

СУНЦ МГУ имени М.В. Ломоносова

Термодинамика сорбции углеводородов различных  
классов на полимере метатезисный  
поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7)

Курсовая работа

Ученицы 10 "Л"

Хульт Е.К.

Научный руководитель:

С.н.с. ИНХС РАН

к.х.н. А.Ю. Канатьева

Москва 2018

## 1. Введение

Газовая хроматография – это широко используемый аналитический метод, применимый для качественного и количественного анализа веществ. Существует ряд критериев, которым должно соответствовать вещество, чтобы его можно было использовать в качестве стационарной фазы в газовой хроматографии. Большая внутренняя пористость, умеренная селективность, термоустойчивость. Особый интерес представляют кремнийсодержащие производные норборнена (триметилсилильные, например). В последние несколько лет было исследовано несколько полимеров этой группы, как с точки зрения мембранных разделений, так и с точки зрения применения в ГХ в качестве стационарной фазы.

Полимер метатезисный поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) – среди новых материалов, полученных в феврале 2018 года в лаборатории кремнийорганических соединений ИНХС РАН. Наряду с другими полимерами [1] он проявляет высокую газопроницаемость и является характерным мембранным полимером. В то же время среди изученных образцов [1] он единственный может быть потенциально использован в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии, что требует проведения дополнительных исследований – определения термической стойкости полимера, физико-химических характеристик взаимодействия различных сорбатов с неподвижной фазой.

**Цель настоящей работы** – рассчитать термодинамические функции сорбции (изменение энтальпии и энтропии) углеводородов различных классов на полимере метатезисный поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7). Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выбрать для исследования органические соединения различных классов, которые позволят провести сравнение особенностей взаимодействия их с неподвижной фазой.
2. Провести анализ каждого из выбранных веществ по три раза при минимум трех различных температурах.
3. Рассчитать фактор удерживания  $k$  для каждого соединения при каждой температуре, для чего необходимо определить время выхода неудерживаемого компонента (системное время).
4. Рассчитать величины изменений энтальпии и энтропии при сорбции, пользуясь зависимостью  $\ln k$  от обратной температуры  $1/T$ , и сравнить их между собой.

## 2. Литературный обзор

### 2.1. Хроматография

Хроматография представляет собой аналитическую методику, обычно используемую для разделения смеси химических веществ на отдельные ее компоненты с последующим качественным и/или количественным анализом. Существует много типов хроматографии, но все они используют одни и те же основные принципы и основываются на распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами – стационарной и подвижной. Стационарной (или неподвижной) фазой обычно служит твердое пористое вещество, часто называемое сорбентом, или нанесенная на твердое вещество тонкая пленка вязкой жидкости. Подвижная же фаза – это газ или жидкость, протекающая через неподвижную фазу.

Хроматографический анализ состоит из введения образца, фактического разделения и обнаружения. Поток подвижной фазы достигается с помощью давления (гидравлический насос, давление газа) или капиллярной силы, либо путем приложения электрического напряжения (электрохроматография, капиллярный электрофорез).

Без детекторов хроматография немыслима. Нужно увидеть, когда вещество проходит через определенную часть хроматографической системы. Для каждого типа хроматографии используются различные системы обнаружения: основанные на получении данных о физических свойствах веществ (поглощение света, флюоресценция, рассеяние света, теплопроводность), на химических реакциях (например, в электрохимическом детекторе, пламенно-ионизационном детекторе), а также на обоих принципах (например, в пламенно-фотометрическом детекторе).

Хроматография применяется, с одной стороны, в производстве для очистки веществ (препаративная хроматография), с другой стороны, в химическом анализе, чтобы разделить смеси веществ с целью идентификации и/или количественного анализа. Хроматография используется в органической химии, фармацевтике, биохимии, биотехнологии, микробиологии, пищевой химии, а также в неорганической химии [2].

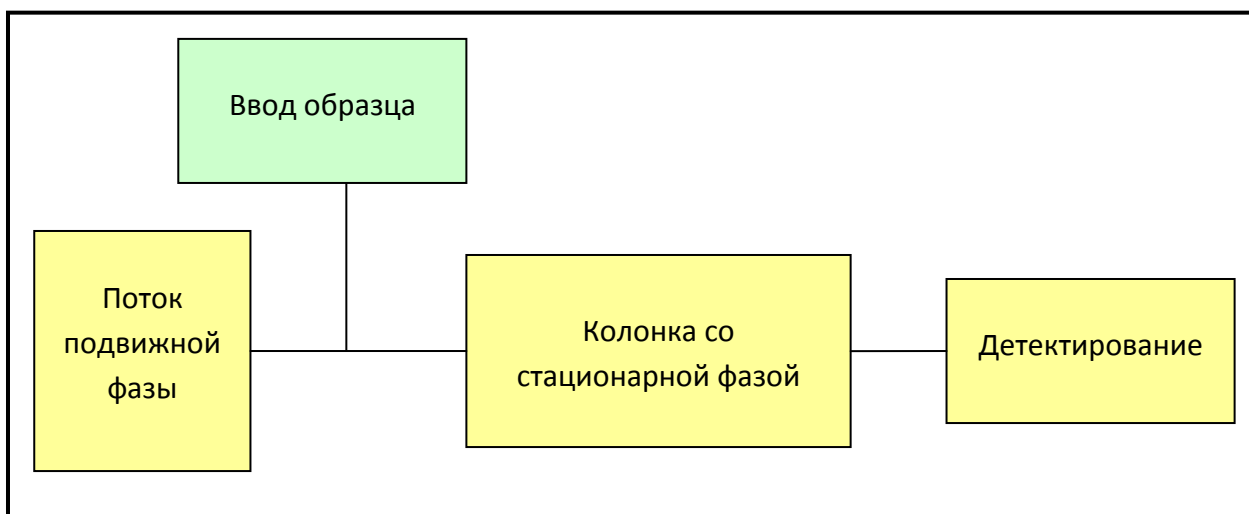


Рис. 1. Условная схема хроматографа

## **2.2. Газовая хроматография**

Газовая хроматография (или ГХ) применима только к летучим и термостабильным (не разлагающимся при высокой температуре) компонентам. Таких органических соединений не очень много, но именно они больше всего используются человеком в быту. В этом типе хроматографии используют в качестве подвижной фазы инертный (то есть не взаимодействующий ни с неподвижной фазой, ни с анализируемыми соединениями) газ, такой как азот или гелий, в определенных случаях это может быть водород. Газ-носитель пропускают через свернутую капиллярную трубку, так называемую колонку, которая обычно имеет длину 30-100 метров, внутренний диаметр 0,25-0,53 мм. Эта разделительная колонка состоит сегодня в основном либо из кварцевого стекла с полиимидным покрытием, либо из алюминия. Она покрыта внутри определенной стационарной фазой и расположена в термостате с программируемой температурой. После ввода образца веществ, которые транспортируются газом-носителем, они попадают в колонку и задерживаются на стационарной фазе колонки в течение разного времени в зависимости от их физико-химических свойств. Детектор определяет время выхода вещества из колонки, что в итоге приводит к разделению смеси. Таким образом, возможно довольно быстрое и простое качественное и количественное определение состава очень сложных смесей [2, 3].

## **2.3. Обращенная газовая хроматография**

Обращенная газовая хроматография (или ОГХ) – это мощная, универсальная, чувствительная и относительно быстрая техника для характеристики физико-химических свойств веществ. Это также широко используемый метод определения свойств поверхности [4].

Основное отличие обращенной газовой хроматографии от прямой – это объект исследования. Если в прямой ГХ объект исследования – это сорбат, то в обращенной ГХ это сорбент. Свойства сорбента исследуют, внося в колонку определенные вещества, обладающие интересующими исследователя свойствами [5]. В данный момент обращенная газовая хроматография широко используется для исследования различных полимеров [6].

## **2.4. Норборнен и его производные**

Норборнен (англ. norbornene, в англоязычной литературе также norbornylene и norcamphene) – бициклический непредельный углеводород, название по ИЮПАК – бицикло[2.2.1]–гепт–2–ен (рис. 2). При комнатной температуре это твердое летучее белое

вещество с острым запахом, огнеопасное, опасное для здоровья (может вызывать раздражение глаз, кожи, дыхательных путей).

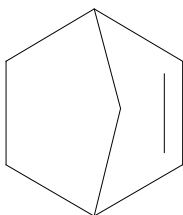


Рис. 2. Структурная формула норборнена

Ввиду деформации кольца в молекуле реакционная способность норборнена увеличивается. Он вступает в реакции присоединения и замещения, как и другие циклоалкены, а также способен полимеризоваться, в том числе с разрывом цикла. Полинорборнены представляют собой полимеры с высокой оптической прозрачностью и демонстрируют набор уникальных свойств, включая плотную упаковку в аморфном состоянии, высокие температуры стеклования, большой показатель преломления, низкое двулучепреломление и значительную хрупкость [7].

Норборнен является исходным материалом для фармацевтических промежуточных продуктов, пестицидов, искусственных духов и общего органического синтеза.

Впервые норборнен был синтезирован с помощью реакции Дильса-Альдера из этилена и 1,3-циклопентадиена (рис. 3) [8].

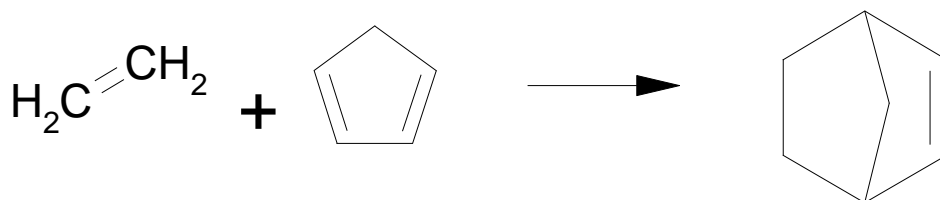


Рис. 3. Синтез норборнена

Недавно на основе норборнена были синтезированы несколько различных полимеров с внутренней пористостью с разным положением триметилсилильных или трибутоксисилильных (в нашем случае) групп, и они были исследованы как кандидаты на стационарную фазу в капиллярной газовой хроматографии. В том числе в феврале 2018 г. в ИНХС РАН им. Топчиева в лаборатории кремнийорганических соединений был синтезирован и наш полимер, и мы самые первые начали его исследование.

До этого были оценены кинетические и термодинамические характеристики разных производных норборнена с разным положением триметилсилильных групп, и оказалось, что только полимер с вицинальным распределением триметилсилильных групп (так, что они прикреплены к двум смежным атомам углерода) может стать потенциальным кандидатом для применения в капиллярной газовой хроматографии в качестве неподвижной фазы.

Колонки со стационарной фазой на основе этого полимера демонстрируют уникальную селективность, умеренную термостабильность и относительно высокую эффективность [1, 9]. Особые надежды возлагались на поли(3,4-бис(триметилсилил)трициклононен-7), также на поли(5,6-бис(триметилсилил)норборнен) и на поли(5-(триметилсилил) норборнен). В 2004 году с помощью обращенной газовой хроматографии уже был исследован поли(5,6-бис(триметилсилил)норборнен) [10]. Были основания полагать, что хорошо проявит себя поли(3,4-бис(триметилсилил)трициклононен-7).

Сейчас мы начали рассматривать полимеры с трибутоксисилильными группами, и метатезисный поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) – первый среди них (рис. 4). Мы начали исследование с термодинамики сорбции на нем различных углеводородов.

Рис. 4. Метатезисный поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7)

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Алгоритм расчета

1) Определив время удерживания для различных углеводородов, рассчитаем фактор удерживания по формуле

$$k = (t_R - t_M)/t_M \quad (1)$$

Здесь  $k$  – это фактор удерживания,  $t_R$  – время удерживания сорбата,  $t_M$  – время выхода неудерживаемого вещества.

2) Строим график зависимости  $\ln K = f(1/T)$  (таблица 1), который описывается прямой вида

$$\ln K = -\Delta H/T + \Delta S \quad (2)$$

Здесь  $\Delta H$  – энтальпия сорбции,  $T$  – абсолютная температура,  $\Delta S$  – энтропия сорбции,  $K = k \cdot \beta$ , где  $k$  – фактор удерживания,  $\beta$  – фазовое отношение, индивидуальное для каждой колонки (в нашем случае 319) [2, 3, 12-14].

3) По уравнению полученной прямой можно рассчитать величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . (рис. 5)

### 3.2. Условия проведения эксперимента

Эксперимент проводили на газовом хроматографе со следующими параметрами: длина – 15 метров, внутренний диаметр – 0,22 миллиметра, толщина слоя полимера – 0,21 микрон.

В качестве неударживаемого вещества был использован бутан (смесь н-бутана и изобутана).

Для исследования были выбраны следующие вещества: н-гексан, н-гептан, н-октан, бензол, толуол, м-ксилол, п-ксилол и этанол и н-бутанол для сравнения.

Был определен фактор удерживания для каждого вещества при пяти температурах (50, 70, 90, 110 и 130 градусов Цельсия) при постоянном давлении 70 кПа и рассчитаны энтальпия и энтропия сорбции с помощью Microsoft Excel.

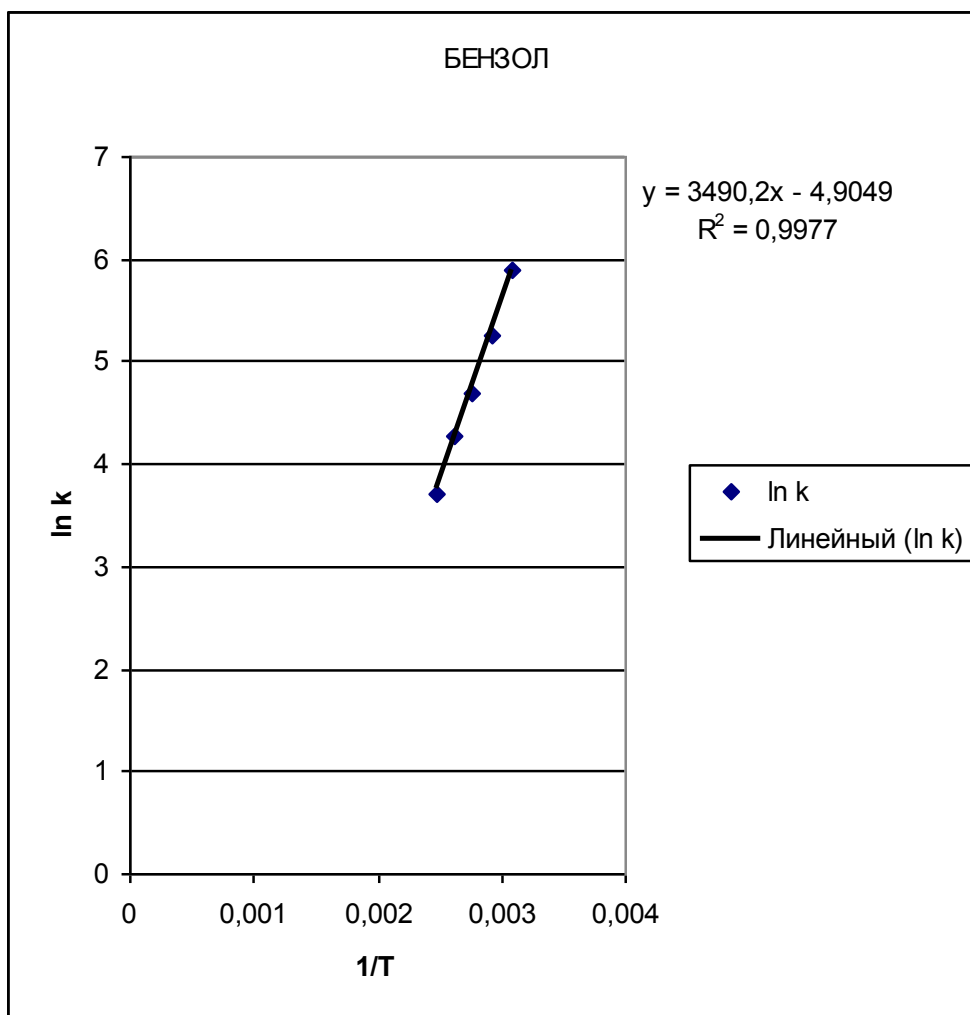


Рис. 5. График зависимости  $\ln K$  от  $1/T$  для бензола.

Таблица 1. Зависимость  $\ln K$  от  $1/T$  для бензола.

T, °C	1/T, 1/K	ln K
50	0,00309	5,89524
70	0,00291	5,25513
90	0,00275	4,69272
110	0,00261	4,27087
130	0,00248	3,71044

#### 4. Результаты и обсуждение

Значения энтальпии и энтропии сорбции приведены в таблице 2.

Рассмотрим ряд бензол-толуол-ксилол. Как видно, энтальпия сорбции возрастает по модулю с увеличением молярной массы вещества. То же самое можно сказать и об энтропии, потому что заместители у бензольного кольца все равно обладают какой-то подвижностью по сравнению с плоским бензолом.

Рассмотрим ряд гексан-гептан-октан. Наблюдается сходная тенденция: с увеличением молярной массы цепь растет, и при сорбции теряется больше степеней свободы, соответственно, энтропия сорбции возрастает.

Рассмотрим, как ароматичность влияет на энтальпию и энтропию сорбции на примере гексана и бензола. Теплота сорбции больше для бензола, потому что его структура ближе к структуре полимера. Однако энтропия больше для гексана. Это можно объяснить тем, что гексан – более гибкая молекула, и степеней свободы у нее теряется при сорбции больше.

Таблица 2. Энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ) сорбции различных углеводородов на полимере метатезисный поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7)

	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль*К)
Бензол	-3490,2	4,90
Толуол	-3909,2	5,17
М-ксилол	-4418,2	5,76
П-ксилол	-4393,7	5,64
Гексан	-3361,3	5,46
Гептан	-3876,0	6,01
Октан	-4229,1	6,14
Н-бутанол	-3595,8	5,03
Этанол	-1989,7	2,26

Как оказалось, к сожалению, мета- и пара- изомеры ксилола на данном полимере разделить нельзя, так как уже при низких температурах разница во времени удерживания составляет лишь несколько сотых минуты, а при 110 и 130 градусах полностью совпадает. Но это не является принципиальным недостатком, так как сорбенты, селективные в



отношении мета- и пара- изомеров, не так уж и часто встречаются, хотя, безусловно, возможность разделять их была бы большим плюсом для нашего полимера.

Спирты (этанол и бутанол), как и следовало ожидать, задерживаются исследуемым сорбентом очень плохо. При 130 градусах время удерживания этанола совпадает с «временем удерживания» неудерживаемого вещества.

По характеристикам сорбции метатезисный поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) близок к непористым силоксанам.

### **Заключение**

По итогам исследования можно сказать, что метатезисный поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) показал себя как хороший кандидат для использования в качестве сорбента в газовой хроматографии, и далее мы продолжим его изучение.

## Список литературы

1. E. Yakubenko, A. Korolev, P. Chapala, M. Bermeshev, A. Kanateva, A. Kurganov. New stationary phases for gas chromatography based on polymers with intrinsic porosity. // *Analytica Chimica Acta*. – 2017. – Vol. 986. – P. 153-160.
2. Ю.А. Золотов, Е. Н. Дрохорова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2002. – 265-339 с.
3. Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. Учеб. Пособие для химических специальностей вузов. - М.: Высшая школа, 1997. – 7-17, 37-39, 72-77 с.
4. Yuri Yampolskii, Nikolay Belov. Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography.// *Macromolecules*. - 2015. – Vol. 48, N 19. – P. 6751–6767.
5. Costas G. Panayiotou. Inverse gas chromatography and partial solvation parameters. // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol. 1251. – P. 194– 207.
6. Aleksandra B. Nastasovi', Antonije E. Onjia. Determination of glass temperature of polymers by inverse gas chromatography.// *Journal of Chromatography A*. – 2008. - Vol. 1195. – P. 1–15.
7. Material Safety Data Sheet. [Электронный ресурс]. URL: <https://fscimage.fishersci.com/msds/66955.htm> (дата обращения 03.12.2017)
8. George B. Kauffman. Happy and Unhappy Balls: Neoprene and Polynorbornene / George B. Kauffman, Stewart W. Mason, Raymond B. Seymour // *Product of chemistry* / George B. Kauffman. – California: California State University, 1990, March. – Volume 67, number 3. – p. 199.
9. Е.Е. Якубенко, А.А. Королев, П.П. Чапала, М.В. Бермешев, А.Ю. Канатьева, А.А. Курганов. Хроматографический метод определения коэффициентов диффузии легких углеводородов в полимерах. // *Журнал физической химии*, 2017. - Том 91, № 1. - С. 171-177
10. Yu.P. Yampolskii, S.A. Soloviev, M.L. Gringolts. Thermodynamics of sorption in and free volume of poly(5,6-bis(trimethylsilyl)norbornene).// *Polymer*. – Toronto, 2004. – Vol. 45. – P. 6945–6952.
11. Ezat Khosravi, Yusuf Yagci, Yuri Savelyev. *New Smart Materials via Metal Mediated Macromolecular Engineering*. - Netherlands, Dordrecht: Springer, 2008. - 324-325.
12. А.В.Киселев, Я.И.Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. – М: Наука, 1967. – С. 117

13. N.A. Belov, A.P. Safronov, Yu.P. Yampolskii. Inverse Gas Chromatography and the Thermodynamics of Sorption in Polymers.// Polymer Science, Ser. A. – 2012. - Vol. 54, N. 11. – P. 859–873.
14. Henryk Grajek. Rediscovering the problem of interpretation of chromatographically determined enthalpy and entropy of adsorption of different adsorbates on carbon materials. Critical appraisal of literature data.// Journal of Chromatography A. – 2007. - Vol. 1145. – P. 1–50