

УДК 544.258+[546.26:539.216.2

С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС МЕДИ КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ КОНЦЕНТРАТОР АМИНОВ

### LIQUID CRYSTALLINE COMPLEX OF COPPER AS SELECTIVE CONCENTRATOR OF AMINES

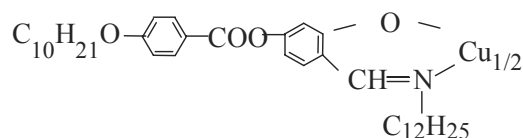
Институт химии растворов РАН, 153045 Иваново, ул. Академическая, 1

*Исследована сорбция алифатических аминов и алканов на смектической и изотропной фазах комплекса меди. Обнаружено, что данный сорбент может использоваться для извлечения и концентрирования примесей аминов из воздуха. Мезоморфная структура комплекса меди обладает высокой селективностью к геометрическим изомерам и трудноразделимым смесям ароматических соединений.*

*Sorption of aliphatic amines and alkanes on the smectic and isotropic phases of a Cu complex was investigated. It was found that this sorbent could be used to extract and concentrate amine traces from air samples. The mesomorphous structure of Cu complex is highly selective to geometric isomers and hardly separated aromatic mixtures.*

Амины являются одними из наиболее распространенных токсичных веществ, загрязняющих воздух. Они содержатся в выбросах предприятий органического синтеза, производств минеральных удобрений и фармацевтических изделий. Низкие значения предельно допустимых концентраций аминов обуславливают необходимость их предварительного концентрирования. Наиболее часто для извлечения примесей из загрязненного воздуха применяют хемосорбенты. Селективными сорбентами для извлечения из воздуха примесей сероводорода, аммиака и аминов являются поликомплексонаты меди (II). Определение аминов в ГЖХ часто затруднено ввиду их взаимодействия с неподвижной фазой. Для такого анализа более всего подходят пористые полимеры. В последнее время синтезированы пористые полимеры с заданной степенью сшивки, которые можно использовать без предварительной обработки, но таких специфических сорбентов мало [1].

В настоящей работе впервые исследованы возможности использования сорбента на основе жидкокристаллического бис[(*n*-алкоксифенилоксикарбонил)салицилаль-*N*-додецилимин]ато меди в качестве концентратора предельных аминов и для аналитического разделения широкого круга веществ. Структурная формула мезогена и температуры фазовых переходов представлены ниже:



C • 375 • S<sub>m</sub> • 397.5 • N • 399.5 • I

### Экспериментальная часть

Изучение сорбционных свойств жидкокристаллического комплекса меди проводили на газовом хроматографе «Chrom-5» (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Мезоген наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,125 – 0,160 мм, «Chematrol», Чехия) в количестве 5 мас. % путем упаривания из раствора хлороформа. Полученным сорбентом под вакуумом заполняли металлические колонки размером 1 м x 3 мм. Колонку кондиционировали в течение 6 часов при максимальной температуре опыта 410 К. В качестве газа-носителя использовали гелий. Расход гелия измеряли пенным расходомером при каждой температуре опыта по окончании определения времени удерживания сорбата. В работе использовали микрошприц объемом 1 мкл («Hamilton», Швейцария). Мертвое время удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ-2 с погрешностью не более 0,01 с. Выполняли пять параллельных измерений с отклонением от среднего значения не более 0,5 %. Критериями того, что эксперимент выполняли в области соблюдения закона Генри, служили независимость времен удерживания от величины вводимой в колонку пробы и симметричность хроматографических пиков [2].

В качестве сорбатов использовали соединения различных химических классов: *n*-амины, *n*-алканы, *n*-спирты, кетоны, моно- и дизамещенные производные бензола и нафталина, полиароматические и азотсодержащие углеводороды квалификации «ч» и «х.ч» для хроматографии.

### Обсуждение результатов

Методом ГЖХ были определены коэффициенты уравнения зависимости  $V_g$  аминов на жидкокристаллическом сорбенте от температуры  $\ln V_g = a + bT^{-1}$  ( $R 0,992$ ) и парциальные мольные энтальпии растворения сорбатов в смектической и изотропной фазах комплекса меди (табл. 1).

Таблица 1

**Физико-химические характеристики растворения *n*-аминов в смектической и изотропной фазах комплекса меди**

Сорбат	<i>S</i>			<i>I</i>		
	<i>a</i>	<i>b</i>	$-\Delta_{\text{soln}}H$	<i>a</i>	<i>b</i>	$-\Delta_{\text{soln}}H$
Этиламин	7,19	6754,1	56,2	-9,58	6867,2	57,1
<i>n</i> -Пропиламин	14,44	9183,8	76,4	-15,89	9907,6	82,4
<i>n</i> -Бутиламин	-	-	-	-18,77	11251,0	93,5

На рис. 1 представлены зависимости парциальных мольных энтальпий растворения предельных алканов и аминов от поляризуемости органических соединений. При переходе от *n*-этил- к *n*-бутиламину парциальные мольные энтальпии растворения понижаются от -60 до -90 кДж/моль, что по величине соответствует специфическому межмолекулярному взаимодействию [3]. Таким образом, исследуемый комплекс меди ведет себя не как хемосорбент, а как специфический молекулярный сорбент. Это обеспечивает наличие острых симметричных пиков аминов в изотропной фазе комплекса меди. В смектической фазе задние края пиков незначительно растянуты.

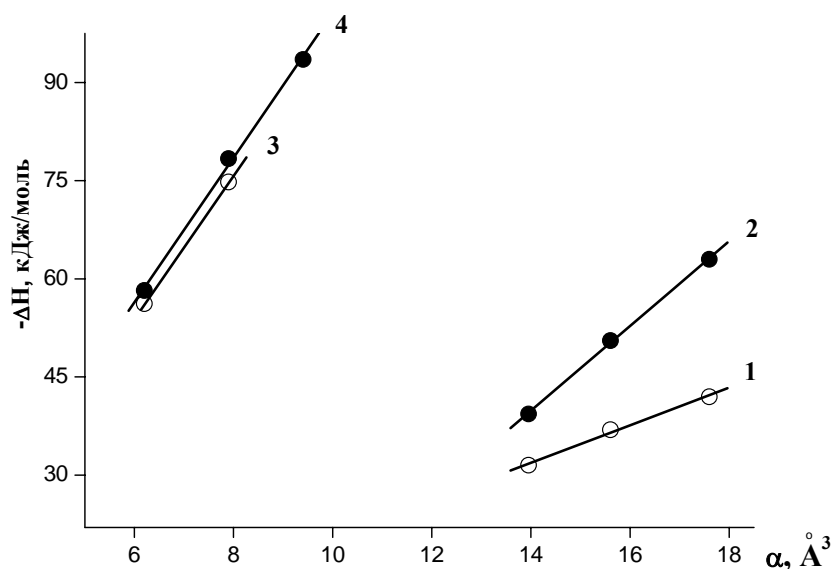


Рис. 1. Зависимости парциальных молярных энтальпий растворения *n*-алканов (1, 2) и *n*-аминов (3,4) в смектической (○) и изотропной (●) фазах комплекса меди от поляризуемостей молекул сорбатов

Низкие значения энтальпии растворения алифатических аминов в мезоморфной и изотропной фазах комплекса меди свидетельствуют о возможности использования данного сорбента для селективного концентрирования. С этой целью зависимость сорбции этиламина  $\ln V_g = -12,59 + 7892,3T^{-1}$ , полученная при температурах существования кристаллической фазы комплекса меди 80 – 100 °С, была экстраполирована к комнатной температуре 20 °С. Установлено, что для сорбатов данного класса объемы удерживания превышают  $10^6$  мл/г, что позволяет использовать сорбент для концентрирования предельных аминов.

Для проверки метода были проведены серии экспериментов с образцами воздуха, содержащего метанол, *n*-пропиламин и *n*-гептан на пассивном пробоотборнике, применяя стандартную методику эксперимента [4]. В качестве концентратора использовался сорбент Хроматон N-AW (0, 125 – 0,14), модифицированный комплексом меди в количестве 5 мас. %, масса 0,01 г. Хроматограммы проб газовой смеси представлены на рис. 2: а) до накопления; б) после 20 минут концентрирования растворителей. Полная десорбция анализируемых веществ наблюдалась при температуре 100 °С. Методом прямой калибровки было установлено, что исследованный сорбент обладает эффектом накопления алифатических аминов приблизительно  $2 \text{ мкмоль/м}^2$  и может успешно использоваться для селективного концентрирования данного класса веществ.

Комплекс меди, использованный в данной работе, отличается высокой анизотропией поляризуемости и геометрической анизотропией за счет удлинения углеродного скелета введением концевых децилоксифенилоксикарбонильных групп. Это обусловило возможность его использования не только для накопления, но и разделения ами-

нов при температуре существования нематической фазы (табл. 2). Следует отметить, что разделение алифатических аминов на комплексах переходных металлов аналогичного строения, но не проявляющих жидкокристаллические свойства, не достигнуто из-за медленного установления равновесия [5].

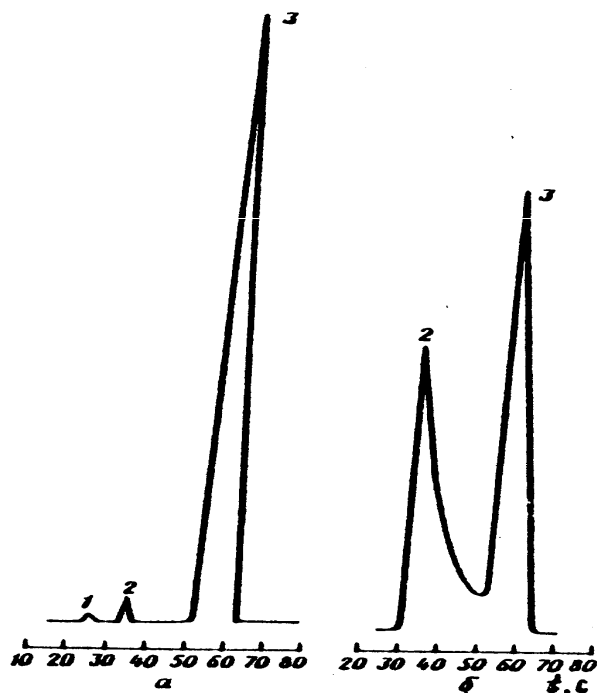


Рис. 2. Хроматограммы компонентов газовой смеси:  
1 – метанол; 2 – *n*-пропиламин, 3 – *n*-гексан; колонка Инертон 5 % SE-30  
(0,1 – 0,25 мм), длина 3 м,  $T = 40^\circ\text{C}$ , чувствительность регистрации 10/128

Основной характеристикой стационарных фаз в газовой хроматографии является эффективность колонки, которая определялась по *n*-ксилолу при температуре существования жидкокристаллических фаз мезогенов и расходе газа-носителя 25 мл/мин. ВЭТТ изучаемых неподвижных фаз равна 1,8 мм, что свидетельствует о небольшом кинетическом размывании хроматографических пиков.

В качестве критерия разделения сорбатов использовали коэффициенты селективности  $\alpha$ , рассчитанные как отношение их приведенных времен удерживания [6]. Значения полученных коэффициентов селективности сорбатов в мезоморфных фазах комплексов меди (I) и никеля (II) аналогичного строения представлены в таблице 2. Установлено, что жидкие кристаллы обладают достаточно высокой селективностью к различным классам органических соединений и могут быть использованы во всем интервале существования мезофаз.

Таблица 2

**Результаты разделения двухкомпонентных смесей органических соединений ( $t_R$  – время удерживания второго соединения)**

Соединения	I		II			
	N (399 K)		S (405 K)		N (409 K)	
	$\alpha$	$t_R, c$	$\alpha$	$t_R, c$	$\alpha$	$t_R, c$
<i>n-алканы</i>						
гексан – гептан	2,3	42	1,1	39	1,1	38
гептан – октан	1,9	53	1,2	47	1,2	46
октан – нонан	1,9	73	1,3	62	1,3	60
нонан – декан	2,0	101,9	1,3	81,8	1,4	78,6
<i>n-спирты</i>						
гексанол – гептанол	1,5	113	1,7	139	1,6	122
гептанол – октанол	1,3	288	1,6	146	1,5	135
октанол – нонанол	1,4	390	1,7	230	1,8	213
нонанол – деканол	1,8	677	1,8	407	1,7	356
<i>изомеры ксилола</i>						
<i>n</i> -ксилол – <i>m</i> -ксилол	1,04	61	1,02	82	1,03	79
<i>диметилпиридины</i>						
3,4-лутидин – 3,5-лутидин	1,3	110	1,3	110	1,3	102
<i>гетероциклические азот-содержащие соединения</i>						
анилин – N-метилпирролидон	1,2	151	1,4	207	1,5	189
метилпирролидон – N,N-диметиланилин	1,3	193	1,6	320	1,5	285
фенантридин – акридин	1,04	140				
пиридин – пиперидин	1,1	71	1,9	102	2,9	87
морфолин – пиридин	1,3	81	1,2	124	1,2	101
<i>n</i> -этиламин – <i>n</i> -пропиламин	4,7	280				
<i>n</i> -пропиламин – <i>n</i> бутиламин	1,4	406				

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант РНП.2.2.1.1.7280)

### Список литературы

1. *Rotzche H.* Stationary phases in Gas Chromatography. Amsterdam: Elsvier, 1991. 88 p.
2. Руководство по газовой хроматографии: В 2 ч. Ч. 1. / Под ред. Э. Лейбниц, Х. Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. 480 с.
3. *Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
4. Концентрирование следов органических соединений // Проблемы аналитической химии: Сб. науч. трудов. М.: Наука, 1990. 280 с.
5. *Слижов Ю. Г., Гавриленко М. А.* Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: Спецлит, 2003. 136 с.
6. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 262 с.

Поступила в редакцию 25.09.2007 г.