

УДК 543.544.6

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ АНИОНООБМЕННИКОВ

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

(кафедра аналитической химии; e-mail: sashaz2006@yandex.ru)

Получены новые ковалентно-привитые анионообменники для ионной хроматографии с триметиламмониевой и 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевой функциональными группами. Синтез включал последовательное ацилирование сополимера стирола и дивинилбензола с 25%-й сшивкой, восстановительное аминирование карбонильных групп и последующее алкилирование. В качестве алкилирующих агентов использовали иодистый метил и эпихлоргидрин. Хроматографические свойства сорбентов изучали в варианте ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и кондуктометрическим детектированием. Анионообменники с 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевой группой характеризуются лучшей селективностью по сравнению с сорбентами с триметиламмониевой группой и более высокой эффективностью по поляризуемым ионам нитрата и бромида и неполяризуемым хлорид-, фторид-, нитрит-, фосфат- и сульфат-ионам

Ключевые слова: ионная хроматография, анионообменники, алкилирование аминогруппы, эпихлоргидрин.

Выбор неподвижной фазы играет определяющую роль при проведении хроматографического анализа, поэтому разработка новых методов синтеза сорбентов, позволяющих проводить высокоэффективное и селективное разделение, является актуальной научной задачей.

Наибольшее распространение в ионной хроматографии получили анионообменные смолы на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ). Однако при использовании таких сорбентов удерживание анионов может определяться не только ионообменными, но и неионообменными взаимодействиями, что особенно характерно для поляризуемых анионов, таких, как нитрат и бромид. Это проявляется в высоком относительном удерживании этих анионов и значительном ухудшении эффективности их определения [1, 2]. Известно, что на хроматографические свойства анионообменника оказывает существенное влияние строение функциональной группы, и за счет повышения ее гидрофильности можно добиться снижения влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов и увеличения эффективности их определения [3–5].

Одним из распространенных методов получения анионообменников является хлорметилирование ПС-ДВБ с последующим аминированием третичными аминами. Авторы статьи [6] в качестве реагентов для аминирования хлорметилированного ПС-ДВБ ис-

пользовали N,N-диметилгидразин и различные менее гидрофильные алкиламины. В работе [6] продемонстрировано, что с увеличением гидрофильности функциональной группы увеличивается эффективность ионообменной смолы, и анионообменник с наиболее гидрофильной функциональной группой (аминированный N,N-диметилгидразином) в данных условиях характеризуется наилучшей селективностью и эффективностью среди всех полученных сорбентов.

Авторами работы [7] показано, что селективность разделения также улучшается при увеличении длины алкильного радикала у четвертичного атома азота. Однако увеличение длины радикалов у амина приводит к пространственному экранированию атома азота, что вызывает стерические затруднения при реакции аминирования. Таким образом, емкость сорбентов, синтезированных таким способом, не всегда позволяет использовать их для работы в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности при элюировании карбонатными буферными растворами.

В работах [8, 9] предложен метод синтеза анионообменников, включающий стадии ацилирования сополимера, восстановительного аминирования карбонильных групп и последующего алкилирования аминогрупп иодистым метилом. Такой способ синтеза представляется очень перспективным для получения сорбен-

тов для ионной хроматографии, так как дает возможность получать функциональные группы различной структуры путем выбора подходящего алкилирующего агента для аминогруппы и, таким образом, влиять на ионохроматографические свойства синтезированных сорбентов.

Соединения класса оксиранов обладают высокой реакционной способностью в процессах раскрытия трехчленного цикла под действием различных нуклеофильных агентов, таких, как вода, спирты и различные амины. В результате раскрытия оксиранового цикла третичными аминами образуется четвертичная аммониевая соль, в которой один из радикалов на атоме азота содержит гидроксильную группу. Это позволяет предположить перспективность использования соединений класса оксиранов для модифицирования третичных аминогрупп с целью получения более гидрофильных четвертичных аммониевых групп и повышения эффективности сорбента. Кроме того, за счет выбора оксирана необходимого строения можно модифицировать аминогруппу радикалами различной длины, влияя тем самым и на селективность разделения.

Для получения новых сорбентов для ионной хроматографии на основе ПС-ДВБ со степенью сшивки 25% использована схема синтеза, предложенная авторами работы [9]. Алкилирующими агентами служили иодистый метил и соединение класса оксиранов – эпихлоргидрин. Изучено ионохроматографическое поведение на полученных анионообменниках семи неорганических анионов: фторида, хлорида, нитрита, бромида, нитрата, фосфата и сульфата.

Экспериментальная часть

Приборы и материалы

Эксперименты проводили на жидкостном изократическом хроматографе “Стайер” (“Аквилон”, Россия), укомплектованном кондуктометрическим детектором (модель CD-510) и электромембранным подавателем фонового сигнала элюента “Стайер” (“Аквилон”, Россия), модель “Emses 21”. Использовали стальные разделяющие колонки размером 4×50 мм, которые заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар.

Для синтеза использовали: термостат “Mettler” (Германия), вакуумный насос “Laboport” (Германия), ультразвуковую ванну “Canfup” (Россия), механическую мешалку “Eurostar” (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: AlCl_3 (99%) (“Aldrich”, США), $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (“Aldrich”, США), CS_2 (99,9%) (“Acros Organics”, Бельгия), NaNH_2CN (“Aldrich”, США), $\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ (“Aldrich”, США), CH_3I (e”99,0%) (“Aldrich”, США), эпихлоргидрин (e”98%) (“Fluka”, Швейцария), Na_2CO_3 (ч.д.а.), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (“ч.д.а.”), CH_3OH (“Лабтех”, Россия), CH_3CN (“ос.ч.” для ЖХ) (“Иреа 2000”, Россия), HCl (“Химмед”, Россия), NaOH (“х.ч.”) (“Химмед”, Россия).

Для приготовления растворов определяемых компонентов и подвижных фаз использовали реактивы следующей квалификации: Na_2CO_3 (“ч.д.а.”), NaHCO_3 (“ч.д.а.”), K_2SO_4 (“ч.д.а.”), KNO_3 (“ч.д.а.”), NaCl (“ч.д.а.”), NaH_2PO_4 (“ч.д.а.”), KBr (“ч.д.а.”), KF (“х.ч.”), NaNO_2 (“ч.д.а.”) (“Химмед” и “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 растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 (200 ммоль/л). Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную воду.

Синтез анионообменников

На рис. 1 представлена схема синтеза анионообменников, включающая последовательные стадии ацилирования ПС-ДВБ, восстановительного аминирования карбонильных групп и алкилирования третичных аминогрупп.

Ацилирование полистирол-дивинилбензола

В колбе емкостью 100 мл готовили суспензию 5 г матрицы в 40 мл CS_2 и оставляли на 2 ч для набухания. Затем добавляли 14 г порошка безводного AlCl_3 и по каплям приливали 20 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ при быстром перемешивании. Реакционную смесь перемешивали со скоростью 250 об/мин в течение 4 ч при температуре 50° . Образовавшийся продукт отфильтровывали на стеклянный фильтр и промывали

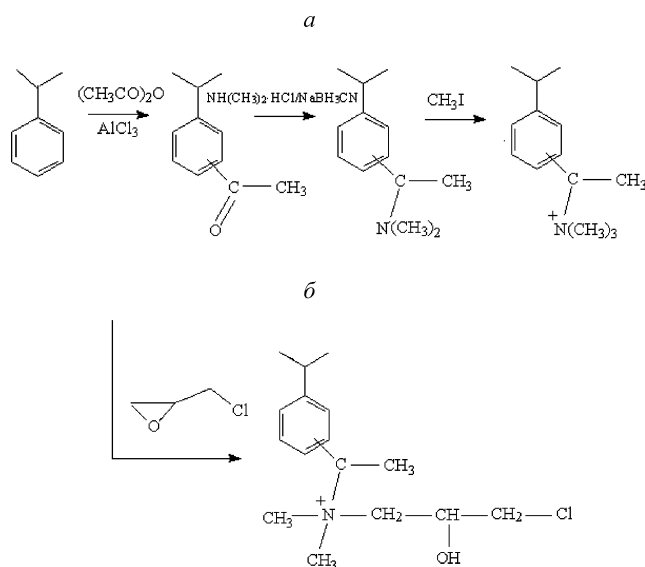


Рис. 1. Схема синтеза анионообменников: *a* – с триметиламмониевой группой, *б* – с 3-хлор-2-гидроксипропил-*N,N*-диметиламмониевой группой

последовательно 10%-й HCl, 10%-м NaOH, водой и этанолом. Ацилированный сополимер оставляли на фильтре до полного высушивания в эксикаторе над CaCl₂.

Восстановительное аминирование ацилированного сополимера

В колбу емкостью 100 мл помещали 1 г ацилированного сополимера, 5 г NH(CH₃)₂·HCl, 0,35 г NaBH₃CN и 20 мл CH₃OH. Реакционную смесь перемешивали 22 ч при температуре 67° со скоростью 250 об/мин. Полученный анионообменник с функциональной группой диметиламина отфильтровывали, промывали 10%-й HCl, 10%-м NaOH, водой до нейтральной реакции и этанолом. Сорбент высушивали на фильтре в эксикаторе над CaCl₂.

Алкилирование аминсополимера иодистым метилом

К 1 г аминсополимера добавляли 20 мл этанола. Полученную суспензию в течение 10 мин выдерживали в ультразвуковой ванне, после чего добавляли раствор 1,5 г Na₂CO₃ в 10 мл дистиллированной воды и 15 мл CH₃I. Реакционную смесь перемешивали при температуре 42° в течение 12 ч. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над CaCl₂.

Алкилирование аминсополимера эпихлоргидрином

К 1 г аминсополимера добавляли 20 мл этанола. Полученную суспензию в течение 10 мин выдерживали в ультразвуковой ванне, затем добавляли 15 мл эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали при температуре 50° в течение 2 ч. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над CaCl₂.

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 20 мМ раствором K₂SO₄ с концентрацией 20 мМ колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка сульфат-ионов из системы. Ионы SO₄²⁻, которые удерживались на сорбенте по ионообменному механизму, вымывали 2 мМ раствором Na₂CO₃. Элюат собирали в мерную колбу емкостью 100 мл и ионохроматографически методом градуировочного графика определяли в нем концентрацию ионов SO₄²⁻. Время, необходимое для полного перевода сорбента из Cl⁻ формы в SO₄²⁻ форму или из SO₄²⁻ формы в CO₃²⁻ форму, определяли по резкому изменению электропроводности. Анализируя раствор в мерной

Т а б л и ц а 1

Емкости синтезированных анионообменников

Название сорбента	Функциональная группа	Время алкилирования, ч	Емкость, ммоль/г
Сорбент А	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14	0,041±0,004
Сорбент Б	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \diagdown \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	2	0,065±0,005

колбе методом ионной хроматографии, определяли количество вещества SO_4^{2-} , необходимое для перевода сорбента из Cl^- -формы в SO_4^{2-} -форму. Удвоенное значение количества вещества сульфат-иона в элюате соответствовало полной обменной емкости анионообменника. Разделив это значение на массу сухого сорбента в колонке, находили удельную обменную емкость.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных синтезов были получены анионообменники с триметиламмониевой и 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевой функциональными группами, удаленными от бензольного кольца матрицы третичным атомом углерода с боковой метильной группой. В табл. 1 представлены емкости синтезированных анионообменников и строение их функциональных групп.

Следует отметить, что из-за высокой реакционной способности эпокси соединений время синтеза при алкилировании эпихлоргидрином существенно сокращается по сравнению с алкилированием иодистым метаном. Это свидетельствует о перспективности использования оксиранов для экспрессного превращения третичных аминогрупп в четвертичные аммониевые группы.

Емкость обоих сорбентов позволяет использовать их для работы в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности при элюировании карбонатными буферными растворами средней силы. При использовании в качестве элюента буферного раствора состава 1,8 мМ Na_2CO_3 +

1,7 мМ NaHCO_3 сорбент с триметиламмониевой функциональной группой позволяет проводить разделение смеси не более пяти неорганических анионов: хлорида, фторида, фосфата, сульфата и нитрата (либо бромида). Ряд удерживания анионов при этом не соответствует традиционному для ионной хроматографии, где однозарядные анионы элюируются перед двухзарядными. Данный анионообменник демонстрирует аномальное сродство к поляризуемым анионам – нитрату и бромиду, что связано с их неионообменными взаимодействиями с ароматической основой сорбента и выражается в увеличении относительного удерживания этих анионов по сравнению с двухзарядными ионами сульфата и нитрата. Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании гидрокарбонатных элюентов. Хроматограммы представлены на рис. 2, а в табл. 2 приведены коэффициенты емкости определяемых анионов и эффективность изученного ионообменника в оптимальных условиях разделения.

Как видно из табл. 2, максимальная эффективность составляет 29000 тт/м (для неполяризуемого фосфат иона). Максимальная эффективность для поляризуемых нитрата и бромида составляет 2300 и 3000 тт/м соответственно. Пики этих анионов сильно размыты, что делает невозможным их количественное определение.

Сорбент с 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевой функциональной группой демонстрирует лучшую селективность и при использовании традиционного для ионной хроматографии элюента состава 1,8 мМ Na_2CO_3 + 1,7 мМ NaHCO_3 позволяет проводить разделение смеси шести неорганических анио-

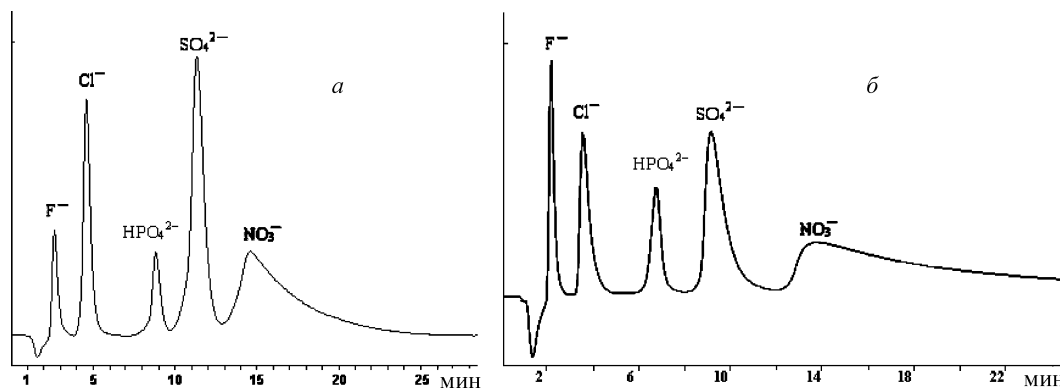


Рис. 2. Хроматограммы смесей неорганических анионов на сорбенте А: а – элюент 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, скорость потока 0,7 мл/мин; б – элюент 8 мМ NaHCO₃, скорость потока 0,7 мл/мин

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты емкости определяемых анионов и эффективность анионообменника А

Определяемый анион	Сорбент А, элюент 1*		Сорбент А, элюент 2*	
	<i>k'</i>	<i>N</i> , тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , тт/м
Фторид	0,64	7800	0,59	8500
Хлорид	1,87	6600	1,62	6000
Фосфат	4,53	28000	3,96	29000
Сульфат	6,11	16000	5,69	15000
Нитрит	4,89	4000	4,22	4500
Нитрат	8,16	2000	9,07	2300
Бромид	7,54	2200	7,93	3000

*Элюент 1 – 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, элюент 2 – 8 мМ NaHCO₃; скорость потока 0,7 мл/мин

нов: фторида, хлорида, нитрита, нитрата, фосфата и сульфата. В этих условиях наблюдается значительное относительное удерживание нитрат-иона, а однозарядный бромид-ион элюируется одновременно с двухзарядным фосфат-ионом.

Однако при переходе к гидрокарбонатным элюентам ряд удерживания совпадает с традиционным для ионной хроматографии. При использовании 5 мМ NaHCO₃ возможно разделение смеси семи поляризуемых и неполяризуемых неорганических анионов. На

рис. 3 представлены хроматограммы, а в табл. 3 – коэффициенты емкости анионов и эффективность в различных условиях.

Как видно из табл. 3, максимальная эффективность составляет 50000 тт/м (для фосфат иона). Для поляризуемых нитрат- и бромид ионов при использовании гидрокарбонатных элюентов максимальная эффективность составляет 8500 и 10000 тт/м соответственно, что на 6200 и 7000 тт/м выше, чем для сорбента с триметиламмониевой группой. Кроме того,

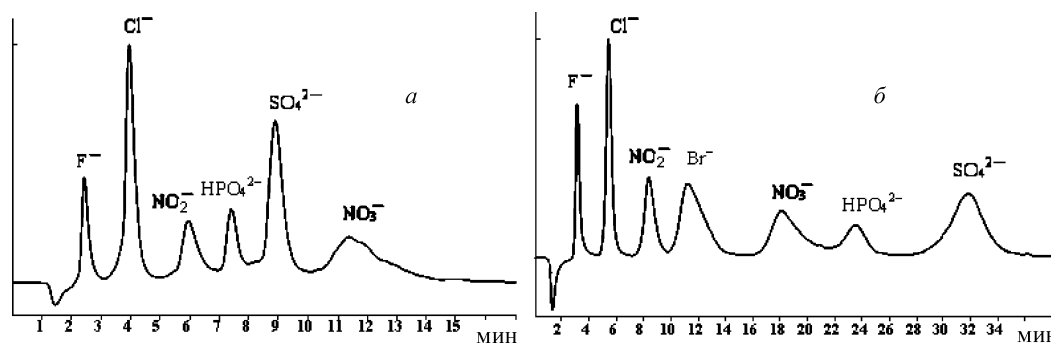


Рис. 3. Хроматограммы смесей неорганических анионов на сорбенте Б: а – элюент 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, скорость потока 0,8 мл/мин; б – элюент 5 мМ NaHCO₃, скорость потока 0,8 мл/мин

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты емкости определяемых анионов и эффективность анионообменника Б

Определяемый анион	Сорбент Б, элюент 1*		Сорбент Б, элюент 2*	
	<i>k'</i>	<i>N</i> , тт/м	<i>k'</i>	<i>N</i> , тт/м
Фторид	0,67	9500	1,21	12000
Хлорид	1,73	15000	2,86	17000
Нитрит	3,57	10000	4,93	15000
Бромид	4,78	9000	7,07	10000
Нитрат	7,71	8000	11,72	8500
Фосфат	4,81	50000	15,86	35000
Сульфат	5,52	30000	21,73	25000

*Элюент 1 – 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, элюент 2 – 5 мМ NaHCO₃; скорость потока 0,8 мл/мин

аномального удерживания этих анионов и существенного размывания их пиков не наблюдается, что говорит о снижении влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов.

Таким образом, на основе сополимера стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25% получены анионообменники с триметиламмониевой и 3-хлор-2-гидроксипропил-*N,N*-диметиламмониевой функциональной группой. Показана перспективность использования соединений класса оксиранов для модифицирования аминогруппы. Изучены ионохроматографи-

ческие свойства синтезированных анионообменников. Сорбент с более гидрофильной 3-хлор-2-гидроксипропил-*N,N*-диметиламмониевой группой демонстрирует лучшую селективность и позволяет проводить разделение смеси семи неорганических анионов. Данный анионообменник характеризуется меньшим влиянием матрицы на удерживание поляризуемых анионов, и его эффективность по поляризуемым и неполяризуемым анионам значительно выше, чем эффективность сорбента с триметиламмониевой группой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. **48**. С. 347.
2. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бухбергер В. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2006. **6**. № 5. С. 827.
3. Penner N.A., Nesterenko P.N., Ilyin M.M., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Chromatographia. 1999. **50**. N 9/10. P. 611.
4. Warth L.M., Fritz J.S. // J. Chromatogr. Sci. 1988. **26**. P. 630.
5. Nowak M., Seubert A. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. **366**. P. 341.
6. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2008. **63**. С. 47.
7. Barron R.E., Fritz J.S. // J. Chromatogr. 1984. **284**. P. 13.
8. Xu H., Hu X. // Polym. Bulletin. 1998. **40**. P. 47.
9. Xu H., Hu X. // Reactive and Functional Polymers. 1999. **42**. P. 235.

Поступила в редакцию 03.06.10

EFFECT OF ALKYLATING AGENT ON THE EFFICIENCY AND SELECTIVITY OF NEW POLYMER-BASED ANION EXCHANGERS**A.V. Zatirakha, A.D. Smolenkov, I.A. D'yachkov, O.A. Shpigun***(Division of Analytical Chemistry)*

New anion-exchangers for ion chromatography with functional groups of trimethylammonium and 3-chloro-2-hydroxypropyl-N,N-dimethylammonium were obtained. The synthesis included acetylation of styrene-divinylbenzene copolymer, containing 25% of divinylbenzene, reductive amination of carbonyl groups and following alkylation. Iodomethane and epichlorohydrin were used as alkylating agents. Chromatographic properties of anion exchangers were studied by means of suppressed ion chromatography with conductometric detection. Anion exchangers with functional group of 3-chloro-2-hydroxypropyl-N,N-dimethylammonium demonstrate better selectivity and efficiency for all anions in comparison with anion exchangers containing trimethylammonium group.

Key words: *ion chromatography, anion exchangers, alkylation of amino group, epichlorohydrine.*

Сведения об авторах: *Затираха Александра Валерьевна* – аспирант химического факультета МГУ (sashaz2006@yandex.ru); *Смоленков Александр Дмитриевич* – доцент кафедры аналитической химии МГУ, канд. хим. наук (smolenkov@bk.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН, докт. хим. наук (shpigun@analyt.chem.msu.ru).