

УДК 542.61

Е. М. РАХМАНЬКО<sup>1</sup>, М. С. МАРКОВСКАЯ<sup>1</sup>, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ<sup>1</sup>,  
Ю. С. ЗУБЕНКО<sup>2</sup>, А. Р. ЦЫГАНОВ<sup>2</sup>

### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КАТИОНА ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ НА ОБМЕН ПЕРХЛОРАТ–ХЛОРИД

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 30.04.2009)

До недавнего времени предполагалось, что анионообменные свойства высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) не взаимосвязаны со строением их органических катионов [1–3]. Однако было обнаружено, что введение в катион ЧАС малых по размеру радикалов приводит к значительному возрастанию величин констант экстракционного обмена двухзарядных анионов на однозарядные. При этом введение в катион ЧАС двух или трех таких радикалов, связанных с аммониевым центром, усиливает наблюдаемый эффект [4–5]. Исследования последних лет подтвердили, что в данном случае наблюдается не только рост сродства к ЧАС двухзарядных анионов по сравнению с однозарядными, но и увеличение сродства к ним однозарядных анионов в присутствии более крупных однозарядных анионов [6], что легко объяснимо различиями в ионной ассоциации анионов с катионами высших ЧАС. Свободную энергию обмена перхлората-аниона на хлорид-анион  $\Delta g_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  можно найти по формуле:

$$-\Delta g_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-} = \left( \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{ClO}_4^-} - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-} \right) - \left( \Delta g_{\text{солев}}^{\text{ClO}_4^-} - \Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-} \right) - \left( \Delta g_{\text{асс}}^{\text{ClO}_4^-} - \Delta g_{\text{асс}}^{\text{Cl}^-} \right),$$

где  $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{ClO}_4^-}$ ,  $\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-}$  – свободные энергии гидратации  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  анионов,  $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{ClO}_4^-}$ ,  $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-}$  – свободные энергии сольватации  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  ионов в органической фазе, а  $\Delta g_{\text{асс}}^{\text{ClO}_4^-}$  и  $\Delta g_{\text{асс}}^{\text{Cl}^-}$  – свободные энергии ассоциации  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  анионов с катионом ЧАС.

Слагаемое  $\left( \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{ClO}_4^-} - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-} \right)$  может быть рассчитано на основании литературных данных. Так, по данным работы [7]:

$$\Delta g_{\text{гидр}}^{\text{ClO}_4^-} - \Delta g_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-} = -4,3 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - \left( -3,4 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = -0,9 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Справочные данные о свободных энергиях сольватации  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  отсутствуют, однако очевидно, что  $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{ClO}_4^-} > \Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-}$  и, следовательно,  $\Delta g_{\text{солев}}^{\text{ClO}_4^-} - \Delta g_{\text{солев}}^{\text{Cl}^-} > 0$ . Значит, второе слагаемое всегда будет уменьшать величину  $\Delta g_{\text{асс}}^{\text{ClO}_4^-}$ , что будет приводить к нивелированию анионообменного сродства. Влияние второго слагаемого можно попытаться уменьшить, используя максимально инертные растворители. Тем не менее, первое и второе слагаемые не зависят от природы и размера четвертичного аммониевого катиона.

Свободные энергии ассоциации рассчитываются по формуле

$$\Delta g_{\text{асс}}^{A^{n-}} = -2,3RT \lg K_{\text{асс}}.$$

Причем в уравнении Эйгена–Денисона–Рамзая–Фуосса значения  $\lg K_{\text{асс}}$  будут снижаться по мере уменьшения радиусов ионов:

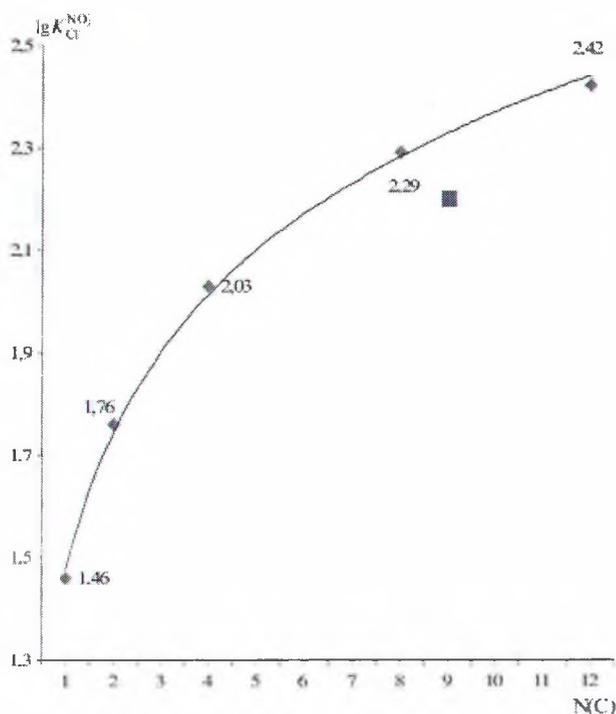


Рис. 1. График зависимости  $\lg K_{Cl}^{NO_3}$  от длины алкильных радикалов 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмоний-вой соли

относительно близкими оказываются величины параметров ближайшего подхода для анионов, размер которых невелик, что и объясняет результаты. В конечном итоге это приводит к снижению  $\left(\Delta g_{acc}^{ClO_4^-} - \Delta g_{acc}^{Cl^-}\right)$  и росту константы обмена небольших анионов на большие по размеру. Ранее нами установлено, что выше сказанное справедливо для обмена нитрат-хлорид. В частности, было показано, что при переходе от триметильной к тридодецильной ЧАС значение  $\lg K_{Cl}^{NO_3}$  возрастет в 9,04 раза (рис. 1). Однако степень этого влияния на обмен различных анионов недостаточно изучена и не поддается прогнозированию. Поэтому в настоящей работе исследовано влияние природы ЧАС на примере обмена перхлората-аниона на хлорид-анион.

**Экспериментальная часть.** При проведении исследований в качестве ионообменных веществ использовали высшие ЧАС, приведенные в табл. 1, а также толуол марки «ч.д.а.», NaCl и NaClO<sub>4</sub> марки «ч.д.а.», 2,4-динитрофенол (ДНФ).

Таблица 1. Высшие ЧАС, использованные в исследовании

Название	Формула	$\omega_0, \%$
3,4,5-тридодецилоксибензилтриметиламмоний бромид		93,0
3,4,5-тридодецилоксибензилтриэтиламмоний бромид		97,4

$$\lg K_{acc} = -2,6 + 3 \lg(r^+ + r^-) + 243 \frac{z^+ z^-}{\epsilon(r^+ + r^-)}$$

Отсюда следует, что сила взаимодействия ионов в ЧАС обратно пропорциональна параметру ближайшего подхода  $a = r^+ + r^-$ , где  $r^+$  и  $r^-$  — радиусы ионов. Поскольку  $r_{ClO_4^-} > r_{Cl^-}$ , то величина параметра ближайшего подхода для перхлората-аниона больше, чем для хлорида-аниона. Отсюда  $\Delta g_{acc}^{ClO_4^-} > \Delta g_{acc}^{Cl^-}$  и слагаемое  $\Delta g_{acc}^{ClO_4^-} - \Delta g_{acc}^{Cl^-} > 0$ , что приводит к уменьшению  $\Delta g_{acc}^{ClO_4^-}$  и снижению константы обмена  $ClO_4^- - Cl^-$ .

С увеличением размеров катиона ЧАС возрастает и его вклад в параметр ближайшего подхода, т. е. можно достичь роста значений констант обмена малых однозарядных анионов на более крупные и обеспечить большее дифференцирование анионообменного средства. Итак, параметр ближайшего подхода зависит от стерической доступности аммониевого центра, причем чем крупнее катион, тем сильнее экранирован атом азота и тем более

Название	Формула	$\omega_0, \%$
3,4,5-тридодецилоксибензилтрибутиламмоний бромид		73,8
3,4,5-тридодецилоксибензилтриоктиламмоний бромид		95,2
3,4,5-тридодецилоксибензилтридодециламмоний бромид		75,8
Тринонилоктадециламмоний иодид		97,5

$5 \cdot 10^{-2}$  М водный раствор 2,4-динитрофенолята натрия ( $\text{Na}^+ \text{ДНФ}^-$ ) получали путем взаимодействия раствора ДНФ, приготовленного по навеске, с  $5 \cdot 10^{-1}$  М раствором NaOH.  $1 \cdot 10^{-2}$  М толуольные растворы бромидов ЧАС готовили по навеске с учетом чистоты образцов ( $\omega_0$ ) и проверкой концентрации приготовленных растворов фотометрически по оптической плотности контрольного образца раствора ДНФ<sup>-</sup>-формы ЧАС при 410 нм. Растворы ДНФ<sup>-</sup>-форм ЧАС получали путем экстракционной обработки 100мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М толуольных растворов бромидных форм ЧАС порциями  $5 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{Na}^+ \text{ДНФ}^-$  по 50 мл.  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворы  $\text{ЧАС}^+ \text{ДНФ}^-$  готовили разбавлением  $1 \cdot 10^{-2}$  М растворов.

Для определения констант анионообменной экстракции применяли метод промежуточного аниона, в качестве которого был выбран ДНФ<sup>-</sup>. Константы экстракционного обмена ДНФ<sup>-</sup> на перхлорат рассчитывали по уравнению

$$K_{\text{ДНФ}^-}^{\text{ClO}_4^-} = \frac{[\text{ЧАС}^+ \text{ClO}_4^-]_{\text{орг}} \cdot [\text{ДНФ}^-]_{\text{ақ}}}{[\text{ЧАС}^+ \text{ДНФ}^-]_{\text{орг}} \cdot [\text{ClO}_4^-]_{\text{ақ}}}$$

Значения  $[\text{ЧАС}^+ \text{ДНФ}^-]_{\text{орг}}$  и  $[\text{ДНФ}^-]_{\text{ақ}}$  измеряли фотометрически при 410 нм.

$$[\text{ЧАС}^+ \text{ClO}_4^-]_{\text{орг}} = [\text{ЧАС}^+ \text{ClO}_4^-]_{0,\text{орг}} - [\text{ЧАС}^+ \text{ДНФ}^-]_{\text{орг}}$$

где  $[\text{ЧАС}^+ \text{ClO}_4^-]_{0,\text{орг}}$  – исходная концентрация  $\text{ЧАС}^+ \text{ДНФ}^-$ , равная  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

$$[\text{ClO}_4^-]_{\text{ақ}} = [\text{ClO}_4^-]_{0,\text{ақ}} - [\text{ЧАС}^+ \text{ClO}_4^-]_{\text{орг}}$$

где  $[\text{ClO}_4^-]_{0,\text{ақ}}$  – исходная концентрация  $\text{NaClO}_4$ , изменяющаяся от 0,002М до 0,01М.

Аналогичным образом определяли значения  $K_{\text{ДНФ}^-}^{\text{Cl}^-}$ . Константы обмена перхлората-аниона на хлорид-анион определяли по формуле

$$\bar{K}_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-} = \frac{\bar{K}_{\text{днФ}^-}^{\text{ClO}_4^-}}{\bar{K}_{\text{днФ}^-}^{\text{Cl}^-}}$$

Объемы фаз в системе были одинаковыми – 5 мл. Каждое значение  $K_{\text{днФ}^-}^{\text{An}^-}$  находили, как среднее из четырех измерений в восьми сериях при изменяющихся концентрациях NaCl и NaClO<sub>4</sub>.

Погрешности при определении констант рассчитывались следующим образом:

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (K_i - \bar{K})^2}{n(n-1)}}$$

где  $i$  – номер опыта;  $S_i$  – стандартное отклонение  $i$ -го опыта;  $K_i$  – экстракционная константа  $i$ -го опыта;  $\bar{K}$  – среднее значение экстракционной константы  $i$ -го опыта;  $n$  – число опытов проведенных в серии.

Среднее значение погрешности  $\bar{S}$  следующее:

$$\bar{S} = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n}$$

Ионообменную константу с учетом ошибки рассчитывали по формуле

$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-} = \bar{K} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$$

Значения констант ионного обмена ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> на Cl<sup>-</sup> приведены в табл. 2.

Таблица 2. Константы обмена ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> на Cl<sup>-</sup>

ЧАС	$\bar{K}_{\text{днФ}^-}^{\text{Cl}^-}$	$\lg K_{\text{днФ}^-}^{\text{Cl}^-}$	$\bar{K}_{\text{днФ}^-}^{\text{ClO}_4^-}$	$\lg K_{\text{днФ}^-}^{\text{ClO}_4^-}$	$\bar{K}_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-} \cdot 10^{-4}$	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$	$\bar{S}$	$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-} \pm \bar{S}$
3,4,5-тридодецилоксибензилтриметил-аммоний бромид	$1,56 \cdot 10^{-5}$	-4,87	0,286	-0,6	1,97	4,27	0,04	$4,27 \pm 0,04$
3,4,5-тридодецилоксибензилтриэтил-аммоний бромид	$2,19 \cdot 10^{-5}$	-4,68	1,61	0,17	8,00	4,85	0,06	$4,85 \pm 0,06$
3,4,5-тридодецилоксибензилтрибутил-аммоний бромид	$7,73 \cdot 10^{-6}$	-5,12	1	-0,01	13,40	5,03	0,04	$5,03 \pm 0,04$
3,4,5-тридодецилоксибензилтриоктил-аммоний бромид	$4,64 \cdot 10^{-6}$	-5,34	0,577	-0,26	12,61	5,08	0,03	$5,08 \pm 0,03$
3,4,5-тридодецилоксибензилтридодецил-аммоний бромид	$3,58 \cdot 10^{-6}$	-5,45	0,480	-0,32	13,74	5,19	0,04	$5,19 \pm 0,04$
Тринонилоктадециламмоний иодид	$1,45 \cdot 10^{-6}$	-5,34	0,280	-0,56	19,45	5,28	0,02	$5,28 \pm 0,02$

**Результаты исследований и их обсуждение.** В табл. 2 показано, что значения  $K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  для 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмониевых ЧАС изменяются в пределах  $1,97 \cdot 10^4 - 13,74 \cdot 10^4$ . Наибольшие значения констант соответствуют тридодецильной ЧАС, имеющей наибольшую длину радикалов. Минимальные же значения наблюдаются для триметильной и триэтильной ЧАС. Характерно, что для 3,4,5-тридодецилоксибензилтридодециламмониевой ЧАС наблюдается значение  $K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$ , равное  $13,74 \cdot 10^4$ , что меньше значения  $K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  для солей тринилоктадециламмония, равного  $19,45 \cdot 10^4$ , в 1,42 раза.

Из рис. 2 видно, что зависимость  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  от числа атомов углерода в алкильных радикалах 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмониевой соли, где N(C) = 1, 2, 4, 8, 12 (т. е. для триметильной, триэтильной, трибутильной, триоктильной и тридодецильной ЧАС соответственно),

носит нелинейный характер. Как и предполагалось, наблюдается приближение значений экстракционных констант к асимптотической величине, ожидаемой при больших длинах нормальных углеводородных радикалов. Тем не менее, значение  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  для тридодецильной ЧАС, по-видимому, пределом не является. Можно ожидать дальнейшего роста  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  при увеличении количества атомов С в радикалах до 16–20 и более. Этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

В результате можно сделать следующие выводы.

1. Установлено значительное влияние размера катиона ЧАС на значение  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$ , что объясняется особенностями ионной ассоциации в органической фазе.

2. Показано, что можно ожидать дальнейшего роста  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  при увеличении количества атомов С в радикалах до 16–20 и более.

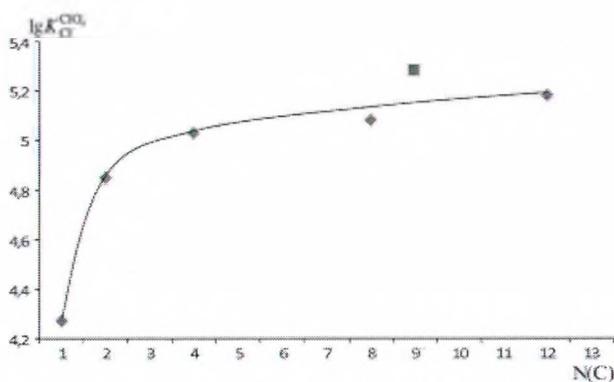


Рис. 2. График зависимости  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  от длины алкильных радикалов 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмониевой соли

### Литература

1. Рахманько Е. М., Слобода Н. А., Троско О. А. // ЖНХ. 1992. Т. 37. С. 1652.
2. Качанович И. В., Тью Ван Биен, Рахманько Е. М. // ЖНХ. 1994. Т. 39. С. 347.
3. Egorov V. V., Borisenko N. D., Rakhman'ko E. M., Lushchik Ya. F., Kacharsky S. S. // Talanta. 1997. Vol. 44. P. 1735.
4. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Окаев Е. Б., Помеленок Е. В. // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 47. С. 50.
5. Егоров В. В., Рахманько Е. М., Помеленок Е. В. // Вестник БГУ. 2004. № 2. С. 3.
6. Помеленок Е. В. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на селективность анионообменной экстракции: Дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ. 2004.
7. Egorov V. V., Rakhman'ko E. M. // Chemical problems of the new materials and technology. Minsk, 2003. P. 340–367.
8. Окаев Е. Б. // Весці НАН Беларусі Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 52–56.

*E. M. RAKHMAN'KO, M. S. MARKOVSKAYA, L. S. STANISHEVSKIY, YU. S. ZUBENKO, A. R. TSYGANOY*

### QUATERNARY AMMONIUM SALT CATION SIZE INFLUENCE ON THE PERCHLORATE-CHLORIDE EXCHANGE

#### Summary

The considerable effect of quaternary ammonium salt cation size on  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  value was established. That can be explained by ionic association peculiarities in the organic phase. It was shown that the  $\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{ClO}_4^-}$  further increase can be expected with hydrocarbon chain length getting up to 16–20 carbon atoms and more.