

Дальнейшей перспективой развития данного направления является улучшение равномерности распределения модификатора и аналита. Устранение крупных пор, образованных крупными газовыми включениями при застывании матриц, позволит также дополнительно улучшить равномерность выхода вещества из полимерных матриц.

УДК 544.774.4

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ZN-ТРЕОНИНА И АЭРОГЕЛЯ АГАРА

Баландина К.С., Осокина Н.А., Шокиров С.С., Гуськов В. Ю.

*Уфимский университет науки и технологий. Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки
Валиди 32
sennishka@yandex.ru*

Хиральные металлоорганические каркасы обладают высокой пористостью и способностью к стереоселективному распознаванию. Однако их практическое применение зачастую ограничено недостаточной механической и термической стабильностью. Перспективным подходом к решению этой проблемы является получение композитов MOF с биополимерами, такими как агар, что позволяет не только повысить стабильность, но и создать адсорбент с более высокой удельной поверхностью.

В данной работе проведено сравнение энантиоселективных свойств исходного хирального Zn-MOF (на основе N-(4-пиридилметил)-L-треонина и ацетата цинка) и его композита с агаровым аэрогелем (AG/Zn-MOF-0.4) по отношению к энантиомерам α -пинена и лимонена методом обращенной газовой хроматографии.

Исходный металлоорганический каркас Zn-MOF проявляет ограниченную энантиоселективность. Анализ изотерм адсорбции показал, что при температурах 50-80°C данный образец способен к хиральному распознаванию энантиомеров α -пинена. Значения удельных удерживаемых объемов для (-)- α -пинена и (+)- α -пинена составили 6.25 ± 0.25 и 5.25 ± 0.16 мл/г соответственно при 50°C ($\alpha=1.11$). Разница в значениях адсорбции была подтверждена с помощью t-критерия ($p < 0.05$) для всех точек изотерм. При этом предпочтительно адсорбируется (-)- α -пинен, о чем свидетельствуют более высокие значения констант Генри и характеристических энергий, рассчитанных по уравнению Дубинина-Радushкевича. В то же время по отношению к энантиомерам лимонена Zn-MOF не проявляет селективность в исследованном интервале температур 60-90°C. Для R-(+)- и S-(-)-лимонена удельные удерживаемые объемы и константы Генри не различаются в пределах погрешности измерений.

Композитный материал AG/Zn-MOF-0.4 демонстрирует существенное улучшение энантиоселективных свойств по сравнению с исходным Zn-MOF. Введение агара в структуру металлоорганического каркаса приводит к повышению его адсорбционной активности. Так, максимальный коэффициент энантиоселективности для α -пинена составляет 1.18, что превышает значения, полученные для Zn-MOF. AG/Zn-MOF-0.4 сохраняет способность к хиральному распознаванию до 120°C, тогда как для Zn-MOF энантиоселективность утрачивается при 90°C. AG/Zn-MOF-0.4 оказался способен к распознаванию энантиомеров лимонена, в отличие от исходного металлоорганического каркаса. При этом максимальный коэффициент энантиоселективности достигает 1.24 при температуре 90°C. Анализ изостерических теплот адсорбции Q_{st} позволил выявить различия в механизме взаимодействия энантиомеров с поверхностью адсорбента. Для S-(-)-лимонена значения Q_{st} близки к теплоте конденсации, что указывает на формирование монослоя. Напротив, для R-(+)-лимонена теплота адсорбции ниже теплоты конденсации, что позволяет предположить ориентацию молекул данного энантиомера через метильную группу, требующую большей площади поверхности.

Таким образом, предложенный подход к получению композиционных материалов на основе хиральных металлоорганических каркасов и агарового аэрогеля является перспективным для разработки новых сорбентов с улучшенными энантиоселективными свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-73-00119

УДК 544.723.3:678.01

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА КИНЕТИКУ ДЕСОРБЦИИ ЦЕЛЕВЫХ АНАЛИТОВ

Платонов И.А., Рахмонова Д.В.

*Самарский национальный исследовательский университет, (443086, г. Самара,
ул. Московское шоссе, 34)
diana.rahmonowa@yandex.ru*

Работа посвящена изучению влияния содержания отвердителя в полимерной матрице на кинетику диффузионного высвобождения модельных аналитов. Хромато-десорбционные системы на основе композиционных материалов находят широкое применение для создания растворов с контролируемой концентрацией, что требует точного регулирования скорости выхода целевых компонентов. В качестве варьируемого параметра выбрана масса отвердителя в диапазоне 1,0–3,0 г при постоянной массе матрицы (10,0г) и наполнителя (3,0г). Исследованы 2 типа модельных аналита – Е104 и Е133, массовая доля каждого в образцах составляла 14–16 %.

Изготовление композитов проводили по единой методике с использованием эпоксидной смолы (матрица), нанопористого кремнезёмного наполнителя и различных количеств отвердителя. Экстракцию осуществляли в статических условиях при 25 °С в дистиллированной воде (объём 100 мл) в течение 360 часов с интервалами, кратными 24 часам. Анализ осуществлялся методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектором. Кинетические кривые высвобождения аппроксимировали моделью Вейбулла.

Повышение содержания отвердителя до 18,7% по массе образца вызывает значительный рост изначального высвобождения, сопровождающийся ростом коэффициента a в уравнении Вейбулла. Для обоих аналитов параметр b резко возрастает при переходе к образцу с 13,3% отвердителя с последующим падением для образца с 18,7% отвердителя. При увеличении содержания отвердителя до максимального также наблюдается нарушение воспроизводимости кинетики для образцов, содержащих аналит Е104, качество аппроксимации для образцов, содержащих Е133, для всех составов (за исключением содержания 13,3% отвердителя) относительно невысокое ($R^2 < 0,95$).

Таким образом, оптимальным с точки зрения пролонгированного и воспроизводимого высвобождения является массовое соотношение матрица: отвердитель = 10 : 2. Избыточное содержание отвердителя формирует непригодную для контролируемого высвобождения полимерную матрицу.

Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение и модификация микроструктуры матрицы (степень сшивки, распределение аналита) для установления механизмов замедления десорбции.