



УДК 543.544.6

Синтез новых полимерных анионообменников с использованием реакции нитрования

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

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

Поступила в редакцию 26.01.2011 г.

Аннотация

Предложена новая последовательность реакций модифицирования полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) для получения анионообменников с пространственно удаленной функциональной группой для ионной хроматографии. Синтез анионообменников включал последовательное проведение стадий нитрования ПС-ДВБ, восстановления нитрогрупп и алкилирования получившегося аминосополимера 1,6-дибромгексаном с последующим аминированием триметиламином. Показано, что анионообменник с пространственно удаленной функциональной группой характеризуется значительно более высокой эффективностью (19900 тт/м для фосфата), чем анионообменник с триметиламмониевой функциональной группой, непосредственно связанной с бензольными кольцами, получаемый метилированием аминосополимера (2000 тт/м для фосфата).

Ключевые слова: ионная хроматография, полистирол-дивинилбензол, анионообменники, нитрование.

New order of reactions for polystyrene-divinylbenzene (PS-DVB) modification is proposed for obtaining anion exchangers with spatially distant functional group for ion chromatography. The synthesis included nitration of PS-DVB, reduction of nitrogroups, alkylation of obtained aminocopolymer with 1,6-dibromohexane and following amination with trimethylamine. The anion exchanger with spatially distant functional group is shown to have much higher efficiency (19900 TP/m for phosphate) than the anion exchanger with trimethylammonium functional group directly linked with aromatic rings of the matrix (2000 TP/m for phosphate).

Keywords: ion chromatography, polystyrene-divinylbenzene, anion exchangers, nitration

Введение

В настоящее время в качестве матриц для синтеза анионообменников для ионной хроматографии наибольшее распространение получили сополимеры стирола и дивинилбензола с высокой степенью сшивки. Главным достоинством сорбентов на основе таких матриц является отсутствие набухания в подвижных фазах, а также их высокая механическая и химическая устойчивость [1-3].

Традиционным методом получения сильноосновных анионообменников является хлорметилирование ПС-ДВБ с последующим аминированием третичными аминами [4-6]. Однако существенный недостаток такого подхода заключается в необходимости использования в реакции хлорметилирования сильно канцерогенных

и токсичных веществ – хлорметилового или бис-хлорметилового эфира, которые в настоящее время коммерчески недоступны.

Альтернативный путь, который можно использовать для введения функциональных групп в полимерный каркас ПС-ДВБ, заключается в прямом нитровании сополимера с помощью нитрующей смеси, восстановлении полученного продукта металлическим оловом или солями олова (II) в соляной кислоте и метилировании полученного аминсополимера. Основное преимущество данного способа синтеза над хлорметилированием заключается в том, что он не требует использования канцерогенных и токсичных веществ. В работе [7] продемонстрирована возможность применения сорбентов, полученных таким способом, для разделения сахаров, однако в литературе нет примеров использования таких сорбентов в ионной хроматографии.

При выборе подхода для получения анионообменников важно учитывать не только условия проведения синтеза, но и хроматографические свойства получаемых этим способом сорбентов. Известно, что при использовании сорбентов на основе ПС-ДВБ неионообменные взаимодействия с матрицей зачастую вносят значительный вклад в удерживание поляризуемых анионов, приводя к увеличению их относительного удерживания, размыванию пиков и ухудшению эффективности [8-10]. Одним из способов снижения влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов является пространственное удаление функциональной группы от ядра сорбента. В работах [11, 12] показано, что увеличение длины спейсера, соединяющего четвертичную аммониевую группу с поверхностью матрицы, приводит к улучшению селективности и эффективности сорбента и улучшению формы пиков поляризуемых анионов, таких как нитрат, бромид, хлорат и иодид.

В данной работе предложен способ синтеза анионообменника с пространственно удаленной функциональной группой, заключающийся в алкилировании аминсополимера стирола и дивинилбензола 1,6-дибромгексаном с последующим аминированием триметиламином. Проведено сравнение ионохроматографических свойств такого анионообменника и сорбента с триметиламмониевой функциональной группой, непосредственно связанной с бензольными кольцами матрицы.

Эксперимент

Приборы и материалы. 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. В работе использовали стальные разделяющие колонки размером 4x50 мм, которые заполняли суспензионным способом под давлением 250 бар.

Для снятия ИК-спектров использовали спектрометр Shimadzu IR-Prestige со стандартными характеристиками оптической скамьи, спектральным диапазоном 7800-350 см⁻¹ и термостабилизированным детектором DLATGS. Спектры были записаны с разрешением 0,5 см⁻¹ и временем накопления 1 мин.

Для синтеза использовали следующее оборудование: термостат «Memmert» (Германия), вакуумный насос «Laborport» (Германия), ультразвуковую ванну «Сапфир» (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: соляную и азотную кислоты (х.ч.) («Химмед», Россия), серную кислоту (ос.ч.) («Экрос», Россия), 1,6-дибромгексан ($\geq 99,0\%$) («Cica-Reagent, Kanto Chemical CO., INC.», Япония), иодистый метил ($\geq 99,0\%$) («Aldrich», США), N,N-диметилформамид (ч.д.а.), этанол (ч.д.а.) (все «Лабтех», Россия), ацетонитрил (ос.ч. для ЖХ) («Иреа 2000», Россия), гидроксид натрия (х.ч.) («Химмед», Россия), хлорид олова (II) (ч.д.а.) («Химмед», Россия), дитионит натрия (х.ч.) («Merck», Германия).

Для аминирования использовали 40% водный раствор триметиламина («Aldrich», США).

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 натрия (ч.д.а.), дигидрофосфат натрия (ч.д.а.), бромид калия (ч.д.а.), фторид калия (х.ч.), нитрит натрия (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 200 ммоль/л растворов карбоната натрия и гидрокарбоната натрия. Для приготовления всех растворов и элюентов использовали дистиллированную воду.

Синтез анионообменников

Синтез анионообменников включал получение аминосополимера стирола и дивинилбензола путем нитрования ПС-ДВБ и восстановления нитрогрупп и его дальнейшее превращение в сильноосновный анионообменник. При алкилировании аминосополимера иодометаном получали анионообменник с триметиламмониевой группой, связанной с бензольными кольцами ПС-ДВБ. Для получения сорбентов с пространственно удаленной функциональной группой аминогруппы алкилировали 1,6-дибромгексаном, а на заключительной стадии проводили аминирование триметиламином.

Общие схемы синтезов анионообменников представлены на рис. 1 и 2.

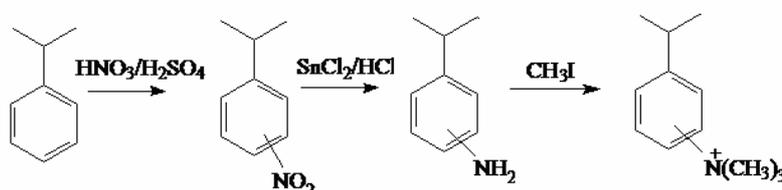


Рис. 1. Схема синтеза сорбента с функциональной группой, связанной с бензольными кольцами матрицы

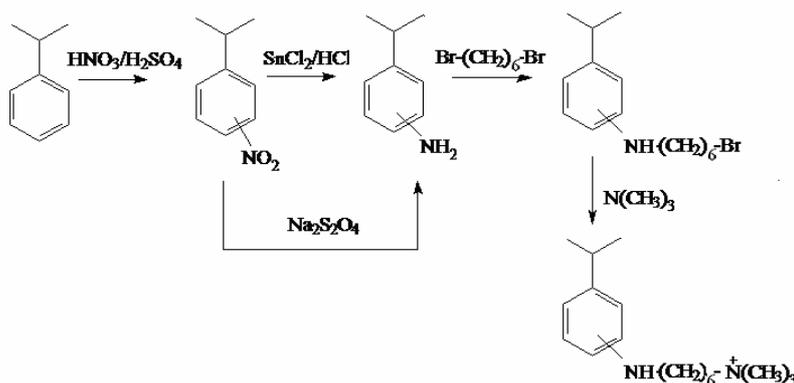


Рис. 2. Схема синтеза сорбента с пространственно удаленной функциональной группой

1) Получение аминосополимера стирола и дивинилбензола

а) Нитрование

5 г сухого ПС-ДВБ внесли в трехгорлую колбу на 250 мл с 6-кратным избытком N,N-диметилформаида и поместили на 15 минут в ультразвуковую ванну для получения однородной набухшей суспензии. После этого к суспензии при перемешивании по каплям при температуре 2 – 5°C добавляли 60 мл 75% (по объему) смеси концентрированных азотной и серной кислот. Реакционную смесь перемешивали при температуре 2 – 5°C в течение трех часов, после чего температуру повышали до 60°C и при этой температуре продолжали перемешивание еще в течение 6 часов. Образовавшийся продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали следующими растворами: вода, 0,15 М гидроксид натрия, вода до нейтральной реакции среды, N,N-диметилформамид и этанол. После каждого этапа промывки продукт реакции подсушивали на стеклянном фильтре под вакуумом водоструйного насоса, а затем оставляли до полного высыхания на фильтре в эксикаторе над CaCl₂.

б) Восстановление хлоридом олова

2 г нитросополимера смешивали с 20 г хлористого олова, 20 мл концентрированной соляной кислоты и 35 мл этилового спирта. Смесь нагревали при 55°C в течение 20 часов с обратным холодильником в колбе объемом 100 мл, затем отфильтровывали и промывали 2 М раствором гидроксида натрия, этанолом и сушили при температуре 60°C в сушильном шкафу.

в) Восстановление дитионитом натрия

2 г нитросополимера помещали в водный раствор, содержащий 1 ммоль/л дитионита натрия, 0,5 ммоль/л карбоната калия и 30% спирта (по объему). Смесь перемешивали в течение 16 часов при комнатной температуре, затем отфильтровывали. Получившийся продукт промывали водой, 2 М раствором гидроксида натрия, снова водой и этанолом, сушили при температуре 60°C в сушильном шкафу.

2) Алкилирование аминосополимера иодистым метилом

К 1 г аминосополимера добавляли 10 мл N,N-диметилформаида. Полученную суспензию в течение 10 мин гомогенизировали в ультразвуковой ванне. Затем добавляли 15 мл метилиодида и 1,3 г карбоната натрия. После этого реакционную смесь перемешивали при температуре 60° С в течение 10 часов. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высыхания на фильтре в эксикаторе над CaCl₂.

3) Алкилирование аминосополимера дибромалканом

К 4 г аминосополимера добавляли 35 мл ацетонитрила и помещали на 10 минут в ультразвуковую ванну для получения однородной набухшей суспензии. Затем добавляли 2,5 г карбоната натрия и снова на 10 мин помещали в ультразвуковую ванну. После этого к реакционной смеси добавляли 5 мл 1,6-дибромгексана и перемешивали при температуре 60°C в течение 10 часов. По истечении указанного времени продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и этанолом, а затем оставляли до полного высушивания на фильтре в эксикаторе над CaCl₂.

4) Аминирование триметиламином

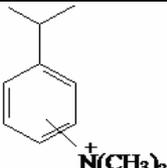
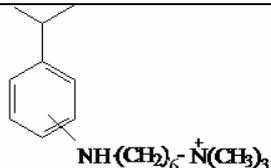
На этой стадии синтеза готовили гомогенную суспензию 1 г бромалкилированного аминосополимера в 15 мл ацетонитрила и оставляли на 2 часа для набухания. Затем добавляли 15 мл раствора триметиламина и перемешивали в течение 14 часов при температуре 70°C. По истечении указанного времени для прекращения реакции добавляли 15 мл 2 М раствора соляной кислоты. Продукт реакции отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали 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 CaCl₂.

Определение емкости анионообменников

Ионообменную емкость сорбентов определяли после перевода их в сульфатную форму в динамическом режиме путем элюирования сульфат-ионов карбонатным буферным раствором и установления их количества в элюате ионохроматографически согласно методике, описанной в работе [12].

В табл. 1 представлены аббревиатуры, строение функциональных групп и емкости синтезированных анионообменников.

Таблица 1. Емкости синтезированных анионообменников.

Обозначение сорбента	Структура	Емкость, ммоль/г
Сорбент «А»		0.032±0.003
Сорбент «Б»		0.065±0.004

Обсуждение результатов

В результате предложенных синтезов получено 2 типа анионообменников:

- 1) сильноосновный анионообменник с триметиламмониевой функциональной группой, непосредственно связанной бензольными кольцами матрицы
- 2) сильноосновный анионообменник с пространственно удаленной от ядра триметиламмониевой функциональной группой.

На рис. 3 представлен ИК-спектр аминосополимера стирола и дивинилбензола – продукта стадии восстановления нитросополимера с помощью хлорида олова (II).

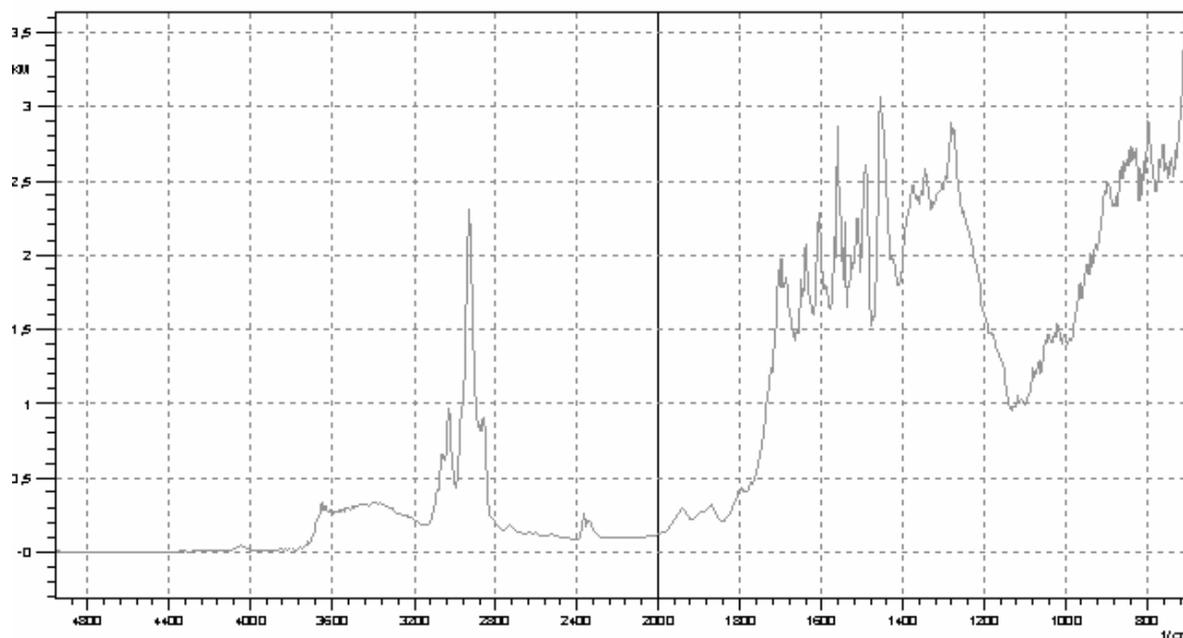


Рис. 3. ИК-спектр аминосополимера (восстановление с помощью хлорида олова (II))

В спектре хорошо выражены пики N-H - 761 и 1281 см^{-1} , а также пик, соответствующий колебаниям первичных аминов – 1605 см^{-1} . Также выражен пик 1340 см^{-1} , соответствующий колебаниям нитрогрупп, что говорит об их неполном восстановлении хлоридом олова. В работе также был испробован альтернативный восстановитель – дитионит натрия, который согласно литературным данным [13] имеет большую восстановительную способность, чем хлорид олова (II). Однако и в этом случае полного восстановления нитрогрупп добиться не удалось.

Исследование свойств анионообменников проводили в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности. Было изучено поведение на полученных сорбентах шести неорганических анионов: фторида, хлорида, фосфата, сульфата, а также поляризуемых бромида и нитрата.

На рис. 4 представлены шкалы селективности полученных сорбентов при использовании в качестве элюента $0,5$ мМ Na_2CO_3 .

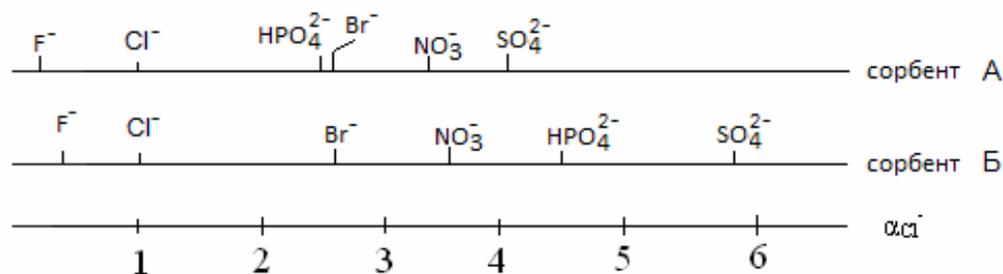


Рис. 4. Шкалы селективности полученных анионообменников. α_{Cl^-} = фактор селективности. Элюент: $0,5$ мМ Na_2CO_3 . Исправленные времена удерживания хлорид-иона: сорбент «А» – $2,5$ мин, сорбент «Б» – $4,3$ мин

Как видно из шкал селективности, анионообменник «А» имеет достаточное высокое сродство к поляризуемым анионам бромида и нитрата, которые согласно традиционному ряду удерживания в ионной хроматографии должны элюироваться перед двухзарядными фосфатом и сульфатом. Это объясняется малым расстоянием от функциональной группы до ядра сорбента и, как следствие, сильными неионообменными взаимодействиями поляризуемых анионов с матрицей.

При удалении функциональной группы от ядра сорбента в случае сорбента «Б» ряд удерживания соответствует традиционному для ионной хроматографии, где однозарядные ионы элюируются перед двухзарядными. Снижение относительного удерживания нитрат- и бромид-ионов, по-видимому, связано с уменьшением в этом случае неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей.

На рис. 5 представлены хроматограммы, полученные на сорбентах «А» и «Б», а в табл. 2 даны коэффициенты емкости определяемых анионов и рассчитанные значения эффективностей анионообменников.

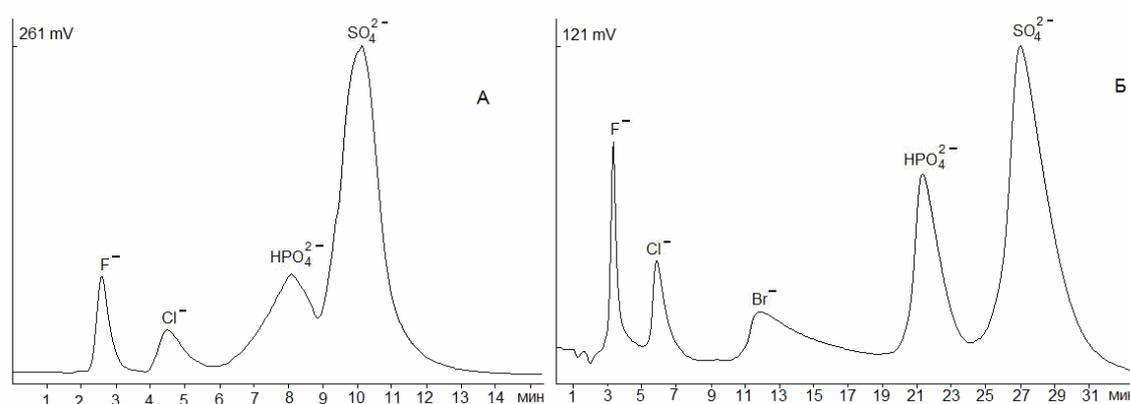


Рис. 5. Хроматограммы смесей неорганических анионов: А - на сорбенте «А», Б – на сорбенте «Б». Элюент 0,5 мМ Na₂CO₃; скорость потока 1,0 мл/мин

Таблица 2. Коэффициенты емкости определяемых анионов и эффективность сорбентов «А» и «Б» (условия хроматографирования в подписи к рис. 5)

Параметр	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Сорбент «А»						
k'	0.29	1.23	3.23	4.10	3.03	4.05
N, тг/м	4100	2600	400	300	2000	3800
Сорбент «Б»						
k'	0.83	2.54	6.58	9.24	11.44	14.78
N, тг/м	8400	5700	1100	600	19900	13500

Сорбент «А» имеет меньшую емкость и худшую разделяющую способность по сравнению с сорбентом «Б». Его эффективность по всем компонентам очень низкая, пики всех анионов довольно сильно размыты, и данный анионообменник не пригоден для ионохроматографического разделения.

На сорбенте с пространственно удаленной функциональной группой наблюдалось меньшее размывание пиков неполяризуемых анионов и удалось поделить смесь пяти анионов – фторида, хлорида, фосфата и сульфата и бромида. Как видно из таблицы, анионообменник «Б» имеет большую эффективность по всем определяемым компонентам по сравнению с анионообменником «А», что связано с уменьшением взаимодействий с матрицей сорбента за счет пространственного удаления функциональной группы от ядра неподвижной фазы.

Тем не менее, поляризуемые анионы – нитрат и бромид – все же характеризуются гораздо меньшей эффективностью, чем неполяризуемые анионы. Аналогичная ситуация наблюдалась на хлорметилированных анионообменниках, а также на бромалкилированных сорбентах с пространственно удаленной функциональной группой, синтезированных на той же самой матрице [5, 8, 10, 12]. По-видимому, это связано со структурой и свойствами данной конкретной матрицы, которые влияют на удерживание поляризуемых нитрат- и бромид-ионов.

Таким образом, продемонстрировано, что метод введения функциональных групп в полимерный каркас через стадию нитрования потенциально может быть использован для получения сорбентов для ионной хроматографии с пространственно удаленной функциональной группой. Показано, что удаление функциональной группы от поверхности сорбента с помощью спейсера приводит к существенному снижению неионообменных взаимодействий неполяризуемых анионов с матрицей сорбента, улучшению формы пиков и повышению эффективности анионообменника (с 2000 до 19900 тт/м для фосфата).

Список литературы

1. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. // *React. Func Polym.* 2002. V.53. P.193.
2. Penner N.A., Nesterenko P.N., Ilyin M.M., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Investigation of the properties of hypercrosslinked polystyrene as a stationary phase for high-performance liquid chromatography. // *Chromatographia.* 1999. V.50. No.9/10. P.611.
3. Ellingsen T., Aune O., Ugelstad J., Hagen S. Monosized stationary phases for chromatography. // *J. Chromatogr.* 1990. V.535. P.147.
4. 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.
5. 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.
6. Li J., Fritz J.S. Novel polymeric resins for anion-exchange chromatography. // *J. Chromatogr. A.* 1998. V.793. P.231.
7. Corradini C., Corradini D., Huber C.G., Bonn G.K. Synthesis of a polymeric-based stationary phase for carbohydrate separation by high-pH anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. // *J. Chromatogr. A.* 1994. V.685. P.213.
8. Касьянова Т.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Подвижные фазы для определения поляризуемых анионов на полистирол-дивинилбензольных анионообменниках. // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2007. Т.48. №5. С.352.
9. Penner N.A., Nesterenko P.N., Anion exchange ability of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene. // *Anal. Commun.* 1999. V.36. P.199.
10. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бухбергер В. Синтез и изучение ионохроматографических свойств новых анионообменников с конформационно-подвижными функциональными группами. // *Сорбцион. хроматогр. процессы.* 2006. Вып.6. №5. С.827.
11. Warth L.M., Fritz J.S. Effect of length of alkyl linkage on selectivity of anion-exchange resins. // *J. Chromatogr. Sci.* 1988. V.26. P.630.

12. 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.

13. Scheuerman R.A., Tumelty D. The reduction of aromatic nitro groups on solid supports using sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). // Tetrahedron Letters. 2000. V.41. P.6531.

Затираха Александра Валерьевна - аспирантка, химический факультет, кафедра аналитической химии, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, тел.: +7 (495) 939-4608

Смоленков Александр Дмитриевич - к.х.н., доцент, Химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Шпигун Олег Алексеевич - член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Zatirakha Alexandra V. - PhD student, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: sashaz2006@yandex.ru

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

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