

В. В. ЕГОРОВ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ,  
Л. В. КОЛЕШКО, С. М. ЛЕШЕВ

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОНСТАНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ ФАЗАМИ В СЛУЧАЕ СИЛЬНОГО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

Прогнозирование констант распределения — одна из важнейших проблем теории экстракции органических веществ. Наибольшее распространение получили два подхода к ее решению: метод корреляционных зависимостей и метод инкрементов групп, основанный на принципе аддитивности свободной энергии распределения.

Данные многочисленных исследований [1—3] свидетельствуют о том, что корреляционные зависимости между экстракционной способностью и различными физико-химическими параметрами растворителей (поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость, параметр растворимости Гильдебранда, дипольный момент и функции от них) дают хорошие результаты только в пределах гомологических рядов растворителей. Несколько большим диапазоном действия характеризуются корреляции между экстракционной способностью и эмпирическими параметрами полярности растворителей, например, сольватохромным параметром  $E_T$  Димрота — Райхардта [4], отражающим влияние растворителя на положение полосы поглощения в спектре N-(4-фенилоксид)пиридиния, которые, однако, также нарушаются при наличии сильных специфических взаимодействий между экстрагируемым веществом и растворителем.

С целью возможно более полного учета сольватационных взаимодействий различных типов предложено использовать для прогнозирования констант распределения полипараметровые корреляционные уравнения, описывающие логарифм константы распределения как линейную функцию от ряда параметров растворителя (полярность, поляризуемость, кислотность, основность и плотность энергии когезии) [5—8]. Однако, чтобы найти из экспериментальных данных большое количество эмпирических коэффициентов, требуется изучить соответствующее число независимых экстракционных систем, причем очень высокие требования должны предъявляться к точности эксперимента. Как правило, удовлетворительной предсказательной способностью обладают уравнения, полученные в результате изучения экстракции определенного вещества не менее, чем десятью растворителями различной природы. Необходимо отметить, что подобные корреляционные зависимости позволяют, как правило, предсказывать только константы распределения одного конкретного вещества, реже — его гомологов в экспериментально не изученных экстракционных системах и неприемлемы для предсказания экстрагируемости веществ других классов.

В этом отношении выгодно отличается инкрементный метод, позволяющий, пользуясь значениями инкрементов сравнительно небольшого числа функциональных групп и логарифм константы распределения вещества между фазами, рассчитывать с достаточной точностью значения констант распределения самых разнообразных веществ. Возможности этого метода убедительно продемонстрированы в [9] на примере прогнозирования констант распределения различных веществ между водой и n-октанолом. Однако использование его для прогнозирования констант распределения веществ между водой и другими органическими растворителями существенно ограничивается отсутствием надежных значений инкрементов групп.

Априорные методы расчета инкрементов групп, основанные на учете энергии образования полости и взаимодействий различной природы [10, 11], сопряжены со значительными трудностями, прежде всего из-за

отсутствия точных значений некоторых параметров, используемых в этих расчетах.

В последнее время рядом исследователей [12, 13] установлено, что 90—98 % изменений эффекта взаимодействия растворенного вещества с растворителем (по-видимому, исключая гидрофобные и сольвофобные взаимодействия) может быть описано уравнением линейной регрессии, включающим только два параметра: кислотность и основность.

Рассмотрим возможности оценки инкрементов групп, способных к сильному кислотно-основному взаимодействию с растворителем, в логарифм константы распределения между фазами на основании известных параметров распределяемых веществ и растворителей с использованием минимального количества экспериментальных данных.

В соответствии с концепцией мультипликативности [14] эффект взаимодействия может быть приближенно рассчитан как произведение двух величин, каждая из которых характеризует реакционную способность одного из компонентов в данной реакции. Другими словами, если растворенное вещество является, например, основанием Льюиса, а растворитель — кислотой Льюиса, кислотно-основное взаимодействие может быть охарактеризовано выражением:

$$E = k \times A \times B, \quad (1)$$

где  $A$  — кислотность растворителя;  $B$  — основность растворенного вещества;  $k$  — коэффициент, зависящий от выбора шкал кислотности и основности и единиц измерения эффективности кислотно-основного взаимодействия.

Удобной количественной характеристикой изменения эффективности кислотно-основного взаимодействия растворенного вещества с различными растворителями может служить изменение инкремента функциональной группы растворенного вещества в логарифм константы распределения в зависимости от природы растворителя:

$$\Delta E_x = I_{\text{Хвода}}^{\text{р-ль II}} - I_{\text{Хвода}}^{\text{р-ль I}}. \quad (2)$$

В соответствии с термодинамическим циклом переноса вещества из растворителя I в растворитель II (р-ль I  $\leftrightarrow$  вода  $\leftrightarrow$  р-ль II  $\leftrightarrow$  р-ль) уравнение (2) по существу описывает инкремент переноса полярной группы X из растворителя I в растворитель II, который в рамках концепции мультипликативности может быть описан уравнением:

$$I_{\text{Хр-ль I}}^{\text{р-ль II}} = k B_x (A_{\text{II}} - A_{\text{I}}). \quad (3)$$

Таким образом, если уравнение (3) справедливо, существует простая возможность априорной оценки инкрементов полярных групп в логарифм константы распределения между водой и различными растворителями путем определения коэффициента регрессии  $k$  из минимального числа экспериментальных данных и использования табулированных параметров кислотности и основности.

Рассмотрим применимость изложенного подхода на примере экстракции органических веществ различных классов, являющихся типичными основаниями Льюиса.

Из экспериментальных значений констант распределения этих веществ, приведенных в табл. 1, определены инкременты метиленовой и полярных групп в логарифм константы распределения между водой и органическими растворителями. Инкременты метиленовой группы рассчитывались из констант распределения гомологов — триэтиламина и трипропиламина:

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{\lg P_{\text{ТПА}} - \lg P_{\text{ТЭА}}}{3}. \quad (4)$$

При расчете инкрементов полярных групп полагалось, что  $I_{\text{CH}_2}$  не зависит от природы распределяемого вещества, а  $I_{\text{CH}_2}$  принимался равным  $1/3 I_{\text{CH}_2}$  [15]. Вычисленные таким образом инкременты групп в логариф-

мы констант распределения веществ между водой и органическими растворителями приведены в табл. 2.

Таблица 1

Значения констант распределения веществ между водой и органическими растворителями

Вещество	Растворитель				
	гексан	толуол	амилацетат	н. гексанол	хлороформ
Триэтиламин	10,0	14,9	7,3	28	60
Трипропиламин	750	1000	450	1070	4000
Диэтиловый эфир	7,0	10,3	6,6	8,6	26
Этилацетат	5,0	8,8	6,3	9,0	12
Ацетон	—	—	—	0,77	1,9
Метилэтилкетон	1,0	2,4	2,1	—	—
Триэтилфосфат	0,07	1,9	1,5	11,0	112

Таблица 2

Значения инкрементов групп в логарифм константы распределения веществ между водой и органическими растворителями

Вид группы	Растворитель				
	гексан	толуол	амилацетат	н. гексанол	хлороформ
—N<	—3,41	—3,10	—3,35	—2,67	—2,50
	—3,41	—2,98	—3,00	—2,67	—2,50
—O—	—2,10	—1,84	—1,98	—1,54	—1,43
	—2,10	—1,79	—1,80	—1,56	—1,43
—C=O   O—	—1,61	—1,29	—1,40	—0,99	—1,16
	—1,61	—1,40	—1,41	—1,24	—1,16
O=P   O—   O—   O—	—5,57	—3,99	—4,02	—2,67	—2,22
	—5,57	—4,00	—4,07	—2,84	—2,22
—C—    O	—2,31	—1,86	—1,88	—1,53	—1,35
	—2,31	—1,86	—1,88	—1,53	—1,35
—CH <sub>2</sub> —	0,63	0,61	0,60	0,53	0,61

Характерно, что значения инкремента метиленовой группы в логарифм константы распределения между водой и органическими растворителями мало зависят от природы большинства растворителей, составляя  $0,61 \pm 0,02$ . Исключением является н. гексанол, для которого  $I_{CH_2}$  существенно ниже (0,53). По-видимому, это связано с высокой растворимостью воды в н. гексаноле, следствием чего является возникновение пространственной структуры и проявление заметного сольвофобного эффекта.

В табл. 3 приведены значения параметров основности распределяемых веществ в наиболее распространенных шкалах: Коппеля — Паю В [16], Камлета — Тафта  $\beta$  [17] (сольватохромные параметры основности), донорных чисел Гутмана  $DN$  [18], а также параметров кислотности растворителей в сольватохромной шкале Коппеля — Паю  $E$  [19] и в объединенной шкале кислотности Свейна  $A$  [13], построенной на основании кинетических, равновесных и спектральных данных. Шкалы кислотности Камлета — Тафта  $\alpha$  и акцепторных чисел ( $AN$ ) Гутмана, как и параметры влияния растворителя  $BP$  и  $BP^*$  Шмидта, нами не использовались по причине отсутствия данных для большинства исследуемых веществ, а па-

параметр  $E_t$  Димрота — Райхардта был исключен из рассмотрения, поскольку он является в большей степени функцией общей полярности растворителя, чем его кислотности [20].

Таблица 3

Параметры основности и кислотности  
распределяемых веществ и растворителей

Распределяемое вещество	$B$	$\beta$	$DN$	Растворитель	$E$	$A$
Триэтиламин	650 <sup>a</sup>	0,71 <sup>b</sup>	30,7 <sup>d</sup>	Гексан	0 <sup>f</sup>	0 <sup>h</sup>
Диэтиловый эфир	280 <sup>a</sup>	0,47 <sup>b</sup>	19,2 <sup>c</sup>	Толуол	1,3 <sup>f</sup>	0,13 <sup>h</sup>
Этилацетат	209 <sup>a</sup>	0,45 <sup>b</sup>	17,1 <sup>c</sup>	Амилацетат **	1,6 <sup>g</sup>	0,21 <sup>h</sup>
Ацетон	224 <sup>a</sup>	0,48 <sup>b</sup>	17,0 <sup>c</sup>	н. Гексанол ***	10,8 <sup>g</sup>	0,58 <sup>h</sup>
Метилэтилкетон	209 <sup>a</sup>	0,48 <sup>b</sup>	—	Хлороформ	3,3 <sup>f</sup>	0,42 <sup>h</sup>
Триэтилфосфат *	331 <sup>a</sup>	0,77 <sup>b</sup>	23,7 <sup>e</sup>			

\*) Значение  $DN$  для триэтилфосфата принято равным соответствующему значению для трибутилфосфата.

\*\*) Значение  $A$  для амилацетата принято равным значению для этилацетата.

\*\*\*) Значения  $E$  и  $A$  для н. гексанола получены интерполяцией данных для ряда первичных спиртов ( $E$  — бутилового, амилового и октилового,  $A$  — метилового, пропилового и бутилового).

Значения параметров взяты из следующих источников:  $a$  — [15],  $b$  — [16],  $c$  — [17],  $d$  — [23],  $e$  — [24],  $f$  — [25],  $g$  — [7],  $h$  — [12].

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2 и 3, видно, что четкая зависимость между величинами инкрементов групп и параметрами кислотности растворителей и основности распределяемых веществ отсутствует. Например, во всех шкалах кислотности н. гексанол является значительно более сильной кислотой, чем хлороформ, в то время как инкременты переноса основных групп из воды в эти растворители близки. С другой стороны, третичные амины в шкалах  $B$  и  $DN$  значительно более сильные основания, чем триэтилфосфат (по шкале  $\beta$  основности этих веществ близки), однако инкремент фосфатной группы в логарифм константы распределения при переходе от гексана (растворителя с нулевой кислотностью) к кислым растворителям во всех случаях изменяется гораздо сильнее. Отмеченные противоречия объясняются несоответствием условий измерения параметров кислотности и основности рассматриваемых веществ с условиями их проявления в экстракционных системах. При определении параметров кислотности или основности веществ взаимодействие, как правило, протекает в разбавленных растворах, так что одна молекула донора электронов взаимодействует с одной молекулой акцептора. В случае экстракции одна молекула распределяемого вещества при наличии нескольких активных центров может взаимодействовать с несколькими молекулами растворителя. Этим и объясняется более высокая чувствительность инкремента фосфатной группы к кислотности растворителя по сравнению с третичной аминогруппой.

С другой стороны, как показано в [21], необходимо различать понятия «полярность молекулы» и «полярность растворителя». Определенные из спектральных и калориметрических данных параметры кислотности и основности характеризуют чаще всего свойства индивидуальных молекул, в то время как эффективная сольватирующая способность растворителя в значительной степени определяется не только строением его молекул, но и характером их взаимодействия друг с другом, иными словами, — структурой растворителя. В частности, сольватирующие свойства спиртов как растворителей значительно ослаблены в результате сильной самоассоциации [22, 23], чем и объясняется наблюдаемая близость инкрементов переноса полярных групп в хлороформ и н. гексанол.

При попытке установления корреляционных зависимостей между инкрементами переноса полярных групп из гексана в другие растворители, найденными из экспериментальных данных и рассчитанными на основании параметров основности распределяемых веществ и кислотности растворителей, получены уравнения с очень низкими значениями коэффициентов корреляции:  $I_{X_{\text{гексан}}}^{p-\text{ль}} = 3,52 \cdot 10^{-4} E \cdot B$ ,  $r = 0,163$ ,  $n = 20$ ;  $I_{X_{\text{гексан}}}^{p-\text{ль}} = -6,35 \cdot 10^{-3} E \cdot DN$ ,  $r = 0,345$ ,  $n = 20$ ;  $I_{X_{\text{гексан}}}^{p-\text{ль}} = 2,70 \cdot 10^{-1} E \cdot \beta$ ,  $r = 0,436$ ,  $n = 20$ ;  $I_{X_{\text{гексан}}}^{p-\text{ль}} = 4,66 A \cdot \beta$ ,  $r = 0,637$ ,  $n = 20$ .

Таким образом, применение общепринятых шкал кислотности и основности органических веществ для прогнозирования экстрагируемости веществ и экстрагирующей способности растворителей следует осуществлять с большой осторожностью, особенно если речь идет о веществах и растворителях различных классов.

Учитывая изложенное, мы предприняли попытку оценить инкременты групп с использованием эффективных шкал основности распределяемых веществ и кислотности растворителей, полученных непосредственно из данных по экстракции.

Мерой эффективной кислотности растворителей выбран инкремент переноса кето-группы  $-\text{C}-$  из гексана (кислотность которого принята



равной нулю) в соответствующий растворитель:

$$A_{p-\text{ль}} = I_{-\text{C}-\text{гексан}}^{p-\text{ль}} \quad (5)$$

Мерой эффективной основности полярной группы, характеризующей способность сольватироваться кислыми растворителями, выбран инкремент переноса полярной группы из гексана в хлороформ, отнесенный к инкременту «стандартной» кето-группы:

$$B_x = \frac{I_{X_{\text{гексан}}}^{\text{хлороформ}}}{I_{-\text{C}-\text{гексан}}^{\text{хлороформ}}} \quad (6)$$

При таком выборе шкал кислотности и основности коэффициент  $k$  в уравнении (3) принимает значение, равное 1.

Оказалось, что значения инкрементов переноса различных полярных

групп ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ ,  $\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}- \\ \searrow \text{O}- \end{array}$ ,  $\text{N} \equiv$ ) из гексана в растворители различной природы (толуол, амилацетат, н. гексанол), рассчитанные по уравнению:

$$I_{X_{\text{гексан}}}^{p-\text{ль}} = A \times B_x \quad (7)$$

хорошо коррелируют с найденными из экспериментально определенных значений констант распределения (коэффициент корреляции  $r = 0,976$ ,  $n = 12$ ).

В табл. 2 сопоставлены инкременты переноса полярных групп из воды в органические растворители, найденные из констант распределения (числитель) и рассчитанные по уравнению (8) (знаменатель):

$$I_{X_{\text{вода}}}^{p-\text{ль}} = I_{X_{\text{вода}}}^{\text{гексан}} + A \times B_x \quad (8)$$

Хорошее совпадение значений инкрементов свидетельствует о возможности использования такого подхода для оценки инкрементов полярных групп в логарифм константы распределения между водой и органическими растворителями в экспериментально не изученных экстракционных системах.

## Список литературы

1. Коренман И. М. Экстракция органических веществ.— Горький, 1973.— С. 98.
2. Коренман Я. И. Экстракция фенолов.— Горький, 1973.— С. 96.
3. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ.— М., 1977.— С. 200.
4. Фролов Ю. Г., Сергневский В. В. // Радиохимия.—1971.— Т. 13.— № 4.— С. 530.
5. Koppel I. A., Palm V. A. // Advances in Linear Free Energy Relationships.— Ed. Plenum — Press.— 1972.— P. 203.
6. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н., Фильц Д. И. // Реакц. способ. орг. соед.— 1979.— Т. 16.— № 2.— С. 261.
7. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н. // Реакц. способ. орг. соед.—1978.— Т. 15.— № 4.— С. 547.
8. Макитра Р. Г. // ЖФХ.—1983.— Т. 57.— № 10.— С. 2579.
9. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem Rev.—1971.— V. 71.— P. 525.
10. Старобинец Г. Л., Лещев С. М., Рахманько Е. М. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук.—1980.— № 1.— С. 124.
11. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Лещев С. М., Фурс С. Ф. // Докл. АН БССР.—1983.— Т. 27.— № 11.— С. 1009.
12. Swain C. G., Swain M. S., Pavell A. L., Alunni S. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 3.— P. 502.
13. Krogowski T. M., Milczarek E., Wrona P. K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.—1980.— Part 2.— № 11.— P. 1563.
14. Терентьев В. А. // ЖФХ.—1972.— Т. 46.— № 8.— С. 1918.
15. Коппель И. А., Паю А. И. // Реакц. способ. орг. соед.—1974.— Т. 11.— № 1.— С. 121.
16. Kamlet M. J., Abbond J. L. M., Taft R. W. // Progress in Physical Organic Chem.—1981.— V. 13.— P. 485.
17. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах.— М., 1971.— С. 224.
18. Коппель И. А., Паю А. И. // Реакц. способ. орг. соед.—1974.— Т. 11.— № 1.— С. 139.
19. Bekarek V. // Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur Chem.—1982.— V. 73.— № 21.— P. 45.
20. Claessens M., Palombini L., Stien M. L., Reisse J. // Naw. j. chim.—1982.— V. 6.— № 11.— P. 595.
21. Егоров В. В., Старобинец Г. Л. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук.—1974.— № 5.— С. 26.
22. Kamlet M. J., Ruth D., Taft R. W., Abraham M. H. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 22.— P. 6741.
23. Taft R. W., Pienta N. J., Kamlet M. J., Arnett E. M. // J. Org. Chem.—1981.— V. 46.— № 2.— P. 661.
24. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н. // Реакц. способ. орг. соед.—1979.— Т. 16.— № 1.— С. 103.
25. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л., 1977.— С. 360.

УДК 541.183:661.183.2

Т. Г. ИВАНОВА, Н. В. ГУЛЬКО, И. П. ЛЮБЛИНЕР,  
Г. А. ЛАЗЕРКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

## ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Угольные волокнистые материалы (УВМ) по своим физико-химическим свойствам обладают существенными преимуществами по сравнению с синтетическими смолами и гранулированными углями при использовании их для поглощения вредных газов и паров [1—5]. Так, высокая химическая, термическая и радиационная стойкость УВМ дает возможность применять сорбенты на их основе в более жестких режимах эксплуатации. Развитая поверхность материала, сочетающаяся с малым диаметром волокна (порядка 6—10 мкм), обеспечивает хорошие кинетические параметры сорбции и одновременно высокую проницаемость УВМ для газовых потоков. Кроме того, волокнистая форма позволяет создавать сорбенты в различной текстильной форме (ткани, лента, тесьма и др.).