

УДК 543.544.6

ВЛИЯНИЕ АЦИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ АНИОНООБМЕННИКОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ

Т.Н. Касьянова, А.Д. Смоленков, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: tnkrd@rambler.ru)

В результате двухстадийного синтеза, включающего в себя ацилирование сополимера стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50% и последующее аминирование триметиламином, получены анионообменники, содержащие 3, 4 и 5 атомов углерода между функциональной группой и ядром ионообменника. Показано, что увеличение числа атомов углерода улучшает эффективность разделения, влияет на селективность, а также приводит к получению более симметричных пиков.

Хлорметилирование полимерной матрицы и последующая обработка ее аминами – классический метод получения анионообменников на основе шитого полистирола. В первой работе, посвященной хлорметилированию, модифицирование проводили хлорметиловым эфиром в присутствии хлорида цинка или четыреххлористого олова в качестве катализаторов [1]. В настоящее время хлорметиловый эфир включен в список канцерогенных веществ [2], поэтому его использование ограничено. В качестве альтернативных хлорметилирующих агентов предложено использовать метилхлорид и метилаль в присутствии хлорангидрида уксусной кислоты и безводного хлорида цинка [3], соляную кислоту и параформальдегид [4], формальдегид, хлористый тионил, хлорсульфоновую кислоту [5] и др. Однако хлорметилирование имеет ряд недостатков, среди которых вероятность протекания побочных реакций, снижение подвижности функциональной группы вследствие прямого присоединения к полимерному каркасу через метиленовую группу, а в некоторых случаях затруднение ее доступности реагентам и растворителям. Кроме того, хлорметилирование смол на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) часто сопровождается дополнительной сшивкой полимерных цепей [6, 7].

Показано, что улучшения хроматографических свойств ионообменников, в частности эффективности, можно добиться при использовании приема пространственного удаления функциональной группы от ядра ионообменника [8]. Наиболее широкое распространение получил метод алкилирования полимерной матрицы *n*-бромалкеном в присутствии трифторметансульфоновой кислоты в качестве катализатора, предложенный в работах [9–11]. Обработка ПС-ДВБ *n*-бромалкенами приводит к образованию непо-

лярных алкильных цепочек, разделяющих функциональную группу и ядро анионообменника. К недостаткам такого подхода следует отнести высокую стоимость реагентов, поэтому более перспективно использование реакции ацилирования при взаимодействии бензольных колец матрицы с *n*-бромацилхлоридами. В этом случае образуются цепочки, содержащие полярную карбонильную группу [12]. Алкилированные анионообменники на основе хлорметилованных матриц ПС-ДВБ изучены в области ионной хроматографии достаточно хорошо, тогда как стационарные фазы, содержащие карбонильную группу в цепочке, разделяющей функциональную группу и ядро сорбента, практически не исследованы.

Цель данной работы – получение анионообменников для ионной хроматографии методом ацилирования по Фриделю–Крафтсу с использованием ацилирующих агентов с различным числом атомов углерода и сравнение их хроматографических свойств.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. Эксперименты проводили на хроматографе «Стайер» («Аквилон», Россия), укомплектованном кондуктометрическим детектором. В работе использовали стальные разделяющие колонки размером 4×50 мм, которые заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар. Для подавления фонового сигнала использовали колонку размером 4,6×150 мм, заполненную катионообменником «Dowex 50WX8 200-400 mesh», в H⁺-форме («Supelco», США).

В процессе синтеза использовали следующее оборудование: термостат «Mettert» (Германия), вакуумный насос «Laboport» (Германия), ультразвуковую ванну «Canpur» (Россия), механическую мешалку «Eurostar» (Германия).

В качестве матрицы для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%, диаметром зерен $3,3 \pm 0,2$ мкм, площадью поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$, общим объемом пор $0,64 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор 6 нм (лаборатория хроматографии химического факультета МГУ).

Для модифицирования матрицы были использованы следующие реактивы: дихлорметан, хлорид алюминия («Aldrich», США), тетрагидрофуран («Химпромторг», Россия), 3-хлорпропионилхлорид (98,0%), 4-хлорбутирилхлорид (99,0%) («Aldrich», Германия), 5-хлорвалероилхлорид ($\geq 97,0\%$) («Fluka», Швейцария), этанол («ч.д.а.») («Лабтех», Россия), ацетонитрил («о.с.ч.» для ЖХ) («Иреа 2000», Россия), соляная кислота («Химмед», Россия). Для аминирования использовали 40%-й водный раствор триметиламина («Aldrich», Германия).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали реактивы следующей квалификации: карбонат натрия («ч.д.а.»), гидрокарбонат натрия («ч.д.а.»), сульфат калия («ч.д.а.»), нитрат калия («ч.д.а.»), хлорид лития («ч.д.а.»), фторид калия (х.ч.), дигидрофосфат натрия («ч.д.а.») («Химмед», «Лабтех», Россия).

Исходные растворы солей с концентрацией 10 ммоль/л готовили растворением их точных навесок. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных. Элюенты готовили из 200 ммоль/л растворов карбоната натрия и гидрокарбоната натрия. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную воду.

Синтез анионообменников

Ацилирование

Навеску матрицы массой 1 г помещали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, добавляли 12,5 мл дихлорметана и оставляли для набухания на 2 ч. После этого добавляли 0,01 моль *n*-хлорацилхлорида. Реакционную смесь гомогенизировали при комнатной температуре перемешиванием при скорости

200 об/мин в течение 15 мин. Реакцию ацилирования инициировали добавлением 0,137 г безводного хлорида алюминия, при этом цвет реакционной смеси становился бурым. По истечении 10 мин реакцию прекращали добавлением 50 мл тетрагидрофурана. Образовавшийся продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали следующими растворами: вода–тетрагидрофуран (1:1), 2 М соляная кислота, вода и этанол. После каждого этапа промывки продукт реакции подсушивали на стеклянном фильтре под вакуумом водоструйного насоса, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над CaCl_2 .

Аминирование

На второй стадии синтеза готовили гомогенную суспензию 1 г продукта первой стадии в 15 мл ацетонитрила, затем добавляли 15 мл 40%-го водного раствора триметиламина и перемешивали в течение 16 ч при температуре 70°C . По истечении указанного времени для прекращения реакции добавляли 15 мл 2 М раствора соляной кислоты. Продукт реакции отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали под вакуумом 2–3 порциями по 10 мл 2 М соляной кислоты, дистиллированной водой до нейтральной реакции и этанолом. После этого полученный анионообменник оставляли на фильтре до полного высушивания в эксикаторе над CaCl_2 . Схема синтеза анионообменников представлена на рис. 1.

Определение емкости анионообменников

Ионообменную емкость сорбентов определяли путем перевода их в сульфатную форму в динамическом режиме. После полного перевода сорбентов из хлоридной формы в сульфатную раствором K_2SO_4 с концентрацией 20 мМ колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка сульфат-ионов из системы. Ионы SO_4^{2-} , которые удерживались на сорбенте по ионообменному механизму, вымывали 2 мМ раствором Na_2CO_3 . Элюат собирали в мерную колбу на 100,0 мл и ионохроматографически методом градуировочного графика определяли в

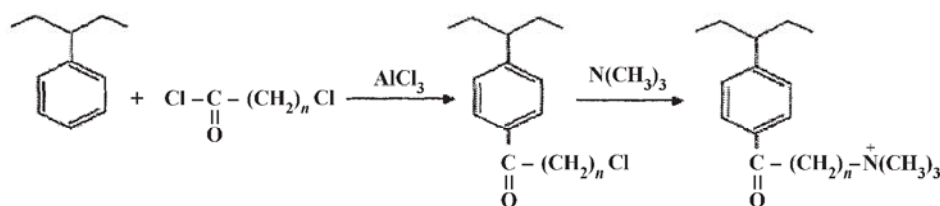


Рис. 1. Схема получения анионообменников

Таблица 1

Хроматографические условия для сравнения полученных анионообменников

Разделяющая колонка C ₃	Модифицирующий агент 3-хлорпропионилхлорид, емкость анионообменника 0,032 ммоль/г
Разделяющая колонка C ₄	модифицирующий агент 4-хлорбутирилхлорид, емкость анионообменника 0,045 ммоль/г
Разделяющая колонка C ₅	модифицирующий агент 5-хлорвалероилхлорид, емкость анионообменника 0,080 ммоль/г
Состав элюента	1,8 мМ Na ₂ CO ₃ + 1,7 мМ NaHCO ₃
Скорость подачи подвижной фазы	0,8 мл/мин
Способ детектирования	кондуктометрический
Объем вводимой пробы	50 мкл
Определяемые анионы	F ⁻ (2,5 мг/л), Cl ⁻ (5 мг/л), HPO ₄ ²⁻ (50 мг/л), NO ₃ ⁻ (25 мг/л) и SO ₄ ²⁻ (25 мг/л)

нем концентрацию SO₄²⁻-ионов. Время, необходимое для полного перевода сорбента из Cl⁻-формы в SO₄²⁻-форму или из SO₄²⁻-формы в CO₃²⁻-форму, определяли по резкому изменению электропроводности. Таким образом, в элюате определяли количество сульфата (ммоль), необходимое для перевода сорбента из Cl⁻-формы в SO₄²⁻-форму. Удвоенное значение концентрации сульфат-иона в элюате соответствовало полной обменной емкости анионообменника. Разделив это значение на массу сухого сорбента в колонке, находили удельную обменную емкость. Результаты представлены в табл. 1.

Результаты и обсуждение

При использовании в синтезе одинакового количества различных *n*-хлорацилхлоридов емкость анионообменников изменяется (возрастает от 3-хлорпропио-

нилхлорида к 5-хлорвалероилхлориду). Видимо, удлинение цепочки уменьшает влияние бензольного кольца, что облегчает последующую реакцию аминирования.

Для изучения ионохроматографического поведения анионов на полученных сорбентах был выбран двух-колоночный вариант ионной хроматографии со стандартным карбонатным буферным раствором в качестве элюента. Шкалы относительного удерживания неорганических анионов на изученных анионообменниках приведены на рис. 2. Следует отметить, что при использовании карбонатного элюента все полученные анионообменники демонстрируют аномальное удерживание сильно поляризуемого нитрат-иона, что можно объяснить π-π-взаимодействиями с ароматической основой ионообменника.

На рис. 3 представлены хроматограммы разделения пяти неорганических анионов. Из него видно, что

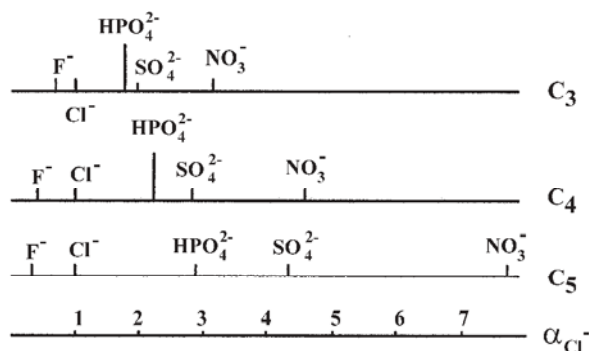


Рис. 2. Шкалы селективности полученных анионообменников C₃, C₄ и C₅; α_{Cl⁻} = фактор селективности (условия хроматографирования представлены в табл. 1)

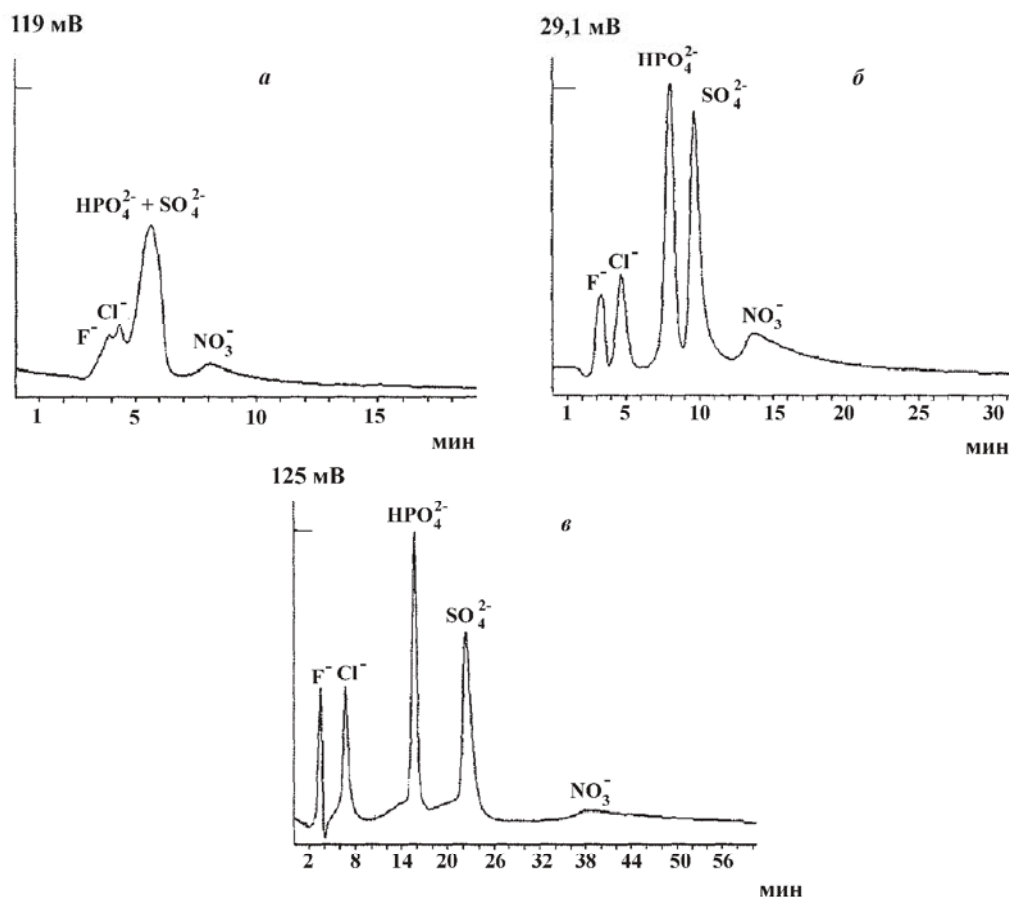


Рис. 3. Хроматограммы модельной смеси анионов в идентичных условиях на полученных анионообменниках: *a* – C_3 ; *b* – C_4 ; *c* – C_5 (условия хроматографирования представлены в табл. 1)

Таблица 2

Коэффициенты емкости определяемых анионов, коэффициенты асимметрии пиков и эффективность изученных анионообменников (условия хроматографирования см. в табл. 1)

Анион	Сорбент C_3			Сорбент C_4			Сорбент C_5		
	k'	N , Тг/м	A_s	k'	N , Тг/м	A_s	k'	N , Тг/м	A_s
F^-	0,36	2300	0,66	0,48	4900	0,53	0,76	5400	0,58
Cl^-	0,51	5300	0,73	1,09	7000	1,04	2,31	8100	1,01
HPO_4^{2-}	0,93	7900	0,65	2,46	16800	0,93	6,76	55300	1,03
SO_4^{2-}	1,03	6500	0,52	3,10	16400	1,20	10,07	37400	1,04
NO_3^-	1,65	1600	*	5,04	1800	*	18,04	1600	*

* Коэффициенты не рассчитывали.

при увеличении длины цепочки между функциональной группой и ядром анионообменника селективность сорбентов улучшается. С одной стороны, это может быть вызвано видом ацилирующего агента, а с другой стороны, увеличивающейся емкостью в ряду

3-хлорпропионилхлорид – 4-хлорбутирилхлорид – 5-хлорвалерилхлорид.

На рис. 4 изображена зависимость логарифма коэффициента емкости изученных анионов от числа углеродных атомов в *n*-хлорацилхлориде. Для всех

анионов, кроме F^- , зависимость имеет линейный характер. Отклонение от линейности для F^- можно объяснить эффектом эксклюзионного удерживания данного иона на подавляющей колонке.

Увеличение расстояния между функциональной группой и ядром сорбента приводит к получению более узких и более симметричных пиков. В табл. 2 представлены коэффициенты емкости определяемых анионов, эффективность анионообменников и коэффициенты асимметрии пиков. Видно, что все анионообменники характеризуются наибольшей эффективностью по фосфат-иону. Наивысшее значение (55300 Тт/м) достигнуто для анионообменника, полученного модифицированием 5-хлорвалероилхлоридом. Коэффици-

ент асимметрии пиков для этого сорбента близок к единице.

Таким образом, на основе сополимера стирола и дивинилбензола методом ацилирования и дальнейшего аминирования триметиламином получены сорбенты, содержащие 3, 4 и 5 атомов углерода между функциональной группой и ядром анионообменника. Показано, что использование одинаковых количеств *n*-хлорацилхлоридов, содержащих различное число атомов углерода, влияет на емкость и селективность сорбентов, на асимметрию пиков, а также на эффективность хроматографической колонки, причем увеличение числа атомов углерода приводит к улучшению указанных параметров.

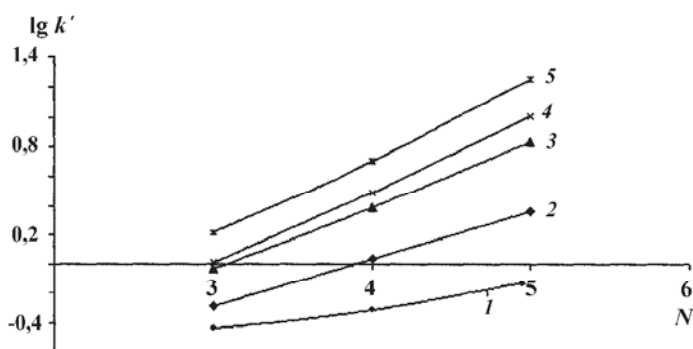


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента емкости от числа атомов углерода в цепочке между функциональной группой и ядром анионообменника: 1 – фторид, 2 – хлорид, 3 – фосфат, 4 – сульфат, 5 – нитрат

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bauman W.C., Kellar R. // Chem. Abstr. 1953. 47. P. 2401.
2. Laskin S., Drew R.T., Cappiello V. // Arch. Environ. Health. 1975. 30. P. 70.
3. Deng Y., Yan Z., Yang N. // Colloid. Polym. Sci. 1999. 277. P. 227.
4. Barron R.E., Fritz J.S. // J. Chromatogr. 1984. 284. P. 13.
5. Fussler R., Schafer H., Seubert A. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. 372. P. 705.
6. Wuchter R.B. // US Patent 3791996. 1974.
7. Ford W.T., Yacoub A. // J. Org. Chem. 1981. 46. P. 819.
8. Warth L.M., Fritz J.S. // J. Chromatogr. Sci. 1988. 26. P. 630.
9. Tomoi M., Kori N., Kakuichi H. // React. Polym. 1985. 3. P. 341.
10. Tomoi M., Kori N., Kakuichi H. // Makromol. Chem. 1986. 187. P. 2753.
11. Tomoi M., Ogawa E., Hosokawa Y., Kakuichi H. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1982. 20. P. 3421.
12. Sugii A., Ogawa N., Nozaki Y., Haratake M. // React. Polym. 1988. 8. P. 3.

Поступила в редакцию 15.03.07

EFFECT OF ACYLING AGENT ON THE SELECTIVITY OF ANION-EXCHANGE RESINS AND EFFICIENCY OF SEPARATION

T.N. Kas'ynova, A.D. Smolenkov, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

Anion-exchange resins have been prepared by a two-step procedure of an acylation of polystyrene-divinylbenzene with cross-linking degree 50%, followed by amination with trimethylamine. The resins contain three, four or five carbon atoms between the polymer-backbone and the quaternary ammonium exchange group, respectively. It was found that the increase of the length of the spacer-arm leads to narrower and more symmetric peaks and affects the selectivity of anion-exchange resins.