

С. В. Рябов, С. М. Кобилінський, В. В. Осташко,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Синтез нових карбоксиловмісних полімерів на основі циклодекстрину та їх сорбційні властивості

Досліджено реакції β -циклодекстрину з тримелітовим ангідрид хлоридом та піромелітовим діангідридом. Синтезовано нові циклодекстринвмісні полімери при різних мольних співвідношеннях вихідних компонентів та вивчено їх сорбційні характеристики щодо іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} та Cd^{2+} , які є шкідливими для навколишнього середовища. Показано, що найбільшу стійкість мають комплекси полімерів з іонами Pb^{2+} , а сорбційна ємність полімерних сорбентів для цих іонів становить від 0,85 до 1,72 ммоль/г.

Циклодекстрини (ЦД) — циклічні олігосахариди, які складаються з 6, 7 або 8 глюкопіранозних кілець (α -, β -, та γ -циклодекстрини відповідно), мають гідрофобну внутрішню порожнину та гідрофільну зовнішню частину завдяки наявності 21-ї гідроксильної групи, які розташовані на верхньому (14 ОН-груп) та нижньому вінці (7 ОН-груп) макроциклу.

Циклодекстрини широко використовуються при розробці сорбентів для видалення органічних забруднювачів з води шляхом їх закріплення на різних матрицях (наприклад, силікагель, хітозан тощо) [1–4], у харчовій, косметичній, сільськогосподарській та хімічній галузях, а також у технологіях, пов'язаних із захистом навколишнього середовища.

Використання β -циклодекстринів (які частково розчинні у воді) та різноманітних зшивальних біфункціональних агентів для синтезу полімерів є перспективним напрямом для створення сорбентів зі специфічними властивостями. Найчастіше при синтезі зшитих циклодекстриновмісних полімерів, які є нерозчинними у воді, використовуються дізоціанати та епіхлорогідрин [5–9]. При цьому кількість робіт, присвячених вивченню реакцій ЦД з діангідридами та дихлороангідридами, є досить малою. Вивчення умов реакцій між ЦД та діангідридами описано у статтях [10–13], де автори використали піромелітовий та 1,4,5,8-нафталін діангідриди, потім вивчали сорбційні властивості отриманих зшитих полімерів.

Метою роботи авторів даного повідомлення було дослідження реакцій β -циклодекстрину з тримелітовим ангідрид хлоридом (ТМА) та піромелітовим діангідридом (для порівняння), синтез циклодекстриновмісних полімерів при різних мольних співвідношеннях вихідних компонентів та вивчення їх сорбційних характеристик відносно іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} та Cd^{2+} , які є шкідливими для оточуючого середовища.

Експериментальна частина. β -циклодекстрин (фірма “Fluka”) сушили у вакуумі при температурі 100 °С протягом 12 год.

Тримелітовий ангідрид хлорид (“Fluka”) використовували без подальшої очистки, піромелітовий діангідрид очищали сублімацією (ПМДА) (“Merck”).

Піридин та диметилформаїд (ДМФА) спочатку сушили, а потім дистильовали за стандартною методикою.

Розчини солей металів готували шляхом розчинення наважки $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ та CuSO_4 (“ч. д. а.”) у дистильованій воді.

Синтез ЦД–ТМА полімеру та ЦД–ПМДА полімеру проводили за видозміненою нами методикою з використанням ЦД та ТМА у різних мольних співвідношеннях (від 1 : 6 до 1 : 10)

у розчині піридину, або ЦД та ПМДА (мольні співвідношення від 1 : 8 до 1 : 12) за тих самих умов у розчині ДМФА.

ІЧ-спектри записували на приладі “Bruker” (“Tensor” з фур’є-перетворенням) у діапазоні 400–4000 cm^{-1} у вигляді таблеток з KBr.

Кондуктометричне титрування проводили на приладі MPC227 “METTLER TOLEDO” (Швейцарія) у такий спосіб: до наважки зразка (0,07 г) додавали 7 мл 0,1 н розчину NaOH, після повного розчинення проводили титрування 0,1 н розчином HCl. Концентрацію COOH груп встановлювали за формулою

$$C = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{m},$$

де V_{NaOH} , C_{NaOH} — об’єм, мл та концентрація NaOH, моль/л; V_{HCl} — об’єм HCl, який витрачений на титрування надлишку NaOH; C_{HCl} — концентрація HCl, моль/л; m — наважка, г.

Сорбцію іонів металів у статистичних умовах проводили таким чином: до наважки сорбенту 0,05 г додавали розчин, що мав певну концентрацію іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} або Cd^{2+} . Загальний об’єм розчину становив 35 мл. Після перемішування протягом 24 год тверду фазу відфільтровували, у фільтраті визначали концентрацію іонів металів трилонометрично, точку еквівалентності визначали за допомогою кондуктометрії (Pb^{2+} або Cd^{2+}) та мурексиду (Cu^{2+}). Сорбційну ємність (A , ммоль/г) визначали за різницею початкової та рівноважної концентрації іонів M^{2+} у розчині за формулою:

$$A = \frac{(C_{\text{п}} - C_{\text{р}}) \cdot V}{m},$$

де m — наважка сорбенту, V — об’єм розчину; $C_{\text{п}}$ й $C_{\text{р}}$ — початкова й рівноважна концентрації іонів металу відповідно.

Результати та їх обговорення. Реакції між β -циклодекстрином та ангідридами (ТМА і ПМДА) проводили при мольних співвідношеннях вихідних реагентів від 1 : 6 до 1 : 12, ймовірну схему синтезу зшитих циклодекстринів наведено на рис. 1. Як видно з рисунку, в результаті цієї взаємодії утворюються естери циклодекстрину з вільними карбоксильними групами, співвідношення яких залежить від ступеня зшивки. Для синтезованих полімерів експериментально визначено концентрації (C , ммоль/г) карбоксильних груп (табл. 1). Досить високі значення $C(\text{COOH})$ для продуктів ЦД–ТМА, порівняно з теоретичними значеннями, які розраховані відповідно до вихідних мольних співвідношень, свідчать про утворення високозаміщених продуктів з невеликим ступенем зшивки. Для реакції між ЦД та

Таблиця 1. Сорбційні характеристики зшитих полімерів на основі β -циклодекстрину та ТМА й ПМДА ангідридів

| Тип сполуки | Мольне співвідношення | $C(\text{COOH})$, ммоль/г | Cd^{2+} | | Pb^{2+} | | $A(\text{Cu}^{2+})$ | |
|--------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| | | | A^* , ммоль/г | $K \cdot 10^{-3}$, г/ммоль | A , ммоль/г | $K \cdot 10^{-3}$, г/ммоль | A , ммоль/г | $K \cdot 10^{-3}$, г/ммоль |
| ЦД–ТМА (I) | 1 : 10 | 7,44 | 0,35 | 3,4 | 0,95 | 0,324 | 0,49 | 0,558 |
| ЦД–ТМА (II) | 1 : 8 | 7,07 | 0,28 | 0,667 | 0,93 | 0,996 | 0,56 | 0,41 |
| ЦД–ТМА (III) | 1 : 6 | 6,98 | 0,32 | 4,3 | 0,85 | 0,786 | — | — |
| ЦД–ПМДА (IV) | 1 : 12 | 8,14 | 0,1 | 0,307 | 1,72 | 1,4 | 0,65 | 0,157 |
| ЦД–ПМДА (V) | 1 : 8 | 7,36 | Утворюється водорозчинний комплекс | | 1,57 | 1,2 | — | — |

* Розраховано для відрізка ізотерми, яка відноситься до L2 типу.

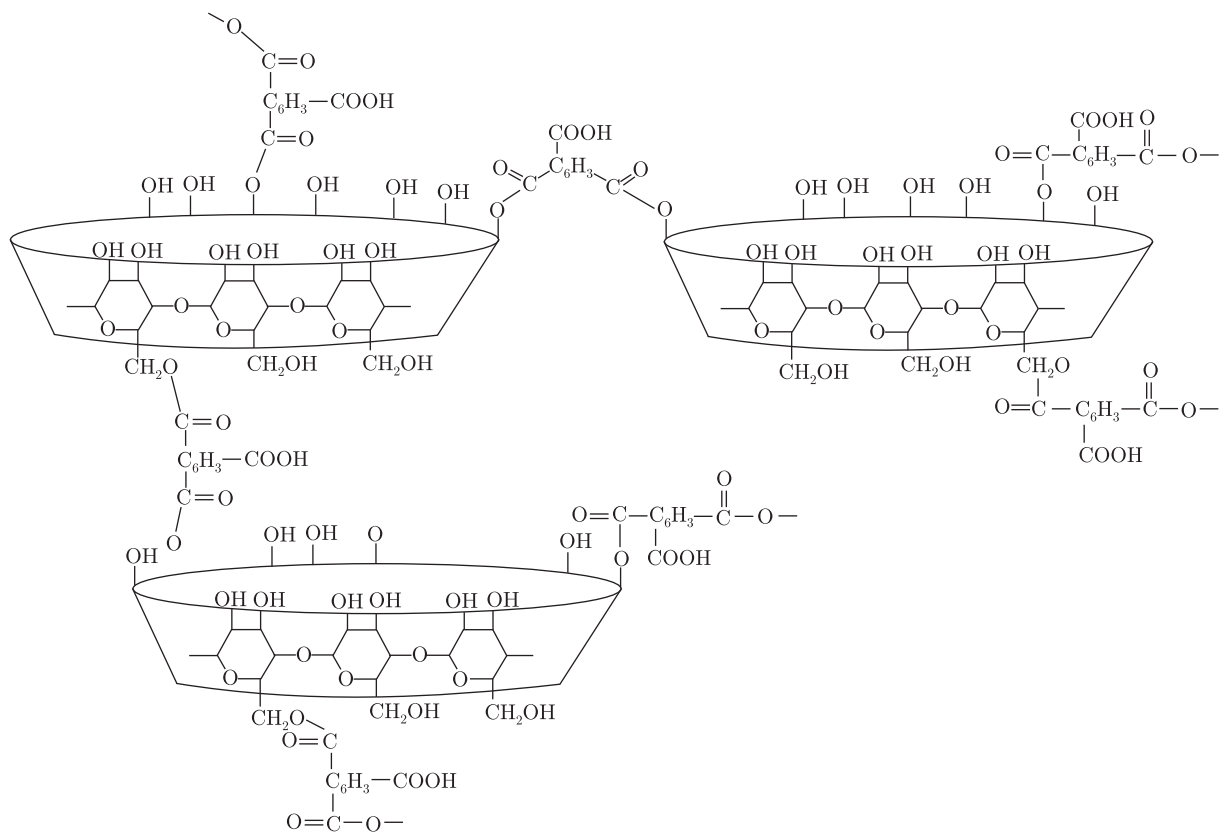


Рис. 1. Структурна формула зшитого циклодекстриновмісного полімеру на основі тримелітового ангідрид хлориду

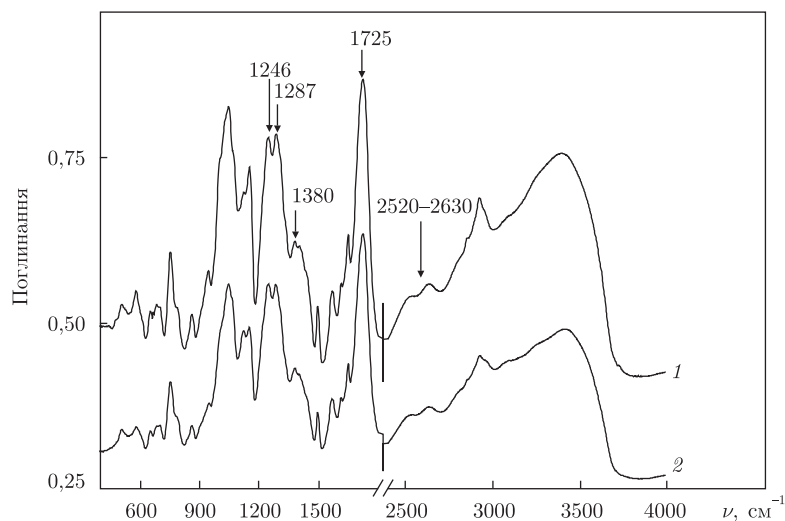


Рис. 2. ІЧ-спектри ЦД-ТМА полімерів при різних мольних співвідношеннях реагентів: 1 — 1 : 6, 2 — 1 : 8

ПМДА спостерігалось збільшення ступеня зшивки (вона визначалась з використанням методики лужно-спиртового гідролізу) зі збільшенням кількості ангідриду, що брав участь у реакції. ІЧ-спектри отриманих продуктів ілюструє рис. 2.

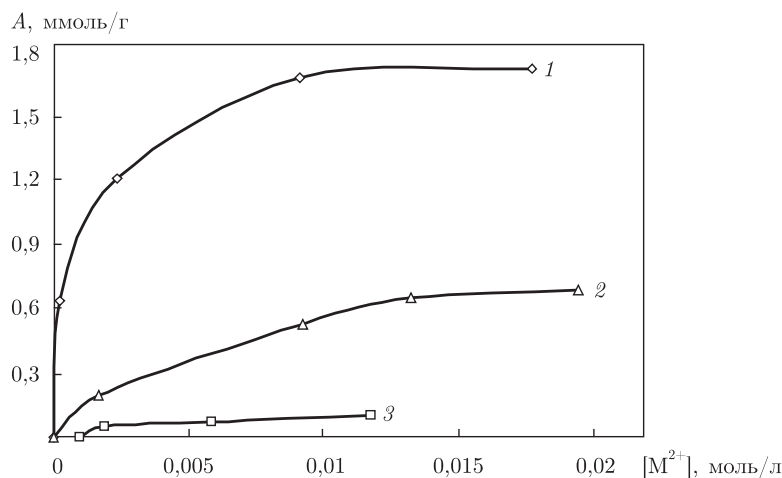


Рис. 3. Ізотерми сорбції іонів металів: 1 – Pb²⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Cd²⁺ на ЦД-вмісному полімері (IV)

Взаємодія гідроксильних груп циклодекстрину з хлороангідридною групою ТМА підтверджується наявністю смуги 1287 см⁻¹ (спектри 1 та 2), яку можна віднести до смуг асиметричних валентних коливань С–О естерної групи, що знаходиться у 5-му положенні. Частота $\nu_{ac}(C-O)$ для серії однотипних зразків, як правило, майже не змінюється. Так, для більшості бензоатів вона знаходиться при 1280 см⁻¹, а, зокрема, для бензоїлциклодекстрину – при 1275 см⁻¹. Смуга при 1246 см⁻¹ характеризує коливання $\nu_{ac}(C-O)$ карбоксильної групи. Таке віднесення підтверджується зникненням останньої смуги в спектрі натрієвої солі. Для продуктів, отриманих при взаємодії ЦД з ПМДА (ЦД IV, V), смуги $\nu_{ac}(C-O)$ карбоксильної та естерної груп спостерігали при одній частоті – 1250 см⁻¹. Зниження частоти ймовірно викликано впливом карбоксильної групи, що розташована поряд. Так, наприклад, для *o*-амінобензоїлциклодекстрину, цю смугу спостерігали при 1244 см⁻¹. Смуги в області 2520–2630, 1380–1440 см⁻¹ характеризують деформаційні коливання О–Н карбоксильної групи, 1725 см⁻¹ $\nu(C=O)$. У спектрах продуктів смуги, які характеризують коливання С–С ароматичних кілець, спостерігали при 1612, 1570 та 1496 см⁻¹.

Сорбційні властивості синтезованих полімерів. У табл. 1 наведено значення сорбційної ємності та константи Ленгмюра для синтезованих полімерів щодо іонів Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺. Константу розраховували з лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра, на підставі якого будували графік залежності [M]/A від [M], де [M] – рівноважна концентрація іонів металу, моль/л, A – сорбційна ємність, ммоль/г.

Найбільшу спорідненість отримані речовини проявляли відносно іонів Pb²⁺. Для серії полімерів ЦД–ТМА максимальна сорбційна ємність для іонів Pb²⁺ майже однакова та незначно збільшувалась від 0,85 до 0,95 ммоль/г зі збільшенням концентрації карбоксильних груп. Проте константа Ленгмюра була найбільшою для зразка II, що видно з ізотерм адсорбції при невеликих концентраціях іонів металу (до 0,01 моль/л). Це може бути викликано утворенням комплексів різного складу та більшою доступністю карбоксильних груп при даному співвідношенні вихідних реагентів.

Для зразків серії ЦД–ПМДА спостерігали невелике збільшення максимальної сорбційної ємності та константи Ленгмюра відносно іонів Pb²⁺ при збільшенні концентрації COOH-груп. Як видно з даних табл. 1, сорбція іонів Pb²⁺ для цих сполук проходила ефективніше. Але оскільки концентрація COOH-груп для досліджених сполук істотно не відрі-

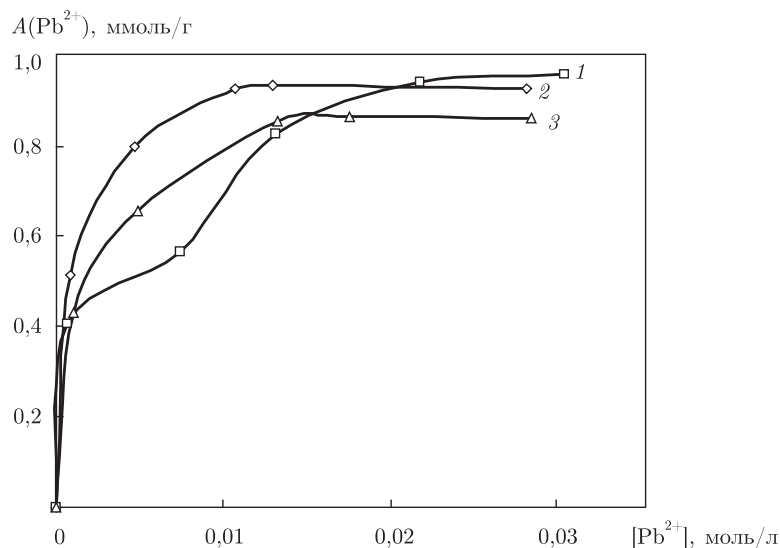


Рис. 4. Ізотерми сорбції іонів Pb^{2+} на ЦД-полімерах: 1 — зразок I, 2 — зразок II, 3 — зразок III (нумерація, згідно з даними табл. 1)

нялась, таку різницю у сорбційній ємності можна пояснити тим, що в сполуках ЦД-ПМДА за рахунок зшивки відстань між функціональними групами є більшою.

Ізотерми сорбції іонів Cd^{2+} на ЦД-ТМА можна віднести до L3 типу, для яких характерним є значне збільшення сорбційної ємності після пологої ділянки кривої на графіку. Таке збільшення значень A , ммоль/г спостерігали при $C(Cd^{2+}) > 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При цьому найбільш істотне збільшення характерне для сполуки з максимальною концентрацією $COOH$ -груп (IV). При $C(Cd^{2+}) = 3,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л значення сорбційної ємності для зразка I дорівнювало 1,61 ммоль/г, для II — 0,48 ммоль/г, а для III — 0,61 ммоль/г. Сорбція на полімерах ЦД-ПМДА іонів кадмію відбувалась дуже слабо, а для полімеру V спостерігали розчинення комплексу.

Проведено аналіз ІЧ-спектрів утворених комплексів металів зі зшитими ЦД-полімерами, результати якого наведено у табл. 2.

Характер координації іона металу визначали за різницею між асиметричним та симетричним коливаннями карбоксильної групи [14]. Отримані нами дані свідчать про різну координацію, зокрема іони Pb^{2+} , імовірно, утворюють місткові комплекси, а Cu^{2+} — монодентантні.

Таблиця 2. Дані ІЧ-спектрів комплексів металів з ЦД-полімерами

| Комплекс | $\nu_{ас}(COO^-)$, cm^{-1} | $\nu_{сим}(COO^-)$, cm^{-1} | Δ |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|----------|
| V — Na^+ | 1588 | 1379 | 209 |
| IV — Pb^{2+} | 1550 | 1379 | 171 |
| V — Cd^{2+} | 1568 | 1396 | 172 |
| III — Pb^{2+} | 1550 | 1379 | 171 |
| | 1622 | | 243 |
| III — Cd^{2+} | 1583 | 1379 | 204 |
| II — Cu^{2+} | 1614 | 1381 | 233 |

Координацію іонів Cd^{2+} в обох випадках можна представити як електростатичну взаємодію без утворення ковалентного зв'язку. При цьому в комплексі $\text{V} - \text{Na}^+$ присутні нітрогрупи (смуги при 1359 та 835 cm^{-1}), що можливо і є причиною, яка сприяє його розчиненню.

Таким чином, показано перспективність синтезованих циклодекстриновмісних полімерних матеріалів для сорбції та концентрування різних іонів, зокрема Pb^{2+} , при цьому більш кращі показники сорбції спостерігали для сорбентів ЦД-ПМДА порівняно з ЦД-ТМА, що може бути пов'язано з утворенням більш зшитих систем. Внаслідок високої стійкості комплексів синтезованих полімерів з іонами Pb^{2+} можливе їх кількісне вилучення при концентрації цих іонів $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для сорбції іонів Cd^{2+} навпаки, більш придатними є полімерні сорбенти ЦД-ТМА.

Роботу виконано за підтримки УНТЦ (проект № 3643).

1. *Tojima T., Katsura H., Nishiki M.* Chitosan beads with pendant α -cyclodextrin: preparation and inclusion property to nitrophenolates // *Carbohydrate Polym.* – 1999. – **40**. – P. 17–22.
2. *Martel B., Devassine M., Crini G.* Preparation and sorption properties of a β -cyclodextrin-linked chitosan derivative // *J. Polym. Sci. Part A.* – 2001. – **39**. – P. 169–179.
3. *Phan T. N. T., Bacquet M., Morcellet M.* Synthesis and Characterization of Silica Gels Functionalized with Monochlorotriazinyl β -Cyclodextrin and their Sorption Capacities towards Organic Compounds // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2000. – **38**. – P. 345–359.
4. *Janus L., Grini G., El-Rezzi V.* New sorbents containing beta-cyclodextrin. Synthesis, characterization, and sorption properties // *Reactive and Functional Polym.* – 1999. – **42**. – P. 173–180.
5. *Kitaoka M., Hayashi K.* Adsorption of Bisphenol A by Cross-Linked β -Cyclodextrin Polymer // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2002. – **44**. – P. 429–431.
6. *Romo A., Penas F. J., Isasi J. R. et al.* Extraction of phenols from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents // *Reactive and Functional Polym.* – 2008. – **68**. – P. 406–413.
7. *Tang S., Kong L., Ou J. et al.* Application of cross-linked β -cyclodextrin polymer for adsorption of aromatic amino acids // *J. Molecul. Recognition.* – 2006. – **19**. – P. 39–48.
8. *Salipira K. L., Mamba B. B., Krause R. W. et al.* Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water // *Environ. Chem. Lett.* – 2007. – **5**. – P. 13–17.
9. *Gazpio C., Sanchez M., Isasi J. R. et al.* Sorption of pindolol and related compounds by a β -cyclodextrin polymer: Isosteric heat of sorption // *Carbohydrate Polym.* – 2008. – **71**. – P. 140–146.
10. *Flores J., Jimenez V., Belmar J. et al.* Inclusion Complexation of Phenol Derivatives with a β -Cyclodextrin Based Polymer // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2005. – **53**. – P. 63–68.
11. *Berto S., Bruzzoniti M. C., Cavalli R. et al.* Synthesis of new ionic β -cyclodextrin polymers and characterization of their heavy metals retention // *Ibid.* – 2007. – **57**. – P. 631–636.
12. *Berto S., Bruzzoniti M. C., Cavalli R. et al.* Highly crosslinked ionic β -cyclodextrin polymers and their interaction with heavy metals // *Ibid.* – 2007. – **57**. – P. 637–643.
13. *Li F., Sun X., Zhang H. et al.* Pyromellitic dianhydride-modified β -cyclodextrin microspheres for Pb(II) and Cd(II) adsorption // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – **105**. – P. 3418–3425.
14. *Накамото К.* ИК Спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

S. V. Riabov, S. N. Kobylinsky, V. V. Ostashko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**

Synthesis of novel carboxylic polymers based on β -cyclodextrin and their sorption properties

Reactions between β -cyclodextrin (β -CD) and trimellitic anhydride chloride or pyromellitic dianhydride as well are investigated, and novel cyclodextrin-based polymers at the different molar ratios of reactants are synthesized. Sorption capacity of the polymers developed towards environmentally hazardous ions Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} is studied. The most stable complexes are formed between the CD-polymers and Pb^{2+} ions, and the sorption capacity of the above polymeric adsorbents for these ions varies from 0.85 to 1.72 mmol/g.