

Получение кремнеземного адсорбента, модифицированного частично метилированным β -циклодекстрином, и изучение его сорбционных свойств

А.В. Соболев

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Обоснование. Поскольку для газовой хроматографии количество адсорбентов не так велико, как число неподвижных жидких фаз, важной задачей является разработка новых модифицированных адсорбентов. Для физического модифицирования можно использовать различные хиральные макроциклические соединения.

Макроциклы, в частности циклодекстрины, способны образовывать комплексы включения по типу «гость–хозяин», за счет чего может обеспечиваться селективное разделение структурных и оптических изомеров.

Цель — изучение адсорбционных свойств кремнеземного адсорбента Силохрома С-80, модифицированного гептакис(2,6-ди-О-метил)- β -циклодекстрином.

Методы. Модифицированный адсорбент получали нанесением макроциклического модификатора на поверхность Силохрома С-80 из раствора с последующим удалением растворителя отгонкой под вакуумом. Свойства синтезированного адсорбента изучали в условиях газоадсорбционной хроматографии. В качестве адсорбатов использовали алканы и алканола нормального и разветвленного строения, бензол и его производные, циклические и бициклические соединения. Термодинамические характеристики адсорбции рассчитывали на основании температурных зависимостей констант Генри адсорбции.

Результаты. В работе было проведено сравнение адсорбционных свойств исходного силохрома (Sil) и модифицированного адсорбента (Sil@2,6dm-b-CD). Было обнаружено, что для всех исследованных соединений независимо от полярности и размеров их молекул на адсорбенте Sil@2,6dm-b-CD величины констант Генри больше, чем на адсорбенте Sil. Также следует указать на то, что при переходе от исходного адсорбента к модифицированному исчезает линейная зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для *n*-акланов. Особенно здесь выделяется *n*-гексан, длина молекулы которого близка к высоте молекулы циклодекстрина. Для определения характера адсорбции на адсорбенте с циклодекстрином было проведено сравнение значений величины изменения энтропии, полученных экспериментальным путем и рассчитанных по модели локализованной адсорбции. Для адсорбента Sil@2,6dm-b-CD адсорбция практически всех изученных адсорбатов в первом приближении отвечает модели локализованной адсорбции, что указывает на образование комплексов включения по типу «гость–хозяин». Менее всего с этой моделью соотносится поведение хлорпроизводных метана и бензола, однако и для них величина изменения энтропии при адсорбции по абсолютному значению выше, чем на исходном адсорбенте. Указываемые эффекты, по-видимому, можно связать с образованием комплексов типа «гость–хозяин» в случае адсорбента Sil@2,6dm-b-CD.

Синтезированный адсорбент проявил высокую селективность при разделении соединений с шестью атомами углерода, так, фактор разделения для пары гексин-1/гексан составил 1,53, для пары циклогексан/гексан — 4,00, для пары циклогексан/бензол — 1,91, однако разделение гексана и гексена-1 во всем изученном интервале температур не наблюдалось, и фактор разделения составил 1,04.

На модифицированном адсорбенте наблюдается разделение октана и его изомеров (рис. 1), причем позже всех элюируется 2,2,3,3-тетраметилбутан, это может быть связано с возможностью образования прочных комплексов с частично метилированным циклодекстрином. Так, фактор разделения для пары *n*-октан/2,2,4-триметилпентан составил 1,15, для пары 2,2,3,3-тетраметилбутан/*n*-октан — 1,47, для пары 2,2,3,3-тетраметилбутан/2,2,4-триметилпентан — 1,68.

Выводы. Обнаружено, что константы Генри адсорбции после модифицирования Силохрома частично метилированным β -циклодекстрином возрастают для всех соединений независимо от полярности. Анализ термодинамических характеристик адсорбции показал, что монослой гептакис(2,6-ди-О-метил)- β -циклодекстрина

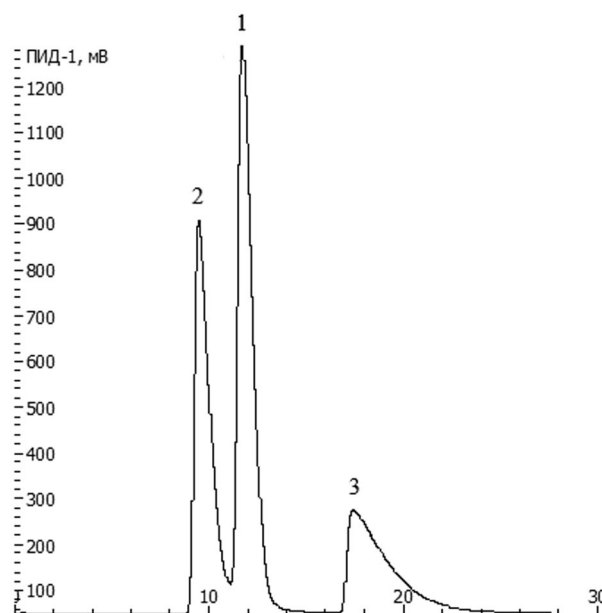


Рис. 1. Хроматограмма разделения н-октана и его изомеров при $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 40\text{ кПа}$:
1 — н-октан, 2 — 2,2,4-триметилпентан, 3 — 2,2,3,3-тетраметилбутан

способен к комплексообразованию со всеми изученными адсорбатами. Адсорбент на основе Силохрома С-80 с нанесенным частично метилированным циклодекстрином селективно адсорбирует некоторые углеводороды с шестью атомами углерода и изомеры октана, порядок элюирования при этом определяется прочностью образующихся комплексов.

Ключевые слова: макроциклические соединения; циклодекстрины; кремнеземный адсорбент; газосорбционная хроматография; термодинамические характеристики адсорбции; селективность.

Сведения об авторе:

Андрей Викторович Соболев — студент, группа 4501-040501D, факультет фундаментальной и прикладной химии; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия. E-mail: andrey.sobolev.2001@mail.ru

Сведения о научном руководителе:

Кирилл Александрович Копытин — кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия. E-mail: kopitin.ka@ssau.ru