



УДК 544.543

Структура и полярность модифицированных производными урацила пористых полимеров

Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет, Уфа

Иванов С.П.

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

Поступила в редакцию 14.02.2012 г.

Аннотация

Изучено влияние количества наносимого на поверхность пористого полимера 6-метилурацила и 5-гидрокси-6-метилурацила. Показано, что формирование сеточной структуры 6-метилурацила происходит только при нанесении 10% модификатора, в то время как для имеющей большую упорядоченность сетки 5-гидрокси-6-метилурацила достаточно 1%. Исследована полярность поверхности методом линейного разложения параметров удерживания. Показано, что в результате модифицирования 6-метилурацилом полярность значительно возрастает за счёт преимущественно донорно-акцепторных взаимодействий, в то время как модифицирование 5-гидрокси-6-метилурацилом не меняет полярность поверхности.

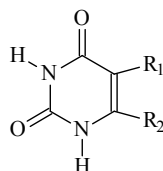
Ключевые слова: 6-метилурацил, 5-гидрокси-6-метилурацил, сеточная супрамолекулярная структура, пористый полимерный сорбент, обращенная газовая хроматография, полярность

Influence of 6-methyluracil and 5-hydroxy-6-methyluracil deposition quantity to properties of supramolecular structure was investigated. It is shown, that 6-methyluracil net structure formation occurred only when 10% of modifier was inflicted, while 1% of 5-hydroxy-6-methyluracil was enough to form supramolecular net. Surface polarity was investigated by linear decomposition of retention parameters method. It is shown, that after modification by 6-methyluracil polarity was significantly increased due to donor-acceptor interaction, while modification by 5-hydroxy-6-methyluracil wasn't influence on the surface polarity.

Keywords: 6-methyluracil, 5-hydroxy-6-methyluracil, net supramolecular structure, porous polymer sorbent, inverse gas chromatography, polarity

Введение

Некоторые урацилы способны образовывать супрамолекулярные структуры сеточного типа различных размеров, имеющих в полости определённые группы, такие как метильная или карбонильная [1-2]. Ранее нами было установлено, что образующиеся полости в сетчатой структуре могут придавать получаемому адсорбенту свойства молекулярного сита [3-4].



$R_1 = R_2 = \text{H}$ – урацил; $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$ – 6-метилурацил;

$R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{CH}_3$ – 5-гидрокси-6-метилурацил.

Однако остаётся неизученным вопрос количества наносимого модификатора, необходимого для образования сетчатой структуры. Также не изучено изменение полярности поверхности адсорбентов в результате модификации. Поэтому представляет интерес более детальное исследование образующейся супрамолекулярной структуры и её влияния на полярность поверхности.

Эксперимент

Исходным сорбентом для модифицирования был выбран пористый полимер на основе стирола и дивинилбензола Dowex L-285. Его удельная поверхность составляла $800 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер пор был равен 25 \AA . В качестве модификаторов использовались 6-метилурацил (МУ) и 5-гидрокси-6-метилурацил (ГМУ).

Нанесение соединений проводилось из горячих водных растворов путём отгона растворителя. Количество наносимых модификаторов равнялось 1, 5 и 10% для МУ и 1 и 3,5% для ГМУ.

Исследование проводилось на хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором на колонке $500 \times 3 \text{ мм}$. Скорость газа-носителя азота составляла 60 мл/мин .

Тест-адсорбатами служили вещества, способные к различным типам межмолекулярных взаимодействий. В качестве параметров удерживания, пропорциональных константам Генри, были использованы удельные удерживаемые объёмы при нулевом заполнении (V_g), полученные путём введения разбавленных паровоздушных смесей адсорбатов на пределе чувствительности детектора. Из зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ по уравнению:

$$\ln V_g = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT} \quad (1)$$

были рассчитаны молярные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$) и энтропии адсорбции ($-\Delta S$), кДж/моль и Дж/моль·К соответственно. Молярные изменения свободной энергии рассчитывались по формуле:

$$\Delta F = -RT \ln V_g \quad (2)$$

Полярность поверхности оценивалась методом линейного разложения параметров удерживания [5] по следующей формуле:

$$-\Delta F = K_1 \alpha_B + K_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^a + K_4 W_B^d + K_5 \quad (3)$$

где K_1 – K_5 – коэффициенты, характеризующие свойства поверхности сорбента, соответственно, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные. Коэффициент K_5 также характеризует дисперсионные взаимодействия. α_B , μ_B , W_B^a , W_B^d – поляризуемость, дипольный момент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата, соответственно; k – константа Больцмана. Решение уравнений (3) проводилось

методом линейного многофакторного регрессионного анализа с помощью программы Регрессия 2.3.

Полярность измерялась как сумма вкладов специфических взаимодействий молекул адсорбата, отнесённая к числу молекул:

$$P = \frac{\sum (\Delta F_n^{спец} / \Delta F_n)}{n_{\text{молекул}}} \quad (4)$$

Обсуждение результатов

В табл. 1. и 2 приведены значения удельных удерживаемых объёмов при 200 °С, мл/г, и термодинамических функций адсорбции соответственно, на адсорбентах, модифицированных 1, 5 и 10% 6-метилурацила.

Как видно из табл. 1, количество наносимого МУ значительно влияет на параметры удерживания: для молекул алканов при модифицировании 1% МУ наблюдается рост удерживания на 30-40%, однако при увеличении количества МУ удерживаемые объёмы алканов падают. Это можно объяснить блокированием части пор полимерного сорбента при нанесении большего количества модификатора.

Таблица 1. Удельные удерживаемые объёмы V_g , мл/г, при 200°С на модифицированных 6-метилурацилом и исходном сорбентах

адсорбат	1%	5%	10% [3]	исходный [6]
этанол	37	93	25	26
пропанол	107	96	105	79
бутанол	282	124	347	195
гексан	218	192	122	161
гептан	574	498	270	427
изо-октан	886	723	469	588
октан	1385	1225	775	994
этилацетат	192	171	219	162
изопропанол	79	70	88	60
изобутанол	203	176	214	171
бензол	211	190	219	181
толуол	586	494	452	369
циклогексан	241	211	141	184

Для полярных молекул значения V_g растут при модифицировании 1% МУ, затем падают для 5% МУ и вновь возрастают при 10% модификатора. Рост удерживания обусловлен вкладом адсорбции в полярных полостях МУ, имеющих внутри две карбонильные группы [3].

Как видно из табл. 2, на поверхности адсорбентов с 1 и 5% нанесённого МУ термодинамические функции адсорбции растут в гомологическом рядух. В отличие от них, на модифицированном 10% МУ образце термодинамические функции гексана и бензола будут больше, чем гептана и толуола соответственно, что говорит о наличии молекулярно-ситового эффекта [3]. Таким образом, 5% МУ будет недостаточно для образования сетчатой супрамолекулярной структуры на поверхности сорбента.

В табл. 3 приведены термодинамические функции адсорбции алканов на модифицированном 1% ГМУ в сравнении с исходным образцом. Как видно из таблицы, энергия и энтропия адсорбции алканов меняются аналогично адсорбенту с 10% МУ. Таким образом, 1% ГМУ достаточно для образования супрамолекулярной структуры. Это объясняется большей структурной упорядоченностью ассоциатов ГМУ: в сетчатой структуре ГМУ молекулы связаны между собой шестью водородными связями, в то время как молекулы МУ связаны в сетке лишь четырьмя.

Таблица 2. Мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$), кДж/моль и энтропии ($-\Delta S$), Дж/моль·К сорбции, а также коэффициенты линейной корреляции на модифицированных 1%, 5% и 10% МУ адсорбентах

сорбат	мод. 1% МУ			мод. 5% МУ			мод. 10% МУ		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
н-гексан	55	71	0.9984	52	67	0.9980	89	149	0.9980
н-гептан	63	81	0.9999	62	79	0.9989	53	66	0.9931
н-октан	71	90	0.9960	67	82	0.9969	64	80	0.9898
изо-октан	63	77	0.9998	68	88	0.9990	34	20	0.9996
циклогексан	50	60	0.9964	49	60	0.9994	63	92	0.9832
бензол	52	64	0.9997	50	61	0.9983	63	91	0.9897
толуол	60	73	0.9987	63	81	0.9954	55	58	0.9610

Таблица 3. Мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$), кДж/моль и энтропии ($-\Delta S$), Дж/моль·К адсорбции, а также коэффициенты линейной корреляции на модифицированном ГМУ и исходном полимере

сорбат	мод. 1% МУ			исход [6]		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
н-гексан	84	119	0.9908	46	56	0.9999
н-гептан	52	60	0.9893	59	74	0.9987
н-октан	73	96	0.9944	69	88	0.9987
изо-октан	65	84	0.9978	64	83	0.9999

Таблица 4. Вклад межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, Э/Д – электронодонорные, Э/А – электронакцепторные) в значение $-\Delta F$, %, а также поляриность Р на Dowex L-285 с 1 и 10% МУ и исходном полимере

адсорбат	мод. 1% МУ				мод. 10% МУ				исходный			
	Д	ИО	Э/Д	Э/А	Д	ИО	Э/Д	Э/А	Д	ИО	Э/Д	Э/А
гексан	92	8	0	0	91	9	0	0	93	7	0	0
гептан	92	8	0	0	91	9	0	0	93	7	0	0
октан	92	8	0	0	91	9	0	0	93	7	0	0
циклогексан	92	8	0	0	91	9	0	0	93	7	0	0
бензол	82	7	0	11	51	5	0	44	83	6	0	11
толуол	81	9	0	10	51	7	0	42	81	8	0	11
этанол	41	21	38	0	29	18	53	0	42	21	37	0
н-пропанол	48	19	33	0	34	17	49	0	49	19	32	0
н-бутанол	53	18	29	0	39	16	45	0	54	17	28	0
изопропанол	48	21	32	0	34	18	48	0	49	20	31	0
изобутанол	53	18	29	0	39	16	45	0	54	17	28	0
этилацетат	53	21	0	26	22	10	0	68	53	19	0	27
Р	31				45				30			

В табл. 4. приведены вклады различных межмолекулярных взаимодействий в $-\Delta F$ на модифицированных 1 и 10% МУ и исходном адсорбентах. Как видно из таблицы, нанесение 1% МУ не приводит к существенному изменению полярности поверхности, в то время как модифицирование 10% 6-метилурацила повышает вклад взаимодействий по донорно-акцепторному механизму в энергию адсорбции, что повышает полярность поверхности.

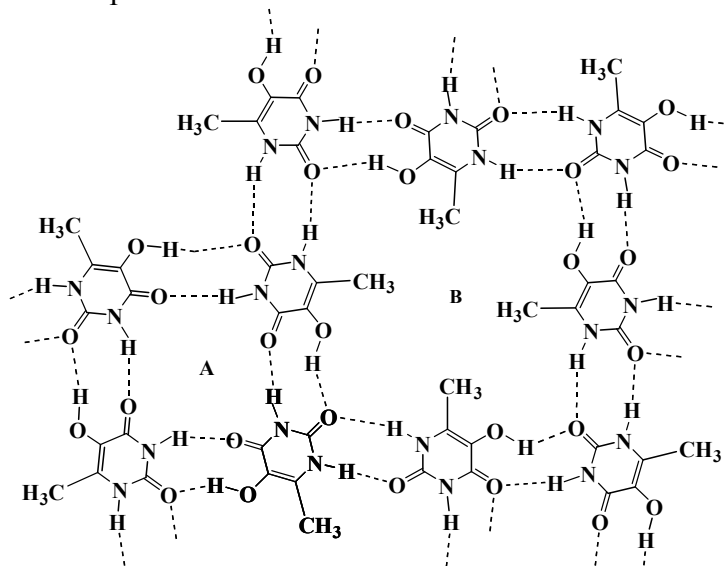


Рис. 1. Фрагмент супрамолекулярного соединения в кристалле 5-гидрокси-6-метилурацила

В табл. 5 приведены вклады различных межмолекулярных взаимодействий в $-\Delta F$ на модифицированных 1 и 3,5% ГМУ адсорбентах. Из полученных данных видно, что, несмотря на наличие гидроксильной группы в пятом положении, полярность поверхности в результате модифицирования почти не меняется. Это объясняется наличием в структуре 5-гидрокси-6-метилурацила двух типов полостей: более полярных полостей А и более неполярных полостей В (см. рис. 1) [4].

Таблица 5. Вклад межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, Э/Д – электронодонорные, Э/А – электронакцепторные) в значение $-\Delta F$, %, а также полярность Р на Dowex L-285 с 1 и 3,5% ГМУ

адсорбат	мод. 1% ГМУ				мод. 3,5% ГМУ			
	Д	И	Э/Д	Э/А	Д	И	Э/Д	Э/А
гексан	91	9	0	0	93	7	0	0
гептан	91	9	0	0	93	7	0	0
октан	90	10	0	0	93	7	0	0
циклогексан	91	9	0	0	93	7	0	0
бензол	81	8	0	12	83	6	0	11
толуол	78	10	0	11	81	8	0	11
этанол	42	23	36	0	43	20	37	0
н-пропанол	47	21	32	0	49	18	33	0
н-бутанол	51	20	29	0	54	17	29	0
изопропанол	47	22	31	0	49	19	32	0
изобутанол	51	20	29	0	55	17	29	0
этилацетат	51	23	0	26	54	19	0	27
Р	33				31			

Заключение

Таким образом показано, что стерический эффект наблюдается при нанесении 1% более упорядоченной супрамолекулярной структуры ГМУ, и 10% менее упорядоченной структуры МУ.

Установлено, что супрамолекулярная сетчатая структура будет влиять на полярность получаемой поверхности. Поверхность сетки МУ способна к значительным донорно-акцепторным взаимодействиям с органическими соединениями различных классов. Поверхность же сетки ГМУ имеет полярность близкую к исходному образцу.

Список литературы

1. 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.
2. Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э. и др. Строение и бионезквивалентность полиморфных форм метилурацила // Журн. физич. химии. 1993. Т.67. № 12. с. 2464-2468.
3. Гуськов В.Ю., Хабибуллина Р.А., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х. Нанесение супрамолекулярных сеток 6-метилурацила как новый способ модифицирования поверхности пористого полимера // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т 11. № 3. с. 415-421
4. Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Хабибуллина Р.А., Гарафутдинов Р.Р., Кудашева Ф.Х. Газохроматографическое исследование свойств сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного 5-гидрокси-6-метилурацилом // Журн. физич. химии. 2012. Т 86. № 3. с. 546-550
5. Ларионов О. Г., Петренко В. В., Платонова Н. П. Описание межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент в газоадсорбционной хроматографии на пористых полимерных сорбентах методом линейного разложения параметров удерживания // Журн. физ. химии. 1989. Т 63. №9. с. 2533-2535
6. 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

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

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

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

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

Ivanov Sergey P. – Ph. D.; Institute of Organic Chemistry of Ufa Scientific Centre of Russian Academy of Science, Ufa, ivanov_sp@anrb.ru

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