polimerowej membrany inkluzyjnej przeprowadzono w szklanym naczyniu permeacyjnym. Składało się ono z dwóch jednakowych komór o objętości 45 cm^3 , przedzielonych wcześniej otrzymaną membraną. Rysunek układu pomiarowego znajduje się na rysunku 41. Powierzchnia efektywna membrany w trakcie badań wynosiła $4,9 \text{ cm}^2$. Do badań użyto 4-składnikową mieszaninę równomolowych roztworów azotanów jonów metali takich jak: Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II), o stężeniu każdego z nich $0,001 \text{ mol/dm}^3$ (faza zasilająca). Fazę odbierającą stanowiła podwójnie destylowana woda o przewodności $5 \text{ }\mu\text{S/m}$. Eksperyment prowadzono w temperaturze $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Obie fazy w naczynku, tj. zasilającą i odbierającą, mieszano ze stałą prędkością 600 obr./min. , używając mieszadeł mechanicznych. pH fazy zasilającej utrzymywano na stałym poziomie ($\text{pH}=7,5$) dzięki dodatkowi wodorotlenku tetrametyloamoniowego oraz przez cały okres prowadzenia transportu kontrolowano je za pomocą pH-meteru CX-731 firmy Elmetron zaopatrzonego w elektrodę kombinowaną typu ERH-126, firmy Hydromet. Z kolei w różnych odstępach czasowych z obydwu faz pobierano próbki ($0,1 \text{ cm}^3$ każda) do analizy ilościowej metodą ASA (absorpcyjnej spektrometrii atomowej). Po zbadaniu, próbki zwracano do układu.

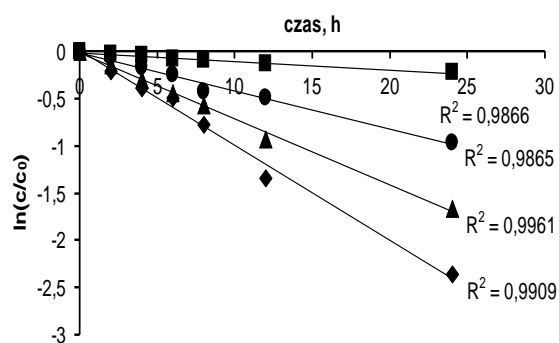


Rys. 41. Układ pomiarowy zastosowany do badań transportu jonów metali przez PIM.

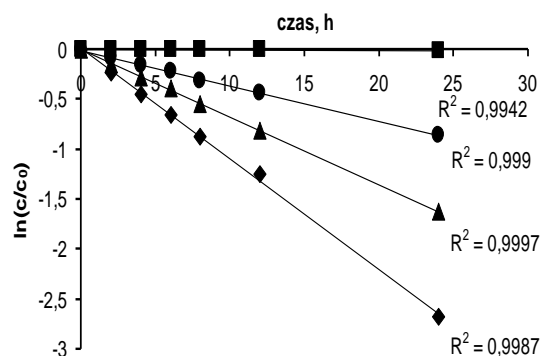
Wartości parametrów, opisujących transport jonów metali przez PIM, zależą od właściwości fizykochemicznych roztworu, jaki jest poddawany procesowi, ale także od charakterystyki membrany. Na selektywność transportu mają wpływ m.in.: stężenia jonów metali w fazie zasilającej, pH tej fazy, obecność obcych jonów, rodzaj plastyfikatora oraz stężenie przenośnika w membranie. Najbardziej istotne oddziaływanie powiązane jest jednak z rodzajem użytego do syntezy membrany nośnika [213-219].

Uwzględniając powyższe fakty postanowiono zbadać wpływ pięciu wybranych przenośników (pochodnych β -diketonów), na proces transportu i separacji jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) przez otrzymane PIM.

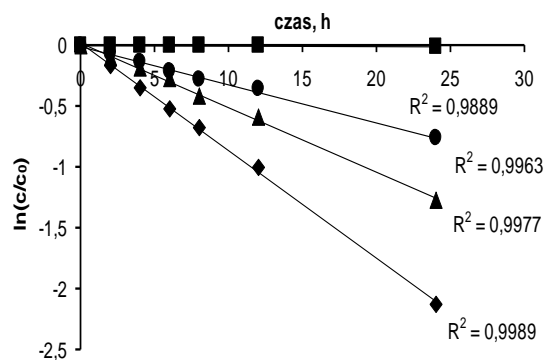
Proces transportu opisuje równanie 46. Aby wyznaczyć wartość jego stałej szybkości k , należało odrębnie dla każdego z nośników wyrysować krzywą zależności $\ln(c/c_0)$ od czasu t (rys. 42). Stężenie metalu w fazie zasilającej obliczono jako różnicę stężenia początkowego i oznaczonego w fazie odbierającej po czasie t . Uzyskana wartość k dla dwóch przeprowadzonych niezależnie eksperymentów została uśredniona. Zależności $\ln(c/c_0)$ od t są liniami prostymi, o czym świadczą wysokie współczynniki korelacji o wartościach pomiędzy 0,9866 a 0,9998.



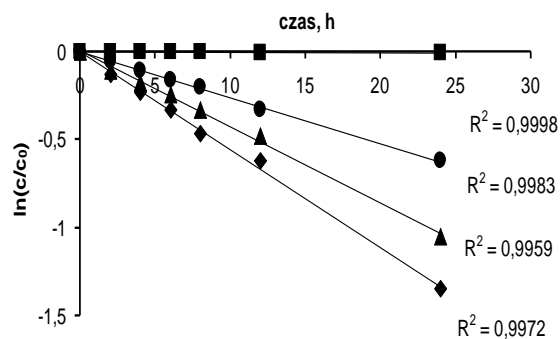
a)



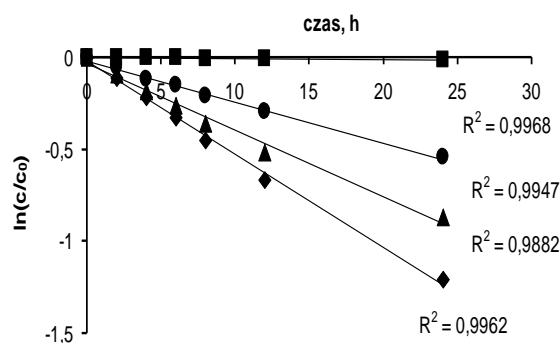
b)



c)



d)



e)

Rys. 42. Krzywe zależności $\ln(c/c_0)$ od czasu transportu jonów: Zn(II) \blacklozenge , Cu(II) \blacktriangle , Co(II) \bullet i Ni(II) \blacksquare przez membrany PIM, zawierające odpowiednie przenośniki jonów acac (a), 3-propylo-acac (b), 3-benzylo-acac (c), benzoilacetone (d), dibenzoylmetan (e).

Otrzymane z powyższych krzywych stałe szybkości procesu transportu posłużyły do wyznaczenia dalszych parametrów, np. strumieni początkowych J_0 . W trakcie 24-godzinnego cyklu uzyskano wyniki, które zostały zawarte w tabeli 27. Znajdują się w niej początkowe wspomnienie strumienie jonów J_0 i selektywność ich transportu S , otrzymane w zależności od użytego nośnika.

Tabela 27. Wartości strumieni początkowych, kolejności selektywności i współczynniki selektywności dla konkurencyjnego transportu jonów metali przez PIM. Faza zasilająca: $c_M = 0,001$ M, pH = 6,8; faza odbierająca: H_2O ; membrany: 0,5 g PVC/0,2 g ADO, $c_{przeñośnika} = 1,0$ M w przeliczeniu na masę plastyfikatora.

| przeñośnik jonów | M(II) | J_0 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) | szeregi i współczynniki selektywności $J_0 \text{Zn(II)} / J_0 \text{M(II)}$ |
|------------------|--------|---|--|
| acac | Zn(II) | 3,40 | Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II) 1,43 2,42 10,63 |
| | Cu(II) | 2,37 | |
| | Co(II) | 1,40 | |
| | Ni(II) | 0,32 | |
| 3-propylo-acac | Zn(II) | 3,85 | Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II) 1,65 3,15 27,5 |
| | Cu(II) | 2,33 | |
| | Co(II) | 1,22 | |
| | Ni(II) | 0,14 | |
| 3-benzylo-acac | Zn(II) | 2,95 | Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II) 1,74 2,68 21,1 |
| | Cu(II) | 1,69 | |
| | Co(II) | 1,10 | |
| | Ni(II) | 0,14 | |
| benzoiloaceton | Zn(II) | 1,95 | Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II) 1,28 3,9 13,93 |
| | Cu(II) | 1,52 | |
| | Co(II) | 0,50 | |
| | Ni(II) | 0,14 | |
| dibenzoilometan | Zn(II) | 1,74 | Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II) 1,39 2,20 12,43 |
| | Cu(II) | 1,25 | |
| | Co(II) | 0,79 | |
| | Ni(II) | 0,14 | |

Najszybciej przez badane membrany PIM transportowane są jony Zn(II), natomiast najwolniej jony Ni(II). Niezależnie od struktury zastosowanego przenośnika, porządek ich transportu jest następujący Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II). Szybkość transportu jonów można uszeregować w następującej kolejności II > I > III > IV > V, zmienia się ona więc zależnie od rodzaju nośnika. Najwyższe tempo transportu jonów Zn(II) zaobserwowano w przypadku membrany z 3-propylo-pentano-2,4-dionem, a jony miedzi(II) rozdzielane są równie szybko jak przez błonę zawierającą acetyloaceton. Ta membrana także doskonale transportuje Co(II). Nikiel jest przenoszony najsłabiej z mieszaniny jonów metali. Niemniej jednak największą szybkość uzyskano w przypadku membrany z acetyloacetonem. Dla pozostałych PIM wartości strumieni początkowych dla kationów niklu są jednakowe i wyniosły 0,14.

Rozpatrując z kolei otrzymane współczynniki selektywności, najlepsze wyniki uzyskano dla 3-podstawionych pochodnych β -diketonów (3-propylo-acac, 3-benzylo-acac). Najwyższe wartości $J_0 \text{ Zn(II)}/J_0 \text{ Ni(II)}$ otrzymano kolejno dla membran II, III, IV, V, I i współczynniki wynoszą odpowiednio: 27,5 i 21,1, 13,93, 12,43 i 10,63. Współczynnik selektywności dla Zn(II)/Cu(II) jest najwyższy (1,74) w przypadku błony z nośnikiem 3. Kobalt najlepiej oddziela od cynku membrana z benzoiloacetonem, dla której otrzymano współczynnik rozdzielania równy 3,9.

Jak już wspomniano różnice w transporcie jonów metali są następstwem różnic w procesie tworzenia się kompleksów tych metali z cząsteczkami nośnika. Zależą one od trwałości i struktury formowanych kompleksów. β -diketon reagując z metalem wypiera dwie cząsteczki wody z jego sfery koordynacyjnej, w wyniku tego powstają bezwodne kompleksy $[\text{ML}_2]$. Można założyć, że kompleksy typu $[\text{ML}_2]$, jako nie zawierające wody w sferze koordynacyjnej jonu metalu, łatwiej przenikają do mikroporów, w których znajdują się cząsteczki nośnika, stąd są łatwiej transportowane.

Stałe trwałości kompleksów badanych metali z użytymi przenośnikami przedstawiono dla przypomnienia w tabeli 28.

Tabela 28. Wartości stałych trwałości kompleksów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) z β -diketonami wyznaczone w roztworze metanol-woda

| ligand | log K ₁ | | | |
|-----------------|--------------------|--------|--------|--------|
| | Co(II) | Ni(II) | Cu(II) | Zn(II) |
| acac | 5,40 | 4,96 | 8,24 | 5,74 |
| 3-propyl-acac | 4,56 | 4,88 | 7,85 | 4,89 |
| 3-benzyl-acac | 4,04 | 4,85 | 6,90 | 4,26 |
| benzoilaceton | 4,6 | 4,89 | 7,61 | 4,88 |
| dibenzoilometan | 5,76 | 5,9 | 9,4 | 5,88 |

Przez wszystkie badane membrany najszybciej transportowany jest jon Zn(II). Najtrwalszy kompleks tworzy on z acetyloacetonem. Można by się spodziewać, że w przypadku tego nośnika obserwowane będzie również najszybsze tempo przenoszenia cynku, tak się jednak nie dzieje. Jon jest przenoszony najszybciej przez membranę kompleksującą metale ze średnią trwałością, tj. z 3-propylo-acacem. Również po membranach z dibenzoilometanem, czyli bardzo skutecznym czynnikiem kompleksującym, oczekiwano by najlepszych parametrów charakteryzujących proces transportu jonów, jednak jest wręcz odwrotnie.

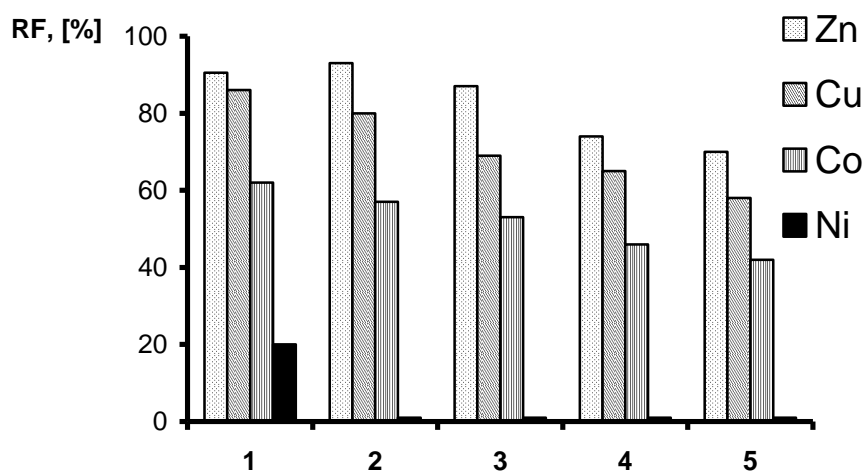
Porównując więc wyniki uzyskane w trakcie transportu jonów metali przez zsyntezowane membrany z tymi otrzymanymi w trakcie badania parametrów kompleksotwórczych udowodniono, że w roli przenośników w PIM najlepiej sprawdzają się substancje charakteryzujące się przeciętnymi właściwościami kompleksowania jonów. Związek, który posiada w ogóle zdolności wiązania jonów metali, nie może być stosowany w roli przenośnika, bo nie spełni swojej funkcji. Wbrew powszechnym oczekiwaniom również ta substancja, która tworzy bardzo trwałe połączenia kompleksowe (w tym przypadku dibenzoilometan), nie będzie dobrym przenośnikiem w PIM. Dzieje się tak, ponieważ nośnik ten zamiast wyłapywać jony z fazy zasilającej i uwalniać je do fazy odbierającej, zatrzymuje dany metal trwale związany w kompleks wewnątrz membrany.

Interpretację tę potwierdzają wartości RF zestawione w tabeli 29. W celu ilościowego oszacowania poziomu odzysku metali z badanych roztworów przy użyciu spreparowanych membran, obliczono współczynniki wydzielania jonów metali RF z fazy zasilającej do odbierającej.

Tabela 29. Współczynniki wydzielania jonów metali z fazy zasilającej do odbierającej (RF).

| membrana | I | II | III | IV | V |
|----------|------|----|-----|----|----|
| M(II) | RF | | | | |
| Zn(II) | 90,5 | 93 | 87 | 74 | 70 |
| Cu(II) | 86 | 80 | 69 | 65 | 58 |
| Co(II) | 62 | 57 | 53 | 46 | 42 |
| Ni(II) | 20 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Uzyskane dane zaprezentowano także w formie graficznej.



Rys. 43. Współczynniki odzysku (RF) jonów Zn(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) po 24 godzinnym procesie transportu przez badane PIM.

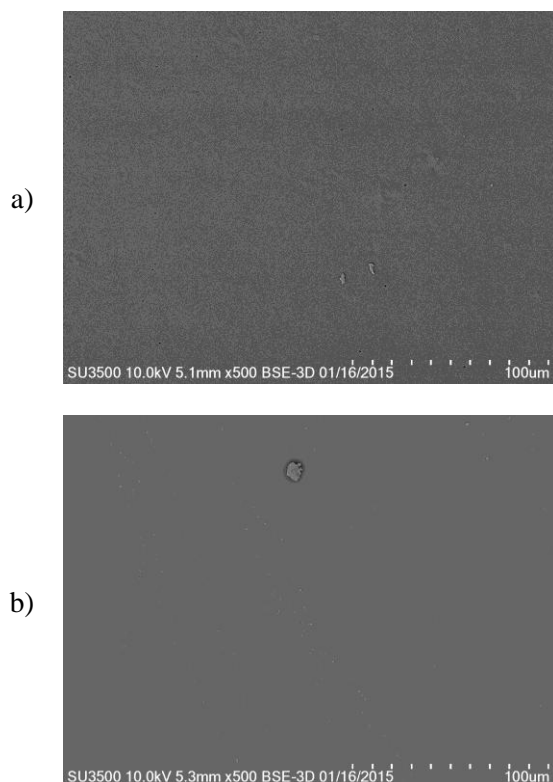
Największą ilość cynku odzyskano poprzez PIM z 3-propylo-pentano-2,4-dionem jako przenośnikiem (93 %). Jony niklu pozostają natomiast niemal całkowicie w fazie zasilającej w przypadku polimerowych membran inkluzyjnych modyfikowanych przenośnikami 2, 3, 4 i 5.

4.5.3. Wizualizacja badanych PIM

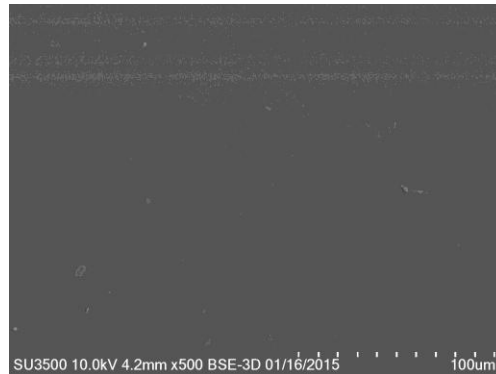
Jak wspomniano selektywność transportu jonów metali zależy w dużej mierze od właściwości fizykochemicznych polimerowych membran inkluzyjnych. Na morfologię membran (przede wszystkim wielkość porów) ma na przykład wpływ rodzaj i stężenie zastosowanego przenośnika jonów. Z tego względu, przed analizą procesu transportu jonów metali przez membrany, dokonano szczegółowej analizy mikroskopowej.

Strukturę powierzchni membran zbadano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Zdjęcia wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Hitachi, model SU3500, z tzw. EDS (ang. spectral imaging system Thermo Scientific NSS) oraz mikroskopu sił atomowych ze skanującą sondą SPM (ang. Skanning Probe Microscopy, Mikroskop Sond Skanujących) produkcji Veeco (Digital Instrument).

Rysunek 44 przedstawia zdjęcia przykładowych PIM zsyntezowanych z PVC, ADO i odpowiednich przenośników jonów.



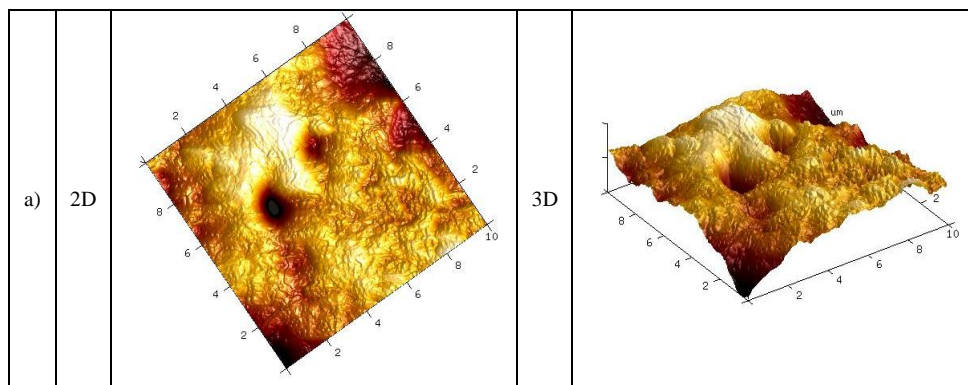
c)

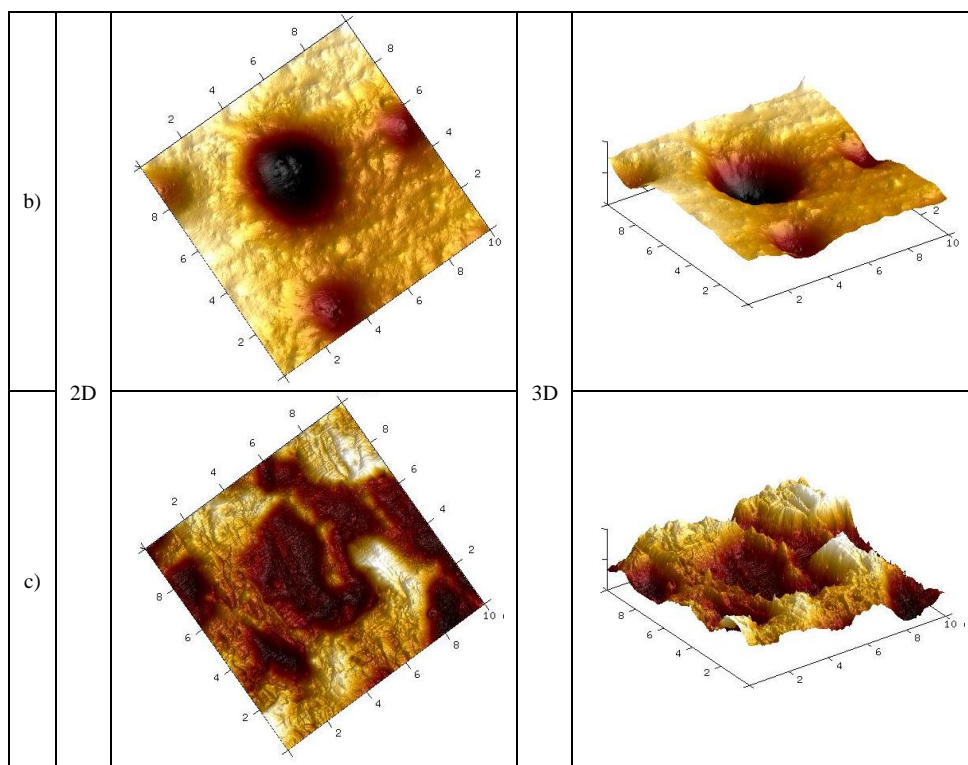


Rys. 44. Zdjęcia SEM membran PVC z dodatkiem ADO modyfikowanych: a) acetyloacetone, b) 3-benzyl-acetyloacetone, c) benzoilacetone.

Powyższe zdjęcia SEM (rys. 43) dowodzą, że badane błony mają zwartą i jednorodną strukturę. A także, że po odparowaniu tetrahydrofuranu rozkład nośnika w membranach jest jednorodny na całej powierzchni.

Rysunek 45 przedstawia z kolei wybrane obrazy z mikroskopu sił atomowych (AMF). Przy jego pomocy uzyskano dwuwymiarowe i trójwymiarowe zdjęcia wybranych membran o wielkości 10,0 x 10,0 μm .





Rys. 45. Zdjęcia AFM membran PVC, plastyfikowanych ADO i zawierających wybrane przenośniki jonów metali: a) acetyloaceton, b) 3-benzylo-acetyloaceton, c) dibenzoilometan.

Zdjęcia AFM, pokazane na rysunku 44, umożliwiły bardziej dokładną ocenę powierzchni utworzonych membran. Poza zwykłym obrazowaniem mikroskopia sił atomowych pozwoliła na obliczenie porowatości (ϵ) i chropowatości (R_q) badanego materiału. Porowatość stanowi jedną z najważniejszych cech polimerowych membran inkluzyjnych. Pory na rysunku są wyraźnie oznaczone jako ciemne obszary.

Parameter R_q wyznacza tzw. chropowatość kwadratową, czyli średnie kwadratowe odchylenie profilu wzdłuż odcinka pomiarowego lub elementarnego od linii średniej, która dzieli profil chropowatości tak, że w obszarze odcinka elementarnego suma kwadratów odchyleń profilu od tej linii jest najmniejsza. R_q wyznacza się ją ze wzoru:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (z_i)^2}{n}} \quad (61)$$

gdzie:

z_i - uśredniona kwadratowa wartość rzędnych (x),

n – liczba punktów w obrębie ostrza [209].

Porowatość powierzchni membrany (ϵ) jest natomiast określona jako udział powierzchni porów w jednostce powierzchni membrany. W przypadku PIM porowatość oznacza udział inkluzyjnej ciekłej fazy organicznej (czyli przenośnika) w matrycy polimerowej.

Zsyntezowane błony charakteryzowały się więc następującymi parametrami (tabela 30).

Tabela 30. Chropowatość i porowatość badanych membran, wyznaczone metodą AFM.

| oznaczenie membrany | chropowatość [nm] | porowatość [%] |
|---------------------|-------------------|----------------|
| 0 | 16,05 | 25,12 |
| I | 21,4 | 30,04 |
| II | 53,8 | 59,47 |
| III | 53,1 | 57,26 |
| IV | 31,9 | 43,54 |
| V | 23,7 | 37,58 |

Na podstawie analizy danych zawartych w tabeli 30 można potwierdzić fakt, że porowatość i chropowatość PIM zależy od rodzaju użytego przenośnika. β -diketony mają tendencję do krystalizowania w polimerach, powodując szorstkość i zróżnicowaną porowatość struktury. Istnieje korelacja pomiędzy wielkością porów a chropowatością membran. Wraz ze wzrostem pierwszego parametru rośnie drugi. Porowatość materiału wywiera istotny wpływ na zdolność przenoszenia jonów. Dla kolejnych rodzajów membran wzrasta zgodnie z szeregiem: II, III, IV, V, I. Łatwo zauważyć, że wzrost selektywności przenoszenia jonów jest identyczny i zależny od opisanych parametrów.

Chropowatość PIM jest również ważnym czynnikiem w aspekcie transportu jonów. Im większa chropowatość, tym większa powierzchnia aktywna membrany. Badane w pracy PIM posiadają wyższy współczynnik chropowatości niż np. błony PVC modyfikowane Cyphosem IL101, przygotowane przez Baczyńską i współautorów [220].

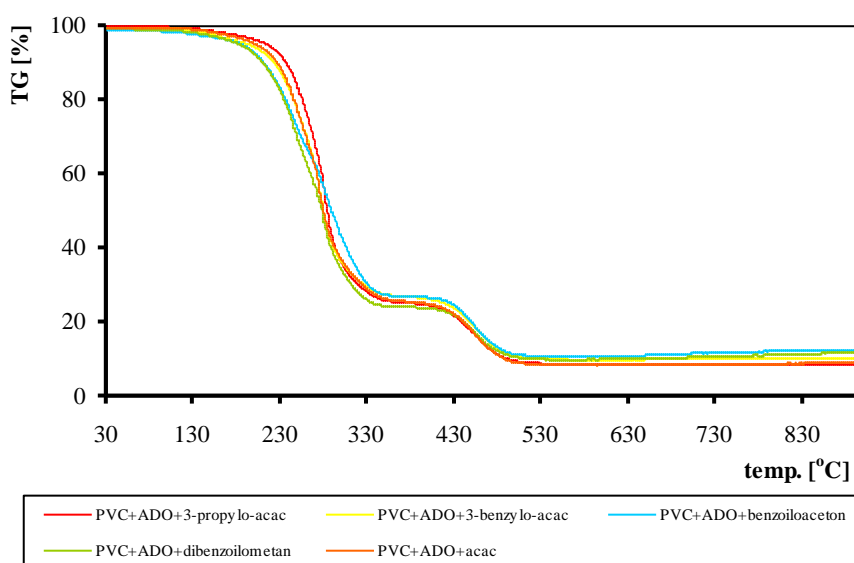
Wszystkie scharakteryzowane powyżej właściwości zapewniają prawidłowy transport jonów przez PIM na całej jej powierzchni. Dla uzyskania korzystnego efektu, kluczowe jest dokładne przygotowanie mieszaniny, z której powstanie membrana.

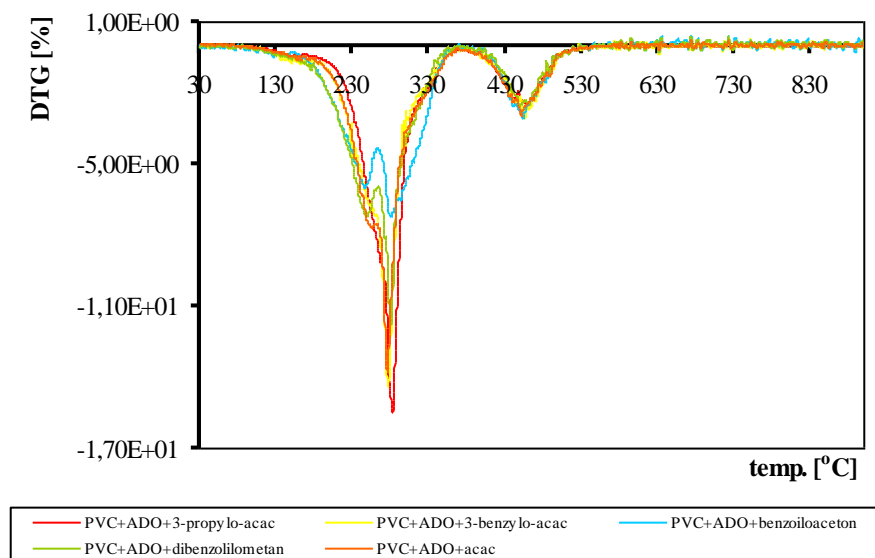
4.5.4. Termostabilność membran

Termostabilność membran, zależy na przykład od: wewnętrznej struktury polimeru i jego sieci, obecności grup aromatycznych i funkcyjnych w plastyfikatorze oraz oczywiście od stężenia przenośnika jonów.

Dla rozszerzenia analizy wytworzonych polimerowych membran inkluzyjnych przeprowadzono badania termogravimetryczne przy pomocy urządzenia TG 209 F3 Tarsus firmy Netzsch. Badania prowadzono w atmosferze azotu ($150 \text{ cm}^3/\text{min}$), a szybkość skanowania wynosiła $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Poniżej zamieszczono krzywe TG i DTG.





Rys. 46. Krzywe TG i DTG badanych membran PVC.

Rysunek 46 pokazuje krzywą TG i DTG badanych membran. Rozkład próbek rozpoczyna się od temperatury ok. 130°C (eliminacja cząsteczek rozpuszczalnika). Wyniki zobrazowane na termogramach wskazują, że rozkład termiczny w każdej próbce można podzielić na dwa etapy. W pierwszym kluczowym etapie, który następuje w zakresie temperatur 230-360°C, utrata masy PIM wynosi 70 %. W drugim etapie rozkład odbywa się w zakresie 390-520°C i utrata masy wynosi 23 %. Powyżej 520°C, zachodzi całkowite zwęglenie błon. Badane membrany są trwałe do temperatury około 230 °C.

Dla czystego PVC, szybką utratę masy obserwowano w pierwszym etapie przy 260°C (eliminacja HCl z łańcucha polimerowego), jednak w drugim etapie spadek odbywał się w temperaturze 410°C (reakcje kondensacji i sieciowania powstałych stadiów polienowych). Podobnie, dwuetapowy termiczny rozkład PVC, który zachodził się w temperaturach 270°C i 440°C zaobserwował Jimenez [221] i Li [222]. Sucha pozostałość w 600°C wynosi 8.31 % [223].

4.5.5. Podsumowanie

Jony cynku(II) mogą być efektywnie separowane z roztworów wodnych zawierających mieszaninę równomolowych azotanów miedzi, cynku, kobaltu i niklu przy użyciu PIM na bazie PVC modyfikowanych β -diketonami. Szybkość transportu analizowanych jonów przez badane membrany układu się w kolejności: Zn(II)>Cu(II)>Co(II)>Ni(II). W porównaniu do acetyloacetonu, jego 3-podstawione pochodne oddzielają cynk lepiej niż miedź, kobalt lub nikiel. Najwyższy początkowy strumień J_0 dla Zn(II) (3,85 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$) posiada membrana domieszkowana 3-propylo-acacem, natomiast najlepszą

selektywnością wykazała się membrana z 3-benzylo-academ. Po 24-godzinnym procesie transportu największą ilość cynku (93 %) odzyskano stosując 3-propylo-acac jako nośnik.

Porównując wyniki uzyskane w trakcie transportu jonów metali przez zsyntezowane membrany, z tymi otrzymanymi w trakcie badania parametrów kompleksotwórczych zastosowanych związków udowodniono, że w roli przenośników w PIM pozornie najlepiej sprawdzają się substancje charakteryzujące się przeciętnymi właściwościami kompleksowania jonów. Dibenzoilometan mimo tworzenia bardzo trwałych kompleksów z analizowanymi jonami nie sprawdził się w roli skutecznego przenośnika.

Ten typ membran może być stosowany w praktyce do odzyskiwania cynku i miedzi m.in. z odpadów ciekłych. Badane membrany są skuteczne i stabilne, stanowią też dość tanią alternatywę służącą do odzysku jonów metali z roztworów.

Zaprezentowane układy membranowe stanowią ponadto najlepszą alternatywę w procesie usuwania jonów metali z roztworów w porównaniu z opisanymi wcześniej metodami strącania i wiązania jonów przez modyfikowane polimery. Otóż od razu uzyskuje się roztwór zawierający zateżone metale, więc nie ma konieczności wyodrębniania ich z związanych form kompleksowych. Stosując system składający się z kilku membran zawierających przenośniki jonów selektywne na konkretny metal, możliwe jest rozdzielenie poszczególnych jonów z mieszaniny i uzyskanie czystych zateżonych roztworów. Badane membrany z β -diketonami okazały się najbardziej selektywne na jony cynku.

5. WNIOSKI

Celem niniejszej pracy była ocena możliwości zastosowania badanych β -diketonów jako przenośników w polimerowych membranach inkluzyjnych PIM, służących do oczyszczania modelowych roztworów zawierających mieszaninę jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II). Weryfikacja była oparta o charakterystykę właściwości kompleksotwórczych badanych związków, ponieważ proces transportu jonów przez membrany odbywa się poprzez wiązanie metali w związki koordynacyjne.

Poza pentano-2,4-dionem wśród badanych β -diketonów znalazły się jego pochodne takie jak: 3-metylo-acac, 3-propylo-acac, 3-butylo-acac, 3-allilo-acac, 3-metylo-acac, 3-benzylo-acac, 3-trimetylo-sililo-propylo-acac, benzoilacetone, dibenzoilometan, 3-metylo-dibenzoilometan, 3-allilo-dibenzoilometan, 3-benzylo-dibenzoilometan oraz E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten. Ligandy zostały dobrane tak, aby zawierały zróżnicowane grupy funkcyjne, mogące zmieniać ich właściwości. Postanowiono zbadać wpływ podstawników na parametry kompleksotwórcze analizowanych β -diketonów. Większość z badanych związków należy do substancji nowych, których właściwości kompleksotwórcze nie były dotąd analizowane. Natomiast pozostała część jest już znana i szeroko opisana w literaturze, są to np. benzoilacetone, dibenzoilometan, acetyloacetone i jego pochodna butylova oraz allilowa. Mimo, że na temat tych substancji powstało mnóstwo publikacji, wiadomości o ich trwałości nie zostały do tej pory wnikliwie usystematyzowane i zinterpretowane. W niniejszej pracy postanowiono więc zestawić i przeanalizować dostępne dane. Udowodniono, że niektóre publikowane wyniki są rozbieżne, a sama metodyka pomiaru nie zawsze jest szczegółowo opisana. Z tego powodu trudne jest porównywanie wyników, kiedy do końca nie wiadomo czy zastosowane warunki pomiarowe i użyte odczynniki są jednakowe. Zamieszczone w publikacjach wartości były ponadto przeważnie wyznaczone metodą potencjometryczną, która jest bardzo czuła na wszelkie wahania czynników środowiskowych i zmiana choćby jednego z parametrów pomiarowych powoduje uzyskanie odmiennych wyników. Spektrofotometria wydaje się więc być metodą bardziej odpowiednią do określania właściwości związków kompleksowych niż potencjometria.

Po przeprowadzeniu badań spektrofotometrycznych UV-Vis i potencjometrycznych wyciągnięto ponadto dalsze wnioski. Większość uzyskanych w pracy wyników dobrze koresponduje z dostępnymi danymi literaturowymi, stąd można stwierdzić że przyjęta metodyka jest poprawna. Natomiast pojawiające się różnice w wartościach stałych trwałości otrzymanych w roztworze metanolu metodą spektrofotometryczną i potencjometryczną mogą być spowodowane inną zawartością rozpuszczalników w mieszaninach reakcyjnych. Składy i struktury powstających kompleksów różnią się pod względem ich zewnętrznej sfery koordynacyjnej, do której są przyłączane jony zobojętniające ładunek kompleksu i cząsteczki rozpuszczalnika. Ustalenie struktury otrzymywanych kompleksów wymagałoby wielu szczegółowych

badania, które nie były celem pracy. Jej określenie nie decydowałoby jednak o zastosowaniu danego liganda w roli przenośnika w PIM. Przy takiej aplikacji istotne jest jedynie powinowactwo związku do konkretnych jonów metali i trwałość tworzącego się kompleksu, a na te zjawiska mają m.in. wpływ obecność dodatkowych grup funkcyjnych w cząsteczce czy zmieniające się warunki środowiskowe.

Stwierdzono również, że:

- metanol obniża wartość pK bardziej niż dioksan, ale podwyższa ją w stosunku do wody zgodnie z danymi zawartymi w publikacji [76],
- zawartość metanolu w mieszaninie reakcyjnej wpływa z kolei na podwyższenie wartości stałych protonowania i trwałości (pK, logK(20 % metanol- 80 % woda) < pK, logK(50 % metanol- 50 % woda)),
- jon miedzi ze względu na swoją specyficzną konfigurację $4s^1 3d^{10}$ zachowuje się jak jon jednododatni i tworzy trwalsze kompleksy typu ML niż ML_2 , pozostałe jony Co(II), Ni(II) i Zn(II) formują w znacznej przewadze związki ML_2 ,
- najlepszymi właściwościami kompleksotwórczymi wykazały się następujące pochodne: 3-metylo-acac, 3-metylo-allilo-acac, 3-trimetylo-sililo-propylo-acac i dibenzoilometan, najmniej stabilne 3-benzylo-acac,
- wielkość podstawnika wpływa na zmniejszenie trwałości kompleksów,
- związki z pochodną butylową wykazują większą trwałość w roztworze metanolu niż analogiczne kompleksy z benzoiloacetonem i dibenzoilometanem, zgodnie z pozycją literaturową [65],
- trwałość kompleksów jonów metali z β -diketonami formuje się w następujący szereg: $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ i jest to zgodne z odkryciem Calvina, Melchiora [5] oraz Irvinga i Williama [6],
- β -diketony posiadające podstawnik metylowy (np. 3-metylo-acac, 3-metylo-allilo-acac, 3-trimetylo-sililo-propylo-acac) lub allilowy z reguły tworzą bardziej stabilne kompleksy typu ML niż ML_2 .

Kolejne doświadczenia miały na celu określenie zdolności wiązania wybranych jonów metali ciężkich w roztworach silnie amoniakalnych przez acetyloaceton i E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten w roli czynników strącających. Badaniom poddano mianowane roztwory aminakompleksów metali: kobaltu(II), kadmu(II), cynku(II), niklu(II) i miedzi(II). Otrzymane wyniki udowodniły, że E-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten znacznie efektywniej wytrąca metale z roztworów amoniakalnych niż acetyloaceton. Ilość związanych jonów jest dwa razy wyższa, gdyż otrzymane kompleksy są znacznie mniej rozpuszczalne w porównaniu z odpowiadającymi im acetyloacetonianami.

Przeprowadzone badania udowodniły, że sposób oczyszczania roztworów alkalicznych z metali ciężkich przy pomocy badanych związków, jest skuteczny i prosty w zastosowaniu.

Następne doświadczenia miały na celu otrzymanie polimeru zawierającego cząsteczki acetyloacetonu i nadanie mu właściwości kompleksotwórczych. Zadaniem było także oszacowanie efektywności wiązania jonów miedzi(II) z roztworu alkalicznego. Wykonane doświadczenia miały na celu wstępną ocenę możliwości użycia β -diketonów do syntezy membran polimerowych.

Oszacowano, że skuteczność wiązania jonów miedzi(II) przez analizowany polimer po 48 godzinach kontaktu z roztworem wyniosła 87 %. Udowodniono, że wydłużenie czasu reakcji poprawia efektywność procesu. Możliwe jest także oczyszczanie polimeru i ponowne kilkukrotne użycie, z tym że wydajność procesu spada po każdym z cykli. Z doświadczeń wywnioskowano więc, że polimer może być wykorzystany wielokrotnie do eliminacji jonów metali z roztworów alkalicznych.

Kolejny etap badań nad polimerem polegał na przeprowadzeniu szeregu różnych syntez oraz na wykonaniu analizy na roztworze alkalicznym, zawierającym jony miedzi(II) i cynku(II). Otrzymane wyniki potwierdziły, że sposób syntezy polimeru ma wpływ na zdolność wiązania jonów metali. Ponadto wykazano, że polimer jest selektywny wobec jonów cynku, 1 g badanego związku jest ostatecznie w stanie związać 74 % jonów miedzi(II) i odpowiednio aż 94 % jonów cynku(II) obecnych w roztworze wyjściowym. Średnio w ciągu doby substancja reaguje z 17 % jonów miedziowych oraz 23 % jonów cynkowych. Wykonane doświadczenia udowodniły, że zsyntezowany polimer skutecznie wiąże jony metali ciężkich z roztworów alkalicznych.

Udowodniono, że zarówno β -diketony jak i polimery nimi modyfikowane sprawdzają się w roli czynników wiążących jony metali z roztworów alkalicznych. Uwzględniając aspekty ekologiczne lepszym rozwiązaniem wydają się być jednak modyfikowane polimery, ponieważ przy ich zastosowaniu nie ma konieczności wprowadzania do środowiska szkodliwych rozpuszczalników. Ponadto nie wykazano różnic w skuteczności wiązania jonów metali przez czyste β -diketony, a polimery nimi modyfikowane.

Próby poszukiwania prostszego sposobu otrzymywania modyfikowanych polimerów wykazały, że najlepszą metodą jest jednoczesne rozpuszczanie polimeru, liganda oraz plastyfikatora w dobranym rozpuszczalniku i stworzenie membrany. Ponadto spośród analizowanych polimerów, to polichlorek winylu posiadał odpowiednie cechy do wykorzystania go jako substratu w syntezie modyfikowanego za pomocą β -diketonu plastyfikowanego polimeru, który charakteryzuje się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi, a proces jego otrzymania nie jest kosztowny.

Z przeprowadzonych badań można było wywnioskować, że możliwe będzie wykonanie polimerowych membran na bazie zastosowanych odczynników.

Ostatecznie postanowiono otrzymać szereg polimerowych membran inkluzyjnych PIM na bazie PVC, zawierających w roli przenośników wybrane β -diketony takie jak: acetyloaceton, 3-propylo-acac, 3-benzylo-acac, benzoilometan i dibenzoilometan. Ligandy dobrane zostały w ten sposób, aby

charakteryzowały się różnym powinowactwem do badanych metali: Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) oraz by ich związki kompleksowe miały zróżnicowaną trwałość.

W trakcie badań transportu przez membrany udowodniono, że jony cynku(II) mogą być efektywnie separowane z roztworów wodnych, zawierających mieszaninę równomolowych azotanów miedzi, cynku, kobaltu i niklu przy użyciu PIM modyfikowanych β -diketonami. Jony są przenoszone przez badane membrany w następującej kolejności: Zn(II)>Cu(II)>Co(II)>Ni(II). 3-podstawione pochodne acetyloacetonu lepiej oddzielają cynk niż miedź, kobalt lub nikiel, w odniesieniu do samego acetyloacetonu. Membrany modyfikowane tymi pochodnymi również wykazały się najlepszymi parametrami transportu jonów. Mianowicie najwyższy początkowy strumień J_0 dla Zn(II) ($3,85 \text{ umol/m}^2\cdot\text{s}$) uzyskano dla membrany domieszkowanej 3-propylo-acacem, natomiast najlepszą selektywność posiada membrana z 3-benzylo-acacem. Procent odzysku cynku także jest najwyższy w przypadku stosowania membrany z 3-propylo-acacem jako nośnikiem, bo po 24-godzinnym procesie transportu ilość odzyskanego cynku wyniosła 93%.

Konfrontując wartości uzyskane w trakcie transportu jonów metali przez zsyntezowane membrany z wyznaczonymi wcześniej stałymi trwałości powstających kompleksów udowodniono, że w roli przenośników w PIM najlepiej sprawdzają się substancje charakteryzujące się przeciętnymi właściwościami kompleksowania jonów, w naszym przypadku 3-podstawione pochodne acetyloacetonu. Natomiast wbrew powszechnym przekonaniom, iż najskuteczniejszymi przenośnikami powinny być ligandy charakteryzujące się największą trwałością tworzonych przez siebie kompleksów, w pracy uzyskano sprzeczne wyniki. Dla dibenzoilometanu będącego bardzo dobrym czynnikiem kompleksującym, otrzymano najgorsze wyniki stosując go jako przenośnik w PIM. Stabilność i trwałość kompleksów dibenzoilometanu z analizowanymi jonami jest na tyle duża, że zamiast wiązać je wyłapując z fazy zasilającej i uwalniać do fazy odbiorczej, metale zostają zatrzymane w membranie.

Przeprowadzone w pracy badania udowodniły, że niezbędna jest znajomość właściwości kompleksotwórczych związków stosowanych jako przenośniki w polimerowych membranach inkluzyjnych PIM, ponieważ ułatwia to ich dobór oraz zapewnia efektywne i skuteczne działanie. Selekcjonowanie przenośników metodą „prób i błędów”, w razie otrzymywania niezadowolających wyników odzysku metali, nastęrcza dodatkowej pracy i staje się bardziej kosztowne.

Opisana w pracy metodyka postępowania z proponowanymi do zastosowania w PIM związkami wydaje się być racjonalne i dała pożądany efekt. Przede wszystkim odpowiedziała na postawioną w pracy hipotezę badawczą, mianowicie że wybrane β -diketony z powodzeniem mogą pełnić rolę przenośników jonów metali w PIM, jednakże skuteczność poszczególnych pochonych jest różna i zależy głównie od ich właściwości kompleksotwórczych.

Badane układy membranowe stanowią najlepszą alternatywę w procesie usuwania jonów metali z roztworów w porównaniu z opisaną metodą strącania i wykorzystującą modyfikowane polimery, ponieważ uzyskuje się roztwór zawierający zateżone metale i nie ma konieczności wyodrębniania ich ze związanych form kompleksowych. Membrany z analizowanymi β -diketonami mogą być stosowane w przyszłości do odzysku cynku i miedzi z roztworów, poza tym są stabilne i stanowią dość tanią propozycję w porównaniu z tymi prezentowanymi przez innych badaczy.

6. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Konfiguracje przestrzenne związków kompleksowych o liczbach koordynacyjnych od 1 do 8 [1,2].

Rys. 2. Rozszczepienie poziomów energetycznych w kompleksie tetraedrycznym i oktaedrycznym [1].

Rys. 3. Widmo UV-Vis powstającego kompleksu jonów metalu z ligandem, przy różnych stosunkach molowych M/L [14].

Rys. 4. Graficzna prezentacja metody wyznaczania stałej trwałości kompleksu jonu metalu z badanym ligandem przy użyciu równania nr 34.

Rys. 5. Ogólna budowa β -diketonów.

Rys. 6. Krzyżowa kondensacja Claisena.

Rys. 7. Chalkon.

Rys. 8. Ogólny schemat syntezy Finkelsteina.

Rys. 9. Schemat syntezy 3-podstawionych pochodnych β -diketonów wg metody Staniszewskiego i Urbaniaka [21].

Rys. 10. Reakcja otrzymywania imin.

Rys. 11. Równowaga keto-enolowa β -diketonów [38].

Rys. 12. Sześciocłonowy pierścień formowany przez enol β -diketonu.

Rys. 13. Związek kompleksowy cząsteczki β -diketonu z jonem metalu.

Rys. 14. Dwukleszczowy kompleks diketonu.

Rys. 15. Przenośniki fosforoorganiczne [167].

Rys. 16. LIX-63 [167].

Rys. 17. LIX 54-100.

Rys. 18. Wzory związków, stanowiących przedmiot badań w niniejszej pracy.

Rys. 19. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Ni(II) z acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych L/Ni: 1 : 0 (1) 1 : 0,125

(2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8); 1 : 1 (9).

Rys. 20. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z 3-allilo-acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych Cu/L: 1 : 0 (1); 1 : 0,2 (2); 1 : 0,6 (3); 1 : 0,8 (4); 1 : 1 (5) [14].

Rys. 21. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Co(II) z 3-allilo-acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych Co/L: 1 : 0 (1); 1 : 0,2 (2); 1 : 0,4 (3); 1 : 0,6 (4); 1 : 1 (5) [14].

Rys. 22. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z 3-propylo-acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych L/Cu: 1 : 0 (1); 1 : 0,25 (2); 1 : 0,375 (3); 1 : 0,5 (4); 1 : 0,625 (5); 1 : 0,75 (6); 1 : 0,875 (7); 1 : 1 (8).

Rys. 23. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z 3-butylo-acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych L/Cu: 1 : 0 (1); 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,36 (4); 1 : 0,375 (5); 1 : 0,45 (6); 1 : 0,5 (7); 1 : 0,55 (8); 1 : 0,625 (9); 1 : 0,7 (10); 1 : 0,75 (11); 1 : 0,8 (12); 1 : 0,875 (13); 1 : 0,925 (14); 1 : 1 (15).

Rys. 24. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Ni(II) z 3-metylo-allilo-acetyloacetonem przy różnych stosunkach molowych L/Ni: 1 : 0 (1); 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8); 1 : 1 (9).

Rys. 25. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Ni(II) z dibenzoilometanem przy różnych stosunkach molowych L/Ni: 1 : 0 (1); 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8); 1 : 1 (9).

Rys. 26. Widma spektrofotometryczne powstającego kompleksu jonów Cu(II) z dibenzoilometanem przy różnych stosunkach molowych L/Cu: 1 : 0 (1); 1 : 0,05 (2); 1 : 0,1 (3); 1 : 0,15 (4); 1 : 0,2 (5); 1 : 0,2 (6); 1 : 0,3 (7); 1 : 0,35 (8); 1 : 0,4 (9); 1 : 0,45 (10); 1 : 0,5 (11); 1 : 0,55 (12); 1 : 0,6 (13); 1 : 0,65 (14); 1 : 0,7 (15); 1 : 0,75 (16); 1 : 0,8 (17); 1 : 0,85 (18); 1 : 0,9 (19); 1 : 0,95 (20); 1 : 1 (21).

Rys. 27. Graficzna prezentacja metody wyznaczenia stałej trwałości kompleksu Cu(II)/(3-butylo-acac) przy użyciu równania nr 52.

Rys. 28. Widma spektrofotometryczne procesu dodawania jonów Cu(II) do roztworu 3-allilo-dibenzoilometanu przy różnych stosunkach molowych L/Cu:

1 : 0 (1); 1 : 0,125 (2); 1 : 0,25 (3); 1 : 0,375 (4); 1 : 0,5 (5); 1 : 0,625 (6); 1 : 0,75 (7); 1 : 0,875 (8), 1 : 1 (9).

Rys. 29. Widmo ^1H NMR dibenzoilometanu (---) i 3-allilo-dibenzoilometanu (---).

Rys. 30. Widmo ^1H NMR dibenzoilometanu (---) i 3-metylo-dibenzoilometanu (---).

Rys. 31. Widmo ^1H NMR dibenzoilometanu (---) i 3-benzylo-dibenzoilometanu (---).

Rys. 32. Krzywa tworzenia n_A vs. pH dla acetyloacetonu w roztworze 75 % dioksanu – 25 % wody.

Rys. 33. Wykres zależności $\log[\text{HL}]/[\text{L}]$ od $\log[\text{H}]$, sporządzony dla benzoilacetonu w roztworze 75 dioksan – 25 % woda. Odczytana wartość stałej protonowania pK_a to 9,7026.

Rys. 34. Graficzny sposób wyznaczania stałych trwałości dla kompleksu benzoiloacetonu z jonami miedzi(II) w 75 % dioksan-25 % woda.

Rys. 35. Wzór strukturalny modyfikowanego polimeru.

Rys. 36. Schemat otrzymywania nowego polimeru.

Rys. 37. Proces eliminacji jonów miedzi(II) z badanego roztworu za pomocą polimeru otrzymanego wg sposobu pierwszego. Widmo UV-Vis kolejnych etapów reakcji: ___ roztwór początkowy, ___ roztwór po 1 etapie eliminacji (72 h),roztwór po 2 etapie eliminacji (72 h)

Rys. 38. Widma XRF badanych roztworów po eliminacji zgodną z metodą B: a) roztwór wyjściowy, b) roztwór po pierwszym cyklu eliminacji.

Rys. 39. Zdjęcie SEM membrany PS z dodatkiem ADO modyfikowanej acetyloacetonom.

Rys. 40. Zdjęcie polimerowej membrany inkluzyjnej przed procesem transportu [zdjęcie własne].

Rys. 41. Układ pomiarowy zastosowany do badań transportu jonów metali przez PIM.

Rys. 42. Krzywe zależności $\ln(c/c_0)$ od czasu transportu jonów: Zn(II) ◆, Cu(II) ▲, Co(II) ● i Ni(II) ■ przez membrany PIM, zawierające odpowiednie

przenośniki jonów acac (a), 3-propylo-acac (b), 3-benzylo-acac (c), benzoiloaceton (d), dibenzoilometan (e).

Rys. 43. Współczynniki odzysku (RF) jonów Zn(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) po 24 godzinnym procesie transportu przez badane PIM.

Rys. 44. Zdjęcia SEM membran PVC z dodatkiem ADO modyfikowanych: a) acetyloacetonem, b) 3-benzylo-acetyloacetonem, c) benzoiloacetonem.

Rys. 45. Zdjęcia AFM membran PVC, plastyfikowanych ADO i zawierających wybrane przenośniki jonów metali: a) acetyloaceton, b) 3-benzylo-acetyloaceton, c) dibenzoilometan.

Rys. 46. Krzywe TG i DTG badanych membran PVC.

7. SPIS TABEL

Tabela 1. Tabela zestawienie danych literaturowych [zestawienie własne].

Tabela 2. Właściwości fizyczne kobaltu i niklu [134,135].

Tabela 3. Właściwości fizyczne miedzi [136].

Tabela 4. Właściwości fizyczne cynku [137].

Tabela 5. Wartości graniczne wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne), odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych wszystkich kategorii [139].

Tabela 6. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania z odpadów obojętnych [140].

Tabela 7. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania z odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych [140].

Tabela 8. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania z odpadów niebezpiecznych [140].

Tabela 9. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania z odpadów stałych, nie wchodzących w reakcje odpadów niebezpiecznych do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne [140].

Tabela 10. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami kobaltu(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

Tabela 11. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami niklu(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

Tabela 12. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami miedzi(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

Tabela 13. Wartości stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami cynku(II), wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

Tabela 14. Skład mieszanin użytych do pomiarów potencjometrycznych.

Tabela 15. Wartości stałych protonowania dla badanych β -diketonów wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

Tabela 16. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami kobaltu(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

Tabela 17. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami niklu(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

Tabela 18. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami miedzi(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

Tabela 19. Wartości stałych trwałości kompleksów β -diketonów z jonami cynku(II), wyznaczone w mieszaninach rozpuszczalników metodą potencjometryczną.

Tabela 20. Porównanie ubytku stężenia jonów metalu ciężkiego po wytrąceniu *E*-1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]etenem i acetyloacetonem

Tabela 21. Uzyskane wyniki – cykle 48 h.

Tabela 22. Uzyskane wyniki – cykle 72 h.

Tabela 23. Ilość jonów związanych przez 1 g polimeru (metoda A)

Tabela 24. Ilość jonów związanych przez 1 g polimeru (metoda B)

Tabela 25. Ilość jonów związanych przez 1 g polimeru (metoda C)

Tabela 26. Skład membran z polichloroku winylu.

Tabela 27. Wartości strumieni początkowych, kolejności selektywności i współczynniki selektywności dla konkurencyjnego transportu jonów metali przez PIM. Faza zasilająca: $c_M = 0,001$ M, pH = 6,8; faza odbierająca: H₂O; membrany: 0,5 g PVC/0,2 g ADO, $c_{\text{przenośnika}} = 1,0$ M w przeliczeniu na masę plastyfikatora.

Tabela 28. Wartości stałych trwałości kompleksów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) z β -diketonami wyznaczone w roztworze metanol-woda

Tabela 29. Współczynniki wydzielania jonów metali z fazy zasilającej do odbierającej (RF).

Tabela 30. Chropowatość i porowatość badanych membran, wyznaczone metodą AFM.

8. LITERATURA

- [1] Stasicka Z., Stochel G. 2014. Podstawy i Perspektywy Chemii Koordynacyjnej. Wydanie piąte. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego. Tom 1, 49-98.
- [2] Cieślak-Golonka M., Starosta J., Wasielewski M. 2010. Wstęp do chemii koordynacyjnej. Wydawnictwo naukowe PWN, 1-416.
- [3] Inczedy J., 1979. Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej, PWN, Warszawa.
- [4] Carey F.A., Sundberg R.J. 2008. Advanced Organic Chemistry. 5th Edition. Springer Science and Business Media. Carbanions and other carbon nucleophiles, 579-619.
- [5] Calvin M., Melchior N. C. 1948. Stability of chelate compounds. IV. Effect of the metal ion. Journal of the American Chemical Society 70(10), 3270-3273.
- [6] Irving H. M. N. H., Williams, R. J. P. 1953. The stability of transition-metal complexes. Journal of Chemical Society, 0, 3192–3210.
- [7] Bjerrum J. 1974. *Dan. Mat. Phys. Med.* 4, 21.
- [8] Pajdowski L. 1961. *Wiadomości Chemiczne*, 6, 369–402.
- [9] Connors K. A. 1987. Binding constants: The measurement of molecular complex stability. Wiley. New York, 1-432.
- [10] Hulanicki A. 1992. Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, PWN, Warszawa, 1-382.
- [11] Libuś W., Libuś Z. 1975. Elektrochemia, PWN, Warszawa.
- [12] Elbanowski M., Lis S., Marciniak B. 1989. On the role of the ground state Tb(III)/acetylaceton complex in sensitized emission of Tb(III) in ethanol solution. *Monats. Chem.*, 120, 821-826.
- [13] Lis S., Meinrath G. 2001. Quantitative resolution of spectroscopic systems using computer-assisted target factor analysis (CAT). *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369, 124-133.
- [14] Lis S., Pawlicki G., Staniszewski B., Urbaniak W., Witt K. 2011. Complexation studies of 3-substituted β -diketones with selected d- and f-metal ions, *Chemical Papers*, 65(2), 221–225.
- [15] Mubarak, A.T. 2004. Potentiometric and thermodynamic studies of 5-sulfamethazineazo-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and its metal complexes. *Journal of Solution Chemistry*, 33(8), 1041-1047.
- [16] Mubarak, A.T., El-Sonbati, A.Z., El-Bindary, A.A., 2003. Potentiometric and conductometric studies on the complexes of some transition metals with rhodanine azosulfonamide derivatives. XI. *Chemical Papers*, 58(5), 320-323.
- [17] Cygański A. 1999. Podstawy metod elektroanalitycznych, Wydanie trzecie, WN-T, Warszawa.
- [18] Kurzak, B., Kurzak, K. 2006. Chemia Nieorganiczna. Ćwiczenia Laboratoryjne, Wydanie drugie, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce.

- [19] Rossotti H.S., Rossotti F.J.C. 1983. Równowagi jonowe, PWN, Warszawa.
- [20] Irving, H., Rossotti, H.S. 1953. Methods for computing successive stability constants from experimental formation curves. *Journal of Chemical Society*, 3397-3405.
- [21] Staniszewski B., Urbaniak W. 2009. A simple and efficient synthesis of 3-substituted derivatives of pentane-2,4-dione. *Chemical Papers*, 63(2), 212-216.
- [22] Raissi H., Farzad F., Nowroozi A. 2005. Vibrational assignment and structure of 3-(4-methoxyphenyl) pentane-2,4-dione. *Journal of Molecular Structure*, 752, 130-143.
- [23] Collman J.P., Marshall R.L., Young III W.L., Sears Jr. C.T. 1963. Reactions of Metal Chelates. V. Substitution of Metal Acetylacetonates with Friedel-Crafts Acylating Reagents and Sulfur Electrophiles. *Journal Organic Chemistry*, 28 (6), 1449-1455.
- [24] Siegel H., Eggersdorfer M. 2009. Ketones. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, New York , 14-15
- [25] Nowakowski L., Głowienkowska L. 1983. *Chemik nauka-technika-rynek*, 11, 279-281.
- [26] Denoon C.E. Jr. 1955. Acetylacetone. [I. Boron trifluoride method.], *Organic Synthesis Collection*, 3, 16-18.
- [27] Adkins H., Rainey J.L. 1940. Acetylacetone. [II.Sodium ethoxide method.], *Organic Synthesis*, 20, 7-12.
- [28] Magnani A., McElvain S.M. 1955. *Organic Synthesis*, 3, 251-253.
- [29] Hauser C.R., Swamer F.W., Adams J.T. 1954. *Organic Reaction*, 3(8), 59-195.
- [30] Pond F.J., Maxwell O.P., Norman G.M. 1899. *Journal of the American Chemical Society*, 21(11), 955-967.
- [31] Kulkarni S.U., Thakar K.A. 1975. Synthesis of some 1,5-benzodiazepines. I. *Journal of Indian Chemical Society*, 52(9), 849-852.
- [32] Urasaki I., Ogata Y. 1975. *Journal of Chemical Society Perkin Trans. 1*, 13, 1285-1289.
- [33] Allen C.F.H, Abell R.D., Normington J.B. 1941. Dibenzoylmethane. *Organic Synthesis*, 1, 205-206.
- [34] Urbaniak W., Schubert U. 1991. Sposób otrzymywania 3-podstawionych tri(alkoksy,alkilo)sililoalkilowych pochodnych β -diketonów. Polski Patent PL 165181.
- [35] Urbaniak W., Schubert U. 1991. An efficient synthesis of $R_3Si(CH_2)_n$ -substituted acetylacetone derivatives. *Liebigs Annalen der Chemie*, 1991(11), 1221-1223.
- [36] Urbaniak W. 1998. Sposób otrzymywania 3-podstawionych pochodnych diketonów, Polski Patent PL 188732.
- [37] Urbaniak W., Staniszewski B. 2014. Sposób oczyszczania 3-podstawionych pochodnych diketonów. Polski Patent PL 215731.

- [38] Urbaniak W., Jurek K., Witt K., Gorączko A. 2011. Właściwości i zastosowanie diketonów i ich pochodnych, Properties and application of diketones and their derivatives. *Chemik*, 65 (4), 273-282.
- [39] Vogel A. I. 2006. *Preparatyka Organiczna*. Wydanie trzecie zmienione, WNT, Warszawa.
- [40] Redakcja Wróbel J. T., współpraca Kabzińska K. 1983. *Preparatyka i elementy syntezy organicznej*, PWN, Warszawa.
- [41] Lukehart C. M., Zeile J. V. 1978. Reaction of coordinated molecules. 12. Preparation of cis-(OC)₄Re[CH₃C(O)][CH₃CN(C₆H₅)(H)]: the ketamine tautomer of a metallo-β-ketoimine molecule, *Journal of American Chemical Society*, 100:9, 2774-2778.
- [42] Afzal D., Lukehart C. M. 1983. Metalla derivatives of amino acids and peptides. 2. Rhena β-Keto imine derivatives of several amino acid esters, *Inorganic Chemistry*, 22, 3954-3956.
- [43] Lukehart C. M., Raja M. 1982. Reaction of coordinated molecules. 31. Rhena β-Keto imine derivatives of several biologically important molecules containing 2-ethylamino groups, *Inorganic Chemistry*, 21, 1278-1280.
- [44] Schrlitz D.M., Hampton K.G., Hauser C.R. 1969. Study of Stereospecificity in the α-Phenylethylation of the Dicarbanions of Certain β-Diketones in Liquid Ammonia, *Journal of Organic Chemistry*, 34(9), 2509-2511.
- [45] Nagy P.I., Alagona G., Ghio C. 2007. Theoretical Investigation of Tautomeric Equilibria for Isonicotinic Acid, 4-Pyridone, and Acetylacetone in Vacuo and in Solution. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3, 1249-1266.
- [46] Chiang Y., Kresge A. J., Walsh P. A. 1982. Ketonization of Enols. Enol Content and Acid Dissociation Constants of Simple Carbonyl Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 104, 6122-6123.
- [47] Burdett J.L., Rogers M. 1964. Keto-Enol Tautomerism in β-Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. I. Proton Chemical Shifts and Equilibrium Constants of Pure Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 2105-2109.
- [48] Eidinoff M.L. 1945. Tautomeric Equilibria in Partially Neutralized Solutions of Acetylacetone and Benzoylacetone. *Journal of the American Chemical Society*, 67(12), 2073-2075.
- [49] Pocker Y., Spyridis G.T. 2002. Modulation of Tautomeric Equilibria by Ionic Clusters. Acetylacetone in Solutions of Lithium Perchlorate-Diethyl Ether. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 10373-10380.
- [50] Tikhonova I.A., Yakovenko A.A., Tugashov K.I., Dolgushin F.M., Novikov V.V., Antipin M.Yu., Shur V.B. 2006. Selective Binding of the Keto Form of Acetylacetone by Cyclic Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury. Quantitative Shift of the Keto-Enol Equilibrium in Acetylacetone Toward Its Keto Form Stabilized by the Complexation. *Organometallics*, 25, 6155-6158.

- [51] Burdett J.J., Rogers M.T. 1964. Keto-Enol Tautomerism in β -Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. I. Proton Chemical Shifts and Equilibrium Constants of Pure Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 2105-2109.
- [52] Seltzer S. 1981. Nuclear Magnetic Resonance, Paramagnetic Ion Induced Relaxation Method to Differentiate between 1,3-Diketo and 1,3-Keto-Enol Isomers. *Journal of Organic Chemistry*, 46, 2643-2650.
- [53] Sardella D. J., Heinert D.H., Shapiro B. L. 1969. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Enol-Enol and Keto-Enol Equilibria in Substituted Benzoylacetones. *Journal of Organic Chemistry* 34(10), 2817-2821.
- [54] Zielinski T.J., Grushow A. 2002. Hydrogen Bonding Using NMR: A New Look at the 2,4-Pentanedione Keto-Enol Tautomer Experiment. *Journal of Chemical Education*, 79 (6), 707-714.
- [55] Pocker Y., Spyridis G. T. 2002. Modulation of Tautomeric Equilibria by Ionic Clusters. Acetylacetone in Solutions of Lithium Perchlorate-Diethyl Ether. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 10373-10380.
- [56] Bunting J.W., Kanter J.P., Nelander R., Wu Z. 1995. The acidity and tautomerism of β -diketones in aqueous solution. *Canadian Journal of Chemistry*, 73, 1305-1311.
- [57] Ishida T., Hirata F., Kato S. 1999. Thermodynamic analysis of the solvent effect on tautomerization of acetylacetone: An ab initio approach. *Journal of Chemical Physics*, 110(8), 3938-3945.
- [58] Anderson J.C., Broadbant A.D. 1986. The influence of pH in the tautomerism of 9,10-anthracenediols and 1,3-diketones, *Canadian Journal of Chemistry*, 64, 127-132.
- [59] Nisli G., Barnes D., Zuman P. 1970. Polarographic reduction of aldehydes and ketones. Part XI. Acid-Base equilibria accompanying electrolysis of 1-phenyl-1,3-dione, *Journal of Chemical Society*, 764(4), 778-784.
- [60] Lennartson A. 2011. Optical resolution and racemisation of [Fe(acac)₃]. *Inorganica Chimica Acta*, 365(1), 451-453.
- [61] Vreshch V. D., Yang J.-H., Zhang H., Filatov A. S., Dikarev E.V. 2010. Monomeric Square-Planar Cobalt(II) Acetylacetonate: Mystery or Mistake?. *Inorganic Chemistry*, 49, 8430-8434.
- [62] Döhring A., Goddard R., Jolly P.W., Krüger C., Polyakov V. R.. 1997. Monomer-Trimer Isomerism in 3-Substituted Pentane-2,4-dione Derivatives of Nickel(II). *Inorganic Chemistry*, 36(2), 177-183.
- [63] Block B.P., Fernelius W. C., Izatt R. M. 1955. Studies on coordination compounds. XIII. Formation constants of bivalent metal ions with the acetylacetonate ion. *Journal of Physical Chemistry*, 59, 80-84.
- [64] Izatt R. M., Fernelius W. C., Block B.P. 1955. Studies on coordination compounds. XIV. The determination of enthalpy and entropy values for several bivalent metal ions and cerium(III) with the acetylacetonate ion. *Journal of Physical Chemistry*, 59, 235-237.

- [65] Martin, B. B., Fernelius, C. 1959. Studies of coordination compounds. XVII. Stabilities of bivalent metal complexes of some methylene-substituted β -diketones. *Journal of the Chemical Society*, 81, 2342-2344.
- [66] Izatt R.M., Haas Ch.G., Block B.P., Fernelius W.C. 1954. Studies on coordination compounds. XII. Calculation of Thermodynamic formation constants at varying ionic strengths. *Journal of Physical Chemistry*, 59, 1133-1136.
- [67] Van Uitert, L. G., Fernelius, W. C., Douglas, B. E. 1953. Studies of coordination compounds. IV. A comparison of the chelating tendencies of β -diketones toward divalent metal. *Journal of Physical Chemistry*, 75, 2736-2738.
- [68] Van Uitert, L. G., Fernelius, W. C., Douglas, B. E. 1953. Studies of coordination compounds. V. The effects of salt anion and of solvent upon the chelation of β -diketones. *Journal of the American Chemical Society*, 75, 2739-2741.
- [69] Van Uitert L. G., Fernelius W. C., Haas C. G., Douglas B. E. 1953. Studies of coordination compounds. II. The dissociation constants of beta-diketones in water-dioxane solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 75, 455-457.
- [70] Van Uitert L. G., Fernelius W. C., Douglas B. E. 1953. Studies of coordination compounds. III. The chelating tendencies of beta-diketones with chlorides of copper(II), nickel and barium in water-dioxane solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 75, 457-460.
- [71] Celiano, A. V., Cefola, M., Gentile, P. S. 1963. Coordination compounds. V. Determination of the dissociation constants of acetylacetone in mixed solvents. *Journal of Physical Chemistry*, 67, 1083-1086.
- [72] Celiano, A. V., Cefola, M., Gentile, P. S. 1963. Coordination compounds. VI. Determination of thermodynamic data for acetylacetone in mixed solvents, *Journal of Physical Chemistry*, 67, 1447-1450.
- [73] Gutnikov G., Freiser H. 1968. Heats and entropies of formation of metal chelates of certain 8-quinolinols, quinoline-8-thiols, and 2,4-pentanedione. *Analytical chemistry*, 40(1), 39-44.
- [74] Van Uitert L. G., Fernelius W. C. 1953. Studies on Coordination Compounds. VIII. Some Factors Concerning the Effect of the Terminal Groups on the Chelating Abilities of β -Diketones. *Journal of Physical Chemistry*, 75, 3862-3864.
- [75] Liljenzin J. O., Stary J. 1982. Critical evaluation of equilibrium constants involving acetylacetone and its metal chelates. *Pure & Applied Chemistry*, 54(12), 2557-2592.
- [76] Luehrs D.C., Iwamoto R.T., Kleinberg J. 1965. Association of alkali metal ions with anions of β -diketones in metanol and ethanol. *Inorganic Chemistry*, 4(12), 1739-1741.
- [77] Gentile P. S., Dadgar A. 1968. Stability constants of some metal chelates in mixed solvent systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 13(2), 236-238.

- [78] Yoshikazu M., Kohzoh O., Masaaki T. 1990. Effect of 3-alkylpentane-2,4-dione on the extraction of copper. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 8(6), 799-815.
- [79] Holtzclaw H.F., Carlson A.H., Collman J.P. 1956. Polarographic Reduction of Copper Chelates of 1,3-Diketones. II. *Journal of the American Chemical Society*, 78(9), 1838-1840.
- [80] Nightingale E. R., Holtzcl H.F. 1959. Polarographic Reduction of Copper Chelates of 1,3-Diketones. III. Solvent Effects. *Journal of the American Chemical Society*, 81(14), 3523-3526.
- [81] Holtzclaw H.F., Johnson K.W., Hengeveld F.W. 1952. Polarographic Reduction of the Copper Derivatives of Several 1,3-Diketones in Various Solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 74(15), 3776-3778.
- [82] Moraru B., Kickelbick G., Battistella M., Schubert U. 2001. Degradation of a methacrylate-substituted oxozirconium cluster by acetylacetone. *Journal of Organometallic Chemistry*, 636, 172-174.
- [83] Southward R.E., Thompson D.S., Thompson D.W., Caplan M.L., Clair A.K.St. 1995. Synthesis of Reflective Polyimide Films via in Situ Silver(I) Reduction. *Chemistry of Materials*, 7, 2171-2180.
- [84] Hashimoto T., Hara S., Shiraiishi Y., Yamauchi M., Natarajan K., Shimizu K. 2005. Reactions of ketones with coordinated nitriles on β -diketonato ruthenium complexes leading to formation of compounds with new carbon-carbon bonds. *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2207-2216.
- [85] Shin H.-K., Chi K.M., Farkas J., Hampden-Smith M. J., Kodas T.T., Dueslert E. N. 1992. Chemistry of Copper(I) β -Diketonate Complexes. 2. Synthesis, Characterization, and Physical Properties of (β -Diketonato)copper(I) Trimethylphosphine and Bis(trimethylphosphine) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 31 (3), 424-431.
- [86] Southard G.E., Murray G.M. 2005. Synthesis of Vinyl-Substituted β -Diketones for Polymerizable Metal Complexes. *Journal of Organic Chemistry*, 70, 9036-9039.
- [87] Nakamura T., Niwa K., Usugi S., Asada H., Fujiwara M., Matsushita T.. 2001. Novel dinuclear manganese(III) complexes with bi- or tridentate and bridging tetradentate Schiff base ligands: preparation, properties and catalase-like function. *Polyhedron*, 20, 191-201.
- [88] Raissi H., Bakavol M., Jimenez-Fabian I., Tajabadi J., Mdoshfeghi E., Jalbout A. F. 2007. Effect of substitution on the intramolecular hydrogen bonding of 4-amino-3-penten-2-one: Ab initio, AIM and NBO studies. *Theochem*, 847, 47-51.
- [89] M. Kidwai, S. Bhardwaj, N. Kumar Mishra, V. Bansal, A. Kumar, S. Mozumdar. 2009. A novel method for the synthesis of β -enaminones using Cu-nanoparticles as catalyst. *Catalysis Communications*, 10, 1514-1517.
- [90] Zheng P., Guo Y.-J., Wei L., Li Y.-Z., Zuo J.-L., You X.-Z. 2008. Syntheses, crystal structures, and electrochemical properties of transition

- metal complexes with new ethylthioacetone-derivatized acetylacetonate ligands. *Transition Metal Chemistry*, 33, 767–773.
- [91] Angelova O., Macicek J., Atanasov M., Petrov G. 1991. Chelating Modes of 3-Substituted 2,4-Pentanediones. Crystal and Electronic Structure of Bis(3-cyano-2,4-pentanedionato)cobalt(II). *Inorganic Chemistry*, 30, 1943-1949.
- [92] Martin D. F. , Martin B. B.1962. A Consideration of Steric Effects in the Chelating Tendencies of Some Methylene-Substituted β -Diketones. *Inorganic Chemistry*, 1(2), 404-408.
- [93] Noji M., Konno Y., Ishii K. 2007. Metal Triflate-Catalyzed Cationic Benzoylation and Allylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds. *Journal of Organic Chemistry*, 72, 5161-5167.
- [94] R. Sanz, Miguel D., Martinez A., J. M. Alvarez-Gutiérrez, F. Rodriguez. 2007. Brønsted Acid-Catalyzed Benzoylation of 1,3-Dicarbonyl Derivatives. *Organic Letters*, 9(10), 2027-2030.
- [95] Hwang D.-R., Uang B.-J. 2002. A modified Mannich-type reaction catalyzed by VO(acac)₂. *Organic Letter*, 4(3), 463-466.
- [96] Hwang D.-R., Uang B.-J. 2002. A Modified Mannich-Type Reaction Catalyzed by VO(acac)₂. *Organic Letters*, 4 (3), 463-466.
- [97] Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R. 2008. History of sol-gel science and technology (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43(2), 181-192.
- [98] Cullen W. R., Wickenheiser E. B. 1989. Rhodium(I) complexes of beta-diketonates and related ligands as hydrosilylation catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry*, 370, 141-154.
- [99] Rao C. D., Rase H. F. 1981. Rhodium(I) complexes of β -diketonates and related ligands as hydrosilylation catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20, 95-101.
- [100] Zhang Z., Cui D., Liu X. 2008. Alternating copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide catalyzed by noncyclopentadienyl rare-earth metal bis(alkyl) complexes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(20), 6810-6818.
- [101] Gay M., Hendrio F. 2002. Composition based on calcium of magnesium acetylacetonate and free or chelated beta-diketones, preparation and use. US Patent 6 455 621.
- [102] Schubert U. 2003. Silica-based and transition metal-based inorganic-organic hybrid materials - a comparison. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 47-55.
- [103] Aho P., Backstrom R., Honkanen E., Linden I., Nissien E., Pohto P. 1994. Sposób wytwarzania nowych podstawionych dwuketonów. Polski patent PL 163044. Polskie zgłoszenie patentowe 281243.
- [104] Miyamoto M, Murata T., Yokotani H. 1973. Pentanedione Derivatives. US Patent 3708540.

- [105] Krishen A., Freiser H. 1959. Acetylacetone as Analytical Extraction Reagent. Calculation of Successive Formation Constants from Extraction Data. *Analytical Chemistry*, 31(5), 923-926.
- [106] Pietraszuk C., Urbaniak W., Miętkiewski M., Staniszewski B., Witt K., Powała B. 2013. Sposób wiązania metali ciężkich w roztworach amoniakalnych. Polski patent PL 214515. Polskie zgłoszenie patentowe 393338.
- [107] Pietraszuk C., Urbaniak W., Miętkiewski M., Staniszewski B., Witt K., Wasilewska A. 2013. Sposób wiązania metali ciężkich w roztworach amoniakalnych. Polski patent PL 214544. Polskie zgłoszenie patentowe 393337.
- [108] Witt K. 2013. Wytrącanie jonów metali ciężkich w środowisku silnie alkalicznym. Nowe trendy w naukach przyrodniczych 4 pod redakcją: dr inż. Marcin Kuczera, TOM I, Creative Science-Monografia, 101-109.
- [109] Witt K. 2015. Eliminacja jonów metali za pomocą nowych polimerów, Konferencja pt. Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki VII edycja. Wrocław, 160.
- [110] Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Polimerowa membrana inkluzyjna oraz sposób jej otrzymywania. Polskie zgłoszenie patentowe P. 411839.
- [111] Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Sposób odzyskiwania metali, zwłaszcza cynku, z kwaśnych roztworów odpadowych. Polskie zgłoszenie patentowe P.411842.
- [112] Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Sposób usuwania metali ciężkich z roztworów amoniakalnych. Polskie zgłoszenie patentowe P.411843.
- [113] Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Sposób otrzymywania siarczynu amonowego z kwaśnych roztworów odpadowych zawierających metale. Polskie zgłoszenie patentowe P.411844.
- [114] Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Nowy polimer z grupami β -diketonowymi oraz sposób jego otrzymywania. Polskie zgłoszenie patentowe P.411845.
- [115] Takeshita Y., Sato Y., Nishi S. 2000. Study of Extraction of Metals from CCA-Treated Wood with Supercritical CO₂ Containing Acetylacetone: Extraction of Cu by Continuous Addition of Acetylacetone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12), 4496-4499.
- [116] Narbutt J. 1991. Liquid-Liquid Partition and Hydration of Cobalt(III) Acetylacetonate and Cobalt(III) Monothioacetylacetonate. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(8), 3432-3435.
- [117] Nightingaljer E. R. 1959. Application of Ion Exchange to the Colorimetric Determination of Trace Amounts of Uranium Using Dibenzoylmethane. *Analytical Chemistry*, 31(5), 957-958.

- [118] Rykowska R., Urbaniak W. 2008. Complexes of transition metals bonded to silica via β -diketonate groups - synthesis, structure, and catalytic activity. *Chemical Papers*, 62(3), 268-274.
- [119] Wasiak W., Rykowska I. 1999. Iminoketonate complexes of Cu(II) chemically bonded to silica in gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 378, 101-109.
- [120] Yang W.-D., Haile S. M. 2006. Influences of water content on synthesis of $(\text{Pb}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$ materials using acetylacetone as chelating agent in a sol-gel process. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3203-3210.
- [121] Briois V., Belin S., Zucolotto Chalacüa M., Santos R. H. A., Santilli C. V., Pulcinelli S. H. 2004. Solid-State and Solution Structural Study of Acetylacetone-Modified Tin(IV) Chloride Used as a Precursor of SnO_2 Nanoparticles Prepared by a Sol-Gel Router. *Chemical Materials*, 16(20), 3885-3894.
- [122] Briois V., Belin S., Zucolotto Chalacüa M., Santos R. H. A., Santilli C. V., Pulcinelli S. H. 2004. Solid-State and Solution Structural Study of Acetylacetone-Modified Tin(IV) Chloride Used as a Precursor of SnO_2 Nanoparticles Prepared by a Sol-Gel Route. *Chemistry of Materials*, 16, 3885-3894.
- [123] Meshkova S. B. 2000. The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketonates on the ligand form. *Journal of Fluorescence*, 10 (4), 333-337.
- [124] Brück S., Hilder M., Junk P.C., Kynast U.H. 2000. Synthesis, structure and optical characteristics of pyridyl substituted diketonates of lanthanoids. *Inorganic Chemistry Communications*, 3, 666-670.
- [125] L.-H. Wang, Wang W., Zhang W.-G., Kang E.-T., Huang W. 2000. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Eu-Containing Copolymers Consisting of Eu(III)-Acrylate- β -Diketonate Complex Monomers and Methyl Methacrylate. *Chemistry of Materials*, 12, 2212-2218.
- [126] Lewis F. D., Miller A. M., Salvi D. G. 1995. Spectroscopy and photochemistry of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) β -diketonates. *Inorganic Chemistry*, 34, 3173-3181.
- [127] Lewis S., Szymanski M. 2007. 2,4-pentanedione disulfonate salts, methods for their preparation and their use in cement compositions. Patent WO 2007/017639.
- [128] Page L., Ma S.-H., Simms J. 2000. Smear resistant pigmented ink jet inks containing β -diketone or ureido dispersants. Patent US 6 037 390.
- [129] Lee J.D. 1997. Pierwiastki bloku d. Związła chemia nieorganiczna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 297-308.
- [130] Jaeske Ł. 2015. Zużyta komórka to ... skarb. Evertiq (Electronics Vertical Intelligence), Elektroniczny kanał informacyjny, <http://evertiq.pl/news/3308>.
- [131] Cabała J. 2010. Cynk w technosferze. *Górnictwo i Geologia*, 5(4), 63-76.

- [132] Komisja Europejska. 2001. Podstawowe informacje. Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC). Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w produkcji metali nieżelaznych rozdział 1 Produkcja metali nieżelaznych, 59-115.
- [133] Bogacki M.B. 2007. Procesy Hydrometalurgiczne. Metody Odzysku Metali, 1-35.
- [134] Bielański A. 2002. Żelazo, kobalt i nikiel. Podstawy Chemii Nieorganicznej. Wydanie piąte. Wydawnictwo naukowe PWN. Tom 2, 917-948.
- [135] Lewicka E. 2007. Kobalt-wyjątkowy metal wielu zastosowań. Gospodarka surowcami mineralnymi, 23(2), 5-16.
- [136] Bielański A. 2002. Miedziowce. Podstawy Chemii Nieorganicznej. Wydanie piąte. Wydawnictwo naukowe PWN. Tom 2, 958-976.
- [137] Bielański A. 2002. Cynkowce. Podstawy Chemii Nieorganicznej. Wydanie piąte. Wydawnictwo naukowe PWN. Tom 2, 977-990.
- [138] Buczkowski R., Kondzielski I., Szymański T. 2002. Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 39-51.
- [139] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. RP z 2014 r. nr 0, poz. 1482).
- [140] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 16 września 2015 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. Nr 62, poz. 628, z późn. zm.)
- [141] Gala A., Sanak-Rydlowska S. 2010. Sorpcja jonów metali toksycznych z roztworów wodnych na odpadach naturalnych-przegląd literaturowy. Górnictwo i Geoinżynieria, 34, 4/1, 49-59.
- [142] Tomaszewska-Ciosk E., Zdybel E. 2013. Adsorbent o cząstkach stałych, zwłaszcza do usuwania metali ciężkich. Polskie zgłoszenie patentowe 403266.
- [143] Pisarska B., Nowak M. 2011. Sposób wydzielenia metali z wodnych roztworów ich związków. Polskie zgłoszenie patentowe 396352. Polski patent 217432.
- [144] Adamczyk Z., Gruchociak E., Loska K., Nowińska K.. 2011. Sorpcja metali ciężkich na syntetycznym zeolicie typu NaP₁. Górnictwo i Geologia, 6(3), 5-12.
- [145] Pawłowska M., Pawłowski L. 2008. Sposób eliminacji mobilnej frakcji jonów metali ciężkich w osadach ściekowych. Polskie zgłoszenie patentowe 385136.
- [146] Franke W. 2005. Sposób oczyszczania ścieków przemysłowych lub wód zwłaszcza z boru, metali ciężkich i metali uciążliwych oraz instalacja do oczyszczania ścieków przemysłowych lub wód zwłaszcza z boru, metali ciężkich i metali uciążliwych. Polskie zgłoszenie patentowe 378317.

- [147] Kryniecki J., Opiełka G. 1991. Sposób przerobu konkrecji oceanicznych. Polskie zgłoszenie patentowe 200918. Polski patent 164790.
- [148] Łukasiewicz A., Chmielewska D., Waliś L. 2008. Sposób otrzymywania krzemionkowych sorbentów metali i biocydów. Polskie zgłoszenie patentowe 386617. Polski patent 219732.
- [149] Kazibut J., Węglarz A., Ciura A., Tarasin E., Ochab B., Jasiński J., Stencel L., Indyka M. 2001. Sposób otrzymywania tlenowych związków metali z kwaśnych roztworów odpadowych, zwłaszcza elektrolitu odpadowego z procesu otrzymywania cynku. Polskie zgłoszenie patentowe 345078. Polski patent 195202.
- [150] Kazibut J., Węglarz A., Ciura A. 2001. Sposób wytwarzania tlenowych związków metali, korzystnie siarczanów metali, w tym siarczanu potasowego z odpadowych roztworów, zwłaszcza z odpadowego elektrolitu cynkowego. Polskie zgłoszenie patentowe 345079. Polski patent 195852.
- [151] Yu J., Klarup D. 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. *Water, Air and Soil Pollution*, 75, 205-225.
- [152] Ołpiński M., Trela B., Warchoń J. 2011. Usuwanie metali ciężkich na sorbentach modyfikowanych EDTA i DTPA. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 58(2), 237-255.
- [153] Marciniak B., Foltynowicz Z., Urbaniak W. 1987. Heterogenizowany katalizator platynowy oraz sposób otrzymywania heterogenizowanego katalizatora platynowego. Polskie zgłoszenie patentowe 26594. Polski patent 149 899.
- [154] Trzeciak, A.M. Ziółkowski, J.J. 2006. Homogeniczne i heterogenizowane katalizatory rodowe w reakcjach hydroformylacji związków nienasyconych. *Przemysł Chemiczny*, 85(2), 96-100.
- [155] Doniec A., Krauze R. 1993. Aktywny materiał porowaty do usuwania jonów metali ciężkich z cieczy. Polskie zgłoszenie patentowe 298012. Polski patent 170223.
- [156] Benke G., Anyszkiewicz K., Leszczyńska-Sejda K., Kalinowski R., Kuleba B., Kurek Z., Domagała A., Grabowski T., Machelska G., Witman K. 2003. Sposób wydzielania złota i platynowców z surowców o różnej zawartości tych metali. Polskie zgłoszenie patentowe 360005. Polski patent 201400.
- [157] Jermakowicz-Bartkowiak D. 2008. Sposób wytwarzania jonitów polimerowych do sorpcji renu. Polskie zgłoszenie patentowe 386733. Polski patent 212800.
- [158] Misztalewska I., Wilczewska A. Z., Wojtasik O., Markiewicz K. H., Kuchlewski P., Majcher M. 2015. New acetylacetone-polymer modified nanoparticles as magnetically separable complexing agents. *RSC Advances Journal*, 5, 100281-100289.

- [159] Fernandez Conzalez M., Jäger H.-U., Neumann P., Witteler H. 2002. Pochodne polimerowe do obróbki metali. Europejskie zgłoszenie patentowe PCT/EP2002/014784.
- [160] Przyłuski J., Wieczorek W., Such K., Zygadło-Monikowska E., Floriańczyk Z. 1991. Sposób wytwarzania cienkowarstwowych polarnych stałych elektrolitów kopolimerowych. Polskie zgłoszenie patentowe 290461. Polski patent 165942.
- [161] Li NN. 1968. Separating hydrocarbons with liquid membranes. US Patent 3 410 794.
- [162] Kislik V.S. 2010. Liquid membranes. Principles & Application in Chemical. Separation & Wastewater Treatment. First edition. Elsevier. UK. 1-45.
- [163] Walkowiak W., Kozłowski C., Pellowski W. 2003. Zastosowanie polimerowych membran inkluzyjnych do wydzielenia i separacji jonów metali. Membrany teoria i praktyka, Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, 47-78.
- [164] Malik M.A., Hashim M.A., Nabi F. 2012. Extraction of Metal Ions by ELM Separation Technology. Journal of Dispersion Science and Technology, 33(3), 346-356.
- [165] Regel-Rosocka M., Baczyńska M., Wiśniewski M. 2015. Polymer inclusion membrane as liquid membranes for separation of metal ions. XIII Ogólnopolska Szkoła Membran. Innowacyjne rozwiązania w membranowych procesach rozdzielczych. Toruń-Przysiek. 105-110.
- [166] Nghiem L.D., Mornane P., Potter I.D., Perera J.M., Catrall R.W., Kolev S.D. 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds Rusing polimer inclusion membrane (PIMs). Journal of Membrane Science, 281, 7-41.
- [167] Sionkowski G. 1996. Membrany ciekłe. Separacja jonów metali technika membrane ciekłych. Podręcznik do ćwiczeń laboratoryjnych pod redakcją Anny Zarebskiej, Membrany i Membranowe Techniki Rozdziału. 66-76.
- [168] Gotfryd L., Pietek G. 2013. Contaminants of post-leaching copper solutions and their behavior during extraction with industrial extractants. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 49(1), 133-143.
- [169] Ochromowicz K., Jeziorek M., Wejman K.. 2014. Copper(II) extraction from ammonia leach solution. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 50(1), 327-335.
- [170] O'Hara P.A., Bohrer M.P. 1989. Supported liquid membranes for copper transport. Journal of Membrane Science, 44, 273-281.
- [171] de Gyves J., de San Miguel E. R. 1999. Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 2182-2202.
- [172] Kyuchoukov G., Bogacki M.B., Szymanowski J. 1998. Copper Extraction from Ammoniacal Solutions with LIX 84 and LIX 54. Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 4084-4089.

- [173] Boyadzhiev L., Alexandrova S. 1994. Recovery of copper from ammoniacal solutions by rotating film pertraction. *Hydrometallurgy* 35, 109-121.
- [174] Dziwinski E.J., Szymanowski J. 1999. Composition of copper extractant LIX 54-100. *Solv.Ext.Ion Exch.* 14, 219-226.
- [175] Bermejo, J.C.; Alonso, M.; Sastre, A.M.; Alguacil, F.J. 2000. Solvent extraction of Cu(II) by LIX 54-100 and its application to a solid supported liquid membrane system. *Journal of Chemical Research* 10, 479-481.
- [176] Alguacil F.J., Cobo A. 1998. Extraction of zinc from ammoniacal/ammonium sulphate solutions by LIX 54. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 71(2), 162-166.
- [177] Alguacil F.J., Cobo A. (1998) Solvent extraction equilibrium of nickel with LIX 54. *Hydrometallurgy* 48(3), 291-299.
- [178] Di Luccio M., Smith B. D., Kida T., Alves T. L. M., Borges C. P. 2002. Evaluation of flat sheet and hollow fiber supported liquid membranes for fructose pertraction from a mixture of sugars. *Desalination*, 148, 213-220.
- [179] Al Marzouqi M. H., Abdulkarim M. A., Marzouk S. A., El-Naas M. H., Hasanain H. M. 2005. Facilitated transport of CO₂ through immobilized liquid membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 9273-9278.
- [180] Papantoni M., Djane N. K., Ndung'u K., Jönsson J. A., Mathiasson, L. 1995. Trace enrichment of metals using a supported liquid membrane technique. *Analyst*, 120, 1471-1477.
- [181] Djane N. K., Bergdahl I. A., Ndung'u K., Schutz A., Johansson G., Mathiasson, L. 1997. Supported liquid membrane enrichment combined with atomic absorption spectrometry for the determination of lead in urine. *Analyst*, 122, 1073-1077.
- [182] Djane N. K., Ndung'u K., Malcus F., Johansson G., Mathiasson L. 1997. Supported liquid membrane enrichment using an organophosphorus extractant for analytical trace metal determinations in river waters. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 358, 822-827.
- [183] Djane N. K., Armalis S., Ndung'u K., Johansson G., Mathiasson L. 1998. Supported liquid membrane coupled on-line to potentiometric stripping analysis at a mercury-coated reticulated vitreous carbon electrode for trace metal determinations in urine. *Analyst*, 123, 393-396.
- [184] Poliwoda, A., Ilczuk, N., Wieczorek, P. P. 2007. Transport mechanism of peptides through supported liquid membranes. *Separation and Purification Technology*, 57, 444-449.
- [185] Venkateswaran P., Palanivelu K. 2006. Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 146-152.
- [186] Ulewicz M., Radzimska-Lenarcik E. 2012. Application of supported and polymermembrane with 1-decyl-2-methylimidazole for separation of

- transition metal ions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48, 91–102.
- [187] Ulewicz M., Radzimska-Lenarcik E. 2011. Transport of metal ions across polymer inclusion membrane with 1-alkylimidazole. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 46, 119–130.
- [188] Roberts-Austen W.C. 1899. Fifth Alloy Research Report. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 1, 35-102.
- [189] Schulze D. 1974. *Termiczna analiza różnicowa*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 13-45.
- [190] Zielenkiewicz W. 2000. *Pomiary efektów cieplnych: metody i zastosowania*. PAN CUN. Warszawa.
- [191] Hemminger W. F., Cammenga H. K. 2011. *Methoden der Thermischen Analyse (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis)*. Springer-Verlag.
- [192] Flammersheim H.-J. 1996. *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Springer-Verlag, Berlin.
- [193] Mathot V.B., Benoist L. 1994. *Calorimetry and thermal analysis of polymers*. Hanser-Verlag, Monachium.
- [194] Szczepaniak W. 2008. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wydanie piąte, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 373-375.
- [195] Gouw T. H. 1976. *Nowoczesne metody instrumentalne analizy*. Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa, 445-495.
- [196] Suzuki E. 2002. High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of Microscopy*, 208(3), 153–157.
- [197] Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M. 2008. *Nanotechnologie*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 71-75.
- [198] Karnovsky M. J. 1965. A formaldehyde-glutaraldehyde fixative of high osmolality for use in electron microscopy. *Journal of Cell Biology*, 27, 137-138.
- [199] Kiernan J. A. 2000. Formaldehyde, formalin, paraformaldehyde and glutaraldehyde: What they are and what they do. *Microscopy Today*, 1, 8–12.
- [200] Russell S. D., Daghlian C. P. 1985. Scanning electron microscopic observations on deembedded biological tissue sections: Comparison of different fixatives and embedding materials. *Journal of Electron Microscopy Technique*, 2(5), 489–495.
- [201] Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Third Edition. Springer Science + Business Media, LLC. New York, 1-690.
- [202] Bozzola J. J., Russell L. D. 1999. *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists*. Second edition. Jones and Bartlett's Publishers, Sudberry, MA, 157-158.

- [203] Litwin J.A, Gajda M. 2011. Skaningowy mikroskop elektronowy. Podstawy technik mikroskopowych. Wydanie VII. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 45-47.
- [204] D.B. Williams, C.B. Carter, *The Transmission Electron Microscope. A Textbook for Materials Science*, Springer 2009.
- [205] Baghaei Rad L., Feng H., Ye J., Pease R. F. W. 2007. Computational Scanning Electron Microscopy. *AIP Conference Proceedings*, 931, 512-517.
- [206] Baghaei Rad L., Downes I., Ye J., Adler D., Pease R. F. W. 2007. Economic approximate models for backscattered electrons. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 25(6), 2425-2430.
- [207] Pacyna J. 2005. *Metaloznawstwo. Wybrane zagadnienia*. UWND AGH, Kraków, 102-185.
- [208] Cohen S. H., Lightbody M. L. 1997. *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy*, Springer Science + Business Media, LLC, 127-245.
- [209] Blanchard Ch. R. 1996. Tutorial: Atomic Force Microscopy, *The Chemical Educator*, 1(5), 1-8.
- [210] Bode P. 2003. Rozdział 13. Jądrowe techniki analityczne w badaniach środowiskowych. Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, Gdańsk, 277-293.
- [211] Cygański A. 2009. Metody, których podstawą są widma promieniowania rentgenowskiego. *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 308-318.
- [212] Borduin W. G., Guter G. A., Hammond G. S. 1959. Chelates of β -Diketones. I. Enolization, Ionization and Spectra. *Journal of the American Chemical Society*, 81, 4682-4686.
- [213] Ulewicz M., Sadowska K., Biernat J.F. 2007. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membrane doped with imidazole azocrown ethers. *Desalination*, 214, 352-364.
- [214] Ulewicz M., Sadowska K., Biernat J.F. 2007. Selective transport of Pb(II) across polymer inclusion membrane using imidazole azocrown ethers as carriers. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 41, 133-143.
- [215] Ulewicz M., Szczygelska-Tao J., Biernat J.F. 2009. Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacrown ethers, *Journal of Membrane Science*, 344, 32-38.
- [216] Ulewicz M., Radzimska-Lenarcik E. 2012. Application of supported and polymer membrane with 1-decyl-2-methylimidazole for separation of transition metal ions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48, 91-102.
- [217] Ulewicz M., Radzimska-Lenarcik E. 2014. Application of polymer and supported membranes with 1-decyl-4-methylimidazole for pertraction of transition metal ions. *Separation Science and Technology*, 49, 1713-1721.
- [218] Radzimska-Lenarcik E., Ulewicz M. 2015. The use of the steric effect of the carrier molecule in the polymer inclusion membranes for the

- separation of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) ions. Polish Journal of Chemical Technology, 10, 73-78.
- [219] Ajji Z., Ali A.M. 2010. Separation of copper ions from iron ions using PVA-g-(acrylic acid/N-vinyl imidazole) membranes prepared by radiation-induced grafting. Journal of Hazardous Materials, 173, 71-74.
- [220] Baczynska M., Regel-Rosocka M., Nowicki M., Wisniewski, M. 2015. Effect of the structure of polymer inclusion membranes on Zn(II) transport from chloride aqueous solutions. Journal of Applied Polymer Science, 132, 42319-42329.
- [221] Jiménez A., Berenguer V., López J., Sánchez A. 1993. Thermal degradation study of poly(vinyl chloride): Kinetic analysis of thermogravimetric data. Journal of Applied Polymer Science, 50, 1565-1573.
- [222] Li G., Wang M., Huang X., Li H., He H. 2015. Effect of zinc maleate/zinc oxide complex on thermal stability of poly(vinyl chloride). Journal of Applied Polymer Science, 132(7), 41464-41472.
- [223] Ponce-Ibara V.H., Benavides R., Cadenas-Pliego G., Palos-Pizarro I., Huerta B.M. 2006. Thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized with a titanocene catalyst. Polymer Degradation and Stability, 91(3), 499-503.

STRESZCZENIE

Metale takie jak: kobalt, nikiel, miedź i cynk poza tym, że pełnią ważne funkcje jako mikroelementy w organizmach, znalazły również szerokie zastosowanie przemysłowe. Służą m.in. do wytwarzania katalizatorów, baterii, stopów, farb, lakierów, powłok antykorozyjnych, części samochodowych, a miedź dodatkowo jest stosowana w instalacjach wodociągowych i elektrycznych. Zapotrzebowanie na wymienione metale jest więc ogromne. Naturalne ich źródła z każdym dniem coraz bardziej się uszczuplają, dlatego pozyskuje się je również z surowców wtórnych. Liczne stosowanie ma niestety również wpływ na przedostanie się znacznych ilości związków tych metali do środowiska naturalnego, powodując jego skażenie. Z uwagi na to, że nie ulegają biodegradacji ani rozkładowi do związków prostych stwarzają realne zagrożenie dla organizmów żywych i zaliczane są do grupy tzw. metali ciężkich.

Mając na względzie powyższe fakty, naukowcy rozpoczęli poszukiwanie sposobów usuwania i odzysku metali ze ścieków i odpadów przemysłowych. W doborze metodyk istotne są przede wszystkim aspekty ekologiczne i ekonomiczne. Powszechnie znane techniki są nierzadko toksyczne, mało efektywne lub kosztowne.

W niniejszej pracy zaprezentowano nowe sposoby eliminacji jonów metali z roztworów w oparciu o stosowanie pochodnych β -diketonów. Zaproponowano kilka technik wiązania jonów tj.: metodę strącenia, metodę przy użyciu modyfikowanych β -diketonami polimerów oraz metodę z zastosowaniem polimerowych membran inkluzyjnych PIM. Wszystkie sposoby okazały się skuteczne i tanie, ale uwagę skupiono przede wszystkim na PIM. W metodzie tej najważniejszym elementem jest porowata bariera, zawierająca przenośnik jonów metali (np. β -diketon) i rozdzielająca dwie fazy. Fazę zasilającą stanowi mieszanina jonów metali, natomiast faza odbierająca to zateżony roztwór zawierający przeważającą ilość jednego z metali. Jon z fazy zasilającej jest wyłapywany przez znajdujący się w błonie przenośnik i łączy się z nim w związek kompleksowy, a następnie uwalnia do fazy odbiorczej. Nośnik zwiększa więc szybkość transportu i zapewnia znaczną selektywność procesu, który trwa do momentu całkowitego usunięcia substancji z fazy zasilającej. Przenośnik jonów powinien być wysoce selektywny na konkretny metal. Warunkiem opłacalności metody poza zastosowaniem niedrogich materiałów do otrzymywania membran, jest właśnie użycie skutecznego przenośnika. Stosowanie komercyjnych nośników umożliwia efektywne wydzielanie metali, ale selektywność procesu membranowego jest niewielka. Poszukuje się więc nowych przenośników, materiałów polimerowych, a także warunków separacji jonów metali nieżelaznych umożliwiających otrzymywanie coraz bardziej wytrzymałych membran. Otrzymane w pracy polimerowe membrany inkluzyjne, otrzymane z PVC i pochodnych β -diketonów, okazały się skuteczne

w procesie separacji metali z mieszaniny składającej się z jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II).

Wszystkie zaprezentowane w pracy metody usuwania jonów metali z roztworów zostały oparte o reakcje kompleksowania. Konieczne i bardzo pomocne okazało się, więc poprzedzenie badań aplikacyjnych wyznaczeniem właściwości kompleksotwórczych stosowanych związków. Szczegółowo określono parametry procesu kompleksowania, takie jak stałe protonowania badanych β -diketonów oraz stałe trwałości ich kompleksów z analizowanymi jonami Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II). Zbadano także czynniki wpływające na to zjawisko. Analizę przeprowadzono stosując techniki spektrofotometryczne i potencjometryczne. Badania potwierdziły, że β -diketony z uwagi na swoją budowę mają zdolność tworzenia trwałych i stabilnych związków kompleksowych z analizowanymi jonami metali.

Zaprezentowane w pracy związki i metody rozdzielania jonów metali mogłyby być stosowane przy ich usuwaniu z roztworów rzeczywistych np. ze ścieków lub silnie zanieczyszczonych wód gruntowych na terenach uprzemysłowionych. Tematyka wpisuje się w działalność takich firm jak galwanizernie, oczyszczalnie ścieków oraz inne przedsiębiorstwa, które zmagają się z problemem obecności metali ciężkich w ściekach. Zainteresowanie dotyczy również przedsiębiorstw, dla których odzysk metali jest po prostu opłacalny. Zastosowanie badanych związków w technologii wiązania jonów metali pozwoliłoby przedsiębiorstwom na ponowne użycie poprodukcyjnych roztworów, a tym samym ograniczenie kosztów i zmniejszenie skażenia środowiska metalami ciężkimi.

ABSTRACT

Metals such as cobalt, nickel, copper or zinc are widely applied in industry, in addition to being very important microelements in organisms. Their various uses include the production of catalysts, batteries, alloys, paints and varnishes, anti-corrosive coatings, automobile parts, copper is also used in water supply piping and electrical wiring systems. This means that the demand on the metals is immense. Their natural resources are getting depleted day by day, so they must be also recovered from recycled materials. Their numerous uses and high consumption volume have one disadvantage: considerable amounts of the metals get through to natural environment and contaminate it. Due to the fact that these metals do not biodegrade and do not decompose to simple compounds, they are really hazardous for living organisms and are, therefore, classified as so-called "heavy metals".

Taking into consideration the above facts, scientists have started to investigate into methods to separate and recover the metals from industrial solid and liquid waste. The choice of methodology depends, first of all, on ecological and economic aspects. Commonly known techniques are often toxic, costly or inefficient.

New methods for elimination metal ions from solutions using β -diketone derivatives are presented in this doctoral dissertation. Several ion binding techniques like: precipitation, a method based on β -diketone modified polymers and a method using polymer inclusion membranes (PIM) are proposed. Although each of them proved to be efficient and economical, but the special attention was focused on PIM. The essential element of PIM is a porous barrier, which contains a metal ion carrier, for instance, β -diketone. It separates two phases: the feed phase (mixture of metal ions) and acceptor phase (concentrated solution containing a predominant amount of one of the metals). The ion from the feed phase is captured by the carrier in the membrane and forms with it a complex compound, then is released into the acceptor phase. The carrier increases the rate of transport and significantly enhances selectivity of the process, which continues until the substance is totally removed from the feed phase. The ion carrier ought to be highly selective to a specific metal. Using inexpensive materials and especially an efficient carrier to obtain the membrane is a condition for method to be a cost-effective. Uses of commercial carriers allows for efficient deposition of metals, but the selectivity of the process is rather low. Therefore, it is necessary to look for new carriers and polymer materials, as well as conditions for the selective separation of non-ferrous metal ions for obtaining membranes with higher strengths. The polymer inclusion membranes obtained in the present research work, received from PVC and β -diketone derivatives, appear to be efficient in the separation of metals from a mixture containing Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions.

All the methods for the elimination of metal ions from solutions, which are described in this doctoral dissertation, are based on complexation reactions. Therefore, it was necessary – and very helpful – that the complex-forming properties of the compounds used to be determined before application tests. The complex-forming process parameters, such as protonation constants of studied β -diketones and stability constants for their complexes with the analyzed ions of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), were detailed. It was also investigated the factors influencing this process. The analysis was performed using spectrophotometric and potentiometric techniques. The studies have confirmed that β -diketones, because of their structure, have the ability to form stable complex compounds with the metal ions investigated in this dissertation.

The compounds and methods of separation of metal ions described in the PhD work could be used for their elimination from real solutions, such as liquid waste or strongly polluted ground water in industrial regions. This is potentially of interest to waste treatment plants, electroplaters and other businesses having a problem with the presence of heavy metals in liquid waste, not to mention metal-recovery companies, who generate quite a profit from the business. The use of the studied compounds in the metal ion binding technology would enable companies to reuse post-production solutions, thereby, reducing cost and environmental pollution with heavy metals.

LISTA DOROBKU WCHODZĄCEGO W ZAKRES PRACY DOKTORSKIEJ

Publikacje:

1. Lis S., Pawlicki G., Staniszewski B., Urbaniak W., Witt K. 2011. Complexation studies of 3-substituted β -diketones with selected d- and f-metal ions, *Chemical Papers*, 65(2), 221–225.
2. Urbaniak W., Jurek K., Witt K., Gorączko A. 2011. Właściwości i zastosowanie diketonów i ich pochodnych, *Properties and application of diketones and their derivatives. Chemik*, 65 (4), 273-282.
3. Witt K., Radzimska-Lenarcik E., Urbaniak W. 2016. Selective transport of zinc ions through a novel polymer inclusion membranes (PIMs) containing β -diketone derivatives as a carrier reagents. *Separation Science and Technology* – w druku.

Monografie:

1. Pawlicki G., Staniszewski B., Witt K., Urbaniak W., Lis S. 2010. Complexation studies of 3-substituted derivatives of β -diketonate complexes with chosen d- and f-metal ions. *Proceedings of the 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, 904-909.
2. Staniszewski B., Witt K., Urbaniak W. 2010. A novel method of synthesis of 3-substituted derivatives of pentane-2,4-dione. *Proceedings of the 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, 1054-1058.
3. Witt K., Urbaniak W. 2011. Potentiometric studies of 3-substituted β -diketonate complexes with copper in mixed solvents. *Proceedings of the 38th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, 1233-1240.
4. Witt K. 2013. Wytrącanie jonów metali ciężkich w środowisku silnie alkalicznym. *Nowe trendy w naukach przyrodniczych 4 pod redakcją: dr inż. Marcin Kuczera, TOM I, Creative Science-Monografia*, 101-109.
5. Witt, K., Kaczorowska, M., Ugorski, H., Urbaniak, W. 2015. Synthesis of copper(II) complexes with new ketoimines ligands using 3-substituted derivatives of β -diketones. *Proceedings of the 42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, 136–142.

6. Witt, K., Urbaniak, W., Eitner, K. 2015. Polymers as the binding metal ions agents. Proceedings of the 42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, 164–170.

Wygłoszone referaty:

1. Witt K. 2011. Badanie właściwości związków koordynacyjnych β -diketonów i ich pochodnych w kontekście zastosowań aplikacyjnych. I Interdyscyplinarne Seminarium Naukowo-Techniczne Bydgoskich Doktorantów. Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy.

Komunikaty:

1. Pawlicki G., Staniszewski B., Witt K., Urbaniak W., Lis S. 2010. Complexation studies of 3-substituted derivatives of β -diketonate complexes with chosen d- and f-metal ions. Proceedings of the 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, in Publishing House of STU, 197.
2. Staniszewski B, Witt K., Urbaniak W. 2010. A novel method of synthesis of 3-substituted derivatives of pentane-2,4-dione. Proceedings of the 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, in Publishing House of STU, 221.
3. Mrotek J., Staniszewski B., Witt K., Urbaniak W. 2010. Research on the 3-substituted derivatives of diketonate complexes. Proceedings of the XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Editor: Bożena Kalińska, Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 121.
4. Witt K., Urbaniak W. 2011. Potentiometric studies of 3-substituted beta-diketonate complexes with copper in mixed solvents. Proceedings of the 38th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, in Publishing House of STU, 238.
5. Witt K., Urbaniak W. 2012. Wykorzystanie 3-podstawionych pochodnych pentano-2,4-dionu do syntezy nowych ketoimin. I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków, 70.
6. Witt K. 2013. Wytrącanie jonów metali ciężkich w środowisku silnie alkalicznym. Konferencja pt. „Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki IV Edycja”, Gdańsk.
7. Witt K. 2013. Właściwości kompleksów β -diketonów i ich pochodnych z jonami metali. Konferencja pt. „Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki V Edycja”, Poznań.
8. Witt, K., Urbaniak, W., Radzymińska-Lenarcik, E. 2014. Synthesis of new compounds from 3-substituted derivatives of β -diketones and amines.

- Proceedings of the 41st International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, in Publishing House of STU, 1022.
9. Witt K. 2015. Eliminacja jonów metali za pomocą nowych polimerów. Konferencja pt. Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki VII edycja. Wrocław, 160.
 10. Witt, K., Kaczorowska, M., Ugorski, H., Urbaniak, W. 2015. Synthesis of copper(II) complexes with new ketoimines ligands using 3-substituted derivatives of β -diketones. Proceedings of the 42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, in Publishing House of STU, 52.
 11. Witt, K., Urbaniak, W., Eitner, K. 2015. Polymers as the binding metal ions agents. Proceedings of the 42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Editor: J. Markoš, Slovak University of Technology, Bratislava, SK, in Publishing House of STU, 55.
 12. Witt, K., Radzymińska-Lenarcik E., Urbaniak, W. 2015. Application of β -diketones derivatives for selective separation of copper ions in the transport process across a polymeric inclusion membrane. Proceedings of the 3rd International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, Separation Science – Theory and Practice, Karpacz, 125.
 13. Witt, K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Selective transport of Zn(II) across a polymer inclusion membrane with 3-propyl-pentane-2,4-dione from nitrate solutions. XIII Ogólnopolska Szkoła Membranowa. Innowacyjne rozwiązania w membranowych procesach rozdzielczych, Toruń – Przysiek, 204-205.
 14. Witt K. 2015. Badania trwałości związków kompleksowych 3-podstawionych pochodnych β -diketonów z jonami Co(II), Ni(II) i Zn(II). Mała Wielka Nauka II edycja, Innowacje i idee przyszłości, Łódź. Materiały konferencyjne 75.

Zgłoszenia patentowe i patenty:

1. Pietraszuk C., Urbaniak W., Miętkiewski M., Staniszewski B., Witt K., Powąła B. 2013. Sposób wiązania metali ciężkich w roztworach amoniakalnych. Polski patent PL 214515. Polskie zgłoszenie patentowe 393338.
2. Pietraszuk C., Urbaniak W., Miętkiewski M., Staniszewski B., Witt K., Wasilewska A. 2013. Sposób wiązania metali ciężkich w roztworach amoniakalnych. Polski patent PL 214544. Polskie zgłoszenie patentowe 393337.
3. Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Polimerowa membrana inkluzyjna oraz sposób jej otrzymywania. Polskie zgłoszenie patentowe P. 411839.

4. Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Polymer inclusion membrane and method of preparation thereof. Europejskie zgłoszenie patentowe PCT/PL2015/000081.
5. Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Sposób odzyskiwania metali, zwłaszcza cynku, z kwaśnych roztworów odpadowych. Polskie zgłoszenie patentowe P.411842.
6. Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Sposób usuwania metali ciężkich z roztworów amoniakalnych. Polskie zgłoszenie patentowe P.411843.
7. Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Sposób otrzymywania siarczanu amonowego z kwaśnych roztworów odpadowych zawierających metale. Polskie zgłoszenie patentowe P.411844.
8. Eitner K., Urbaniak W., Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. 2015. Nowy polimer z grupami β -diketonowymi oraz sposób jego otrzymywania. Polskie zgłoszenie patentowe P.411845.