

УДК 543.51; 547.022; 547.458

В.В. Бойко, С.В. Рябов, В.І. Бортницький, Т.В. Дмитрієва, С.М. Кобилінський,
В.В. Осташко, Ю.Ю. КерчаСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОХІДНИХ НА ОСНОВІ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ
ТА ХЛОРИДУ ТРИМЕЛІТОВОГО АНГІДРИДУ

Методом піролітичної мас-спектрокопії досліджено особливості структурної будови похідних на основі β-циклодекстину (β-ЦД) і хлориду тримелітового ангідриду (ХТМА). Показано, що при синтезі β-циклодекстринвмісних полімерів і ХТМА, імовірно, відбуваються три паралельних процеси: утворення естерів циклодекстину, які дають поперечні зшивки, та вільних карбоксильних груп; приєднання частини молекул ХТМА до верхнього вінцю ЦД з подальшим розкриттям ангідридного циклу під дією залишкової вологи, а також включення частини молекул ХТМА у порожнину β-ЦД по типу комплексів включення.

ВСТУП. Інтенсифікація виробництва сучасною промисловістю та сільським господарством товарів різного призначення зумовила виникнення екологічних проблем через збільшення викидів органічних сполук та солей важких металів (зокрема, кадмію, свинцю, міді, ртуті тощо) у ґрунт та атмосферу. В зв'язку з цим останнім часом приділяється значна увага проблемам вилучення з навколишнього середовища шкідливих речовин за допомогою сорбентів. Існує ціла низка сорбентів, які випускаються промисловістю, однак багато з них вже не задовольняють сучасним вимогам. Тому проблема розробки нових ефективних і універсальних сорбентів залишається актуальною. Нині проводиться велика кількість досліджень в області розробки сорбентів, зокрема, на основі циклодекстринів (ЦД), зшитих різноманітними зшиваючими агентами [1—4]. Найчастіше при синтезі зшитих циклодекстринвмісних полімерів, які є нерозчинними у воді, використовуються диізоціанати та епіхлоргідрин [5—9]. Вивчення умов реакцій між ЦД та диангідрідами описано у роботах [10—13], де автори використали піромелітовий та 1,4,5,8-нафталін диангідріди і дослідили сорбційні властивості одержаних зшитих полімерів.

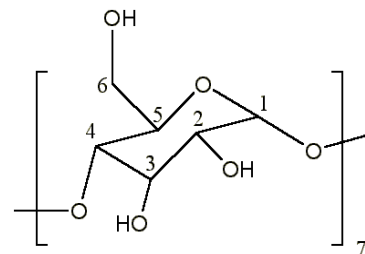
Кількість робіт, присвячена дослідженню таким систем, як циклодекстрин—хлорид тримелітового ангідриду є досить малочисловою. Між тим ця тематика є перспективною і цікавою, оскільки похідні циклодекстринів, зшиті хлоридом тримелітового ангідриду, можуть мати ефективні сорбційні властивості по відношенню до іонів різних металів, оскільки вони міститимуть карбоксильні гру-

пи, які додатково сприятимуть зв'язуванню іонів.

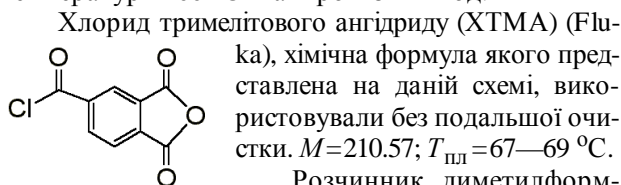
Відомо, що дослідження теплофізичних властивостей полімерів, зокрема їх термічної деструкції, може сприяти встановленню молекулярної будови полімерів, зокрема, послідовності розташування елементарних ланок або мономерних одиниць та бічних груп у ланцюзі макромолекули, характеру кінцевих груп полімерного ланцюга та поперечних зв'язків між ланцюгами [14, 15]. Окрім того, такі дослідження допомагають визначити: ступінь міцності зв'язків, що існують між структурними одиницями полімеру, механізм та кінетику їх розкладу, вплив часу, температури та інших параметрів на швидкість деструкції, склад продуктів деструкції.

Таким чином, метою представленої нами роботи було дослідження особливостей структурної будови похідних на основі β-циклодекстину та хлориду тримелітового ангідриду (β-ЦД-ХТМА) при різних мольних співвідношеннях вихідних компонентів з використанням методу термічної деструкції (піролітичної мас-спектрокопії, ПМС).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. β-циклодекстрин (β-ЦД) (фірма Fluka) — циклічний олігосахарид, який складається з 7 D-глюкопіранозних ланок, з'єднаних 1,4-глюкозидними зв'язками. Молекулярна маса (*M*) його мономерного фрагменту (C₆H₁₀O₅) (див. схему) дорівнює 162. β-циклодекстрин сушили у вакуумі при



температурі 100 °С на протязі 12 год.



Розчинник диметилформамід (ДМФА) спочатку сушили, а потім дистильовали за стандартною методикою.

Синтез β -ЦД-ХТМА-полімерів проводили по видозміненій нами методиці з використанням β -ЦД та ХТМА у різних мольних співвідношеннях (від 1:6 до 1:10) у розчині ДМФА.

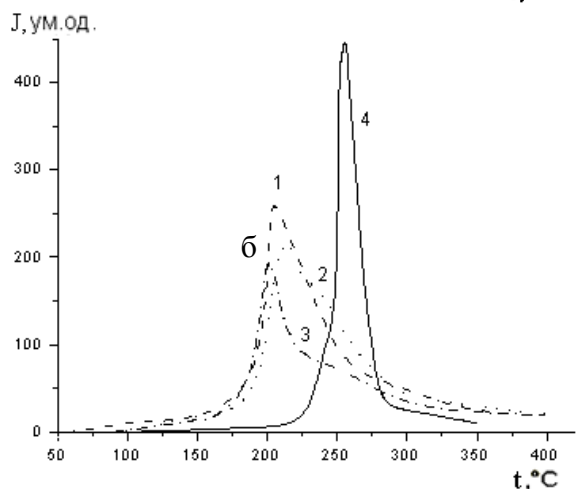
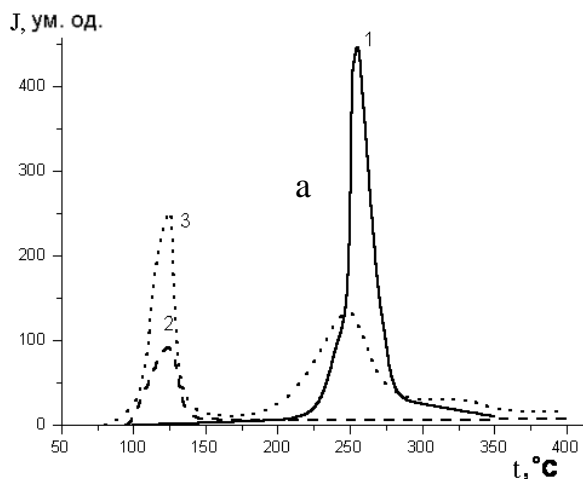
Паралельно досліджували фізичну (механічну) суміш β -ЦД та ХТМА у співвідношенні 1:8.

Усі досліджувані об'єкти вивчали методом піролітичної мас-спектроскопії (ПМС), який дозволяє оцінити структурні особливості полімерних молекул за складом продуктів їх термодеструкції під впливом підвищених температур [14, 15].

Дослідження проводили на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1—4000 у відповідності з методикою, описаною в роботі [16]. Обробку мас-спектрів легких продуктів термодеструкції об'єктів вивчення виконували за допомогою комп'ютерної програми, яка дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту по інтегральній площі під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення легких продуктів термодеструкції об'єктів (загальний іонний струм (J)), склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків при різних температурах. Інтенсивність (I) виділення окремих легких продуктів (іонних фрагментів) відображали в умовних одиницях.

Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. На рисунку наведені термограми питомої інтенсивності загального іонного струму виділення легких продуктів термодеструкції при піролізі вихідних речовин: β -ЦД (крива 1) та хлориду тримелітового ангідриду (крива 2). Як свідчать результати аналізу наведених термограм, терморозклад β -ЦД відбувається у вузькому температурному діапазоні (50 °С) в межах 230—280 °С з максимальним виділенням значної кількості легких компонентів при 255 °С ($J=450$ ум.од.; $K=86$ од. при 260 °С (табл. 1). Найбільш інтенсивним іонним фрагментом у



Температурна залежність загального іонного струму (J) виділення легких продуктів термодеструкції: *a* — β -ЦД (1); ХТМА (2); суміші β -ЦД з ХТМА (1:8) (3); *b* — β -ЦД—ХТМА (1:6) (1); β -ЦД—ХТМА (1:8) (2); β -ЦД—ХТМА (1:10) (3); β -ЦД (4).

мас-спектрі β -ЦД, знятому при температурі 260 °С, є вода ($m/z=18$), далі за інтенсивністю реєструються легкі компоненти, що утворюються при розриві мономерного — глюкопіранозного кільця (схема 1) з m/z 60 ($O=CH-CH_2OH$) та m/z 73 ($CH_2OH-CHO$) (табл. 2). Фрагментами глюкопіранозного кільця за відніманням двох або однієї молекули води, відповідно, є легкі з m/z 126 та m/z 144. Останній є найбільшим за молекулярною масою іонним фрагментом, що реєструється в мас-спектрі β -ЦД.

Як видно з рисунку, *a* (крива 2), ХТМА повністю розкладається в інтервалі температур від 100 до 132 °С з максимумом виділення газоподібних компонентів при 128 °С, при цьому показ-

Т а б л и ц я 1

Температура розкладання (T), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (K) при піролізі β -циклодекстрину, хлориду тримелітового ангідриду, суміші β -ЦД з ХТМА (1:8) та похідних β -ЦД з ХТМА

Об'єкт дослідження	T , °C	J , ум. од.	K , од.
β -ЦД	250	130	69
	255	450	—
	260	270	86
ХТМА	128	134	23
β -ЦД—ХТМА (1:8) фізична суміш	127	254	35
	250	184	61
β -ЦД—ХТМА (1:8)	120	7	10
	216	214	84
	240	158	77
	300	42	26
β -ЦД—ХТМА (1:6)	120	12	12
	200	162	86
	207	264	88
	250	73	58
β -ЦД—ХТМА (1:10)	120	6	2
	201	194	—
	207	167	41
	250	77	20

ник загального іонного струму при даній температурі становить 134 ум.од. (табл. 1). Починаючи з 149 і до 400 °C цей показник залишається незмінним у межах 6—8 ум.од. Характерними іонними фрагментами в мас-спектрі цієї речовини є хлорвмісні компоненти ($m/z = 36, 37, 38$), а також леткі з $m/z 75, 102$ та 175, які відсутні в мас-спектрі β -ЦД (табл. 2). Останній, між іншим, відповідає молекулі ХТМА без атома хлору.

Термограма фізичної суміші β -ЦД з ХТМА (рисунок, а, крива 3) характеризується наявністю двох піків виділення летких компонентів з максимумами при температурі 127 та 250 °C, тобто при температурах максимального терморозкладу вихідних речовин, з відповідними показниками загального іонного струму (J) 254 та 184 ум.од. (табл. 1). При чому на першій стадії утворюється весь діапазон газоподібних продуктів, характерних для мас-спектра ХТМА, в тому числі хлорвмісні продукти з $m/z 36, 37, 38$, а також леткі з $m/z 75, 102$ та 175 (табл. 3). У мас-спектрі другої стадії реєструються всі іонні фрагменти, що належать до мас-спектра β -ЦД, а також деякі леткі, характерні для ХТМА,

але з інтенсивністю значно меншою, ніж на першій стадії терморозкладу суміші. Таким чином, отримані результати чітко вказують на наявність у суміші β -ЦД та ХТМА двох окремих речовин.

У той же час термодеструкція похідних β -ЦД-ХТМА незалежно від співвідношення компонентів, взятих при їх синтезі, відбувається в одну стадію (рисунок, б, криві 1–3). Цей факт підтверджує те, що одержані нами похідні β -ЦД-ХТМА не є сумішшю двох окремих речовин. Як видно з рисунку, б висхідні ділянки термограм всіх одержані

Т а б л и ц я 2

Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (I) в мас-спектрах при піролізі β -ЦД та хлориду тримелітового ангідриду

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум.од.	
		β -ЦД, 260 °C	ХТМА, 128 °C
15	CH_3^-	4.545	—
17	OH^-	7.806	0.083
18	H_2O	24.906	0.957
27	C_2H_3	3.152	—
28	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$	4.739	0.312
29	$-\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	9.136	—
31	$-\text{CH}_2\text{OH}$	6.355	—
32	CH_3OH	0.997	—
36	HCl	—	1.269
37	$\text{HCl} + \text{H}$	—	0.608
38	$\text{HCl} + 2\text{H}$	—	0.884
39	C_3H_3	1.062	—
41	C_3H_5	2.354	—
42	C_3H_6	3.246	—
43	$\text{C}_3\text{H}_7; \text{CH}_2\text{CHO}$	3.250	—
44	$\text{CO}_2; \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_2\text{CHOH}$	7.301	0.104
45	$\text{CH}_3\text{CHOH}, -\text{COOH}$	3.132	—
57	C_4H_9	6.398	—
60	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	11.449	—
73	CHCHOHCHOH	5.443	—
74	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}, \text{C}_6\text{H}_2$	1.056	0.499
75	C_6H_3	—	0.756
102	$\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}$	—	0.455
126	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.546	—
144	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$	0.576	—
175	$\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_3$	—	0.960

Т а б л и ц я 3

Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (*I*) в мас-спектрах при піролізі суміші β-ЦД з ХТМА та похідних при різних співвідношеннях

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> ·10 ⁴ , ум.од.							
		β-ЦД—ХТМА (1:8), фізична суміш		β-ЦД—ХТМА (1:8)		β-ЦД—ХТМА (1:6)		β-ЦД—ХТМА (1:10)	
		127 °С	250 °С	120 °С	216 °С	120 °С	207 °С	120 °С	207 °С
15	CH ₃ ⁻	—	1.921	0.043	1.160	—	1.198	—	0.376
17	OH ⁻	0.334	2.721	0.536	7.654	0.805	10.92	0.254	2.569
18	H ₂ O	1.856	11.788	2.504	27.11	3.979	28.99	1.567	12.06
27	C ₂ H ₃	—	1.268	—	1.266	—	1.269	—	0.288
28	CO, C ₂ H ₄	0.738	0.783	—	2.007	—	2.434	—	0.460
29	-C ₂ H ₅ , CHO	—	0.943	0.200	1.250	—	1.721	—	0.233
31	-CH ₂ OH	—	2.411	0.151	0.586	—	0.789	—	—
32	CH ₃ OH	—	0.288	—	0.198	—	0.095	—	—
36	HCl	2.469	0.810	—	2.600	—	1.280	—	0.839
37	HCl + H	1.229	—	—	0.426	—	0.520	—	0.072
38	HCl + 2H	1.073	0.552	—	1.183	—	0.592	—	0.244
39	C ₃ H ₃	—	0.750	—	1.145	—	1.502	—	0.226
41	C ₃ H ₅	0.232	1.116	0.027	1.237	0.152	1.433	—	0.227
42	C ₃ H ₆	—	1.056	—	1.033	—	1.093	—	0.102
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO	—	2.219	0.159	2.214	0.155	2.339	—	0.634
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0.298	2.026	0.128	2.767	0.146	4.014	—	1.038
45	CH ₃ CHOH, -COOH	—	0.761	0.086	0.516	—	0.695	—	0.070
55	C ₄ H ₇	—	0.915	—	1.176	—	1.126	—	0.337
57	C ₄ H ₉	—	2.010	—	0.511	0.221	0.566	—	—
60	C ₃ H ₇ OH; CH ₃ COOH, O=CH-CH ₂ OH	—	3.562	—	0.461	—	0.516	—	—
73	HOCCCH ₂ CHOH	—	1.608	—	0.402	—	0.474	—	0.022
74	C ₄ H ₁₀ O, C ₆ H ₂	1.728	0.294	—	0.915	—	1.211	—	0.302
75	C ₆ H ₃	2.538	—	—	0.977	—	1.320	—	0.353
102	C ₆ H ₂ CO	1.911	0.090	—	0.331	—	0.518	—	0.081
126	C ₆ H ₁₀ O ₅ - 2H ₂ O	—	0.243	—	1.393	—	1.550	—	0.381
144	C ₆ H ₁₀ O ₅ - H ₂ O	—	0.142	—	0.091	—	0.074	—	—
175	C ₉ O ₄ H ₃	3.912	—	—	0.092	—	0.138	—	—

них нами похідних β-ЦД-ХТМА майже співпадають і паралельні висхідній ділянці термограми β-ЦД (крива 4), що може свідчити про однакову швидкість термодеструкції на початковому етапі. В той же час початок термодеструкції похідних починається на 75 °С раніше, ніж вихідного β-ЦД. З іншого боку, температурний діапазон руйнування полімерних молекул похідних розширюється у порівнянні з молекулами β-ЦД, і вже починаючи з 280 °С, як видно з рисунку, б, показник

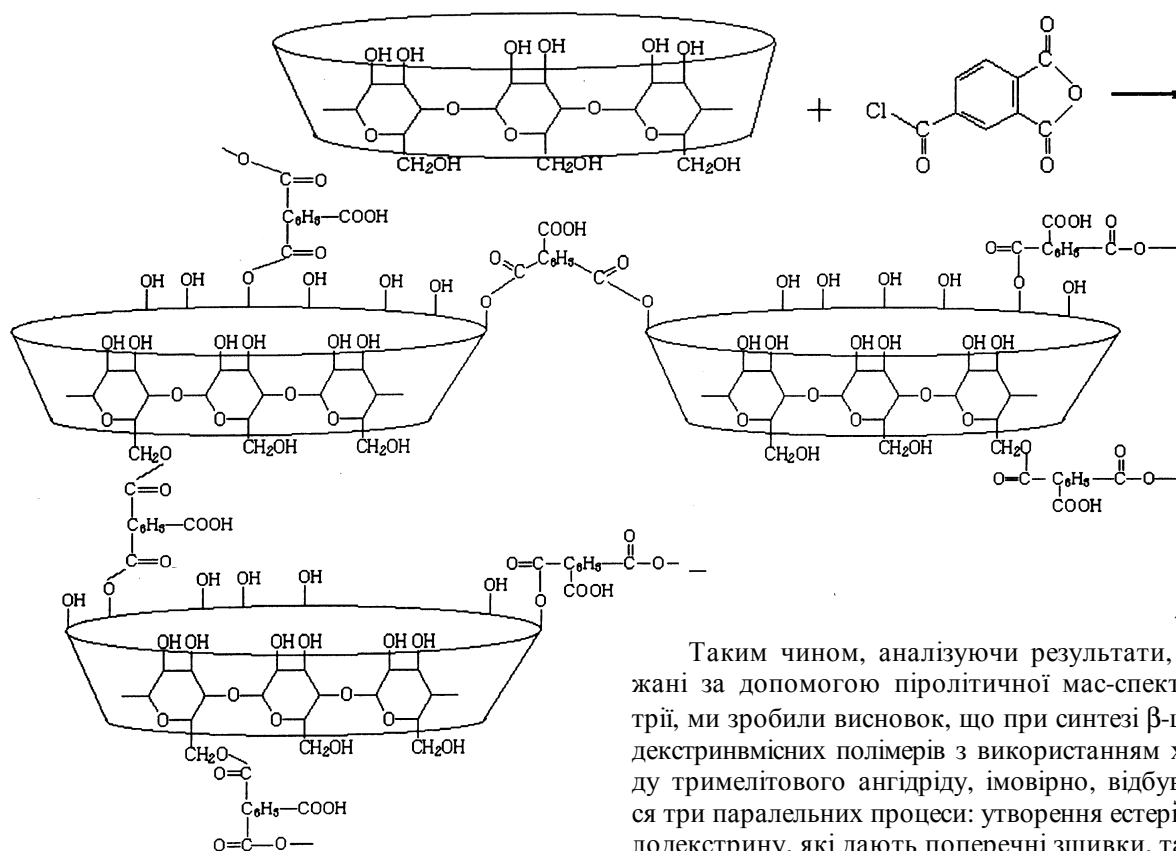
загального іонного струму виділення легких продуктів для похідних вищий, ніж для β-ЦД. Такий характер термограм, очевидно, зумовлений утворенням зшитих полімерних продуктів.

Як показує аналіз мас-спектрів похідних β-ЦД—ХТМА (табл. 3), при 120 °С відсутні іонні фрагменти, характерні для ХТМА (легкі з *m/z* 36, 37, 38, 75, 102 та 175), але вони реєструються при температурах максимального виділення легких (207 °С). Можна припустити, що в процесі одержання по-

хідних частина молекул ХТМА входить у порожнини молекул β -ЦД (як комплекс включення) і при підвищенні температури вивільнюється.

При цьому слід було б очікувати, що при підвищенні вмісту ХТМА в процесі синтезу з 6 до 10 моль, питома інтенсивність характерних для даної речовини іонних фрагментів повинна була б підвищуватись. Між тим, навпаки, як видно з табл. 3, для мас-спектра β -ЦД—ХТМА (1:10) у порівнянні з β -ЦД—ХТМА (1:6) спостерігається більше, ніж у 2 рази, зменшення питомої інтенсивності хлорвмісних летких, у 6 раз знижується питома інтенсивність леткого продукту з m/z 102, а також відсутній іонний фрагмент з m/z 175. Очевидно, що при співвідношенні β -ЦД : ХТМА = 1:10 більша частина молекул хлориду тримелітового ангідриду хімічно взаємодіє з β -ЦД, утворюючи сильно зшитий полімер, про що свідчить і зменшення іонних фрагментів при піролізі β -ЦД—ХТМА (1:10) у порівнянні з β -ЦД—ХТМА (1:6) (табл. 1). Виходячи з того, що в мас-спектрі β -ЦД—ХТМА (1:10) при температурі 207 °С значно знижується питома інтенсивність летких ком-

понентів, пов'язаних з руйнуванням фрагментів β -ЦД, спостерігаються сліди продукту з m/z 75, а леткі з m/z 60 і 144 взагалі відсутні, можна припустити, що, в першу чергу, ХТМА приєднується до гідроксилів, що знаходяться біля 6-го атома вуглецю на нижньому вінці молекули β -ЦД. При цьому, на наш погляд, існує оптимальне співвідношення β -ЦД—ХТМА, при якому реакція зшивки макроциклів циклодекстрину іде з максимальним виходом. Таке припущення корелює з даними по визначенню концентрації COOH -груп, яке здійснювали за методом кондуктометричного титрування на приладі МРС227 Mettler Toledo (Швейцарія). Якби всі молекули ХТМА реагували з утворенням карбоксильних груп, то теоретично їх концентрація в похідному β -ЦД—ХТМА (1:10) повинна була перевищувати концентрацію останніх в β -ЦД—ХТМА (1:6) приблизно в 1.7 рази. Однак експериментально встановлено перевищення всього на 6.5 % (7.44 ммоль/г для β -ЦД—ХТМА (1:10) проти 6.98 ммоль/г для β -ЦД—ХТМА (1:6)). Виходячи з отриманих даних, можна запропонувати імовірну схему взаємодії ХТМА з β -ЦД:



Таким чином, аналізуючи результати, одержані за допомогою піролітичної мас-спектрометрії, ми зробили висновок, що при синтезі β -циклодекстринвмісних полімерів з використанням хлориду тримелітового ангідриду, імовірно, відбуваються три паралельних процеси: утворення естерів циклодекстрину, які дають поперечні зшивки, та віль-

них карбоксильных групп; приеднания частици молекул ХТМА до верхнього вінця з подальшим розкриттям ангїдридного циклу під дією залишкової вологи, а також включення частици молекул ХТМА у порожнину β -ЦД по типу комплексів включення.

РЕЗЮМЕ. Методом пиролитической масс-спектрологии исследованы особенности структуры производных на основе β -циклодекстрина (β -ЦД) и хлорида тримелитового ангидрида (ХТМА). Показано, что при синтезе β -циклодекстринсодержащих полимеров с участием ХТМА, вероятно, происходят три параллельных процесса: образование сложных эфиров циклодекстрина, которые дают поперечные шивки, и свободных карбоксильных групп; присоединение части молекул ХТМА к верхнему ободу ЦД с дальнейшим раскрытием ангидридного цикла под действием остаточной влаги, а также включение части молекул ХТМА в полость β -ЦД по типу комплексов включения.

SUMMARY. Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate a structural features of the trimelitic anhydride chloride — β -cyclodextrin derivatives. It is possible, that three parallel processes take place under synthesis of the trimelitic anhydride chloride — β -cyclodextrin derivatives: formation of β -cyclodextrin esters that give cross-linked bonds, and free carboxyl groups; attachment of some molecules of trimelitic anhydride chloride to the upper rim of β -cyclodextrin with opening an anhydride cycle under the influence of residual moisture; and inclusion of some TMA molecules into the cyclodextrin cavity.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 14.04.2010

УДК 541.64

**И.А. Савченко, А.Т. Синюгина, Н.А. Давиденко, В.Г. Сыромятников,
С.Л. Студзинский, А.Ю. Колендо**

ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И ИХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Синтезированы и охарактеризованы пленки полимерных композиций на основе полимерных матриц различной природы с добавками азокрасителей и их металлокомплексов, а также координационный полимер с азохромфорами в основной цепи на основе 8-оксихинолина. Исследованы спектры оптического поглощения и пропускания линейно поляризованного света пленок полимерных систем до и во время включения внешнего

© И.А. Савченко, А.Т. Синюгина, Н.А. Давиденко, В.Г. Сыромятников, С.Л. Студзинский, А.Ю. Колендо, 2011

1. Janus L., Grini G., El-Rezzi V. // *Reactive and Functional Polymers*. -1999. -**42**. -P. 173—180.
2. Kitaoka M., Hayashi K. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2002. -**44**. -P. 429—431.
3. Romo A., Penas F.J., Isasi J.R. et al. // *Reactive and Functional Polymers*. -2008. -**68**. -P. 406—413.
4. Martel B., Devassine M., Crini G. // *J. Polymer Science. Pt A*. -2001. -**39**. -P. 169—179.
5. Kitaoka M., Hayashi K. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2002. -**44**. -P. 429—431.
6. Romo A., Penas F.J., Isasi J.R. et al. // *Reactive and Functional Polymers*. -2008. -**68**. -P. 406—413.
7. Tang S., Kong L., Ou J. et al. // *J. Molecular Recognition*. -2006. -**19**. -P. 39—48.
8. Salipira K.L., Mamba B.B., Krause R.W et al. // *Environ. Chem. Lett.* -2007. -**5**. -P. 13—17.
9. Gazpio C., Sanchez M., Isasi J.R. et al. // *Carbohydrate Polymers*. -2008. -**71**. -P. 140—146.
10. Flores J., Jimenez V., Belmar J. et al. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2005. -**53**. -P. 63—68.
11. Berto S., Bruzzoniti M. C., Cavalli R. et al. // *Ibid.* -2007. -**57**. -P. 631—636.
12. Berto S., Bruzzoniti M.C., Cavalli R. et al. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -2007. -**57**. -P. 637—643.
13. Li F., Sun X., Zhang H. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2007. -**105**. -P. 3418—3425.
14. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. -М.: Мир, 1967.
15. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
16. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортицкий В.І. та ін. // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 11. -С. 58—62.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
18. Каталог сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука, 1981.