



УДК 544.543

Нанесение супрамолекулярных сеток 6-метилурацила как новый способ модифицирования поверхности пористого полимера

Гуськов В.Ю., Хабибуллина Р.А., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет, Уфа

Иванов С.П.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа

Поступила в редакцию 10.07.2010 г.

Аннотация

Предложен новый способ модифицирования поверхности сорбентов путём нанесения 6-метилурацила из его водных растворов. Полученный сорбент обладает повышенной сорбционной активностью к полярным, способным к образованию водородных связей молекулам. Образование супрамолекулярных сеток 6-метилурацила на поверхности полимера, имеющих в своей структуре поры определённого размера, приводит к значительному вкладу стерического фактора в термодинамические характеристики сорбции.

Ключевые слова: 6-метилурацил, пористый полимер, модифицирование, сорбция, удельный удерживаемый объём, термодинамические функции сорбции

New way to modify sorbents surface by deposition of 6-methyluracile from water solutions has been proposed. Obtained sorbent has increased sorption activity for polar molecules. Supramolecular nets of 6-methyluracile formation on the polymer surface, which have defined size pores in their structure, resulted in significant contribution of steric factor in thermodynamic characteristic of sorption.

Keywords: 6-methyluracile, porous polymer, modification, sorption, retention volume, thermodynamic functions of sorption

Введение

Многие органические и неорганические соединения способны образовывать ассоциаты в виде димеров, тримеров и т.д. В кристаллах производные урацила образуют ассоциаты, которые называются супрамолекулярными соединениями (СМС) [1]. В результате ассоциации урацила, а также их производных, могут образовываться гидрофильные и гидрофобные полости [2]. Поэтому представляет интерес разработка сорбентов с нанесёнными сетками производных урацила.

6-метилурацил в твёрдом виде представляет собой супрамолекулярные структуры сетчатого или ленточного типа [3], различающиеся строением образующихся ассоциатов (рис. 1).

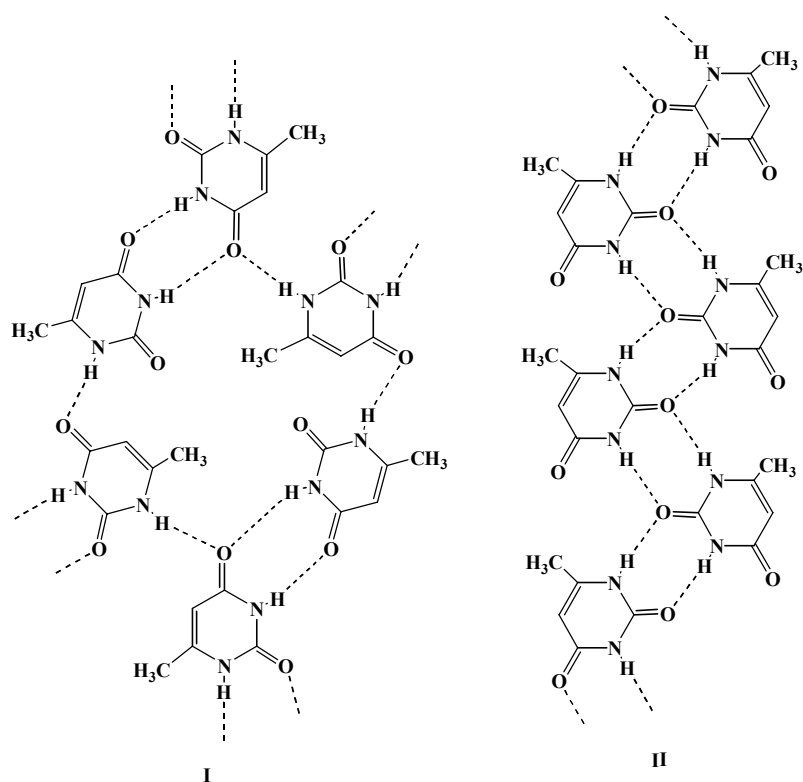


Рис. 1. Фрагменты супрамолекулярных соединений 6-метилурацила сеточного (I) и (II) ленточного типа

Как было показано в работе [3], основной формой является ассоциаты типа I. Таким образом, полученные после перекристаллизации кристаллы 6-метилурацила имеют поры, способные как к неспецифическим, так и к специфическим взаимодействиям.

В настоящей работе изучено влияние модифицирования 6-метилурацилом на сорбционные свойства пористого полимера Dowex L-285.

Эксперимент

Матрицей для модифицирования был выбран изученный нами ранее [4] пористый полимер Dowex L-285 (Dow Chemical), представляющий собой сополимер стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью $800 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером пор 25 \AA . Модифицирование осуществлялось из водного раствора 6-метилурацила. Точная навеска 6-метилурацила растворялась при нагревании в 100 мл бидистиллированной деионизированной воды до полного растворения кристаллов. Затем вносился пористый полимер такой массой, чтобы масса нанесённого 6-метилурацила составляла 10% от массы полимера. Раствор доводили до кипения и упаривали досуха. Массу нанесённого 6-метилурацила определяли по разнице массы полимера до и после модифицирования. Расчёты показали, что 6-метилурацил был нанесён количественно, с потерями меньше 1%.

Исследование сорбционных свойств полученного образца проводилось методом обращённой газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности при токе моста 90мА. Скорость газа-носителя азота составила 60 мл/мин. Использовалась стальная колонка длиной 0,5 м и внутренним диаметром 3 мм. Масса образца в колонке составила 1,3 г. Сорбент

предварительно кондиционировался в токе газа-носителя азота при 200 °С в течение 10 часов.

В качестве тест-сорбатов использовались сложные эфиры, спирты и алканы различного строения, а также арены и хлорпроизводные метана. Объем вводимой пробы варьировался от 0,2 до 5 мкл.

Для определения константы адсорбционно-десорбционного взаимодействия – константы Генри, проводилось экстраполирование удельных удерживаемых объемов сорбатов на нулевое значение вводимой пробы по уравнению [5]:

$$V_g = V_e - B \cdot n_a \quad (1)$$

где V_e – экстраполированный удельный удерживаемый объем, мл/г; V_g – удельный удерживаемый объем, мл/г; n_a – количество вводимой пробы, мкмоль; B – коэффициент, отражающий межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбат [4].

Из зависимости $\lg V_e$ от $1/T$ по формуле:

$$\ln V_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT} \quad (2)$$

были рассчитаны ΔS и ΔU – мольные изменения энтропии и внутренней энергии. Расчёт проводился по методу наименьших квадратов с помощью программы Advanced Grapher.

Обсуждение результатов

В табл.1 приведены значения V_e и B при 200 °С на модифицированном и немодифицированном образцах. Из таблицы видно, что для полярных молекул нормальных и изо-спиртов наблюдается рост удерживаемых объемов (за исключением этанола). Для неполярных, способных лишь к дисперсионным взаимодействиям молекул алканов значения V_e снижаются как для *n*-алканов, так и для изо-октана и циклогексана. Полярные молекулы сложных эфиров и пиридина и симметричная молекула четырёххлористого углерода также сорбируются лучше, чем на немодифицированном сорбенте.

Можно сделать вывод, что поверхность полимера становится значительно более полярной после модифицирования 6-метилурацилом. Это обусловлено наличием в молекуле 6-метилурацила большого числа полярных центров: две кетогруппы и два атома азота пиримидинового кольца. Они обуславливают сильные ориентационные взаимодействия с полярными молекулами. Также, все они способны к образованию водородных связей. Дисперсионные взаимодействия с неполярными молекулами алканов ослабляются по причине сорбции 6-метилурацила при модифицировании на наиболее активные центры.

Способные к специфическим взаимодействиям за счёт π -связей бензольного кольца бензол и толуол также сорбируются сильнее. Следует отметить, что коэффициент B для аренов на модифицированном образце имеет тот же знак, что и для других соединений, в то время как на немодифицированном он отрицательный. Это говорит о подавлении абсорции в объём полимера, характерной для аренов на немодифицированном образце [4]. В целом, коэффициенты B меняются аналогично удерживаемым объемам.

На рис. 2 приведены зависимости $\ln V_e$ от $1/T$ для некоторых сорбатов. Для этанола данная зависимость была построена в широком диапазоне температур – от 80 до 200 °С с интервалом в 10 °С; для *n*-пропанола – от 130 до 200 °С с тем же интервалом; для *n*-гексана от 150 до 200 °С; для остальных – от 160 до 200 °С. Как

видно из рисунка, практически для всех сорбатов наблюдается линейная зависимость в изученном интервале температур.

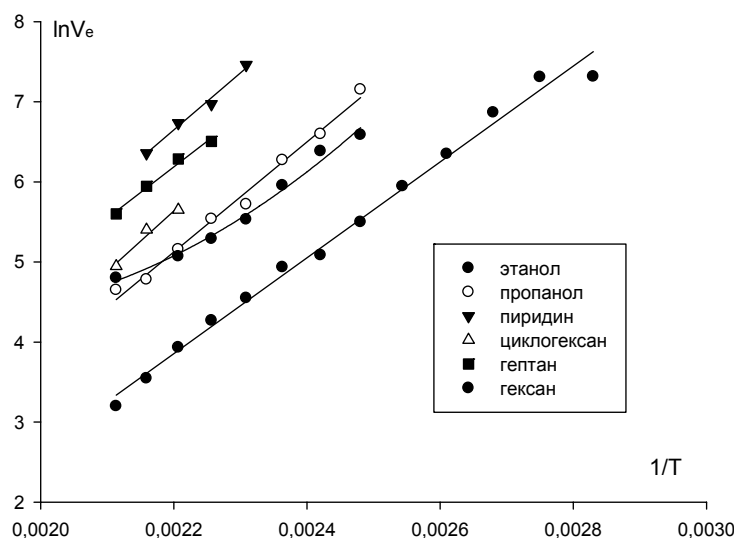


Рис. 2. Зависимости $\ln V_e$ от $1/T$ для некоторых сорбатов на модифицированном 6-метилурацилом пористом полимере Dowex L-285

Таблица 1. Значения V_e и B уравнения (1) на модифицированном 6-метилурацилом и немодифицированном образцах полимера Dowex L-285

	модифицированный 6-метилурацилом		немодифицированный [4]	
	V_e	B	V_e	B
этанол	24.5	0.6	26.4	0.2
пропанол	104.7	0.8	78.7	0.5
изо-пропанол	88.0	0.7	59.7	0.8
бутанол	347.3	2.6	194.8	1.5
изо-бутанол	213.7	1.1	171.1	1.4
изо-пентанол	628.6	5.1	405.5	3.4
гексан	121.6	1.1	161.4	1.5
гептан	270.3	2.5	427.1	14
изо-октан	468.9	4.7	588.3	7.7
октан	775.2	7.9	993.9	21.0
циклогексан	140.6	0.0	184.1	1.3
этилацетат	218.7	1.2	165.4	0.0
бутилацетат	919.2	6.4	844.7	6.6
бензол	218.5	1.5	181.1	-0.3
толуол	452.4	3.9	368.7	-6.6
пиридин	514.1	4.2	340.4	0.0
ЧХУ	219.7	2.9	155.7	1.9

В табл. 2 приведены термодинамические характеристики сорбции на модифицированном и немодифицированном образцах в диапазоне температур 170 – 200 °С для низкокипящих и 180-200 °С для высококипящих.

Таблица 2. Мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$), кДж/моль и энтропии ($-\Delta S$), Дж/моль*К сорбции, а также коэффициенты линейной корреляции уравнения (2) на модифицированном 6-метилурацилом и немодифицированном образцах

Dowex L-285	модифицированный			немодифицированный [4]		
	$-\Delta U_{\text{mod}}$	$-\Delta S_{\text{mod}}$	r	$-\Delta U_0$	$-\Delta S_0$	r
гексан	89.3	148.7	0.9980	46.3	55.5	0.9999
гептан	53.2	65.6	0.9931	58.8	74.0	0.9987
изо-октан	33.7	20.1	0.9996	64.3	82.9	0.9999
н-октан	64.0	79.9	0.9898	68.6	87.6	0.9987
циклогексан	63.1	91.9	0.9832	43.2	48.3	0.9939
этанол	57.1	93.8	0.9981	42.6	62.6	0.9974
н-пропанол	64.5	99.6	0.9999	45.6	60.3	0.9995
изо-пропанол	44.2	56.9	0.9810	43.8	58.7	0.9995
н-бутанол	61.3	84.8	0.9959	58.6	79.8	0.9997
изо-бутанол	58.6	79.4	0.9996	50.0	63.0	0.9986
изо-пентанол	33.6	17.4	0.9720	71.7	101.5	0.9995
этилацетат	41.3	43.1	0.9703	52.1	67.7	0.9995
бутилацетат	60.6	71.4	0.9980	68.3	88.4	0.9899
пиридин	59.2	75.0	0.9927	57.6	73.2	0.9998
бензол	63.3	91.2	0.9897	45.6	53.2	0.9999
толуол	54.5	58.3	0.9610	60.0	78.0	0.9960
хлороформ	46.2	56.1	0.9999	43.6	53.6	0.9960
ЧХУ	32.9	24.7	0.9995	44.8	52.9	0.9930

Как видно из таблицы, в гомологических рядах значения $-\Delta U$ меняются отлично от V_e . Если последние растут с увеличением числа атомов углерода во всех гомологических рядах, то для гомологического ряда н-алканов $-\Delta U$ гексана значительно превышает $-\Delta U$ гептана и октана, а $-\Delta U$ гептана меньше, чем у октана. При сравнении с $-\Delta U_0$ для н-гексана и циклогексана $-\Delta U$ после модификации значительно возросло – почти в 2 и 1.5 раза соответственно. Для гептана и октана наблюдается некоторое снижение $-\Delta U$, примерно на 5 кДж/моль.

Для полярных молекул наблюдаются схожие закономерности. В ряду нормальных и изо-спиртов $-\Delta U$ возрастает аналогично удерживаемым объемам, за исключением наиболее тяжёлого изо-пентанола, для которого $-\Delta U$ значительно (25 кДж/моль) меньше, чем изо-бутанола. По сравнению с немодифицированным образцом легкокипящие спирты имеют большую энергию сорбции, а изо-пентанол – меньшую, примерно в 2 раза.

Среди аренов, аналогично алканам, более легкокипящий бензол имеет большую энергию сорбции, чем толуол. Также аналогично алканам модифицирование приводит к росту энергии сорбции для бензола (C_6) и падению для толуола (C_7).

Для хлорпроизводных метана наблюдается схожая с вышеуказанной зависимость. Для хлороформа энергия сорбции больше на модифицированном образце, а для четырёххлористого углерода $-\Delta U_{\text{mod}}$ значительно (12 кДж/моль) ниже, чем $-\Delta U_0$.

Причиной наблюдаемых несоответствий между удерживаемыми объемами и $-\Delta U$ является компенсационное действие энтропии, обусловленное стерическим фактором. Изменение энтропии сорбции на модифицированном образце значительно варьируется между молекулами сорбатов, и отличается от $-\Delta S_0$.

Так, для всех молекул, имеющих значения $-\Delta U_{\text{mod}} > -\Delta U_0$, изменение энтропии относительно немодифицированного образца больше, чем изменение энергии сорбции. Так, для гексана $-\Delta S$ растёт почти в 3 раза по сравнению с немодифицированным образцом, в то время как энергия сорбции растёт лишь в 2 раза. Таким образом, небольшие по размеру молекулы сорбируются на модифицированном образце значительно более упорядоченно, чем на исходном полимере, что приводит к большей энергии сорбции. Это объясняется их сорбцией в поры супрамолекулярной сетки 6-метилурацила.

Молекулы гептана и октана, по видимости, не могут полностью войти в пору 6-метилурацила, в результате чего сорбируются менее упорядоченно и с меньшей энергией сорбции.

Молекулы изо-октана, имеющие объёмную структуру, сорбируются с небольшим уменьшением энтропии (20,1 Дж/моль*К на модифицированном образце против 82,9 Дж/моль*К на исходном полимере), что связано со стерическими затруднениями сорбции в порах 6-метилурацила. Интересно отметить, что имеющие жёсткую структуру циклогексан, бензол и пиридин имеют большое значение $-\Delta S$. Это говорит о том, что их молекулы способны беспрепятственно проникнуть в пору 6-метилурацила.

Также неупорядоченно сорбируются молекулы изо-пентанола. Вероятно, образование гидроксильной группой изо-пентанола водородной связи с кетогруппой поры приводит к жёсткому закреплению молекулы внутри поры, а углеводородный радикал оказывается слишком большим, чтобы упорядоченно сорбироваться внутри поры. Имеющий низкую конформационную подвижность четырёххлористый углерод также не может упорядоченно сорбироваться в пору 6-метилурацила.

Заключение

Таким образом, полученный образец является высокополярным сорбентом, обладающим способностью к образованию водородных связей с молекулами спиртов и другими полярными органическими соединениями.

Показано, что образование супрамолекулярных структур 6-метилурацила на поверхности сорбента значительно влияет на сорбционные свойства изучаемого полимера. В удерживание на модифицированном полимере существенный вклад вносит стерический фактор.

Полученные результаты позволяют характеризовать сорбенты с нанесёнными производными урацила как перспективный объект для разработки высокоселективных (в том числе, стереоселективных) и эффективных сорбентов за счёт свойств образующегося супрамолекулярного соединения.

Список литературы

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы – Новосибирск: Наука, 1998 - 236 с.
2. Иванов С.П., Лысенко К.А., Колядина О.А., Старикова З.А., Муринов Ю.И. Структура и сорбционные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила // Журн. физич. химии, 2005. Т. 79. №2. с. 278-284.
3. Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э. и др. Строение и

бионезквивалентность полиморфных форм метилурацила // Ж. физ. химии – 1993. - Т.67, № 12. с. 2464-2468.

4.Гуськов В. Ю., Кудашева Ф. Х. Исследование сорбционных свойств пористого полимера Dowex L-285 методом обращённой газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т 10. №3. с. 419-426

5.Гуськов В. Ю., Кудашева Ф. Х. Влияние количества сорбата на сорбционные характеристики полимера Поролас-Т // Вестник БашГУ. 2009. Т 14. №1. с. 65 – 67

Гуськов Владимир Юрьевич – аспирант, химический факультет, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 273-67-21

Кудашева Флорида Хусаиновна – заведующая кафедрой аналитической химии, д.х.н., проф., Башкирский государственный университет, Уфа

Хабидуллина Райхана Ахсановна - магистрант, Башкирский государственный университет, Уфа

Иванов Сергей Петрович - к.х.н., ст.научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа

Guskov Vladimir Yu. – post-graduated student, Bashkir State University, Ufa, E-mail: guscov@mail.ru

Kudasheva Florida K. – professor, Bashkir State University, Ufa, e-mail: KudashevaFKh@mail.ru

Khabibullina Raihana A. - student, Bashkir State University, Ufa

Ivanov Sergey P. - Ph. D.; Institute of Organic Chemistry of Ufa Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, Ufa