

Список литературы

1. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В., Знаменский Ю.П. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1968. - вып.2. - С. 171-174.

2. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Л.: Химия, 1980. 268 с.

Воронюк Ираида Владимировна – ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцента кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Текучев Алексей Юрьевич – начальник химико-технологического отдела, ООО «Воронеж – Аква», Воронеж

Voronyuk Iraida V. – Assistant Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Eliseeva Tatiana V. – PhD, Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Tekuchev Aleksey Yu. – Head of the Technical department, «Voronezh-Aqua» Ltd, Voronezh

УДК 541.183.2:64:538.141

Модель кислотно–основного равновесия ионитов с учетом ассоциации ионогенных групп

Лейкин Ю.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

Аннотация

На блоке экспериментальных кривых кислотно–основного равновесия (КОР) фосфорсодержащих катионитов показана применимость модели КОР по закону действующих масс с учетом ассоциации и димеризации ионогенных групп. При этом КОР кроме диссоциации исходных групп [НА] дополнительно определяется образованием димеров [H₂A₂] (K_{dim}) и ассоциатов [НА₂⁻] (K_{acc}) и их диссоциацией. Для количественного описания КОР, установлены взаимосвязи и корреляции параметров предложенной модели с физико – химическими характеристиками полиэлектролита и величинами электронодонорности заместителей σ_φ по Кабачнику в ионогенных группах [-P(O)(X)OH].

Проведено сравнение параметров КОР по предлагаемой модели и модели Грегора (pK_a и n_{Gr}). Показано, что величины pK_{D1} и pK_a, характерные для диссоциации групп [НА] для этих моделей, практически идентичны, в то время как вклад n_{Gr} как показателя кооперативных взаимодействий идентичен влиянию показателя ассоциации pK_{acc}.

Ключевые слова: кислотно–основное равновесие ионитов, константы диссоциации, димеризации и ассоциации в полиэлектролитах, фосфорсодержащие катиониты, корреляция параметров «строение–свойства», модель Грегора

The model of acid-base equilibrium for ion exchanger was proposed according to law moving mass with consideration of association of functional groups. It was shown that along with dissociation of acidic functional groups [HA] (dissociation constant K_{D1}) there take place the formation of dimmers [H_2A_2] (K_{dim}) and associates [HA_2^-], (K_{assoc}). The three above mentioned equilibrium constants allow determination of the concentration of the corresponding species [HA], [H_2A_2] and [HA_2^-], make it possible to model experimental data, and describe the influence of electron-donating properties of the substituents at ionogenic groups [$-P(O)(X)OH$] on the equilibrium. The influence of chemical structure of ionogenic groups on dissociation and association constants was quantitatively described using σ_ϕ as factor electron-donating properties of the substituents on phosphorus by Kabachnik.

The adequacy of the proposed model for description of acid base equilibrium was proved by good correlation between calculated and experimental data for phosphonic acid ion exchange resins. The comparison of acid-base equilibrium parameters of the proposed model and of Gregor's model was performed. It was shown that pK_{D1} and pK_a obtained by the two models are practically identical. Correlation between the parameters encountering cooperative interaction, of the two models (n_{Gr} , K_{assoc}) was also quite good.

Keywords: acid base equilibrium, equilibrium of ion exchange resins, constants dissociation, association and dimmerisation of polyelectrolites, correlation between the parameters, Gregor's model

Введение

Описание кислотно–основного равновесия (КОР) и способности полимерных электролитов к диссоциации весьма интересно с теоретической и с практической точки зрения. Процесс диссоциации активирует исходное нейтральное соединение с образованием двух и более заряженных гидратированных или сольватированных ионов. Диссоциативные равновесия определяют важнейшие свойства водной фазы и активность компонентов в различных полиэлектролитах: солях, кислотах, основаниях и комплексах. Для ионитов диссоциативные процессы определяют способность ионогенных групп к различным реакциям ионного обмена и комплексообразования в твердой фазе.

Ранее [1] по Грегору были определены параметры кислотно-основного равновесия pK'_a и n для ряда фосфорсодержащих катионитов с группами $-P(O)(X)OH$ и показаны четкие взаимосвязи «строение-свойства» с использованием электронных эффектов заместителей σ_X в ионогенных группах и установлены зависимости pK'_a и n от ионной силы внешнего раствора.

Для сильных электролитов ($n = 1$) область практически полной диссоциации $\alpha = 0,01-0,99$ достигается в интервале $pK - pH = \pm 2$, однако для полимерных электролитов этот интервал и величины n_{Gr} по уравнению Грегора возрастают в 1,5-3 раза. Для создания такой ситуации в ионите должно существовать три типа групп: первые диссоциируют лучше исходных, затем собственно исходные и, наконец, диссоциирующие хуже исходных.

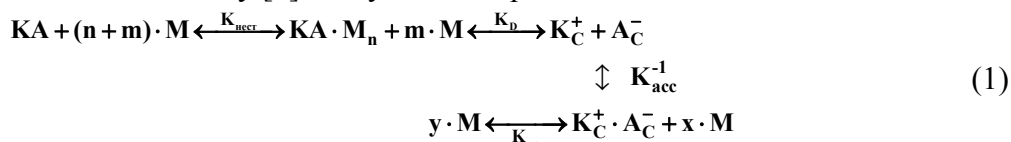
Попытка применить для описания КОР на ионитах схему триад с учетом взаимного влияния прореагировавших и непрореагировавших групп [2] не позволила адекватно моделировать потенциметрические кривые ионитов. Физический смысл подобной «растянутой» диссоциации полиэлектролитов на наш взгляд можно объяснить образованием ионных ассоциатов и димеров в полимерном концентрированном геле.

В настоящей работе предложена модель КОР на ионитах с учетом образования ассоциатов и димеров в твердой концентрированной фазе. Модель проверена на блоке кривых КОР катионитов с группами полистиролфосфоновых кислот [$-P(O)(X)OH$], полученных на одной и той же макропористой матрице промышленного катионита СФ-5 с идентичными характеристиками сшивки и

пористости при соблюдении постоянства ионной силы титрующей смеси [1]. Данный блок катионитов интересен большим интервалом, почти 10-ти кратным интервалом изменения электронодонорности заместителя X в ионогенной группе ($\sigma_{\text{ф,Х}}$ от -0,13 до 1,22), которые позволяют на одной и той же матрице изменять pK_a от 2 до 5 и параметры n_{Gr} от 2,4 до 4,8.

Теоретическая часть

Общую схему равновесий, устанавливающихся в растворах электролитов можно записать по Измайлову [2] следующим образом:



Над символами равновесий помещены обозначения соответствующих констант равновесия. Сумма стехиометрических коэффициентов $x+y=m$, подстрочный индекс «с» относится к сольватированному состоянию. В соответствии с этой схемой на первом этапе вещество КА взаимодействует с растворителем М, затем образующийся сольват диссоциирует на ионы в соответствии с величиной константы диссоциации K_{D} , или идет процесс образования ионных пар с величиной константы превращения в ионные пары $K_{\text{пр}}$.

Для слабых электролитов могут быть значимы все указанные равновесия, причем, чем ниже диэлектрическая постоянная среды, тем больше доминирует процесс ассоциации с величиной константы K_{acc} . Для сильных электролитов, когда процессы сольватации и диссоциации практически идут до конца, ассоциация вообще становится лимитирующим процессом.

Для полимерных электролитов с малым набуханием диссоциативные взаимодействия, происходящие в концентрированной фазе геля, могут обуславливаться дополнительными ассоциативными процессами [3]: ассоциацией молекул и ионов растворенного вещества с молекулами растворителя или ионами и молекулами других компонентов системы в реакциях сольватации и комплексообразования; ассоциацией ионов с образованием ионных пар, тройников, квадрупольей, а также ассоциацией молекул растворителя.

Для общего случая, когда проявляются все виды равновесия, процессы описываются комплексом всех указанных констант. Характерная для первого равновесия константа нестойкости равна:

$$K_{\text{нест}} = a_{\text{КА}} \cdot a_{\text{М}}^n / a_{\text{КАМ}_n} \quad (2)$$

Для случая бесконечно разбавленного раствора активность растворителя $a_{\text{М}}^n$ постоянна и может быть внесена в константу при отнесении активностей к бесконечно разбавленному раствору:

$$K_{\text{нест}} = a_{\text{КА}} / a_{\text{КАМ}_n} \quad (3)$$

Константы процесса ассоциации (K_{acc}^{-1}) и процесса превращения в ионные пары ($K_{\text{пр}}^{-1}$) соответственно равны:

$$K_{\text{acc}}^{-1} = \frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{K}^+\text{A}^-}}; \quad K_{\text{пр}}^{-1} = \frac{a_{\text{K}^+\text{A}^-}}{a_{\text{КАМ}_n} \cdot a_{\text{K}^+}} \quad (4)$$

Общая эффективная константа диссоциации $K_{\text{общ}}^{-1}$ связана с другими

константами уравнениями:

$$K_D = K_{acc}^{-1} \cdot K_{np}; K_{общ} = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{недисс}} \quad (5)$$

где: $a_{недисс}$ - общая концентрация всех недиссоциированных форм исходного вещества.

Рассмотрим два основных случая:

1. Кислотно-основное равновесие в растворителе с высокой диэлектрической постоянной (водная фаза) описывается уравнениями:

$$K_{общ} = K_D \cdot (1 + K_{нест}); K_{общ}^{-1} = K_D \quad (6)$$

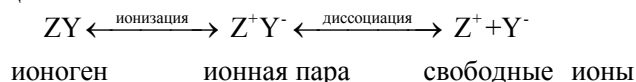
При $K_{нест} \ll 1$ преимущественно работают другие формы уравнения:

$$K_{общ} = \frac{K_D}{1 + K_{np}}; K_{общ}^{-1} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_{acc}} \quad (7)$$

2. В средах с большим сродством к электролиту и относительно малой диэлектрической проницаемостью, например в набухающем полимерном геле или биомассе, в уравнении доминируют параметры, описывающие ассоциацию:

$$K_{общ} = K_{acc}^{-1} \quad (8)$$

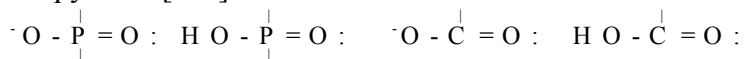
В отличие от ионофорных систем, таких как галогениды щелочных металлов, которые существуют исключительно в ионной форме, для полимерных электролитов более характерны ионогенные системы, которые только при взаимодействии с растворителем дают гетеролитический разрыв ковалентной связи с образованием ионных фрагментов. Причем малая диэлектрическая постоянная фазы ионита $\epsilon = 1-3$ явно затрудняет эффективную диссоциацию. Общая схема подобных трансформаций представляется следующей:



Образующиеся на стадии ионизации ионные пары (ИП) могут быть двух типов - контактные (Z^+Y^-) и сольватно разделенные ($Z^+||Y^-$), когда между ионами существует прослойка из одной или нескольких молекул растворителя [4].

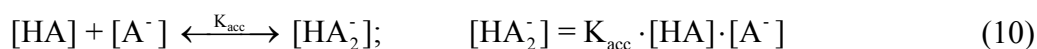
Моделирование КОР с учетом ассоциации катионогенных групп

В качестве объектов исследований были выбраны слабокислотные карбоксильные и фосфоновокислотные катиониты, ионогенные группы которых в кислотных средах практически не диссоциированы, но по экспериментальным данным явно гидратированы. В качестве ассоциирующих агентов в таких системах можно выделить недиссоциированную [НА] катионогенную группу и анион $[A^-]$. Обе группы имеют неподеленную пару электронов на кислороде и являются электронодонорными, причем избыточная электронная плотность на фосфорильном и карбоксильном кислороде для анионов гораздо выше по сравнению с недиссоциированной группой [НА].



В результате при диссоциации таких ионогенных групп [НА] возникают полианионы $[A^-]$, более активные к образованию различных ассоциатов. Основными ассоциированными анионами можно представить димер $[H_2A_2]$ и ассоциированный анион $[H A_2^-]$. Явление димеризации и специфические механизмы сорбции хорошо известны для фосфонатных и карбоксильных структур и применялись для описания равновесия сорбции и механизма образования сорбатного комплекса [5].

В настоящей работе предложена модель диссоциации полиэлектролитов с учетом основных ассоциативных процессов за счет диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия, изменяющих диссоциацию ионогенных групп в различных ассоциативных структурах. Система уравнений для реакций димеризации и ассоциации с анионом позволяет определить концентрации всех возможных ассоциатов и димеров:



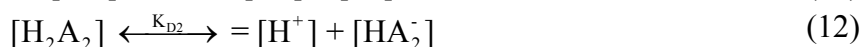
Первая реакция с константой равновесия K_{dim} приводит к образованию димера $[\text{H}_2\text{A}_2]$, вторая с константой равновесия K_{acc} – к образованию ассоциата аниона $[\text{HA}_2^-]$. Подобные образования (димеры и ассоциаты) легко наблюдать по ИК-спектрам и данным электропроводности для индивидуальных соединений и ионитов со слабокислотными группами, такими как фосфоновокислотные или карбоксильные группы [4].



В этом случае недиссоциированная молекула кислоты HA легко взаимодействует с карбонильной ($-\text{C}=\text{O}$) или фосфорильной ($-\text{P}=\text{O}$) электронодонорными группами, имеющими избыточную электронную плотность, давая димеры. Наличие электронодонорных заместителей (полимерной цепи) и алкила для фосфоновокислотных групп (R) способствует увеличению электронной плотности на кислородном атоме и как следствие высокой активности при образовании димеров.

При образовании ассоциатов донорно-акцепторная связь образуется той же недиссоциированной молекулой кислоты HA с карбоксильным или фосфонатным анионами, имеющими отрицательный заряд (O^-) и еще большую электронную плотность по сравнению с группировками ($=\text{O}$). При этом анионные электронодонорные центры должны быть более эффективны в реакциях ассоциации.

Все три формы: обычная недиссоциированная $[\text{HA}]$, димеризованная $[\text{H}_2\text{A}_2]$, и ассоциированная $[\text{HA}_2^-]$ могут диссоциировать по соответствующим схемам с индивидуальными константами диссоциации K_{D1} , K_{D2} , K_{D3} :



Уравнение материального баланса по аниону A охватывает четыре формы:

$$S_{\text{общ}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-] \quad (14)$$

Кривая суммарной диссоциации может быть рассчитана для концентраций всех диссоциированных ($\alpha \cdot S_{\text{общ}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}_2^-]$) и соответственно исходных недиссоциированных ($(1 - \alpha) \cdot S_{\text{общ}} = [\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-]$) групп, отношение которых формально и определяет диссоциацию:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{[\text{A}^-] + [\text{HA}_2^-]}{[\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-]};$$

При составлении материального баланса легко убедиться, что константы K_{D2} , K_{D3} или ввод уравнения двухступенчатой диссоциации вместо ур. 12 не являются независимыми в предложенной модели и могут быть выражены через три основные

детерминирующие константы K_{D1} , K_{dim} , K_{acc} , постоянным является и соотношение K_{D2}/K_{D3} :

$$K_{D2} = \frac{K_{acc} \cdot K_{D1}}{K_{dim}}; \quad K_{D3} = \frac{K_{D1}}{K_{acc}}; \quad \frac{K_{D2}}{K_{D3}} = \frac{K_{acc}^2}{K_{dim}} \quad (15)$$

Используя ур. 11-14 можно выразить концентрации всех форм через всегда присутствующую форму [НА], при этом в общее уравнение входят всего три независимые константы, позволяющие рассчитать величину [НА] как функцию рН, используя положительный корень квадратичного уравнения.

$$[НА]^2 \left(2K_{dim} + \frac{2K_{D1} \cdot K_{acc}}{[H^+]} \right) + [НА] \left(1 + \frac{K_{D1}}{[H^+]} \right) - S_{общ} = 0 \quad (16)$$

Далее концентрации всех диссоциированных и недиссоциированных форм легко определяются через величину [НА] и три основные детерминирующие константы K_{D1} , K_{dim} , K_{acc} .

$$[H_2A_2] = K_{dim} \cdot [НА]^2; \quad [НА_2^-] = K_{acc} \cdot [НА] \cdot [A^-]; \quad [A^-] = \frac{K_{D1} \cdot [НА]}{[H^+]} \quad (17)$$

Подобный подход позволяет рассчитать регрессионными или поисковыми методами экспериментальные потенциометрические кривые с определением трех детерминирующих констант. Расчет экспериментальных потенциометрических кривых проводился поисковыми методами путем минимизации различного вида дисперсий неадекватности $Y_{расч}$ и $Y_{экс}$ в виде квадратичной $\sigma_{кв}$, относительной $\sigma_{отн}$ и абсолютной $\sigma_{абс}$:

$$y_{кв} = \frac{Y(Y_{расч} - Y_{экс})^2}{n}; \quad y_{отн} = \frac{Y|1 - Y_{расч}/Y_{экс}|}{n}; \quad y_{абс} = \frac{Y(Y_{расч} - Y_{экс})}{n}; \quad (18)$$

В основном, наилучшие результаты дает использование обычной величины $\sigma_{кв}$, однако при интервале 4-5 порядков приходится применять и $\sigma_{отн}$, что позволяет использовать шкалу экспериментальных погрешностей $Y_{экс}$. Приближенный подбор детерминирующих констант может быть проведен уже не по всей кривой, а лишь по трем экспериментальным точкам $\alpha=f(pH)$ – в начальной, средней и конечной части кривой КОР.

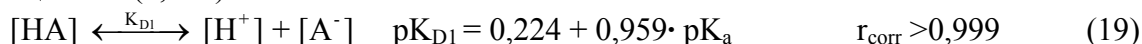
Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные расчета блока экспериментальных данных кислотно–основного равновесия на фосфоновокислотных катионитах с различными заместителями в ионогенной группе общей формулы $-P(O)(X)OH$. Расчет потенциометрических кривых проводился по специально составленной программе параллельно по уравнению Грегора и ассоциативной модели. Как видно, последняя модель, учитывающая ассоциацию аниона и димеризацию, адекватно описывает кислотно–основное равновесие и показывает высокие значения коэффициентов корреляции $r_{согг}$ и малые их отклонения. Причем, рассчитывались основные константы и их показатели для реакций диссоциации (параметры K_{D1} , pK_{D1}), ассоциации (K_{acc} , pK_{acc}) и димеризации (K_{dim} , pK_{dim}).

Таблица 1. Параметры расчета потенциметрических кривых фосфонатных катионитов общей формулы $-P(O)(X)OH$.

Заместитель	-Ar-NO ₂	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ OH	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-C ₄ H ₉	-OH
σ_ϕ	0,13	-0,13	-0,21	-0,55	-0,96	-1,1	-1,18	-1,22	-0,393
Расчет по ГРЕГОРУ									
pK_a	2,062	2,971	3,004	4,050	4,910	5,050	5,399	5,540	3,140
N:	2,424	2,952	3,528	4,420	4,810	4,460	3,932	3,980	4,706
Расчет по ассоциативной модели									
pK_{D1}	2,094	2,993	3,320	4,078	4,916	5,052	5,399	5,539	3,280
pK_{acc}	-1,119	-1,491	-1,857	-2,294	-2,512	-2,342	-2,074	-2,098	-2,310
pK_{dim}	9,93	10,84	10,07	11,70	12,64	11,39	11,00	11,13	8,75
r_{corr}	0,998	0,996	0,999	0,986	0,981	0,985	0,991	0,990	0,985
$pK_{dim} - pK_{acc}$	11,1	12,3	11,9	14,0	15,2	13,7	13,1	13,2	11,1
pK_{D2}	-8,955	-9,338	-8,607	-9,916	-10,24	-8,680	-7,675	-7,689	-7,780
pK_{D3}	3,213	4,484	5,177	6,372	7,428	7,394	7,473	7,637	5,59

При сопоставлении параметров Грегора (pK_a) и ассоциативной модели (pK_{D1}) видно, что эти величины практически соответствуют друг другу, как описывающие равновесие одной и той же реакции диссоциации групп [HA], и дают четкую линейную зависимость, представленную на рис. 1 с определенным существенным смещением (0,224):



Показатели диссоциации (pK_{D1}), как и показатели pK_a по Грегору, четко коррелируются с величиной σ_ϕ заместителя при атоме фосфора:

$$pK_{D1} = 2,587 - 2,385 \cdot \sigma_\phi \quad r_{corr} = 0,991 \quad (20)$$

При сравнении трех констант диссоциации по величинам показателей (pK_{D1} , pK_{D2} , pK_{D3}) видно, что кислотная сила и способность к диссоциации всех исследованных фосфорсодержащих катионитов падает в ряду:

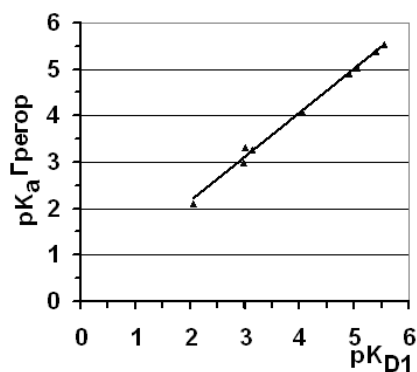
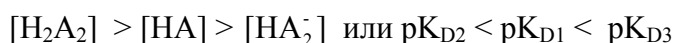


Рис. 1. Корреляция величин pK_{acc} и pK_a по Грегору в ряду фосфоновых катионитов общей формулы $PO_3(X)(OH)$

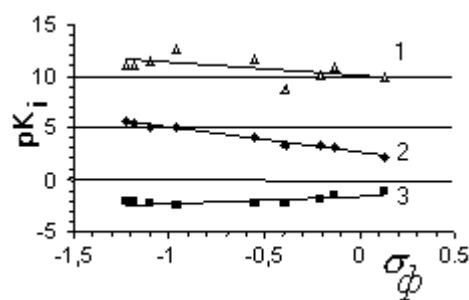


Рис. 2. Зависимости показателей ассоциативной модели от величины σ_ϕ : 1- pK_{dim} , 2- pK_{D1} , 3- pK_{acc} .

Наибольшей кислотной силой обладают группы димера $[H_2A_2]$ с pK_{D2} , именно с них и начинается диссоциация по ур. 12. Затем диссоциируют группы [HA]

с pK_{D1} по ур. 11 и в конце потенциометрической кривой работают наименее кислотные группы ассоциированного аниона $[HA_2^-]$ с pK_{D3} по ур. 13.

На рис. 2 показаны зависимости основных констант димеризации (pK_{dim}), диссоциации (pK_{D1}) и ассоциации (pK_{acc}) от величин электронных эффектов заместителей σ_ϕ по Кабачнику.

Как видно четкую линейную зависимость с высокими величинами r_{corr} (ур. 20) дают только величины pK_{D1} от величин электронных эффектов заместителей σ_ϕ по Кабачнику. В то же время показатели констант ассоциации (pK_{acc}) и димеризации (pK_{dim}) не дают линейных зависимостей с надежными величинами r_{corr} .

$$pK_{dim} = 10,05 - 1,247 \cdot \sigma_\phi \quad r_{corr} = 0,56 \quad (21)$$

Учитывая, что величины pK_{dim} мало изменяются в исследуемом ряду, величины pK_{dim} можно полагать постоянными $10,83 \pm 1,13$ с точностью 10,4 отн. %.

Аналогичная ситуация наблюдается с ассоциацией аниона, хотя величины pK_{acc} с увеличением электронодонорности заместителя, уменьшением кислотной силы и ростом заряда на фосфорильном кислороде имеют некоторую тенденцию к повышению:

$$pK_{acc} = -1,610 - 0,643 \cdot \sigma_\phi \quad r_{corr} = 0,72 \quad (22)$$

Причем для pK_{acc} нельзя достоверно утверждать и постоянство в исследуемом ряду, поскольку разброс их значителен $pK_{acc} = -2,01 \pm 0,45$ со средним отклонением 22,5 отн. %. Следует отметить, что с увеличением алкильного заместителя электронодонорность его несколько возрастает, способность к диссоциации падает и pK_a возрастает. При этом, хотя способность к ассоциации должна увеличиваться, но одновременно с увеличением алкильного заместителя возрастают и стерические трудности при образовании ассоциатов.

Для всего ряда исследованных фосфонатных катионитов наблюдается четкая линейная корреляция, между параметрами, ответственными за кооперативные взаимодействия в геле полиэлектролита для предложенной модели и модели Грегора. Так, для всего ряда исследованных катионитов наблюдается четкая линейная корреляция, между показателем pK_{acc} и величиной n_{Gregor} , представленная на рис. 3:

$$pK_{acc} = 0,1416 - 0,5499 \cdot n_{Gr} \quad r_{corr} > 0,990 \quad (23)$$

Наибольшее отклонение дает бифункциональный ионит СФ-5 с группами $-P(O)(OH)_2$, после его исключения из ряда наблюдается дальнейшее увеличение связи этих двух параметров.

$$pK_{acc} = 0,2255 - 0,5766 \cdot n_{Gregor} \quad r_{corr} > 0,997 \quad (24)$$

Для остальных констант подобные простые зависимости от n не наблюдаются.

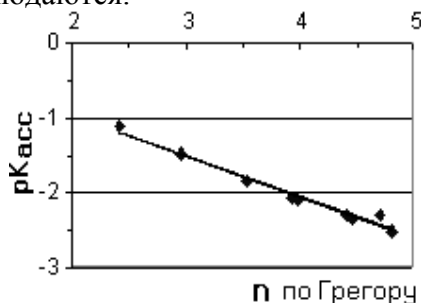


Рис. 3. Корреляционная зависимость $pK_{acc} = \varphi(n_{Gr})$ в общем ряду фосфоновокислотных катионитов

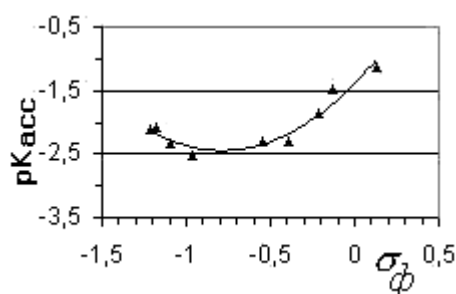


Рис. 4. Корреляционная зависимость $pK_{acc} = \varphi(\sigma_\phi)$ в общем ряду катионитов с фосфонатными группами $-P(O)(X)OH$

Как видно, величины pK_{acc} и n_{Gregor} , характеризующие энергию кооперативных взаимодействий, показывают хорошую корреляцию. Чем больше величина n_{Gregor} и соответственно меньше показатель pK_{acc} , тем больше константа ассоциации и величина кооперативного взаимодействия. Характер изменения этих величин в исследуемом ряду катионитов и их четкая линейная зависимость свидетельствует о возможности их взаимной замены при описании кислотно-основного равновесия.

Следует отметить, что соотношение констант $K_{\text{dim}}/K_{\text{acc}}$ чрезвычайно мало, порядка 10^{-12} - 10^{-13} , и процесс димеризации по сравнению с ассоциацией аниона влияет на кислотно – основное равновесие для ряда фосфоновокислотных катионитов только при малых степенях диссоциации и больших концентрациях [НА]. Для малых [НА] в конечной части кривой величиной K_{dim} можно просто пренебречь, не рискуя заметно увеличить погрешность описания ассоциативной модели.

Как и случае ранее рассмотренной зависимости $n_{\text{Gr}} = \varphi(\sigma_{\text{Ф}})$, зависимость $pK_{\text{acc}} = \varphi(\sigma_{\text{Ф}})$ дает кривую второго порядка с минимумом, представленную на рис. 4. Слева направо электронодонорность заместителей снижается и последняя правая точка характерна для электроноакцепторного нитрофенильного заместителя.

Увеличение электронодонорности заместителя сопровождается сначала уменьшением показателя pK_{acc} и увеличением константы ассоциации K_{acc} , а затем после минимума pK_{acc} для метильного заместителя наблюдается сначала увеличение показателя pK_{acc} и уменьшение константы ассоциации K_{acc} . Следует отметить, что для левой части графика в ряду алкильных заместителей бутил-пропил-этил-метил электронодонорность изменяется незначительно ($\sigma_{\text{Ф}}$ от -1,22 до -0,96), но в то же время увеличение алкила приводит к возрастанию стерических затруднений вблизи реакционного центра и, как следствие, к снижению констант ассоциации.

При разбиении этой кривой на две ветви рис. 5 наблюдается четкая корреляция по обеим индивидуальным ветвям. Левая кривая характерна для ряда алкилзамещенных фосфовых кислот с сильноэлектронодонорными заместителями R [-P(O)(R)(OH)]:

$$pK_{\text{acc}} = -4,215 - 1,757 \cdot \sigma_{\text{Ф}} \quad r_{\text{corr}} = 0,965 \quad (25)$$

Правая для алкоксизамещенных фосфовых кислот [-P(O)(OX)(OH)] с дополнительными эфирными и гидроксильными атомами кислорода, также способными к образованию водородных связей:

$$pK_{\text{acc}} = -1,356 + 1,760 \cdot \sigma_{\text{Ф}} \quad r_{\text{corr}} = 0,982 \quad (26)$$

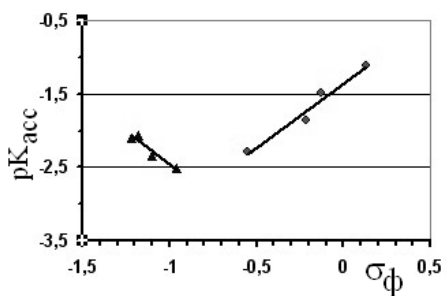


Рис. 5. Корреляционная зависимость $pK_{\text{acc}} = \varphi(\sigma_{\text{Ф}})$ в ряду катионитов с группами -P(O)(OX)OH, с группами -P(O)(X)OH

Далее предлагаемая модель была проверена в системах с изменяющейся ионной силой. В табл. 2 приведены зависимости параметров кислотно–основного равновесия фосфоновокислотного катионита СФ-5 от ионной силы внешнего раствора (C_{NaCl}) и параметры корреляционных уравнений. Причем все константы (диссоциации, димеризации и ассоциации) дают четкие линейные уравнения вида:

$$pK_i = A + B \cdot \lg C_{\text{NaCl}}$$

По данным табл. 2 видно, что с увеличением концентрации солевого фона все величины pK_D (pK_{D1} , pK_{D2} , pK_{D3}) падают, а соответствующие константы диссоциации возрастают. Наибольшую чувствительность к увеличению ионной силы показывает процесс диссоциации димеров (pK_{D2}). Процессы образования димеров с увеличением C_{NaCl} во внешнем растворе тормозятся, pK_{dim} возрастают, а K_{dim} падают, причем наиболее эффективно димеры образуются в начале диссоциации при малых рН и наибольшей концентрации недиссоциированных групп [НА]. Следует отметить, что димерные формы $[H_2A_2]$ с диполь-дипольными взаимодействиями (показатель pK_{D2}) наиболее способны к диссоциации и несмотря на малое содержание димерных форм, они могут оказывать существенное влияние на начальную стадию диссоциации при малых величинах α .

Таблица 2. Параметры кислотно-основного равновесия на катионите СФ-5 при различной ионной силе для уравнений $pK_i = \varphi(\lg C_{\text{NaCl}})$.

Параметр	Ионная сила n NaCl			Γ_{corr}	А	В
	0,2	1	3			
pK_{D1}	4,196	3,695	3,537	0,9832	3,767	-0,572
n по Грегору	1,944	2,169	2,315	0,9999	2,166	0,316
pK_{acc}	-0,811	-0,996	-1,105	0,9992	-0,989	-0,251
pK_{dim}	6,260	7,023	7,958	0,9861	7,185	1,418
pK_{D2}	-2,875	-4,324	-5,526	0,9963	-4,407	-2,241
pK_{D3}	5,007	4,691	4,642	-0,016	4,756	-0,321

Проведено сравнение параметров КОР предлагаемой модели и модели Грегора. Расчет величин pK_{D1} по предложенной модели и по модели Грегора pK_a , характерные для диссоциации групп [НА], показал их идентичность с $\Gamma_{\text{corr}} \geq 0,999$, что свидетельствует об их общем физическом смысле. С увеличением концентрации солевого фона кажущиеся константы диссоциации возрастают, причем одновременно усиливаются кооперативные взаимодействия в набухшем геле полимера и возрастают величины n. По знаку параметра В в уравнении линейной корреляции (табл. 2) можно проследить направления изменений констант линейного уравнений $pK_i = A + B \cdot \lg C_{\text{NaCl}}$. Причем, если константа образования K_{acc} ассоциата $[HA_2^-]$ растет с увеличением ионной силы (табл. 2), то показатель его диссоциации pK_{D3} мало меняется и его можно считать независимым от ионной силы ($\Gamma_{\text{corr}} = -0,016$), $pK_{D3} = 4,78 \pm 0,20$ со средним отклонением 4,6 отн. %. При $B < 0$ показатель снижается и соответствующая константа увеличивается, что характерно для констант K_{D1} , K_{D2} , K_{D3} .

Величины pK_{acc} с увеличением ионной силы падают, а соответствующие константы K_{acc} растут, при этом снижение [НА] на конечных точках кривой КОР, компенсируется высокими концентрациями $[A^-]$. Причем чувствительность pK_{acc} к изменению $\lg C_{\text{NaCl}}$ - наименьшая ($B = -0,251$) и имеет противоположный знак по сравнению с зависимостью для pK_{dim} . Увеличение ионной силы для процессов ассоциации и димеризации приводит к противоположным эффектам, что видно по знаку коэффициента В, при этом показатель константы образования димера pK_{dim}

возрастает, а показатель его диссоциации pK_{D2} падает. Таким образом, с увеличением концентрации внешнего раствора процесс образования димера $[H_2A_2]$ затрудняется, зато константа его диссоциации K_{D2} возрастает.

Увеличение концентрации внешнего раствора вызывает снижение и без того малых значений K_{dim} и одновременно повышение n_{Gr} , K_{D1} и K_{acc} . Это можно объяснить снижением содержания свободной воды в полимерном геле, увеличением объемной концентрации ионогенных групп и усилением эффекта кооперативного взаимодействия.

Предложенный подход показал применимость на карбоксильных гранульных, нетканых и пленочных материалах, составлена компьютерная программа расчета КОР для полиэлектролитов.

Список литературы

1. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. Уравнение Грегора для описания кислотно-основного равновесия фосфорсодержащих катионитов. //Сорбционные и хроматографические процессы, -2004. - т.4. Вып. 5 – С.625-638.
2. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: «Химия» 1977.-255с.
3. Гордон Дж. Органическая химия растворов полиэлектролитов. М.: «Мир», 1979. –711 с.
4. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. «Мир», М., 1972 г., 404 с.
5. Гладков С.Ю., Лейкин Ю.А. и др. Изучение механизма комплексообразования тяжелых металлов с фосфорсодержащими катионитами //Радиохимия. 1979. №4. с.516-518.

Лейкин Юрий Алексеевич – д.х.н., академик РАЕН и РЭА, профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Leykin Yuriy A. – Doctor of Chemistry Science, professor of Department Institute of Chemistry and the Problems of Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: leykinya@umail.ru

УДК 541.13:621.35977

Перенос лидокаина через ионообменные мембраны при электродиализе

Ватутина М.В., Рыжкова О.А., Шапошник В.А., Май Зуй Хань

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж.

Булынин В.В.

Воронежская государственная медицинская академия

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.