Metode izdvajanja metalnih iona iz vodenih otopina

Vidović, Barbara

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:482238

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Metode izdvajanja metalnih iona iz vodenih otopina

Extraction of metal ions from aqueous solutions

ZAVRŠNI RAD

Kolegij: Anorganska kemija

Mentor: izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Student: Barbara Vidović

Osijek, 2017

Sažetak

Metali su kemijski elementi koji su zbog svoje rasprostranjenosti u cjelokupnom ekološkom sustavu predmet mnogih istraživanja. Nagli razvoj tehnologije uveliko je narušio kvalitetu životu zbog izlaganja toksičnih tvari u prirodu. U ovome radu opisana je metoda ekstrakcije metalnih iona iz vodenih otopina kao primjer jedne od učinkovitih metoda izoliranja metalnih iona. Za ekstrakciju se koriste makrociklički spojevi koji su građom velike cikličke molekule koje sadrže barem devet atoma unutar prstena od kojih minimalno tri moraju biti donori elektronskoga para. Makrocikli svojim donorskim atomom lako vežu metalne katione dajući kompleks iz kojega se izoliraju metalni kationi. Jedna od vrsta makrocikličkih spojeva su Schiffove baze nastale kondenzacijom amina s aldehidima ili ketonima. Zbog svoje kemijske stabilnosti i mogućnosti vezanja kationa prijelaznih metala, ova vrsta makrocikla ima važnu ulogu u ekstrakciji metalnih iona.

U ekperimentalnom dijelu napravljena je ekstrakcija vodenih otopina soli različitih nitrata uz pomoć dva markociklička liganda te je mjerena apsorbancija metalnih kationa na UV-VIS spektrofotometru. Na osnovi dobivenih podataka izračunata je ekstraktibilnost u postotku za svaki metalni kation.

Ključne riječi: metalni kationi, ekstrakcija, makrocikli, Schiffove baze, UV/VIS spektroskopija, apsorbancija

Abstract

Metals are chemical elements which, due to their prevalence in the entire ecological system, are subject of extensive research. Today's technology development affected the quality of life due to exposure of toxic substances in nature. This paper describes the methods of metal ion extraction from aqueous solutions. This method is an example of effective way for isolation of the metal ions. Extraction using macrocyclic compounds that are cyclic molecules containing at least nine ring atoms, of which at least three have to be an electron pair donor was studied. Donor atom of the macrocycle easily binds the metal cations, and in such way they make complex from which metal cations can be isolated. One type of macrocyclic compounds are Schiff bases, that are formed by the condensation of amines with aldehydes or ketones. Due to its chemical stability and the ability to bind metal cations, this type of macrocycle is important in the process of metal ion extraction.

Experimental section desribes extraction of metal cations from aqueous solutions of different salts using two microcyclic ligands and the absorbance was measured using UV-VIS spectrophotometer. The percentage of extractability was calculated for each metal cation.

Keywords: metal cations, extraction, macrocycles, Schiff bases, UV/VIS spectroscopy, absorbance

Sadržaj

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
    2.1.Ekstrakcija 2
    2.2.Ekstracija tekuće-tekuće 3
    2.3.Ekstrakcija toksičnih metala 5
3. Ekstrakcija pomoću makrocikličkih sustava 5
    3.1.Makrociklički ligandi 5
    3.2.Dizajniranje liganda 7
    3.3.Makrocikličke Schiffove baze 8
4. EKSPERIMENTALNI DIO 9
    4.1.Postupak 9
    4.2.Priprava makrocikličkih liganada 10
    4.3.Rezultati i rasprava 11
5. ZAKLJUČAK 14
6. LITERATURA 15

1. UVOD

Metali su predmet zanimanja mnogih istraživanja u raznim znanstvenim disciplinama, a razlog tome je njihova prisutnost u cjelokupnom ekološkom sustavu, ali i nepoznanica u načinu njihova djelovanja na živi svijet. Nagli razvoj industrije, poljoprivrede, tehnike i znanosti te težnja za kvalitetnijim načinom života neposredno dovodi u opasnost prirodu oko nas kao i nas same. Iz tog razloga se u svijetu sve više pažnje posvećuje zaštiti okoliša i štetnosti pojedinih tvari na zdravlje.

Kako bi se povećala kvaliteta života, zaštitio okoliš te izvojili metalni ioni za daljnja istraživanja, znanstvenici ispituju i unaprijeđuju metode kojima bi se metalni ioni mogli izvojiti iz sustava u kojima su prisutni. Jedna od najučinkovitijih metoda je ekstracija iona iz vodenih otopina koja ima primjenu u laboratorijima, industriji, hidrometalurgiji, nuklearnoj tehnologiji, aviotehnologiji, zaštiti okoliša i dr.

Važnu ulogu u ekstrakciji metalnih iona imaju makrociklički spojevi koji su otkriveni polovicom 20. stoljeća te se od tada proučavaju u raznim poljima kemije i medicine. Radi se o velikim cikličkim molekulama koje uz pomoć svog donorskog atoma lako vežu metalne katione dajući komplekse iz kojih se izoliraju metalni kationi. Jedna od takvih vrsta makrocikličkih spojeva su Schiffove baze koje zbog svoje kemijske stabilnosti i mogućnosti vezanja kationa prijaznih metala imaju vrlo važnu ulogu u procesu ekstrakcije metalnih iona.

U literarnom pregledu opisana je metoda ekstrakcije te građa i način dobivanja makrocikličkih spojeva. Također, u eksperimentalnom dijelu napravljena je ekstrakcija metalnih iona iz otopina nitratnih soli, čiji su rezultati potkrijepljeni mjerenjem apsorbancije kationa i njihovih kompleksa metodom UV-VIS spektroskopije.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Ekstrakcija

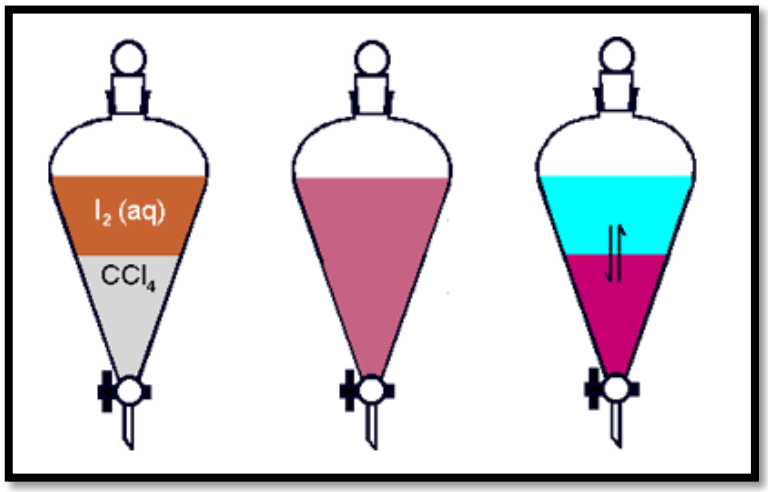
Ekstrakcija je postupak izdvajanja tvari iz krute ili kapljevite smjese (ishodišna smjesa) uz pomoć drugog otapala (ekstraktant) na osnovi različite topljivosti u različitim otapalima koja se međusobno ne miješaju.[10] Ekstrakcijom se dobivaju dvije nove smjese, otopina iz koje se sastavnica odvaja (rafinat) i otopina obogaćena sastavnicom koja se odvaja (ekstrakt).

Postupak se pospješuje intenzivnim miješanjem dvaju otapala preko što veće razdjeljne površine kroz što dulje vrijeme. Nakon dobivanja obogaćenog ekstrakta, daljnjim se postupcijama traženu tvar može lakše izolirati nego iz ishodišne smjese. Na slici 1. prikazana je ekstrakcija joda iz vodene otopine joda u organsko otapalo tetraklormetan (CCl_4).

S obzirom na agregatno stanje iz kojeg se prenosi tražena tvar, ekstraciju dijelimo na:

a) ekstrakciju tekuće-tekuće (*liquid-liquid extraction*)

b) ekstrakciju čvrsto-tekuće *(solid phase extraction)*



Slika 1. Ekstrakcija joda iz vodene otopine joda u organsko otapalo tetraklormetan (CCl_4).

2.2. Ekstracija tekuće-tekuće

Ekstrakcija tekuće-tekuće korisna je metoda kojom se tvari prevode iz jednu faze u drugu u određenom omjeru otapala koja se međusobno ne miješaju.

Nernstov zakon razdjeljenja je zakon na kojem se temelji postupak ekstrakcije. 1891. godine ustanovio ga je njemački fizičar i kemičar Walther Nernst. Zakon objašnjava način na koji se tvar X raspodjeljuje između dva otapala te da je omjer koncentracija tvari pri nekoj temperaturi stalan uz uvjet da se u oba otapala tvar nalazi u istom molekularnom obliku:

$$\mathbf{D = [X]_1 / [X]_2}$$

Koeficijent razdjeljenja ili ekstrakcijski koeficijent (*D*) jednak je količniku koncentracija otapala (*[X]*). Ovisi o temperaturi i pH, a može se definirati za par bilo kojih otapala koja se ne miješaju. Kemijski potencijal bit će jednak u obje faze. [3]

Ova vrsta ekstrakcija koristi se za odjeljivanje tvari između organskih otapala i vode, ali je ista moguća u nevodenim sustavima. Tako se, zbog svoga naboja, hidratizirani metalni ioni teže ekstrahiraju u organsku fazu pa ih je prvo potrebno prevesti u oblik topljiv u organskom otapalu.

S obzirom na specifičnosti svojstava metalnih iona prema kojima se isti izdvajaju iz vodenih otopina, kemičari G. M. Ritcey i A. W. Ashbrook podijelili su otapala u tri kategorije:

1. *Ona koja uključuju formiranje novoga spoja*

Ovu skupinu otapala dijelimo na dvije podskupine: na kisele i kelatne ekstraktante. Ekstrakcija metalnih iona iz kiselih otapala vrši se na temelju kationskog mehanizma izmjene iona u kojoj dolazi do zamjene vodikovih iona sa metalnim ionima. Otapala koja se najčešće koriste u komercijalne svrhe su organski derivati fosforne kiseline te monokarboksilne kiseline.

U kelirajaća otapala ubrajamo ona koja sadrže donorske atome kao što su dušik, sumpor ili kisik koji služe kao osnovni atomi za tvorbu bidentatnih kompleksa[1] s metalnim ionima.

2. *Ona koja uključuju udruživanje iona*

Za ovu vrstu ekstrakcije koriste se primarne (RNH_2), sekundarne (R_2NH), tercijarne (R_3N) te kvaterne (R_4N) amonijeve soli koje na principu anionskog mehanizma izmjene iona izoliraju metalne katione.

Kako bi se metalni ioni uspješno ekstrahirali, amine je potrebno prevesti u odgovarajuću sol uz pomoć koje se vrši ionska izmjena prikazana jednadžbama:

$$R_3N_{(aq)} + HX_{(aq)} \rightarrow R_3NH^+X^-_{(aq)}$$
$$R_3NH^+X^-_{(aq)} + MY^-_{(aq)} \rightarrow R_3NH^+MY^-_{(aq)} + X^-_{(aq)}$$

3. *Ona koja uključuju otapanje metalnih iona*

Ekstrakcija u kojoj se izravno mogu izdvojiti metalni kationi moguća je uz pomoć oksidirajućih organskih otapala. Primjer takvih otapala su alkoholi, ketoni, eteri te esteri koji su bazični zbog para elektrona na kisikovom atomu. Uz pomoć slobodnih elektrona koji solvatiraju protone i metalne ione, isti se lako i izravno izdvajaju iz otopina. [6]

[1] Bidentatni kompleksi nastaju povezivanjem bidentatnih ili dvozubih liganada s dvije koordinacijske veze na centralni atom uz pomoć dva donorska atoma s nepodijeljenim elektronskim parom. [11]

2.3. Ekstrakcija toksičnih metala

Toksične tvari su sve one vrste koje imaju štetne učinke na organizam te na djelovanje bioloških procesa u istom. Neki od metala kao što su živa, olovo i kadmij sve su više prisutni u okolišu uslijed prirodnih fenomena i ljudskih aktivnosti. Izlaganje tih metala u okoliš uzrokuje štetne posljedice i stoga su razvijene metode kako bi se isti mogli što lakše i efikasnije izolirati iz okoliša. [2]

Ukljanjanje tragova teških metala provodi se uz pomoć raznih membranskih filtracija, osmoza, reakcija oksidacije i redukcije no danas sve više uz pomoć dizajniranih reagensa za ekstrakciju iona i molekula.

Supramolekularna kemija uveliko je pridonijela razvoju specifičnih makrocikličkih molekula s određenim funkcionalnim grupama koje omogućuju prikladno vezanje metalnih iona u komplekse te njihovu izolaciju.

3. Ekstrakcija pomoću makrocikličkih sustava

3.1. Makrociklički ligandi

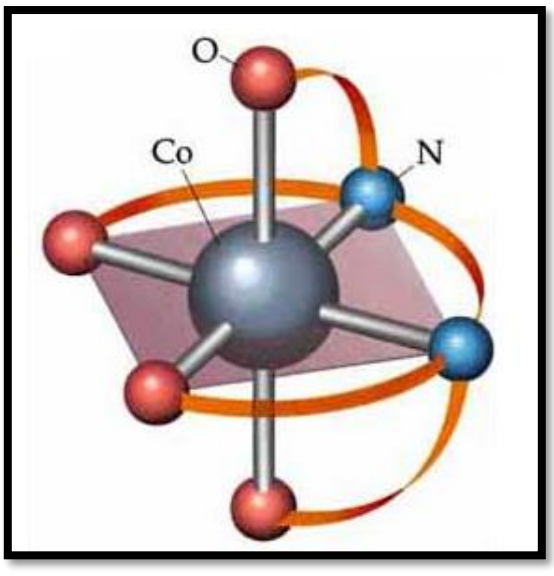
Makrocikli su velike cikličke molekule koje sadrže barem devet atoma unutar prstena od kojih minimalno tri moraju biti donori elektronskoga para.[8] Obzirom da se makrocikli koriste kao spojevi u koje se ugrađuju heteroatomi zbog sposobnosti vezanja na supstrate, preciznija je definicija da su makrociklički ligandi cikličke molekule koje se obično sastoje od organskih „okvira“ te sadrže barem devet atoma u ligandu i tri donorska atoma.

Makrocikle možemo podijeliti u dvije velike skupine na temelju vrste donorskog atoma. U jednu skupinu ubrajamo spojeve koji sadrže atome dušika, sumpora, fosfora i selena. Ta skupina makrocikla pokazuje znatan afinitet stvaranja kompleksa s teškim metalima, dok je puno manja sklonost nastajanja stabilnih kompleksa s ionima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Druga vrsta makrocikličkih liganada sastoji se od velike skupine cikličkih spojeva koji uključuju kisik kao donorski atom. Ova skupina spojeva ima suprotnu tendenciju stvaranja komplekasa od prethodno navedene.

Makrociklički ligandi mogu sadržavati dvije ili više različitih vrsta donorskih atoma što omogućava vezanje više metalnih iona. Međutim, vezanje više različitih metalnih iona unutar kompleksa može narušiti stabilnost samoga spoja. Selektivnost vezanja metalnih iona ovisi prvenstveno o broju veznih mjesta u makrociklu te o samoj strukturi makrocikla i njegovim elektronskim efektima. Elektronski efekti vezanja supstrata s makrociklom su naboj, polarnost i polarizabilnost veznih mjesta. [7]

Prilikom povezivanja liganda i metalnih iona dolazi do međusobnog djelovanja između slobodnih ionskih parova, ionskih dipola i ionsko induciranih dipola ovisno radi li se o nabijenim ili neutralnim ligandima. Na slici 2. prikazan je primjer polidentantnog liganda s ionima kobalta. U samoj strukturi nastalog kompleksa bitna je raspodijela veznih mjesta u prostoru kako bi se minimalizirala međudjelovanja između metalnih iona i liganda.

Vrste funkcionalnih skupina također utječu na svojstva strukture makrocikla pa će tako zasićeni ugljikovodični lanci omogućiti makrociklu veću gipkost nego aromatske jedinice.



Slika 2. Polidentantni ligand s ionima kobalta. [11]

3.2. Dizajniranje liganda

Makrociklički spojevi bitni su jer stvaraju vrlo stabilne komplekse prilikom povezivanja cikličkih liganada s metalnim ionima. Pojam koji opisuje iznimnu stabilnost makrocikličkih kompleksa uzrokovanu povećanim afinitetom makrocikličkog liganda za određenim metalom naziva se ***makrociklički efekt***. [8] Postoji nekoliko važnih čimbenika koji utječu na samu konstantu stabilnosti kompleksa.

S obzirom na donorske atome unutar makrocikličkih sustava, može se pretpostaviti prema kojim metalima će biti povećan afinitet za vezanje. Najčešći donorski atomi su dušik, sumpor i kisik koji pripadaju mekim bazama prema HSAB-u (*eng. = Hard and Soft Acid and Bases*) i pokazuju afinitet za vezanje kationa prijalaznih metala dok će tvrde baze imati povećani afinitet za povezivanje s alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima.

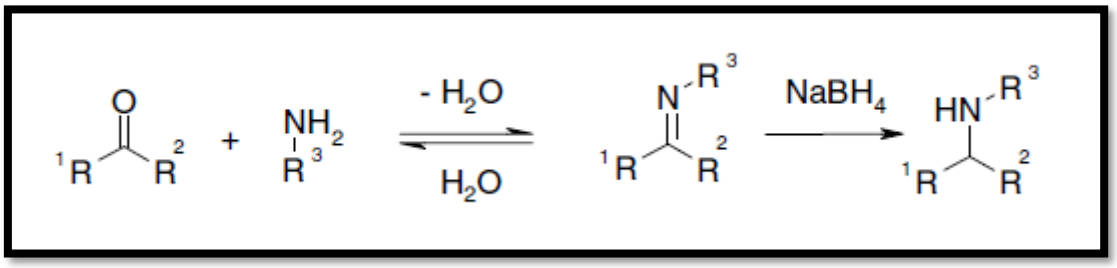
Konformacija donorskih atoma unutar makrocikličkih sustava kao i njihova sama veličina su bitni čimbenici. Svaki makrociklički spoj ima svoju „predodređenu“ konformaciju koja određuje hoće li se metalni ion vezati izvan ili unutar šupljine s obzirom na položaj slobodnih elektronskih parova u sustavu. Najčešće su metalni ioni usmjereni prema šupljini makrocikla, ali nije uvijek nužno tako. Prilikom „ugradnje“ metalnog iona unutar šupljine makrocikličkoga liganda, veličina slobodnog prostora treba biti što proporcionalnija veličini kationa. Ukoliko su veličine razmjerne, konstanta stabilnosti je veća. U slučaju nesrazmjera nastat će kompleks manje stabilnosti.

Također, dva važna čimbenika su induktivni i sterički efekt jer je prilikom dizajniranja makrocikličkih liganada potrebno postići steričko-induktivnu ravnotežu. Kao pozitivan induktivni efekt smatra se sposobnost donorskoga atoma za doniranjem elektrona. Na primjeru amina to bi značilo povećanje bazičnosti liganda. Povećanje bazičnosti se postiže dodavanjem alkilnih ili arilnih skupina. U teoriji to znači povećavanje stabilnosti kompleksa no s druge strane time se povećavanju steričke smetnje među atomima. Iz tih razloga prilikom dizajniranja liganada potrebno je dobro proučiti i uskladiti sve čimbenike kako bi makrociklički ligand što bolje vezao metalni kation uz maksimalnu stabilnost kompleksa. [1]

3.3. Makrocikličke Schiffove baze

Schiffova baza je ime za funkcionalnu skupinu imina koja nastaje kondenzacijom amina sa aldehinidima ili ketonima. Na slici 3. prikazan je opći mehanizam dobivanja Schiffovih baza. Većina Schiffovih baza su nestabilni spojevi dok su iznimka aromatske baze koje zbog svoje stabilnosti i jednostavne sinteze imaju veliku primjenu u raznim istraživanjima.

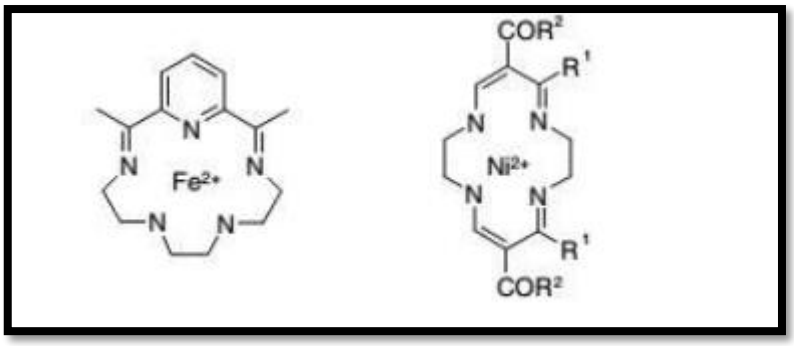
Dušikov atom unutar Schiffovih baza okružen je s tri grupe te je sp^2 hibridiziran i tvori C-N-R vezu po kutem od 120°.



Slika 3. Opći mehanizam dobivanja Schiffovih baza. [5]

Schiffove baze predstavljaju značajnu skupinu makrocikličkih spojeva jer se mogu lako sintetizirati samo-kondenzacijskim reakcijama iz pogodnih formilnih, keto i amino prekursora. Mogu sadržavati nekoliko donarskih atoma što omogućava vezanje više metalnih kationa, lako se reduciraju u amine, a sekundarna amino skupina pogodna je za reakcije adicije.

Najčešća metoda sintetiziranja Schiffovih baza je templatna sinteza. S obzirom da se radi o cikličkim molekulama, u ovoj sintezi koristi se predložak ili templat s postavljenim funkcionalnim skupinama u položajima koji dovode do ciklizacije molekule. Kao templati najčešće se koriste kationi prijelaznih elemetana i kationi lantanoida. Na slici 4. prikazani su prvi spojevi dobiveni templatnom sintezom 1964.godine. [5]



Slika 4. Spojevi prvih templatnih sinteza 1964.godine. *Busch:* Templatna sinteza 2,6-diacetilpiridina s dietilen tetraaminom pomoću Fe(II); *Jäger*: Templatna sinteza β-keto-iminskih kompleksa s 1,2- diaminoetanom. [5]

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Postupak

U eksperimentalnom dijelu korištene su vodene otopine soli različitih nitrata koje su ekstrahirane uz pomoć dva makrociklička liganda. Metalni kationi koji su korišteni u ekperimentu su Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+} i Zn^{2+}.

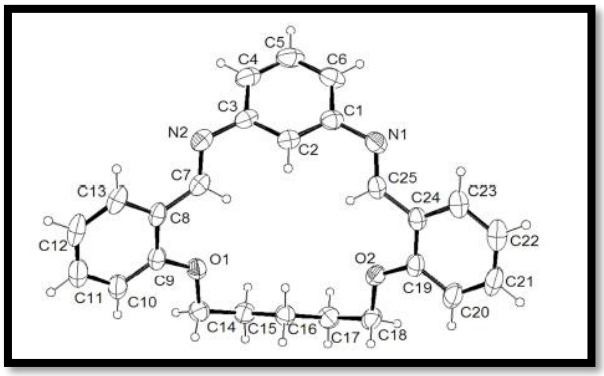
Vodene otopine nitrata ekstrahirane su uz pomoć makrocikličkih liganada *m-DIAL1*[2] i *m-DIAL2*. Ekstrakcija kationa iz vodenog sloja potpomognuta je trešenjem uzoraka na mehaničkoj tresilici tijekom tri sata. Nakon što su otopine pripremljene i ostavljenje tijekom 24 sata, provedena je UV-VIS analiza na UV-VIS spektrofotometru. Apsorbancija je mjerena pojedinačno za vodene otopine nitrata te u prisutnosti makrocikličkih liganada na valnim duljinama od 200nm - 780nm

[2] Oznake dobivenih spojeva izvedene su iz kratice dialdehida i položaja supstitucije diamina. Primjer: m-DIAL1 naziv je za 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien.

4.2. Priprava makrocikličkih liganada

a) Priprava m-DIAL1 (Slika 5.)

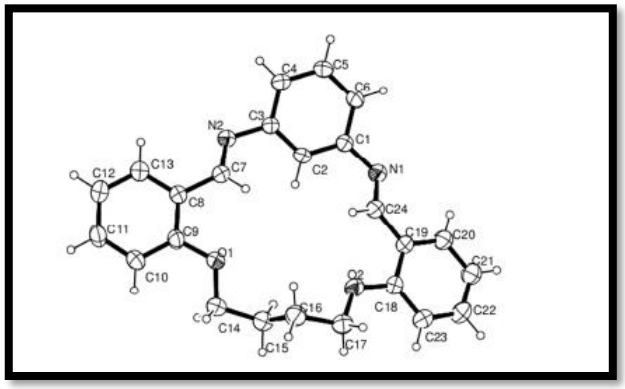
U trogrloj tikvici od 250 mL otopljeno je 0,625 g dialdehida DIAL1 u 40 mL apsolutnog etanola te je otopini dodano 0,274 mL trietilamina. Otopina je zagrijana te je dokapano 2,5 mmol m-fenilendiamina otopljenog u 25 mL etanola. Pripremljena smjesta refluksirana je 3 sata nakon čega je ostavljena 24 sata na sobnoj temperature pri čemu dolazi do nastajanja igličastih prozirnih kristala. Ukupno iskorištenje reakcije je 80%. [4]



Slika 5. Struktura spoja m-DIAL1.

b) Priprava m-DIAL2 (Slika 6.)

U trogrloj tikvici od 250 mL otopljeno je 0,6 g dialdehida DIAL2 u 40 mL apsolutnog etanola te je otopini dodano 0,274 mL trietilamina. Otopina je zagrijana do temperature refluksa te je dokapano 2,243 mmol m-fenilendiamina otopljenog u 25 mL etanola. Tako nastala suspenzija ostavljena je 2 tjedna na sobnoj temperature pri čemu dolazi do nastajanja prozirnih kristala. Ukupno iskorištenje reakcije je 44,6%. [4]



Slika 6. Struktura spoja m-DIAL2.

4.3. Rezultati i rasprava

U tablici 1. prikazane su izračunate vrijednosti za ekstraktibilnost u postotku za svaki metalni kation. Vrijednosti su računate prema formuli:

$$E\ (\%) = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100$$

gdje su A_0 i A apsorbancije početnih vodenih otopina metala i vodenih otopina u prisutnosti liganada. [8]

Tablica 1. Ekstraktibilnost za pojedine metalne kation u kompleksima sa makrocikličkim ligandima m-DIAL1 i m-DIAL2.

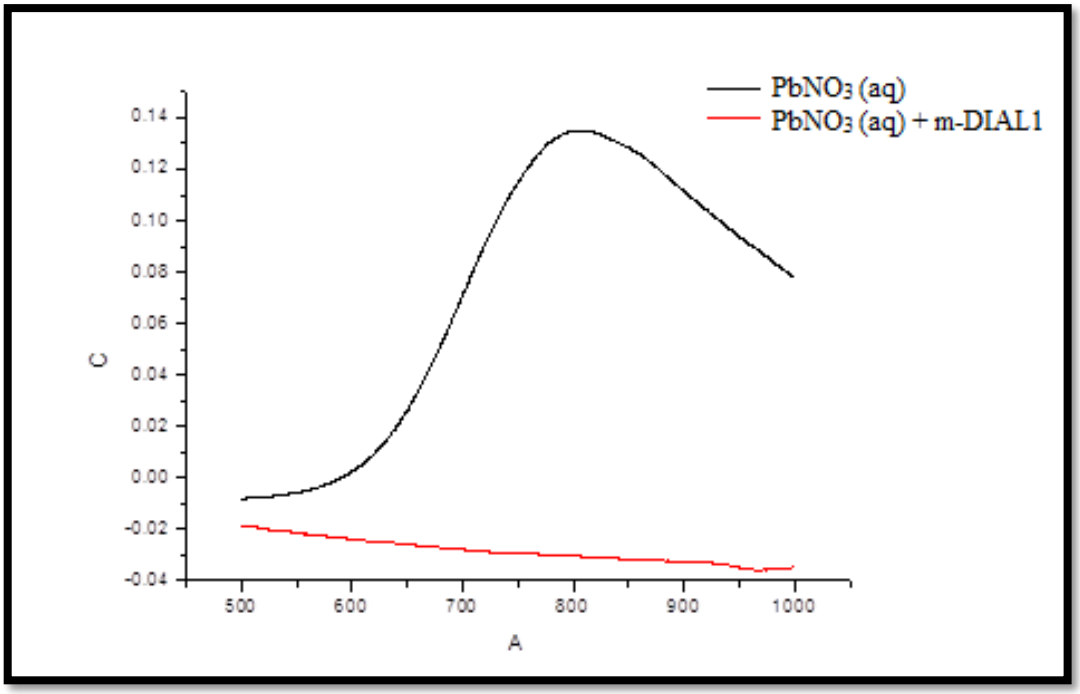
		Ekstraktibilnost kationa u %	
Metalni kation	**Radius kationa u Å**	**m-DIAL1**	**m-DIAL2**
Cu^{2+}	0,72	0	0
Cd^{2+}	0,97	19,3	4,2
Co^{2+}	0,74	2,98	0
Hg^{2+}	1,10	0	0
Pb^{2+}	**1,19**	**22,5**	**5,1**
Ag^{+}	1,26	0	0
Zn^{2+}	0,74	0	2,1
Ni^{2+}	0,72	22,2	0

Makrociklički ligandi već sami po sebi zbog svoje strukture potencijalni su ekstraktanti što je pokazalo i ovo istraživanje. U teoriji, kada se određeni makrociklički spojevi pokažu kao povoljni ligandi za ekstrakciju metala to će omogućiti njihovu upotrebu u razne svrhe izdvajanja kationa iz kompleksih smjesa.

Prema podacima iz tablice 1. vidljivo je da su se makrociklički ligandi m-DIAL1 i m-DIAL2 pokazali kao najbolji za ekstrakciju kationa olova, kadmija i nikla. Kod nekih elemenata nije ostvarena ekstraktibilnost dok je za katione kobalta i cinka gotovo nezamjetna ekstraktibilnost s postotcima od 2,98% i 2,1%.

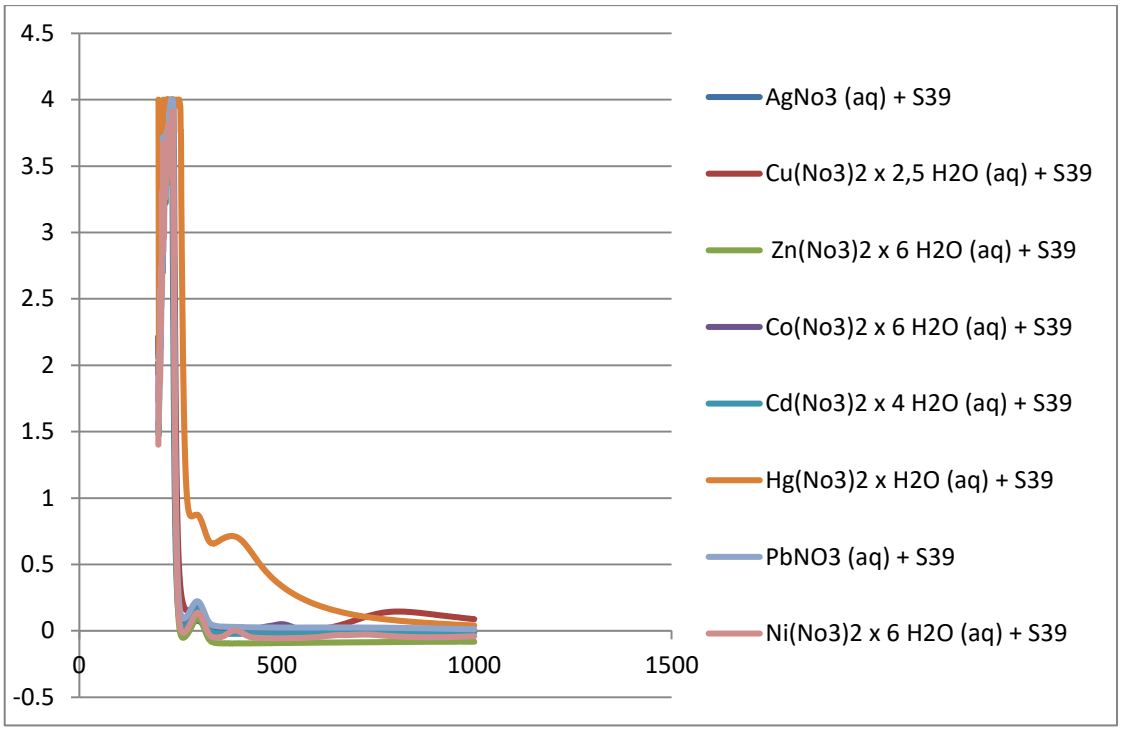
Također, na slici 7. vidljiva je povoljna ekstrakcija kationa olova od 22,5% što se može zaključiti iz smanjene apsorbancije u odnosu na vodenu otopinu $PbNO_3$ s makrocikličkim ligandom DIAL1 s najvišom apsorbancijom pri valnoj duljini od oko 500 nm.

Prema postotcima ekstrakcije možemo zaključiti da je m-DIAL1 ligand povoljniji za izdvajanje metalnih iona iz ove skupine koja je ispitana. S druge strane, postoje brojni čimbenici koji utječu na samu reakciju metalnih kationa i liganda pri stvaranju kompleksa te bi se dodatnim redizajniranjem liganda ekstraktibilnost određenih kationa mogla povećati.

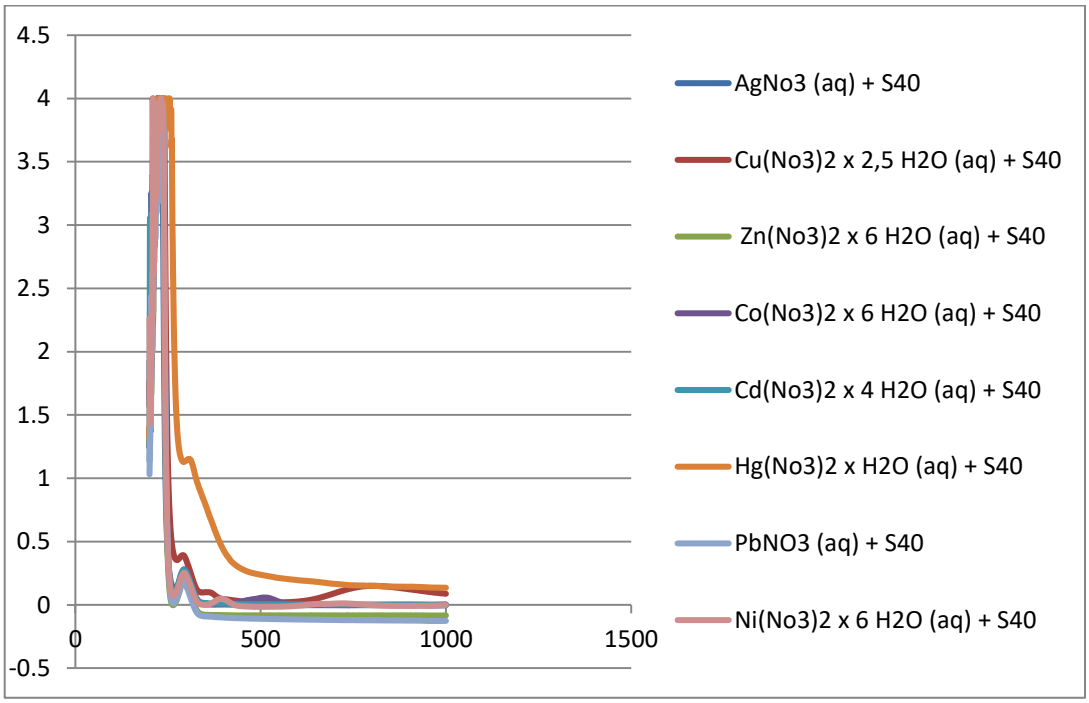


Slika 7. Grafički prikaz apsorbacije vodene otopine $PbNO_3$ i otopine komplesa sa makrocikličkim ligandom m-DIAL1.

Na slikama 8. i 9. grafički su prikazane mjerene apsorbancije vodenih otopina soli u kompleksima s makrocikličkim ligandima m-DIAL1 i m-DIAL2. Na istima je vidljivo povećanje apsorbancije za katione kobalta, nikla i olova.



Slika 8. Grafički prikaz mjerenih apsorbancija vodenih otopina soli u kompleksu sa makrocikličkim ligandom m-DIAL1.



Slika 9. Grafički prikaz mjerenih apsorbancija vodenih otopina soli u kompleksu sa makrocikličkim ligandom m-DIAL2.

5. ZAKLJUČAK

U ovome radu objašnjena je metoda ekstrakcije te razvoj makrocikličkih liganada kao i čimbenici koju utječu na njihovu stabilnost stvaranja kompleksa s metalnim kationama. Eksperimentalno je napravljena povoljna ekstrakcija kationa kobalta, nikla i olova s ekstraktiblnosti do 22,5% uz pomoć m-DIAL1 liganda. Prema dobivenim podacima, vidljivo je da neki elementi nisu uspješno ekstrahirani što objašnjava jedinstvenost liganada za ekstrakciju pojedinog kationa. Postoje brojni čimbenici koji utječu na interakciju i stvaranje kompleksa te ih je potrebno uskladiti kako bi ekstrakcija bila učinkovitija.

U današnje vrijeme računalna tehnologija pridonosi bržem stvaranju potencijalih liganada pomoću računalnih postupaka čime se stvaraju raznovrsni markociklički spojevi te također koristi u analizi njihovih struktura i interakcijama sa drugim tvarima.

Razvoj ove metode omogućuje lakše izdvajanje teških metala iz okoliša čija se prisutnost povećava sve više razvojem industrije i raznim ljudskim faktorima kao što su onečišćenje tla toksičnim metalima ili onečišćenje atmosfere stakleničkim plinovima. Također, metoda nam omogućava izoliranje rijetkih metala s kojima se otvaraju nove perspektive u korištenju istih.

6. LITERATURA

1. E. Kowalska, J. Phopase, N. Gathergood, *Synthesis, X-ray Crystal Studies and Metal Picrates Extraction Properties of Lipophilic Benzocrown Ethers*, Aust. J. Chem. 2010, 63, 1348–1357
2. T. Francis, *Liquid-liquid extraction and separation of mercury from industrial wastes*, Regional research labaratory of India, CSIR, 2002
3. http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/07/075.html (12.09.2016.)
4. T.Balić, *Synthesis and structural characterization of novel NO-donor macrocyclic Schiff bases and their complexes*, Zagreb, 2013.
5. https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A89/datastream/PDF/view (08.09.2016.)
6. D. M. Roundhill, B. Solangi, S. Memon, M. I. Bhanger, M. Yilmaz, *The Liquid-Liquid Extraction of Toxic Metals (Cd, Hg and Pb) by Calixarenes*, Pak. J. Anal. Environ. Chem. **10,** 2009, str. 2-4
7. E. Visser,R. P. Swatloski, W. M. Reichert,R. Mayton,S. Sheff, A.Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, *Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions,* The Royal Society of Chemistry, Columbia, 2001
8. T. Balić, B.Matasović, B.Marković, A. Štef, M. Štivojević, D.Matković-Čalogović, *Synthesis, structural characterization and extraction studies of 17-, 18-, 19- and 20-membered N2O2-donor macrocyclic Schiff bases*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, Zagreb, 2016
9. J.E.Y. Sumani, *Synthesis and characterisation of macrocyclic ligands with hydroxyalkyl and thiol pendant arms tethered on 1,5,9-triazacyclododecane andtheir complex formation chemistry*, 2010
10. I. Filipović, S. Filipović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
11. http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=ligand (12.09.2016.)