

Влияние размера катиона высшей четвертичной аммониевой соли на обмен однозарядных анионов на хлорид

Марковская М.С.

Белорусский государственный университет, г. Минск

Margarita-M@inbox.ru

Известно, что наличие метильных радикалов приводит к росту сродства к ЧАС как двухзарядных анионов в присутствии однозарядных, так и малых однозарядных анионов в присутствии более крупных. Последний эффект объясняется различиями в ионной ассоциации анионов с катионом ЧАС. Чем крупнее катион, тем сильнее экранирован четвертичный атом азота, и тем более относительно близкими оказываются значения параметров ближайшего подхода для малых анионов. Это приводит к росту $K_{Cl^-}^{An^-}$ при увеличении длины алкильных заместителей в катионе ЧАС. Таким образом, с увеличением размера катиона ЧАС возрастает его вклад в параметр ближайшего подхода. Т.е. можно достичь роста констант обмена мелких однозарядных анионов на более крупные и обеспечить большее дифференцирование анионообменного сродства.

Было выполнено исследование влияния стерической доступности катионов ЧАС с предсказываемым большим вкладом в параметр ближайшего подхода для обменов однозарядных анионов на хлорид. Для этой цели были синтезированы высшие ЧАС с гидрофобным заместителем. Наличие такого заместителя в катионе ЧАС обеспечивает крайне низкую растворимость в воде и высокую в неполярных растворителях, независимо от размеров других заместителей у атома азота. Благодаря этому возможно образование практически идеальных экстракционных систем. В качестве ионообменников в работе использовались высшие ЧАС высокой степени очистки.

Наибольшие значения $K_{Cl^-}^{An^-}$ наблюдаются для обменов $An^- - Cl^-$, где $An^- =$ днф⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, SCN⁻ наблюдаются при наибольшей длине заместителей (тридецильная ЧАС), минимальные при наименьшей (триметильная ЧАС).

Наибольшие значения $K_{Cl^-}^{An^-}$ наблюдаются для констант обмена $Cl^- - ClO_4^-$. Наименьшие — для обмена $Cl^- - NO_3^-$, причем, зависимость $K_{ClO_4^-}^{Cl^-}$ от длины алкильных радикалов достигает асимптотической величины при N(C) = 8, ранее, чем для всех остальных обменов. Зависимость $\lg K_{An^-}^{Cl^-}$ от числа атомов углерода в заместителях ЧАС носит нелинейный характер и наиболее эффективно

описывается логарифмической функцией. Наблюдается приближение значений $K_{Cl^-}^{An^-}$ к асимптотической величине. Тем не менее, ожидается дальнейший рост $\lg K_{An^-}^{Cl^-}$ при увеличении количества атомов С в радикалах до 16 – 20 и более.

