



УДК 543.544.6

Новые анионообменники на основе сополимера стирола и дивинилбензола с гидрофильными пространственно удаленными функциональными группами

Кузнецова О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Татаурова О.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

Поступила в редакцию 19.06.2012 г.

Аннотация

Предложен новый метод синтеза анионообменников для ионной хроматографии на основе полистирол-дивинилбензольной матрицы со степенью сшивки 25%. Метод заключается в ацилировании матрицы ω -хлорацилхлоридами, аминировании первичными аминами и последующем алкилировании аминсополимера соединениями класса оксиранов. Данный подход позволяет сочетать повышение гидрофильности функциональной группы и ее пространственное удаление от ядра неподвижной фазы и, таким образом, уменьшать влияние матрицы на удерживание поляризуемых анионов по сравнению с сорбентами с классической триметиламмониевой группой. На синтезированных сорбентах изучено хроматографическое поведение семи неорганических анионов - фторида, хлорида, нитрита, бромида, нитрата, фосфата, сульфата. Полученные анионообменники с гидрофильными пространственно удаленными группами демонстрируют хорошую селективность и эффективность более 40000 тт/м при работе в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности.

Ключевые слова: анионообменники, ионная хроматография, полистирол-дивинилбензол, определение анионов.

Novel method of synthesis of the anion exchangers based on polystyrene-divinylbenzene with cross-linking degree of 25% is proposed. The method involves acylation of the matrix with ω -chloroacylchloride, amination with primary amines and following alkylation with oxiranes. The approach presented combines the increase of functional group hydrophilicity and its spatial moving away from the matrix which results in the reduction of the matrix influence on polarizable ions' retention. The chromatographic behavior of seven inorganic anions (fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate and sulphate) on the synthesized sorbents was studied. The obtained anion exchangers with hydrophilic spatially distant groups demonstrate high efficiency (more than 40000 Tр/m) and good selectivity of the separation.

Key words: anion exchangers, ion chromatography, polystyrene-divinylbenzene, determination of anions

Введение

В ионной хроматографии наиболее широко используются два типа сорбентов - на основе силикагелевой и полимерной матриц. Сорбенты, для которых в качестве матрицы используется полистирол-дивинилбензол с высокой степенью сшивки и малым размером частиц, обладают значительным преимуществом перед

силикагелевыми сорбентами за счет высокой химической стабильности, позволяющей использовать их в широком интервале pH [1-4].

Основной проблемой при использовании анионообменников на основе полистирол-дивинилбензольных матриц зачастую является значительный вклад неионообменных взаимодействий с ароматической основой в удерживание поляризуемых анионов, таких как нитрат, бромид и нитрит. Это негативно влияет на разделение и выражается в высоком относительном удерживании этих анионов, размывании их пиков и низкой эффективности.

Из литературы известно, что введение гидрофильных фрагментов в структуру функциональной группы позволяет уменьшить неионообменные взаимодействия между матрицей и поляризуемыми анионами. Повышение гидрофильности функциональной группы возможно за счет использования в качестве аминирующих агентов гидрофильных аминов, таких как N,N-диэтилэтанолламин, триэтанолламин, N-метилдиэтанолламин, N,N-диметилэтанолламин [5-7], а также путем алкилирования третичных аминогрупп соединениями класса оксиранов [8].

Снижения влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов также можно добиться за счет пространственного удаления функциональной группы от ароматической основы сорбента. Наиболее распространенными подходами в этом случае являются алкилирование (в частности бромалкилирование [9]) и ацилирование полимерной матрицы по Фриделю – Крафтсу [8, 10-13].

Исходя из перечисленных факторов перспективным представляется метод синтеза анионообменников, сочетающий оба подхода – пространственное удаление функциональной группы от матрицы и введение в ее структуру гидрофильных радикалов. Однако, таких способов получения анионообменников в литературе не представлено.

Целью данной работы было получение высокоэффективных анионообменников для ионной хроматографии с гидрофильными пространственно удаленными функциональными группами и изучение их хроматографических свойств.

Эксперимент

Эксперименты проводили на жидкостном изократическом хроматографе «Стайер» («Аквилон», Россия), укомплектованном кондуктометрическим детектором (модель CD-510) и электромембранным подавителем фонового сигнала элюента «Стайер» («Аквилон», Россия), модель Emces 21.

Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения «Мультихром версия 1.5» (ЗАО «Амперсенд», Россия).

В процессе синтезов использовали следующее оборудование: термостат («Mettler», Германия), ультразвуковую ванну «Сапфир 6580» («Сапфир», Россия), механическую мешалку «Eurostar» («IKA-Werke», Германия).

В работе использовали стальные колонки размером 50×4 мм, заполнение которых осуществляли суспензионным способом при помощи насоса «Knauer K-1900» («Knauer», Германия).

В качестве матрицы для синтеза анионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25%, 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 применяли следующие реактивы: хлорид алюминия (ч.д.а.) («Aldrich», США), дисульфид углерода (99,9%) («Acros Organics»,

Бельгия), 3-хлорпропионилхлорид, 4-хлорбутирилхлорид, 5-хлорвалероилхлорид (все $\geq 98,0\%$) («Aldrich», США), карбонат натрия (ч.д.а.), этанол (ч.д.а.) («Лабтех», Россия), эпихлоргидрин ($\geq 98,0\%$) («Fluka», Германия), глицидол (96,0%) («Aldrich», США), гидроксид натрия (х.ч.) («Химмед», Россия), соляную кислоту (х.ч.) («Химмед», Россия), аминоэтанол (99,5%), метиламин (40% раствор), триметиламин (40% раствор), тетрагидрофуран («Aldrich», США).

Для приготовления растворов анионов использовали соответствующие соли натрия и калия с квалификацией чистоты не хуже ч.д.а. (все «Химмед» и «Лабтех», Россия). Исходные растворы солей с концентрацией 10 ммоль/л готовили растворением их точных навесок. Элюенты готовили разбавлением 200 ммоль/л растворов карбоната и гидрокарбоната натрия. Рабочие растворы получали разбавлением исходных дистиллированной водой.

Синтез анионообменников

На рис. 1 представлена схема синтеза анионообменников, включающая последовательные стадии ацилирования полимерной матрицы ω -хлорацилхлоридами, аминирование и алкилирование соединениями класса оксиранов.

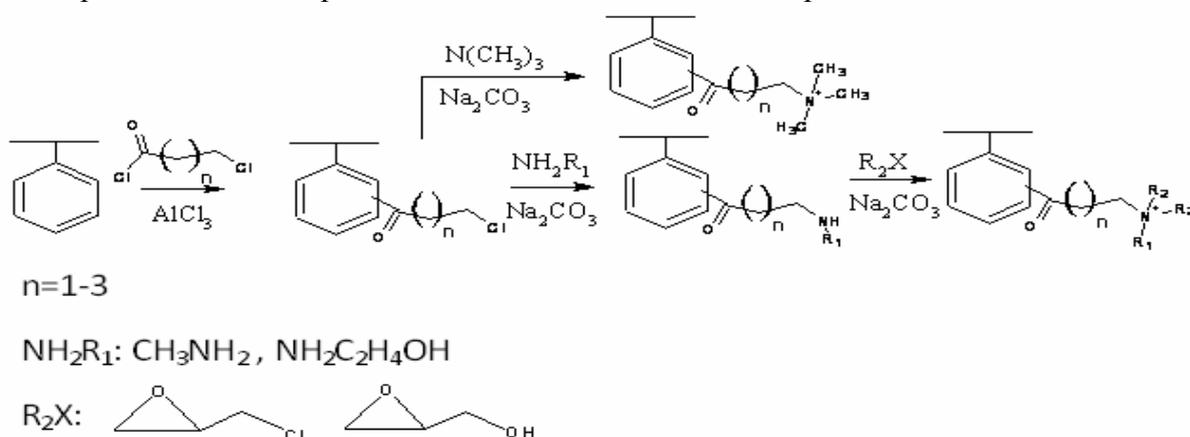


Рис. 1. Схема синтеза анионообменников

Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

Суспензию 1 г матрицы в 12,5 мл сероуглерода оставляли на 2 часа для набухания сополимера. Затем по каплям приливали 0,01 моль ацилирующего агента и 10-15 мин перемешивали, после к реакционной смеси добавляли 0,2 г безводного хлорида алюминия. Реакционную смесь перемешивали 40 мин при температуре 25°C, затем реакцию прекращали добавлением 50 мл тетрагидрофурана, отфильтровывали и промывали полученный продукт последовательно 10%-ным раствором соляной кислоты, 10%-ным раствором гидроксида натрия, водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре.

Аминирование

В колбу на 100 мл помещали 1 г ацилированного сополимера и 15 мл этанола, смесь суспензировали на ультразвуковой ванне и добавляли 5 г карбоната натрия в 10 мл воды, затем по каплям приливали 0,15 моль аминирующего агента. Реакционную смесь перемешивали 16 ч при температуре 50°C со скоростью 250 об/мин. Полученный анионообменник отфильтровывали, промывали 10%-ным раствором гидроксида натрия, водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре.

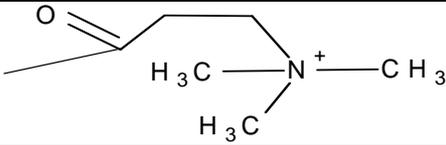
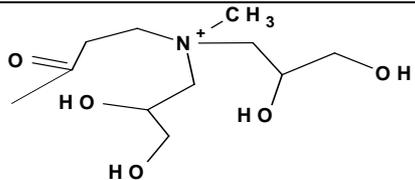
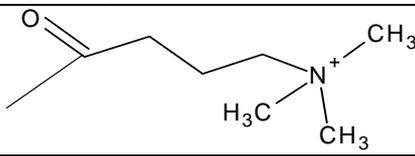
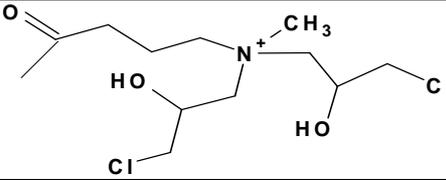
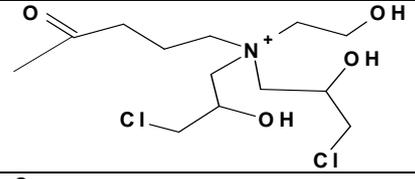
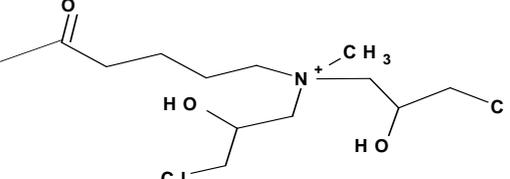
Алкилирование аминосополимера оксираном

Суспензию 1 г аминосополимера в 15 мл этанола в течение 10 мин выдерживали на ультразвуковой ванне, затем добавляли 15 мл оксирана и добавляли 3 г карбоната натрия в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при температуре 50°C в течение трех часов. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре.

Определение емкости анионообменников

Определение ионообменной емкости сорбентов проводили после перевода их в сульфатную форму в динамическом режиме путем элюирования сульфат-ионов карбонатным буферным раствором и установления их количества в элюате ионохроматически, согласно методике, описанной в работе [14]. В табл. 1 представлены емкости, аббревиатуры и структурные формулы функциональных групп полученных сорбентов.

Таблица 1. Емкость и строение функциональных групп полученных сорбентов

Функциональная группа сорбента	Название сорбента*	Емкость**, ммоль/г
	C3-R0	0.033±0.003
	C3-R2	0.023±0.002
	C4-R0	0.068±0.007
	C4-R2	0.029±0.003
	C4-R3	0.023±0.002
	C5-R2	0.042±0.004

*1-я часть аббревиатуры – число атомов углерода в спейсере, 2-я – число гидрофильных радикалов в функциональной группе; ** Ошибка определения методом ионной хроматографии; n=3, P=0,95

Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что с ростом длины спейсера увеличивается емкость сорбентов, что свидетельствует о возрастании реакционной способности ω -хлорацилхлоридов с увеличением длины ацильного радикала. Важно отметить, что анионообменники, содержащие в структуре функциональной группы два и три гидрофильных радикала имеют меньшую емкость, чем сорбенты с триметиламмониевыми функциональными группами, что может объясняться наличием стерических препятствий на стадии алкилирования аминогруппы.

Влияние гидрофильности функциональной группы

Хроматографические свойства рассмотрены только для сорбентов, содержащих в спейсере четыре и пять атомов углерода, поскольку анионообменники, ацилированные хлорпропионилхлоридом имели низкую разделяющую способность. Для оценки влияния гидрофильности функциональной группы на хроматографические свойства анионообменников сравнивали разделение тестовых смесей неорганических анионов на сорбентах С4-R0, С4-R2. На рис. 2 приведены хроматограммы, полученные на этих анионообменниках при использовании карбонатных буферных растворов и растворов гидрокарбоната натрия.

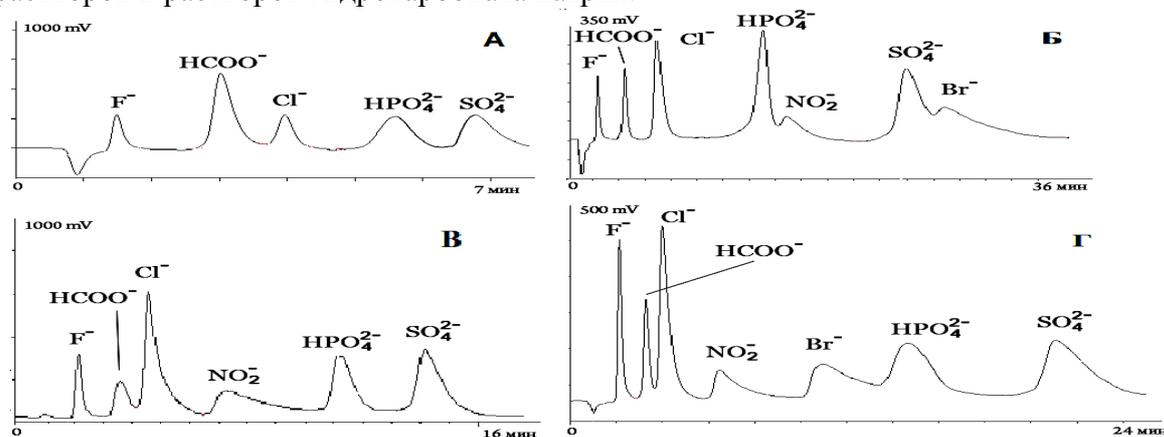


Рис. 2. Хроматограммы смесей неорганических анионов. Сорбент С4-R0: А - элюент 4 мМ Na₂CO₃ + 4 мМ NaHCO₃, Б - 10 мМ NaHCO₃. Сорбент С4-R2: В - элюент 0,5 мМ Na₂CO₃ + 0,5 мМ NaHCO₃, Г - 4 мМ NaHCO₃; F = 0,9 мл/мин.

При использовании буферных растворов в качестве элюентов на обоих сорбентах наблюдается сильное удерживание поляризуемых нитрат и бромид ионов и размывание их пиков, что говорит о наличии неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей. Однако, из шкал селективности (рис.3) видно, что введение в структуру функциональной группы гидрофильных фрагментов в случае сорбента С4-R2 приводит к снижению относительного удерживания бромид и нитрита, которые являются менее поляризуемыми, чем нитрат-ион. Кроме того, для этого анионообменника характерна лучшая разделяющая способность (рис. 2В).

При использовании однозарядного гидрокарбонатного элюента на сорбенте С4-R0 возможно разделение не более 5 анионов, при этом по-прежнему наблюдается аномальное удерживание поляризуемых нитрата и бромид (рис. 2Б). В случае сорбента С4-R2 с гидрофильной функциональной группой ряд удерживания соответствует традиционному для ионной хроматографии, также заметно улучшение формы пиков поляризуемых анионов и повышение эффективности (табл. 2). Это свидетельствует о том, что повышение гидрофильности сорбента приводит к

снижению взаимодействий между полимерной матрицей и поляризуемыми анионами.

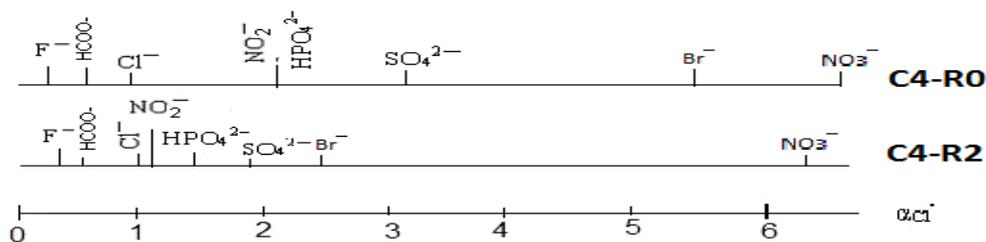


Рис. 3. Шкалы селективности. α_{Cl^-} коэффициент селективности. C4-R0: Элюент: 4 мМ Na_2CO_3 + 4 мМ $NaHCO_3$, $t_r(Cl^-) = 4,12$ мин. C4-R2: Элюент: 1,8 мМ Na_2CO_3 + 1,7 мМ $NaHCO_3$, $t_r(Cl^-) = 4,21$ мин

Таблица 2. Эффективности (тг/м) сорбентов C4-R0 и C4-R2 при использовании гидрокарбонатных элюентов

Сорбент	F^-	$HCOO^-$	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
C4-R0	620	2900	2600	3100	2100	1800	6800	8900
C4-R2	12300	20700	9700	5000	7000	5600	11400	9700

Несмотря на то, что введение двух гидрофильных радикалов в структуру функциональной группы сорбента снижает взаимодействие поляризуемых анионов с матрицей, полностью устранить их не удастся, о чем свидетельствуют не очень высокие значения эффективностей (5000-7000 тг/м), приведенные в табл. 2. С целью дальнейшего снижения влияния матрицы в функциональную группу сорбента вводили третий гидрофильный радикал. Для этого в качестве аминирующего агента был использован 2-аминоэтанол. Полученный анионообменник имел низкую емкость, что связано со стерическими препятствиями, возникающими во время синтеза и плохую разделяющую способность. Хроматограмма, полученная при использовании очень слабого карбонатного элюента (0,5 мМ Na_2CO_3) представлена на рис. 4. Ряд удерживания выглядит следующим образом: $F^- < Cl^- < HPO_4^{2-} \sim SO_4^{2-} < NO_2^- < Br^- < NO_3^-$

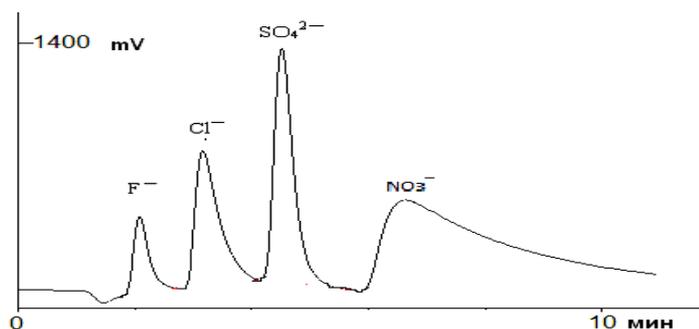


Рис. 4. Хроматограмма смеси неорганических анионов на сорбенте C4-R3. Элюент: 0,5 мМ Na_2CO_3 , $F = 0,9$ мл/мин

В этих условиях фосфат- и сульфат-ионы элюируются практически одновременно, что может быть связано с экранированием заряженного атома азота удлиненными радикалами функциональной группы. Это затрудняет его доступность для неполяризуемых анионов сульфата и фосфата, для которых характерны только электростатические взаимодействия.

Таким образом, можно сделать вывод, что повышение гидрофильности функциональных групп сорбента способствует снижению неионообменных взаимодействий между ароматической основой анионообменников и поляризуемыми анионами, что выражается в уменьшении относительного удерживания анионов такого рода, улучшении формы пика и повышении эффективности сорбента. Однако введение более двух удлиненных гидрофильных радикалов в структуру функциональной группы нецелесообразно, поскольку это приводит к экранированию заряженного атома азота, и неполяризуемые анионы, для которых характерны только электростатические взаимодействия, слабо удерживаются на колонке. На основании этого можно предположить, что оптимальной является функциональная группа, содержащая два гидрофильных радикала.

Влияние пространственного удаления функциональной группы

Изучение влияния пространственного удаления функциональной группы на хроматографические свойства сорбента проводили на примере анионообменников, содержащих 4 и 5 атомов углерода в спейсере и 2 гидрофильных радикала в функциональной группе.

На рис. 5 представлены хроматограммы, полученные на сорбентов С4-Р2 и С5-Р2 при использовании карбонатного буферного раствора и раствора карбоната натрия. Как видно из представленных хроматограмм, при увеличении длины спейсера форма пиков поляризуемых анионов значительно улучшается, что подтверждается также данными табл.3.

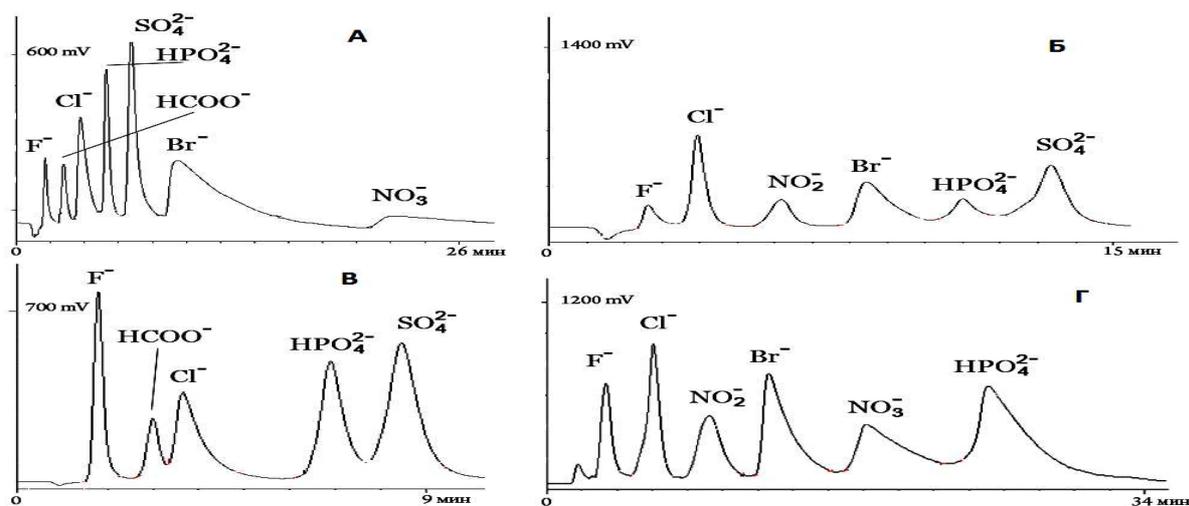


Рис. 5. Хроматограммы смесей неорганических анионов. Сорбент С4-Р2: А - элюент 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, В - 1мМ Na₂CO₃, F = 0,9 мл/мин. Сорбент С5-Р2: Б - 1,8 мМ Na₂CO₃+1,7мМ NaHCO₃, Г – 1 мМ Na₂CO₃, F = 0,5мл/мин

Таблица 3. Коэффициенты асимметрии (A_s) пиков поляризуемых анионов на хлорацелированных анионообменниках. Элюент - 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃

Сорбент	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
С4-Р2	4.7	6.5	4.1
С5-Р2	0.95	2.3	3.5

Следует отметить, что порядок элюирования анионов соответствует традиционному для ионной хроматографии, тогда как на сорбенте С4-Р2 при

использовании данных элюентов наблюдается аномальное удерживание поляризуемых анионов (рис. 6). Кроме того, эффективность C5-R2 как по поляризуемым, так и по неполяризуемым ионам превышает значения, полученные на сорбенте с меньшей длиной спейсера, и достигает 42600 тт/м (табл. 4).

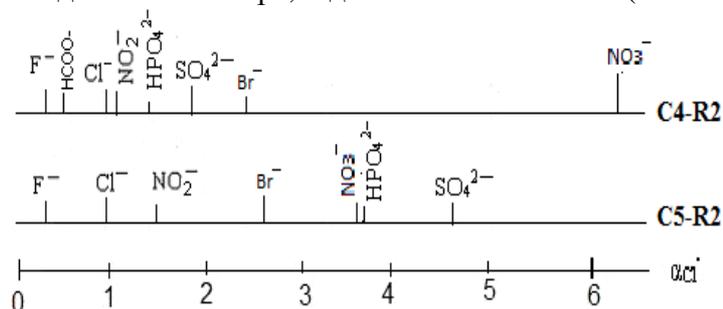


Рис. 6. Шкалы селективности для сорбентов C4-R2 и C5-R2. α_{Cl^-} -фактор селективности. Элюент: 1,8 мМ Na_2CO_3 + 1,7 мМ $NaHCO_3$. C4-R2 - $tr(Cl^-) = 4,21$ мин; C5-R2 - $tr(Cl^-) = 4,12$ мин

Таблица 4. Эффективности (тт/м) сорбентов C4-R0, C4-R2 и C5-R2 при использовании стандартного буферного раствора в качестве элюента

Сорбент	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
C4-R0	960	4400	4700	4600	3200	7200	8600
C4-R2	5100	5100	4300	3300	4800	31600	16800
C5-R2	6000	11000	11100	9700	5900	42600	27300

Таким образом, повышение гидрофильности функциональной группы и удаление ее от ядра неподвижной фазы позволяют существенно уменьшить влияние матрицы на удерживание поляризуемых анионов, что приводит к снижению их относительного удерживания, улучшению формы их пиков и повышению эффективности. Продемонстрировано, что сорбенты с наилучшими хроматографическими характеристиками получают при сочетании обоих подходов - как гидрофилизации функциональной группы, так и удаление ее от матрицы анионообменников.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж. Водолей. 2004. 528 с.
2. Иванов В.А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.1. С.5-31.
3. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Синтез анионообменников на основе сополимера стирола и дивинилбензола. // Изв. Вузов Сев.-Кавк. региона. Естеств. науки. Приложение. 2006. №8. С.24-30.
4. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Синтез матрицы сорбентов для ионной хроматографии на основе стирола и дивинилбензола. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т.47. №5. С.339-341.
5. Barron R.E., Fritz J.S. Effect of functional group structure on the selectivity of low-capacity anion exchangers for monovalent anions. // J. Chromatogr. 1984. V.284. P.13-25.

6. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Синтез и сравнение хроматографических свойств полимерных анионообменников с диметилгидразиниевыми и алкиламмониевыми функциональными группами. // Журн. аналит. химии. 2008. Т.63. №1. С.47-52.

7. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бухбергер В. Синтез и изучение ионохроматических свойств новых анионообменников с конформационно-подвижными функциональными группами. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2006. Т.6. №5. С.827-832.

8. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Влияние строения функциональной группы на свойства новых полистирол-дивинилбензолных анионообменников. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2011. Т.11. Вып.2. С.235-277.

9. Tomoi M., Kori N., Kakuichi H. A novel one-pot synthesis of spacer-modified polymer supports and phase-transfer catalytic activity of phosphonium salts bound to the polymer supports. // Reactive Polymers. 1985. V.3. P.341-349/

10. Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Синтез и хроматографические свойства новых полимерных анионообменников. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т.52. №3. С.194-198.

11. Xu H., Hu X. A novel way to prepare anion exchangers based on crosslinked polystyrene. // Polym. Bulletin. 1998. V.40. P.47-53.

12. Gao B., Wang L., Du R. Studies on chloroacylation reaction process of crosslinked polystyrene microspheres with ω -chloroacyl chloride as reagent. // Journal of macromolecular science. Part A. 2010. V.47 P.927-934.

13. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Влияние ацилирующего агента на селективность анионообменников и эффективность разделения. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2007. Т.48. №5. С.347-351.

Кузнецова Ольга Игоревна – аспирантка, кафедра аналитической химии, Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, тел.: +7(495)939-4608

Затираха Александра Валерьевна – к.х.н., Химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Смоленков Александр Дмитриевич – к.х.н., доцент, химический факультет, кафедра аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Татаурова Ольга Геннадьевна – к.х.н., Институт физической химии, Москва

Шпигун Олег Алексеевич – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Kuznetsova Olga I. – PhD student, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov State University, Moscow, E-mail: olgakdance@gmail.com

Zatirakha Alexandra V. – PhD, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov State University, Moscow

Smolenkov Alexander D. – PhD, associate professor, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov State University, Moscow

Tataurova Olga G. – PhD, University of Physical Chemistry, Moscow

Shpigun Oled A. – PhD, corresponding member of Russian Academy of Science, professor, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov State University, Moscow