

УДК 543.383+543.054+ 66.061

**Галина МІДЯНА¹, Ірина САХНЮК², Олена ПАЛЬЧИКОВА², Роман МАКІТРА¹,
Степан МІДЯНИЙ³**

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕКСТРАКТИВНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ ДЕЯКИХ ГАЛОГЕНОВОДНІВ ВІД ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСТРАГЕНТІВ

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна,
e-mail: gmidyana@gmail.com

²Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів 79053, Україна

³Львівський національний університет ветеринарної медицини і біотехнологій ім.
С.З.Гжицького, вул. Пекарська, 50, Львів 79010, Україна

Вивчено вплив фізико-хімічних характеристик розчинників на коефіцієнти розподілу хлорорганічних сполук (дихлоретану, хлорпропану, 1-хлор-2,3-епоксипропану, тетра-хлоретану і трихлоретилену) між органічною фазою і водою для ряду екстрагентів. Максимальне значення коефіцієнту розподілу спостерігається для ароматичних сполук, а найбільший внесок в його величину надає неспецифічна сольватация молекул за рахунок поляризації екстрагенту.

Ключові слова: рівняння Коппеля–Пальма, багатопараметрові рівняння, розчинники, хлорорганічні сполуки.

Галогенпохідні аліфатичних вуглеводнів мають яскраво виражену фізіологічну, в т.ч. наркотичну дію. В той же час їм властива і чітко виражена токсичність. Відзначено пригнічуючу дію хлороформу і дихлоретану на серце, пошкодження під дією тетрахлорметану і дихлоретану печінки, нирок, центральної нервової системи і інше. Для більшості галогеналканів характерна також і антигельмінтна дія [1]. Це привело до заміни їх як анестетиків або холодоагентів (хлорметану) більш безпечними речовинами.

Гранично допустимі концентрації цих сполук у воді достатньо низькі – тетра-хлорметану – 0,006, 1-хлор-2,3-епоксипропану (епіхлоргідрину) – 0,01, дихлоретану – 0,02, хлороформу – 0,06 мг/л [2, 3]. Всі вони відносяться до другого класу небезпеки [2, 3]. Водночас деякі із них (особливо тетрахлорметан і дихлоретан) продовжують використовуватися в якості розчинників жирів, лаків і ін. Внаслідок цього можливе забруднення ними як стічних, так і ґрунтових вод, що, не дивлячись на тільки незначну розчинність у воді (CH_2Cl_2 – 2,2; CHCl_3 – 0,82; CCl_4 – 0,097; дихлоретан – 0,9 г/100 мл), може привести до сильних отруєнь живих організмів.

Багаточисельні галогенорганічні сполуки утворюються також при знезаражуванні питтєвої води хлоруванням [4, 5].

Тому важливим є визначення ступеня забруднення води галогенвуглеводнями. Безсумнівно, найзручнішим методом для цього визначення є газорідинна хроматографія [6]. Проте, враховуючи тільки невелику кількість добавок (максимум 0,1 – 1 %), а також неможливість використання більшості хроматографічних фаз для роботи з водними розчинами доцільно буде попередньо концентрувати розчинені у воді галогенувуглеводні шляхом екстракції їх у водонерозчинну органічну фазу. Виникає питання як підбору найпридатніших екстрагентів, так і природи впливу їх фізико-хімічних властивостей на коефіцієнт розподілу K . З цією метою нами розглянуті дані роботи [7] по розподілу деяких нищих галогенвуглеводнів між органічними розчинниками і водою. Максимальне число екстрагентів – 23 – досліджено для дихлоретану (табл. 1). Як видно, максимальне значення K спостерігається для ароматичних сполук, особливо бензолу – в декілька разів вище, ніж для парафінових вуглеводнів або вищих спиртів. Проте відкритим залишається питання, як впливають на величину K фізико-хімічні характеристики самих екстрагентів. В процесі проникнення молекул екстрагентованої речовини в екстрагент реалізуються різного типу сольватаційні взаємодії, і, як раніше показано [8], їх сумарний ефект можна кількісно описати на основі принципу лінійності вільних енергій за допомогою багатопараметрових рівнянь. Тому приведені значення K були нами узагальнені рекомендованим в [8] шестипараметровим рівнянням:

$$\lg K = a_0 + a_1 (n^2 - 1)/(n^2 + 2) + a_2 (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m, \quad (1)$$

в якому поляризованість $f(n^2)$ і полярність $f(\varepsilon)$ розчинників визначають їх здатність до неспецифічної сольватації субстрату, основність B і електрофіліїність E_T відповідно здатність до специфічної (кислотно-основної) взаємодії, квадрат параметра розчинності Гільдебранда δ пропорційний енергії когезії екстрагентів з мольним об'ємом V_m .

Узагальнення значень K для всіх 23 екстрагентів приводить до виразу з незадовільно низьким коефіцієнтом множинної кореляції $R = 0,8714$. Найбільше відхиляються дані для дізопропілового ефіру, що зрозуміло, враховуючи його значну розчинність у воді. Виключення, згідно [8], найбільш неузгоджених даних для нього, а також аніліну і дибутилфталату дозволяє одержати шестипараметрове рівняння з $R = 0,9798$, яке адекватно описує зв'язок між K для відповідних екстрагентів і їх характеристиками

$$\begin{aligned} \lg K = & -0,5930 + (10,0045 \pm 0,9305) f(n^2) - (1,2853 \pm 0,3866) f(\varepsilon) + \\ & + (0,0009 \pm 0,0002) B - (0,0107 \pm 0,0058) E_T + (0,0012 \pm 0,0004) \delta^2 - \\ & - (0,0021 \pm 0,0003) V_m, \end{aligned} \quad (2)$$

$R \ 0,9798; S \pm 0,0602$

Для визначення значимостей впливу окремих факторів (членів рівняння) на $\lg K$ проведено почергове їх виключення. Таким чином, встановлено незначимість впливу на процес екстракції факторів електрофіліїної сольватації і енергії когезії. Тому адекватний також вираз:

$$\begin{aligned} \lg K = & -0,8785 + (11,0700 \pm 0,9885) f(n^2) - (1,2835 \pm 0,2691) f(\varepsilon) + \\ & + (0,0009 \pm 0,0002) B - (0,0021 \pm 0,0004) V_m \end{aligned} \quad (3)$$

$R \ 0,9714; S \pm 0,0715.$

Таблиця 1

Коефіцієнти розподілу дихлоретану між органічними розчинниками і водою

№ з/п	Екстрагент	K	lg K		Δ lgK
			Експеримент	Розрахунок	
1	<i>n</i> -Гептан	18,75	1,2730	1,1774	-0,0956
2	<i>n</i> -Декан	15,47	1,1895	1,2078	0,0183
3	Гексадекан	13,02	1,1146	1,1214	0,0067
4	Бензол	93,17	1,9693	1,9274	-0,0418
5	<i>o</i> -Ксилол	75,04	1,8753	1,8880	0,0127
6	<i>m</i> -Ксилол	81,05	1,9088	1,8598	-0,0490
7	Етилбензол	69,02	1,8390	1,8262	-0,0128
8	2-фенілпропан	53,33	1,7270	1,7806	0,0536
9	<i>n</i> -Бутилбензол	47,62	1,6778	1,7397	0,0620
10	Циклогексан	20,47	1,3111	1,4706	0,1595
11	Трихлоретилен	62,15	1,7934	1,6757	-0,1178
12	Тетрахлорметан	46,53	1,6677	1,6933	0,0256
13	Хлорбензол	75,02	1,8752	1,8477	-0,0274
14	Дибутіловий ефір	18,05	1,2565	1,3394	0,0829
15	Диаміловий ефір	31,86	1,5032	1,3465	-0,1567
16	Бензальдегід	88,48	1,9468	1,9908	0,0440
17	<i>n</i> -Октанол	19,21	1,2835	1,3146	0,0311
18	<i>n</i> -Нонанол	20,58	1,3134	1,3132	-0,0003
19	<i>n</i> -Деканол	19,25	1,2844	1,3133	0,0288
20	Нітробензол	82,75	1,9178	1,8940	-0,0238
21	Дибутілфталат	57,65	1,7608	1,3022	-0,4586
22	Анілін	63,32	1,8015	2,4571	0,6555
23	Диізопропіловий ефір	44,06	1,6440	1,1677	-0,4763

Відносно малозначимий також вплив основності – при виключенні члена з BR отриманого трипараметрового рівняння знижується лише до 0,9483.

В таблиці 1 нами приведені експериментальні і розраховані значення $\lg K$, а також їх відхилення $\Delta \lg K$. Як видно, більшість відхилень $\Delta \lg K$ входять в коридор похибок $s = \pm 0,0715$ або тільки незначно перевищують його. Зрозумілим є те, що дані для дибутилфталату, аніліну і диізопропілового ефіру виключалися із розрахунків.

Аналогічно, також дані по K розподілу ряду інших галогенпохідних можуть бути адекватно узагальнені за допомогою рівняння (1). Відповідні значення K приведені в табл. 2, а узагальнюючі повні і спрощені рівняння нижче в тексті.

Хлорпропан. Дані для 25 розчинників узагальнюються рівнянням з незадовільно низьким значенням $R = 0,8099$, проте після виключення із розгляду даних для дибутилфталату й диамілового ефіру, дані яких найбільше відхиляються, одержано вираз (4) з достатньо високим значенням R :

$$\lg K = -2,6177 + (11,1513 \pm 1,3677) f(n^2) - (3,3745 \pm 0,4439) f(\varepsilon) - (0,0047 \pm 0,0004) B + (0,1324 \pm 0,0175) E_T - (0,0039 \pm 0,0009) \delta^2 - (0,0031 \pm 0,0003) V_m \quad (4)$$

$$R 0,9740; S \pm 0,0548.$$

Таблиця 2

Коефіцієнти розподілу хлорпропану (I), епіхлоргідрину (II), тетрахлорметану (III) і трихлоретилену (IV) між органічними розчинниками і водою

№ з/п	Розчинник	Коефіцієнт розподілу			
		I	II	III	IV
1	Гексан	147,4	1,030	120,0	452,0
2	<i>n</i> -Гептан	121,9	0,598		
3	<i>n</i> -Октан	113,4		133,0	398,0
4	<i>n</i> -Нонан	95,9			
5	<i>n</i> -Декан	89,7	0,734	111,0	360,0
6	Гексадекан	58,5	0,590	81,0	318,0
7	Циклогексан	174,7	1,240	125,0	525,0
8	Бензол	348,5	9,940		
9	Толуол	269,4		521,0	870,0
10	Етилбензол	237,5	5,280	279,0	754,0
11	Хлорбензол	293,9	8,100	415,0	818,0
12	Бромбензол		8,440		
13	Нітробензол	180,2	10,840		
14	Амінобензол	70,4			
15	Метоксибензол (анізол)		10,810		
16	Ізопропілбензол (кумол)		6,280	195,0	661,0
17	<i>m</i> -Ксилол	259,9	5,280		
18	<i>o</i> -Ксилол	239,5	6,370		
19	<i>n</i> -Ксилол	258,6	5,530	343,0	898,0
20	Тетрахлорметан	278,4			1017,0
21	Трихлоретилен	338,6			
22	<i>n</i> -Октанол	85,2	2,180	135,0	340,0
23	<i>n</i> -Нонанол	80,4	1,510		
24	<i>n</i> -Деканол	80,7	1,590		
25	Диаміловий ефір	144,7			
26	Бензальдегід	134,7			
27	<i>n</i> -Бутилацетат	253,5	10,640	202,0	
28	Дибутилфталат	119,3	6,670	242,0	
29	Декалін (суміш)		0,999		

Після виключення відносно малозначимого параметру густини енергії когезії δ^2 було отримано також адекватне рівняння (5), достатньо точно узагальнююче приведені в табл. 2 величини K :

$$\lg K = -0,4863 + (5,9648 \pm 0,9606) f(n^2) - (2,5801 \pm 0,5572) f(\epsilon) - (0,0034 \pm 0,0004) B + (0,0664 \pm 0,0126) E_T - (0,0026 \pm 0,0003) V_m, \quad (5)$$

$$R 0,9505; S \pm 0,0752.$$

1-Хлор-2,3-епоксипропан (епіхлоргідрин). Для 21 розчинника одержано вираз з $R = 0,9199$, а після виключення даних для бензолу і бутилацетату адекватний вираз (6):

$$\lg K = -4,2515 + (21,5727 \pm 2,4501) f(n^2) + (4,0049 \pm 1,3973) f(\epsilon) - (0,0017 \pm 0,0011) B + (0,0312 \pm 0,0324) E_T - (0,0099 \pm 0,0019) \delta^2 - (0,0024 \pm 0,0006) V_m, \quad (6)$$

$$R 0,9687; S \pm 0,112.$$

Після виключення малозначимих параметрів основності і полярності одержали рівняння (7):

$$\lg K = -6,1753 + (23,0823 \pm 2,8343) f(n^2) + (0,0871 \pm 0,0206) E_T - (0,0077 \pm 0,0020) \delta^2 - (0,0022 \pm 0,0007) V_m, \quad (7)$$

$$R 0,9536; S \pm 0,2608.$$

Для двох інших галогеноводнів також були одержані задовільні узагальнення, незважаючи на те, що для них експериментальні значення K визначені для меншого числа екстрагентів.

Тетрахлорметан. Для 13 екстрагентів $R = 0,9148$ і після виключення даних для кумолу:

$$\lg K = -1,5762 + (15,7638 \pm 2,3935) f(n^2) + (0,3454 \pm 0,7510) f(\epsilon) + (0,0008 \pm 0,0007) B + (0,0637 \pm 0,0310) E_T - (0,0078 \pm 0,0020) \delta^2 - (0,0019 \pm 0,0004) V_m, \quad (8)$$

$$R 0,9685; S \pm 0,0638.$$

Після виключення малозначимих параметрів основності B і полярності ϵ одержали рівняння (9):

$$\lg K = -2,0116 + (15,9575 \pm 2,1591) f(n^2) + (0,0826 \pm 0,0188) E_T - (0,0081 \pm 0,0019) \delta^2 - (0,0021 \pm 0,0003) V_m, \quad (9)$$

$$R 0,9651; S \pm 0,0671.$$

Трихлоретилен. Для 12 екстрагентів дані узагальнюються шестипараметровим рівнянням:

$$\lg K = 0,4815 + (5,7923 \pm 1,7424) f(n^2) - (2,5275 \pm 1,3906) f(\epsilon) - (0,0019 \pm 0,0015) B + (0,0443 \pm 0,0418) E_T - (0,0005 \pm 0,0012) \delta^2 - (0,0017 \pm 0,0003) V_m, \quad (10)$$

$$R 0,9708; S \pm 0,0440.$$

Після виключення членів, які незначно впливають на процес екстракції (фактори електрофільної сольватації E_T , основності B і енергії когезії δ^2) одержуємо рівняння (11):

$$\lg K = 1,8373 + (5,0886 \pm 0,6883) f(n^2) - (0,7782 \pm 0,2058) f(\epsilon) - (0,0018 \pm 0,0003) V_m, \quad (11)$$

$$R 0,9644; S \pm 0,0485.$$

При розгляді одержаних рівнянь, як повних, так і спрощених, нами відзначено їх однотипність. Для всіх п'яти сполук визначаючою і сприяючою їх концентруванню органічною фазою є здатність екстрагентів до неспецифічної сольватації, яка визначається їх поляризованістю, що, ймовірно, обумовлено підвищеною поляризованістю зв'язку C – Cl галогеновуглеводнів. В той же час із збільшенням мольного об'єму екстрагентів зменшується їх екстрагуюча здатність (знак “мінус” при члені з V_m). В більшості випадків сприяє екстракції галогеновуглеводнів і здатність екстрагентів до специфічної електрофільної сольватації. Ефект їх основності протилежний – за виключенням дихлоретану. Таким чином, узагальнення значень коефіцієнтів розподілу галогеноводнів між органічними розчинниками і водою на основі принципу лінійності вільних енергій дозволяє отримати не тільки узагальнююче рівняння, але і зробити відповідні висновки щодо хімізму взаємодії компонентів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Шендрік І.В.* Основы органической химии лекарственных веществ. – М.: Химия, 2001. –192 с.
2. ДСанПіН 2.2.7-029-99 “Санітарні правила й норми охорони поверхневих вод від забруднення” Затверджено 01.07.1999. – № 29. – Київ. – 1999 – 39 с.
3. ДСанПіН “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” (ДСанПіН 2.2.4-171-10) / Наказ МОЗ України № 400 від 12.05.2010 р. – Київ, 2010. – 48 с.
4. *Гончарук В. В., Потапченко Н. Г.* Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды. – 1998. – 20, № 2. – С. 119 – 217.
5. *Славинская Г. В.* Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды. – 1991. – 13, № 11. – С. 1013 – 1022.
6. Хроматографічний аналіз навколишнього середовища. Під. Ред. Р.Гроба. – М.: Світ, 1979. – 606 с.
7. *Вийкна А. Х., Некрашевич І. А., Эсвальд Т. Р.* Закономерности распределения хлор-органических соединений между органическими растворителями и водой // Труды Таллинского политехнического института. – 1986. – № 594. – С. 85 – 96.
8. *Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov E. E.* Correlation analysis in chemistry of solutions. – VSP. Utrecht. Boston, – 2004. – 319 p.

SUMMARY

Galyna MIDYANA¹, Iryna SAKHNYUK², Olena PAL'CHIKOVA², **Roman MAKITRA**¹,
Stepan MIDYANYI³

THE DEPENDENCE OF THE EXTRACTIVE CONCENTRATION OF SOME HALOALKANES FROM THE PROPERTIES OF EXTRAGENTS

¹L.M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine,
e-mail: gmidyana@gmail.com

²Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine

³*National Stepan Gzhytsky University of Veterinary Medicine and Biotechnology, Lviv, Ukraine*

The influence of physico-chemical characteristics of solvents on the distribution coefficient of organochlorine compounds (dichloroethane, chloropropane, 1-chloro-2,3-epoxypropane, carbon tetrachloride and trichlorethylene) between the organic phase and water for several extractants. The maximum value of the distribution coefficient observed for aromatic compounds, and the largest contribution to its size makes nonspecific solvation molecules due to polarization of the extractant.

Keywords: equalization is Koppel – Palm, multivariate equitation, solvents, organochlorine compounds.

Стаття надійшла 30.04.2016.
Після доопрацювання 14.07.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.