

С. А. Куліченко, В. О. Дорощук, С. О. Лелюшок

Міжфазовий розподіл аліфатичних амінів у міцелярно-екстракційній системі при температурі помутніння

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

The influence of the general hydrophobicity of aliphatic amines on the distribution between water and surfactant-rich phases at the cloud point temperature is investigated. The possibility of the separation of amines into two groups depending on their hydrophobicity is shown. The influence of the concentration of a substrate and a non-ionic surfactant on the efficiency of the micellar extraction of amines is investigated. The solvation free energy of aliphatic amines and their molecular fragments is calculated.

Аліфатичні та ароматичні аміни є класичними екстрагентами і широко використовуються в традиційній рідин-рідинній екстракції для вилучення кислот, органічних та неорганічних аніонів, концентрування та розділення металів у вигляді амінних та амінокарбоксилатних комплексів, трикомпонентних внутрішньоконкомплексних сполук типу іонних асоціатів [1]. З іншого боку, аміни відносяться до токсичних техногенних забруднювачів навколишнього середовища і характеризуються низькими значеннями ГДК та малим реальним вмістом в об'єктах довкілля. Аналітичний контроль за вмістом амінів у більшості випадків потребує попереднього концентрування проби. Похідні органічних амінів є біологічно активними речовинами і широко використовуються у фармації. При визначенні таких амінів у фізіологічних рідинах також часто потрібно проводити попереднє концентрування.

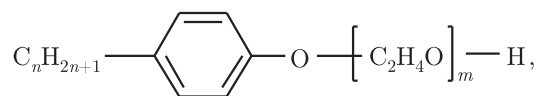
Міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння є методом концентрування, який інтенсивно розвивається і залучається в практику реального аналізу [2]. Неіонні ПАР розчиняються у воді внаслідок утворення системи водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга молекули НПАР та молекулами води. При нагріванні розчинів ці зв'язки руйнуються, в системі відбувається помутніння і подальше фазове розшарування. При цьому утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелями міцелярна фаза і водний розчин НПАР з концентрацією, близькою до критичної концентрації міцелоутворення. Колектором мікродомішок виступає міцелярна фаза.

Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю та досягненням значних коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, здатністю міцелярної фази НПАР вилучати як гідрофобні, так і гідрофільні сполуки [3]. Крім того, міцелярна екстракція легко поєднується з фізичними та фізико-хімічними методами аналізу.

Закономірності міцелярної екстракції вивчалися на прикладі аліфатичних, ароматичних карбонових кислот та амінокарбоксилатних комплексів металів [4]. Однак закономірності міцелярно-екстракційного концентрування амінів не вивчалися. Застосування як об'єктів дослідження амінів дозволяє прослідкувати вплив загальної гідрофобності та природи субстрату основної природи на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення. Тому в да-

ній роботі дослідили закономірності міцелярної екстракції ряду аліфатичних амінів у фазу НПАР ОП-7 при температурі помутніння. Ліофільні властивості аліфатичних амінів змінюються в широкому інтервалі — від гідрофільних водорозчинних до ліпофільних нерозчинних у воді і передаються через довжину їх вуглеводневого радикала.

Об'єкти та методи дослідження. У роботі використовували поліоксиетильований алкілфенол ОП-7 із середнім ступенем оксиетилування 8–10:



$$n = 6-7, \quad m = 8-10.$$

Вибір для міцелярної екстракції препарату ОП-7 був зумовлений його доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною солубілізаційною ємністю. Препарат ОП-7 здатний також до більш швидкого, у порівнянні з іншими НПАР, формування міцелярних фаз при нагріванні розчинів, а також компактністю та високою в'язкістю утворюваних міцелярних фаз, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією [5]. Робочі розчини ОП-7 готували розчиненням точної наважки препарату в дистильованій воді. Аліфатичні аміни загальної формули $C_nH_{2n+1}NH_2$, $n = 4-12$, брали фірми "Merck" з вмістом основної речовини $\geq 99,0\%$. Довголанцюгові аміни додатково очищали кип'ятінням із зворотним холодильником протягом трьох годин у присутності гідроксиду калію і переганяли при нормальному тиску з колонкою Вігре.

Вихідні 0,01 М розчини амінів готували розчиненням відповідних точних наважок у 2%-му розчині НПАР. Точну концентрацію розчинів амінів встановлювали методом рН-метричного титрування з НСІ. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340" зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Розчини ОП-7, що містили всі необхідні компоненти, поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі й занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Розчини нагрівали зі швидкістю $\sim 1^\circ\text{C}/\text{хв}$. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води, тому утворювану фазу НПАР збирали на дні циліндра. Після фазового розшарування водну фазу відокремлювали декантацією.

Розподіл амінів у системі вода — фаза НПАР контролювали рН-метричним титруванням утворюваних після фазового розшарування водної та міцелярної фаз. На основі отриманих даних розраховували ступінь вилучення (R) та коефіцієнт розподілу (D) амінів у міцелярно-екстракційній системі. Розрахунок значень D проводили з урахуванням об'ємів утворюваних фаз [5].

Результати та їх обговорення. У роботі були виміряні коефіцієнти розподілу аліфатичних амінів між водною та міцелярною фазою НПАР, що формується з 2%-х розчинів ОП-7. Встановлено, що збільшення числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі амінів підвищує ефективність їх міцелярно-екстракційного виділення. Аналогічно до цього, з підвищенням гідрофобності субстрату коефіцієнт розподілу також зростає.

Загальна тенденція збільшення коефіцієнта розподілу амінів із зростанням довжини вуглеводневого радикала характерна і для класичних екстракційних систем і пояснюється в літературі адитивністю енергії сольватації молекулярних фрагментів субстратів. При цьому для традиційних екстракційних систем за участю органічних розчинників залежність

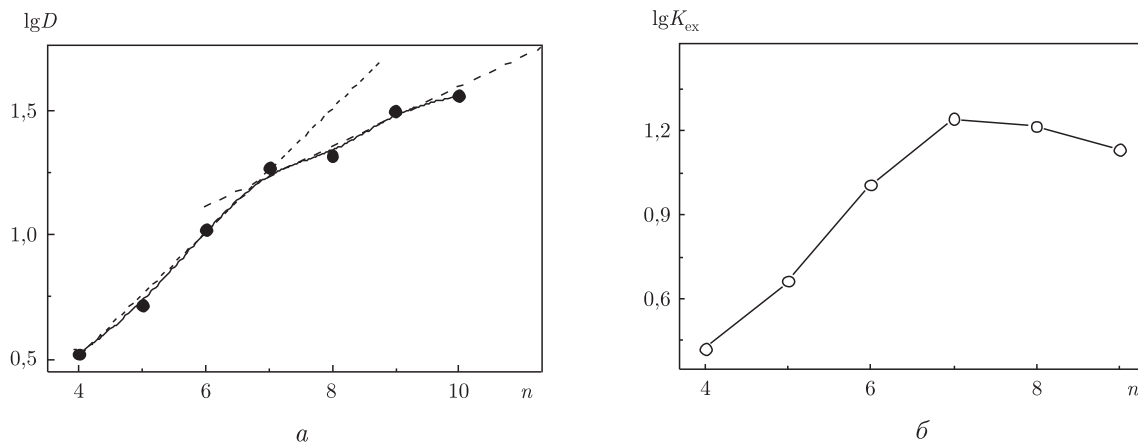


Рис. 1. Залежність коефіцієнта розподілу аліфатичних амінів (а) та їх константи екстракції (б) від числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі. $C_{Am} = 0,005$ М; $V_0 = 10$ мл; $C_{НПАР} = 2\%$

$\lg D = f(n)$ в широкому діапазоні значень n має лінійний характер. На противагу до цього, детальний аналіз залежності $\lg D = f(n)$ для дослідженої міцелярно-екстракційної системи дозволяє виділити дві лінійні ділянки з різними кутами нахилу і, відповідно, розділити аміни на дві умовні групи (рис. 1, а). Примітно, що значення $\text{tg } \alpha$ таких лінійних залежностей відповідає внеску метиленового фрагмента у вуглеводневому радикалі субстрату в коефіцієнт розподілу аміну ($\lg D_{-CH_2}$). Так, першу умовно виділену групу складають водорозчинні гідрофільні аміни при $n = 4-7$. При міцелярній екстракції амінів цієї групи $\lg D_{-CH_2} = 0,25$. Другу групу складають гідрофобні аміни при $n = 7-10$, при вилученні яких внесок метиленового фрагмента в коефіцієнти розподілу зменшується і $\lg D_{-CH_2} = 0,09$. Таке співвідношення між величинами $\lg D_{-CH_2}$ при міцелярній екстракції гідрофільних і гідрофобних амінів вбачається несподіваним і може пояснюватися зміною характеру процесів сольватації молекулярних фрагментів амінів при збільшенні їх гідрофобності.

Концентраційні залежності параметрів розподілу було прослідковано на прикладі гексил- та октиламіну — гексиламін представляє більш гідрофільну групу, а октиламін моделює поведінку помірно гідрофобних основ.

Збільшення концентрації НПАР у вихідному розчині призводить до зростання ступеня вилучення аліфатичних амінів у міцелярну фазу. Так, при використанні для екстракції 2%-х розчинів НПАР гексиламін вилучається у міцелярну фазу на $\sim 40\%$. При підвищенні вмісту НПАР до 5% значення R аміну зростає до $\sim 60\%$. Такий характер залежності $R = f(C_{НПАР})$ пояснюється збільшенням об'єму утворюваної при нагріванні міцелярної фази. Слід відзначити, що зростання значень R для більш гідрофобного октиламіну в діапазоні концентрацій НПАР 1–5% менш істотне в порівнянні з більш гідрофільним гексиламіном.

У порівнянні зі ступенем вилучення, коефіцієнт розподілу є інформативнішим параметром міжфазового розподілу, який передає спорідненість субстрату до приймаючої фази. Логічно, що залежності $D = f(C_{НПАР})$ виявилися більш складними. Загалом, з підвищенням концентрації НПАР у вихідному розчині коефіцієнт розподілу амінів зменшується (рис. 2). Так, при концентрації аміну 0,005 М коефіцієнт розподілу октиламіну для 1%-х розчинів НПАР становить 19. Підвищення вмісту НПАР до 5% зменшує коефіцієнт розподілу октиламіну приблизно в чотири рази ($D = 4,5$). Аналогічні залежності були отримані і для більш гідрофільного гексиламіну.

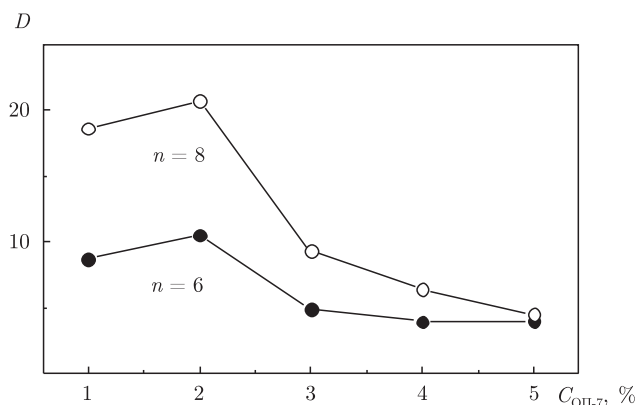


Рис. 2. Залежність коефіцієнта розподілу гексил- та октиламіну від концентрації НПАР у вихідному розчині. $C_{\text{Am}} = 0,005 \text{ M}$; $V_0 = 10 \text{ мл}$

За характером зміни коефіцієнта розподілу субстратів досліджений інтервал концентрацій ОП-7 можна розділити на два діапазони. Перший діапазон концентрацій (1–2%) характеризується зростанням величини коефіцієнта розподілу, другий — поступовим зменшенням значення D в області концентрацій НПАР 2–5%.

Показано, що збільшення концентрації основи у вихідному розчині призводить до зростання ступеня вилучення аліфатичних амінів у міцелярну фазу. Так, при $C_{\text{Am}} = 0,005 \text{ M}$ октиламін вилучається у міцелярну фазу на 51% ($C_{\text{НПАР}} = 2\%$). Збільшення концентрації субстрату до $0,02 \text{ M}$ підвищує ступінь вилучення на 10%. Примітно, що підвищення концентрації аміну викликає зростання також і коефіцієнта розподілу. При зміні концентрації октиламіну в інтервалі $0,005\text{--}0,02 \text{ M}$ величина коефіцієнта розподілу зростає у півтора раза. При цьому, виміряні при постійній концентрації НПАР залежності $D = f(C_{\text{Am}})$ близькі до лінійних.

Вплив концентраційного фактора на значення D із збільшенням гідрофобності субстрату зростає. Так, аналіз залежностей $D = f(C_{\text{Am}})$ підтверджує можливість виділення двох груп субстратів. Для амінів при $n = 4\text{--}7$ значення $\text{tg } \alpha$ обговорюваних залежностей невелике. Для гідрофобних амінів при n в інтервалі 7–10 характерний значний вплив концентраційного фактора на параметри міжфазового розподілу.

Слід зазначити, що на відміну від аліфатичних амінів, для карбонових кислот характерне підвищення ефективності екстракції при зменшенні їх вмісту у вихідному розчині. Така тенденція спостерігається як для класичних екстракційних систем за участю органічних розчинників, так і для міцелярно-екстракційних систем [4, 6]. Зазвичай це пояснюється димеризацією карбонових кислот.

Ефективність міжфазового розподілу амінів було оцінено в рамках адитивної моделі екстракції, що ґрунтується на розрахунку вільної енергії пересольватації метиленового фрагмента ($\Delta G_{-\text{CH}_2}$) та аміногрупи ($\Delta G_{-\text{NH}_2}$) при переході субстрату в міцелярну фазу. Розрахунок таких інкрементів базується на визначенні констант розподілу амінів (K_{ex}). Встановлено, що залежність величини K_{ex} від числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі амінів в інтервалі $n = 4\text{--}7$ лінійно зростає (див. рис. 1, б). На противагу цього висновку, в діапазоні $n = 7\text{--}9$ константа екстракції амінів набуває постійного значення. Сталість $\lg K_{\text{ex}}$ для гідрофобних амінів, на нашу думку, зумовлена домінуванням хімічних взаємодій, в першу чергу, гідрофобних, між субстратом і приймаючою фазою НПАР.

Розраховані в рамках адитивної моделі зміни вільної енергії Гібса пересольватації молекулярних фрагментів аліфатичних амінів при переході у міцелярну фазу склали відповідно $\Delta G_{-CH_2} = -(1,57 \pm 0,09)$ кДж/моль та $\Delta G_{-NH_2} = (3,96 \pm 0,14)$ кДж/моль. Порівняння отриманих значень ΔG_{-CH_2} та ΔG_{-NH_2} з аналогічними параметрами для традиційних екстракційних систем за участю органічних розчинників свідчить про високу ефективність гідрофобної та гідрофільної сольватації молекулярних фрагментів субстрату в міцелярно-екстракційній системі.

Таким чином, нами вивчено особливості міцелярної екстракції аліфатичних амінів фазами НПАР ОП-7 при температурі помутніння. За характеристиками міжфазового розподілу досліджені аміни доцільно розділити на дві групи залежно від їх гідрофобності. Показано специфіку розподілу амінів у системі вода — фаза НПАР для кожної групи. Адекватність такого підходу до описання міцелярної екстракції амінів підтверджено розрахунком вільної енергії пересольватації молекулярних фрагментів субстратів при екстракції в міцелярну фазу.

1. *Matsumoto M., Takahashi T., Fukushima K.* Synergistic extraction of lactic acid with alkylamine and tri-*n*-butylphosphate: effects of amines, diluents and temperature // *Separ. and Purif. Technol.* – 2003. – **33**, No 1. – P. 89–93.
2. *Штыков С. Н.* Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // *Журн. аналит. химии.* – 2002. – **57**, № 10. – С. 1018–1028.
3. *Quina F. H., Hinze W. L.* Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – **38**, No 11. – P. 4150–4168.
4. *Куличенко С. А., Дорощук В. А.* Мицелярная экстракция карбоновых кислот фазами неионного ПАВ ОП-10 при нагревании // *Журн. общ. химии.* – 2003. – **73**, № 6. – С. 909–913.
5. *Doroschuk V. O., Lelyushok S. O., Rakhilchuk O. O., Kulichenko S. A.* Lyophilic properties of surfactant-rich phases of polyethoxylated alkylphenols formed at cloud point temperature // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2006. – **299**, No 1. – P. 403–409.
6. *Чарыков А. К., Осипов Н. Н.* Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. – Ленинград: Химия, 1991. – 345 с.

*Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 06.02.2007