

УДК 543.61, 543.631

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ZIF-8 В СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ И ХРОМАТОГРАФИИ

© Кулагина Е.И., Мартина Ю.В., Копытин К.А.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара, Российская Федерация*

e-mail: kulagina.katerina@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей в области разделения сложных смесей, содержащих различные изомерные соединения, является создание новых сорбентов, изучение их сорбционных характеристик и возможных условий применения. Перспективным направлением в качестве сорбентов нового поколения представляется использование металл-органических каркасных структур (МОКП) – цеолитоподобных соединений. За последние несколько лет было изучено и синтезировано более чем 20 000 подобных соединений. Интерес к ним обусловлен в первую очередь их структурным разнообразием и рядом преимуществ перед другими сорбентами. Металл-органические каркасные полимеры – это класс гибридных кристаллических соединений, которые состоят из металлических координационных центров и органических линкеров, связанных между собой сильными ковалентными связями. Причем металлы и линкеры, образующие структуру МОКП, влияют на размер и форму пор. За счет своих уникальных свойств каркасные полимеры успешно применяются в разделении смесей методом газовой хроматографии, аккумуляции и сорбционном хранении газов, используются в катализе, в адресной доставке лекарств с возможностью контролируемого их высвобождения, а также в мембранных технологиях.

Таким образом, целью данного исследования являлось изучение сорбционных свойств металл-органического каркасного полимера ZIF-8 методом газовой хроматографии.

Объектом исследования являлся цеолитовый имидазольный каркас ZIF-8, который характеризуется химической и термической устойчивостью. Шестиугольные «окна» в структуре ZIF-8 являются достаточно узкими ($\approx 3,4 \text{ \AA}$), а диаметр пор внутри полимера составляет $\approx 11,4 \text{ \AA}$. Получение образцов ZIF-8 осуществлялось сольвотермическим методом с использованием 2-метилимидазола и хлорида цинка в качестве реагентов. Синтез осуществлен сотрудниками лаборатории МНИЦТМ «Самарский государственный технический университет». Очищенным и активированным МОКП заполняли кварцевый капилляр диаметром 0,53 мм и длиной 80 см. Газохроматографический эксперимент проводился на хроматографе «Кристалл 5000.2» с детектором по теплопроводности (ДТП). Для нахождения термодинамических характеристик сорбции из хроматографических данных были рассчитаны величины факторов удерживания (k).

Обнаружено, что зависимости логарифма фактора удерживания от обратной температуры для n -алканов носят линейный характер во всем изученном температурном интервале. В ряду гомологов n -алканов с удлинением цепи молекулы прослеживается увеличение наклона зависимости, что указывает на рост величины изменения внутренней энергии.

В случае углеводородов с шестью атомами углерода наибольшее удерживание отмечалось для ароматических молекул бензола, которые способны взаимодействовать с лигандами в структуре каркаса за счет π -электронов. В свою очередь, наибольший

наклон температурной зависимости логарифма фактора удерживания отмечен для н-гексана, имеющего вытянутые линейные молекулы, что указывает на большую энергию взаимодействия его с каркасом, чем бензола и циклогексана.

Анализ полученных температурных зависимостей логарифма фактора удерживания н-октана и его изомеров (2,3-диметилгексан, 2,3,4-триметилпентан, 2,2,4-триметилпентан) позволил сделать вывод, что их удерживание зависит от линейных размеров молекул. Слабее всего удерживаются наиболее разветвленные триметилпентаны, что обусловлено стерическими затруднениями при их взаимодействии с окном поры каркаса ZIF-8. Следует отметить, что в случае тяжело разделяемых 2,3-диметилгексана и 2,3,4-триметилпентана селективность разделения составляет 1,1 ($t = 120^\circ\text{C}$), а для хорошо разделяемой пары изомеров октана селективность равна 1,85 во всем изученном температурном интервале.

На примере хлорпроизводных метана установлено, что удерживание на колонке с ZIF-8 определяется не величиной дипольного момента, а формой и объемом молекулы. Из трех хлорпроизводных сильнее всего удерживаются объемные трихлор- и тетрахлорпроизводные.

Из полученных температурных зависимостей логарифмов фактора удерживания были рассчитаны термодинамические характеристики сорбции, которые имеют достаточно низкие значения для всех соединений. Это может указывать на небольшой вклад микропористой структуры ZIF-8 в энергию взаимодействия между сорбатом и металл-органическим каркасом. По-видимому, свободному взаимодействию молекул сорбатов с порами ZIF-8 препятствует малый размер его окон (3,4 Å). Таким образом, выявлено, что на МОКП ZIF-8 наблюдается смешанный механизм удерживания, в котором реализуются ситовый эффект и возможность специфических взаимодействий между молекулами сорбатов и компонентами каркаса.