

ществ общетоксического и канцерогенного действия. Chemicals policy и REACH реформы в Евросоюзе и Беларуси.

Основы «зеленого» синтеза. Проведение химических реакций нетрадиционными способами. Химические реакции при высокоэнергетических воздействиях в условиях механохимической, СВЧ-активации и др. Проведение реакций в микроэмульсиях.

Экологический катализ. Преимущества каталитических реакций с точки зрения зеленой химии по сравнению со стехиометрическими. Атомная эффективность и E-фактор как показатели «зеленого» подхода в химическом производстве. Биокатализаторы как естественные инструменты зеленой химии. Реализованные крупнотоннажные биокаталитические процессы. Биотехнологии как альтернатива традиционным химическим процессам.

Замена органических растворителей в технологических процессах. Сверхкритические жидкости как альтернатива традиционным растворителям. Другие альтернативные типы растворителей.

Производство химических продуктов на базе возобновляемого природного сырья. Технологии использования биомассы. Методы «зеленой химии» в получении целлюлозы из древесины. Биотопливо и его основные разновидности. Получение биоэтанола, биобутанола как пример «зеленой химии».

Помимо программы составлены методические указания к лабораторным работам. В качестве примеров выбрано несколько «зеленых» органических и неорганических синтезов. Осуществлена их апробация на студентах химического и биологического факультетов.

Литература

1. Anastas P., Warner J.C. Green chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998. P. 30.
2. Поляков М. Зеленая химия: очередная промышленная революция? // Химия и жизнь – XXI век. 2004. № 6. С. 8–11.
3. Научно-образовательный Центр «Химия в интересах устойчивого развития – «Зеленая химия» [Электронный ресурс]. / Руководитель проекта: академик РАН, профессор, декан Химического факультета МГУ В.В. Лунин. 2006. Режим доступа: <http://www.greenchemistry.ru/>. Дата доступа 02.10.2008.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАТИОНА ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ НА ОБМЕН РОДАНИДА НА ХЛОРИД

М. С. Марковская, Р. А. Глушко

В последнее десятилетие активно исследуется роль стерической доступности обменного центра в анионообменной селективности. Взаимо-

действие между катионом ЧАС и анионом осуществляется по электростатическому механизму. Оно ослаблено вследствие стерических препятствий со стороны углеводородных заместителей у атома азота. Следствием этого является пониженная связанность анионов, что проявляется в высокой степени диссоциации ЧАС в малополярных органических растворителях. Было проведено исследование влияния стерической доступности анионообменного центра на анионообменное сродство на примере обмена роданид – хлорид.

Наличие метильных радикалов в ЧАС приводит к росту сродства к ЧАС однозарядных анионов в присутствии более крупных однозарядных анионов [1]. Последний эффект объясняется различиями в ионной ассоциации анионов с катионом ЧАС [2].

Свободная энергия обмена SCN^- на Cl^- может быть найдена как:

$$-\Delta G_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-} = (\Delta G_{\text{гидр}}^{\text{SCN}^-} - \Delta G_{\text{гидр}}^{\text{Cl}^-}) - (\Delta G_{\text{сольв}}^{\text{SCN}^-} - \Delta G_{\text{сольв}}^{\text{Cl}^-}) - (\Delta G_{\text{асс}}^{\text{SCN}^-} - \Delta G_{\text{асс}}^{\text{Cl}^-}),$$

где $\Delta G_{\text{гидр}}$ - свободные энергии гидратации соответствующих анионов, $\Delta G_{\text{сольв}}$ – свободные энергии сольватации анионов в органической фазе, а $\Delta G_{\text{асс}}$ – свободные энергии ассоциации анионов с катионом ЧАС.

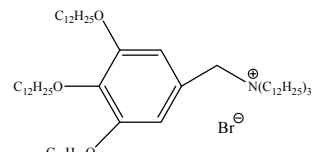
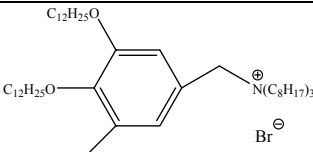
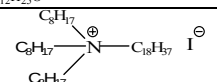
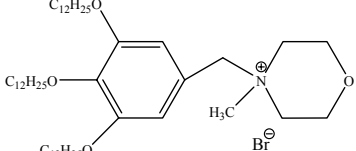
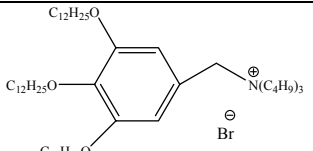
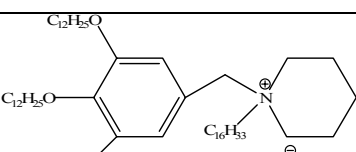
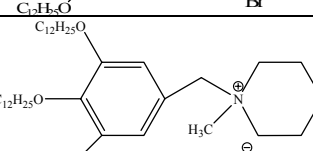
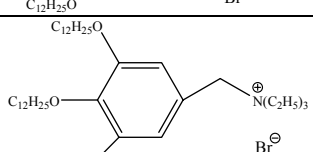
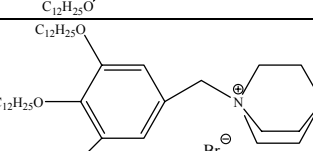
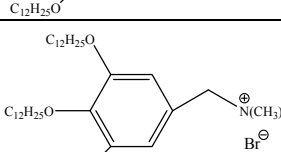
Первое и второе слагаемые не зависят от природы и размера четвертичного аммониевого катиона [3]. $\Delta G_{\text{асс}}$ зависят от параметра ближайшего подхода в обратной пропорциональности. Радиус роданид-иона больше радиуса хлорид-иона, и параметр ближайшего подхода в случае более крупного аниона будет больше. Третье слагаемое будет иметь положительное значение, что приведет к снижению $-\Delta G_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$ и константы обмена роданида на хлорид. Чем крупнее катион, тем сильнее экранирован четвертичный атом азота, и тем более относительно близкими оказываются значения параметров ближайшего подхода для небольших анионов. Это приведет к снижению разности свободных энергий ассоциации роданида и хлорида и к росту константы обмена роданид-хлорид.

С увеличением размера катиона ЧАС возрастает его вклад в параметр ближайшего подхода. Можно достичь роста констант обмена малых однозарядных анионов на более крупные и обеспечить большее дифференцирование анионообменного сродства. Следует отметить, что поиск ЧАС, обеспечивающих большие значения константы обмена роданида на хлорид важен в прикладном плане в первую очередь для создания роданид-селективного электрода.

Был проведен ряд экспериментов для изучения влияния строения ЧАС на константы обмена роданида на хлорид. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Значения констант обмена роданида на хлорид, в зависимости от строения ЧАС, полученных по схеме [2]

ЧАС	Формула	$\lg K_{\text{Cl}}^{\text{SCN}}$
3,4,5-тридодецилоксибензилтридодециламмоний бромид		4,14
3,4,5-тридодецилоксибензилтриоктиламмоний бромид		4,03
Триоктилоктадещиламмоний иодид		3,67
3,4,5-тридодецилоксибензил-N-метилморфолиний бромид		3,67
3,4,5-тридодецилоксибензилтрибутиламмоний бромид		3,76
3,4,5-тридодецилоксибензил-N-гексадецилпиперидиний бромид		3,82
3,4,5-тридодецилоксибензил-N-метилпиперидиний бромид		3,43
3,4,5-тридодецилоксибензилтриэтиламмоний бромид		3,48
3,4,5-тридодецилоксибензилхинуклидиний бромид		3,86
3,4,5-тридодецилоксибензилтриметиламмоний бромид		3,15

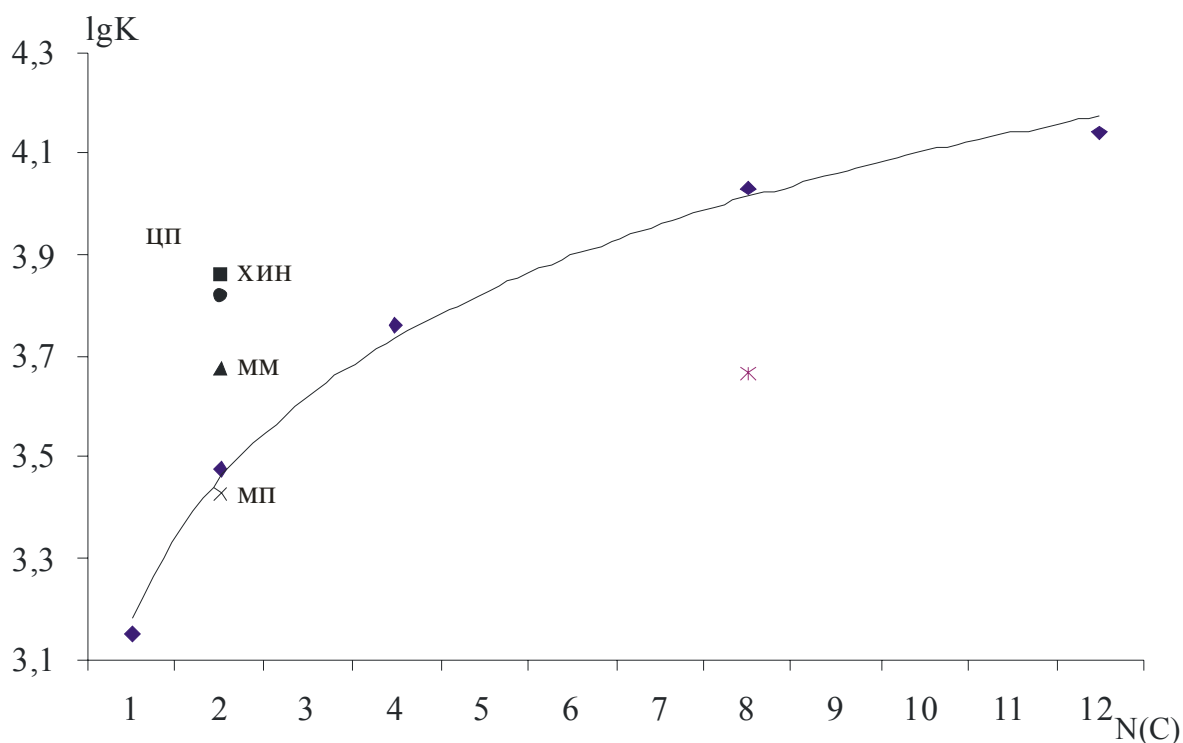


Рис. 1. Зависимость логарифмов констант обмена роданида на хлорид в системе вода-толуол от стерической доступности обменного центра анионообменника

Наибольшие значения наблюдаются для тридодецильной ЧАС, отличающейся наибольшей длиной радикалов. Это имеет прикладное значение, поскольку можно ожидать существенного увеличения селективности роданид-селективного электрода по отношению к хлорид-ионам. Тем не менее, значение $\lg K_{Cl^-}^{SCN^-}$ для тридодецильной ЧАС по видимости пределом не является. Можно ожидать дальнейшего роста константы при увеличении количества атомов С в радикалах до 16-20 и более. Этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

Возможно также создание роданид-селективного электрода на основе тридодецильной ЧАС в роданидной форме в качестве электродо-активного вещества. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят увеличить селективность роданид-селективного электрода по отношению к хлорид-ионам.

Литература

1. Помеленок Е. В. Дис... к-та хим. наук: 02.00.02, БГУ. Минск, 2004, 138.
2. Рахманько Е. М., Марковская М. С., Станишевский Л. С., Зубенко Ю. С., Цыганов А. Р. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2008. №3. С.18–23.
3. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М: Мир, 1986, 488.