

УДК 544.526.5 : 544.526.2

Вплив дії УФ-опромінення на хімічні перетворення β -циклодекстрину за наявності діоксиду титану

О.А. Опанасенко, С.І. Сінельников, В.В. Бойко, С.В. Рябов, С.В. Лаптії

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено зміни хімічної будови β -циклодекстрину (β -ЦД) під дією УФ-опромінення за наявності фотокаталізатора діоксиду титану (TiO_2) і доведено детермінованість цих змін у часі. Показано чітку тенденцію до зменшення показників термодеструкції зразків β -ЦД при збільшенні тривалості опромінення. Зроблено припущення, що УФ-опромінення за наявності TiO_2 призводить до окиснення частини оксиметиленових груп β -ЦД до карбоксильних і до подальшого утворення міжмолекулярних естерних зв'язків.

Ключові слова: β -циклодекстрин, УФ-опромінення, діоксид титану, окиснення, піроліз.

Вступ.

Останнім часом актуальним напрямом наукового пошуку є розробка та вдосконалення методів очищення води від органічних забруднювачів, зокрема шляхом фотодеградації їх за допомогою діоксиду титану (TiO_2). Аналіз літературних джерел свідчить, що фотокаталітичні властивості TiO_2 змінюються при введенні циклодекстринів у його водні дисперсії [1–5]. Раніше нами проведено дослідження фотодеградації метилоранжу за наявності TiO_2 та β -циклодекстрину (β -ЦД) і його функціоналізованих похідних [6]. У зв'язку з цим метою роботи було визначити зміни хімічної будови β -ЦД, які відбуваються під дією УФ-опромінення за наявності фотокаталізатора.

Експериментальна частина.

Об'єкт дослідження – β -циклодекстрин (β -ЦД) фірми FLUKA з молекулярною масою 1135. Перед проведенням експерименту β -ЦД сушили у вакуумі за температури 100 °С протягом 12 год. Молекулярна маса мономерного фрагмента $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (рис. 1) становить 162. Кількість таких фрагментів, поєднаних між собою глюкозидними зв'язками, у β -ЦД дорівнює 7.

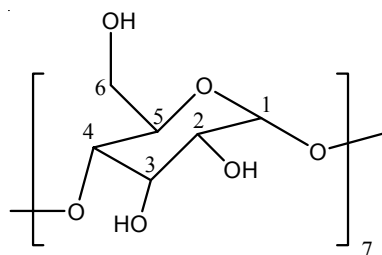


Рис. 1. Структурна формула мономерного фрагмента β -ЦД

Діоксид титану – титан(IV) оксид марки 325, модифікації анатаз, чистота $\geq 99\%$, фірми Aldrich.

Експеримент проводили в конічній колбі ємністю 25 мл, водний розчин β -ЦД за наявності TiO_2 піддавали УФ-опроміненню при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Концентрація β -ЦД у розчині становила 1 г/л, TiO_2 – 8 г/л. Джерелом опромінення слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт із максимумом випромінювання за довжини хвилі (λ) 365 нм, тривалість дії – 2, 3 і 5 год. По закінченні експерименту TiO_2 видаляли шляхом центрифугування. Зразки β -ЦД після опромінення сушили у сушильній шафі за температури 70 °С.

Зміни, які відбулися в β -ЦД під дією УФ-опромінення, досліджували за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), ЯМР-спектроскопії.

ІЧ-спектри отримували за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) в діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} .

Мас-спектри знімали на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000 у відповідності з методикою, описаною в роботі [7]. Метод ПМС дає змогу оцінювати хімічні перетворення в органічних речовинах за складом продуктів їх термодеструкції [8, 9]. Маса зразків становила 0,25 мг. Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, наведеними в каталогах [7, 9].

Спектри ЯМР ^1H записано на приладі Varian VXR-300 (2999943 МГц) у DMSO-d_6 .

Результати дослідження та їх обговорення.

ІЧ-спектри β -ЦД, опроміненого протягом 2, 3 і 5 год

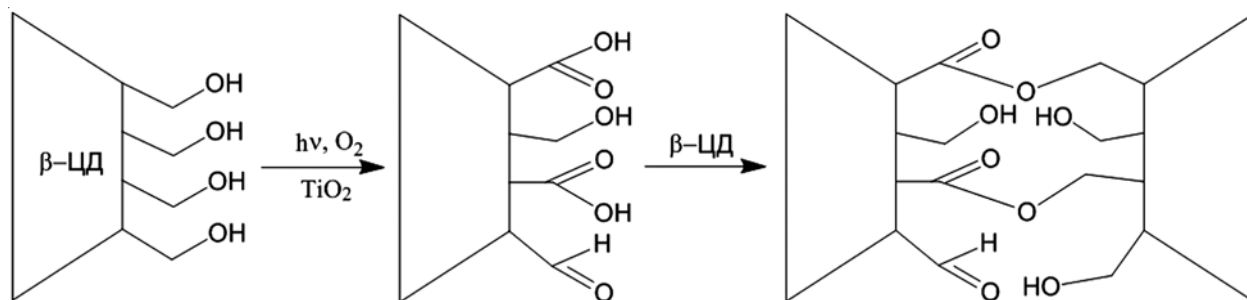


Рис. 2. Фотоокиснення β -ЦД за наявності TiO_2 (ймовірна схема)

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі β -ЦД і зразків β -ЦД, підданих дії УФ-опромінення

Об'єкт дослідження	T , °C	J , ум. од.	n , од.
β -ЦД	280	260	62
β -ЦД – 2 год опромінення	280	75	36
β -ЦД – 3 год опромінення	280	62	33
β -ЦД – 5 год опромінення	280	21	17

за наявності TiO_2 , містять смуги поглинання, характерні як для груп β -ЦД, так і для $\nu_{\text{C=O}} = 1734 \text{ см}^{-1}$. Це свідчить про перебіг процесу окиснення ОН-груп β -ЦД за наявності TiO_2 , що, ймовірно, за умов експерименту

призводить до утворення карбоксильних і естерних груп за схемою, наведеною на рис. 2.

Зі збільшенням часу опромінення зразків β -ЦД+ TiO_2 спостерігається відповідне збільшення інтенсивності смуги $\nu_{\text{C=O}} = 1734 \text{ см}^{-1}$ щодо інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{C=O}} = 1027 \text{ см}^{-1}$, яка належить до коливань С–О-груп глікозидного кільця β -ЦД і вибрана як внутрішній стандарт. Варто зазначити, що чим триваліший час УФ-опромінення β -ЦД, тим виразніше збільшення інтенсивності смуги $\nu_{\text{C=O}}$, що свідчить про зміни структури молекули β -ЦД у часі.

За допомогою методу ПМС показано, що термодеструкція β -ЦД відбувається у температурному інтервалі 230–330 °C з максимумом виділення летких компонентів за температури 280 °C, коли виділяється 62 летких продукти із загальним іонним струмом 260 ум. од. (табл. 1).

Характерними для вихідного β -ЦД є іонні фрагмен-

Таблиця 2. Іонні фрагменти β -ЦД

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.			
		β -ЦД 280 °C	Вплив УФ		
			2 год.	3 год.	5 год.
15	CH_3^-	0,291	0,129	0,117	0,011
17	OH^-	0,947	0,452	0,382	0,158
18	H_2O	4,592	2,356	1,937	0,833
27	C_2H_3	0,404	0,124	0,121	0,017
28	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$	0,938	0,715	0,596	0,154
29	$-\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	1,254	0,450	0,426	0,665
31	$-\text{CH}_2\text{OH}$	1,002	0,593	0,558	0,073
32	CH_3OH	0,218	0,234	0,205	–
39	C_3H_3	0,309	0,103	0,083	0,011
41	$\text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_2\text{HO}$	0,447	0,166	0,141	0,065
42	$\text{C}_3\text{H}_6, \text{CHCHO}$	0,547	0,182	0,161	–
43	$\text{C}_3\text{H}_7; \text{CH}_2\text{CHO}$	1,363	0,895	0,781	0,159
44	$\text{CO}_2; \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_2\text{CHOH}$	1,936	1,416	1,170	0,563
45	$\text{CH}_3\text{CHOH}, -\text{COOH}$	0,430	0,248	0,201	0,017
57	C_4H_9	1,683	0,247	0,223	–
60	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	3,204	0,314	0,320	0,085
69	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}, \text{C}_5\text{H}_9$	0,587	0,134	0,126	0,091
73	CHCHOHCHOH	1,647	0,161	0,125	0,035
74	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{C}_6\text{H}_2$	0,314	0,070	0,061	–
126	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - 2 \text{H}_2\text{O}$	0,271	0,056	0,071	–
144	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$	0,237	–	–	–

Таблиця 3. Зменшення питомої інтенсивності характерних іонних фрагментів β -ЦД після УФ-опромінення (% до вихідного β -ЦД)

m/z	Термін дії УФ-опромінення		
	2 год	3 год	5 год
18	48,7	57,8	81,9
60	90,2	90,0	97,3
44	26,9	39,6	70,9
57	85,3	86,7	–
73	90,2	92,4	99,7
43	34,3	42,7	88,3
29	64,1	66,0	47,0
31	40,8	44,3	92,7
17	54,0	59,7	83,3
28	23,8	36,5	83,5

ти (ІФ), утворені при розриві мономерного глюкопіранозного кільця, а саме леткі продукти з m/z 60 ($O=CH-CH_2OH$); 31 ($-CH_2OH$); 29 ($O=CH-$); 44 (CH_3CHO , CH_2CHO); 43 (CH_2CHO) і 73 ($CHCHOHCHOH$) (табл. 2). Фрагментами глюкопіранозного кільця після видалення двох або однієї молекули води є ІФ з m/z 126 і 144 відповідно. Наявність ІФ такого типу у мас-спектрі β -ЦД свідчить про деструкцію молекули β -ЦД під впливом високої температури.

Як видно з табл. 1, температура максимального виділення ІФ для всіх опромінених зразків β -ЦД залишається незмінною (280 °С) незалежно від тривалості УФ-опромінення. Водночас спостерігається чітка тенденція зменшення показників термодеструкції зразків β -ЦД від тривалості опромінення. Так, показник

загального іонного струму виділення летких продуктів (I) зменшується на 71, 76 і 92 % після 2, 3 і 5 год опромінення відповідно, а кількість ІФ зменшується на 26, 29 і 45 одиниць порівняно з вихідним β -ЦД. Зменшується й питома інтенсивність ІФ (табл. 2), причому чим більший термін обробки зразків УФ-лампюю, тим більший відсоток зменшення питомої інтенсивності (I) ІФ (табл. 3).

Наприклад, після 5 год УФ-опромінення показник I зменшився на 91 % для леткого продукту з m/z 60; на 93 % – для ІФ з m/z 31; на 99 % – з m/z 73. Виходячи з наведених результатів, можна припустити, що окисненню піддаються передусім CH_2OH -групи мономерного фрагмента β -ЦД (рис. 1). Слід підкреслити відсутність у мас-спектрі зразка β -ЦД після 5 год УФ-опромінення летких продуктів із m/z 126 і 144. Із отриманих даних можна припустити утворення міжмолекулярних зв'язків між окремими молекулами β -ЦД. Унаслідок цього в ЯМР-спектрі з'являються сигнали протонів, характерні для продуктів окиснення β -ЦД.

Цікаво, що аналогічні результати були отримані нами при дослідженні методом мас-спектрометрії уретановмісних композитів, функціоналізованих β -ЦД, підданих дії термоокиснювального старіння за температури 100 °С протягом 24 год [11].

Отже, аналізуючи отримані результати, можна припустити, що УФ-опромінення β -ЦД за наявності TiO_2 призводить до окиснення частини оксиметиленових груп до карбоксильних із подальшим утворенням міжмолекулярних естерних зв'язків.

Література

1. Tachikawa T., Tojo S., Fujitsuka M., Majima T. // Chem. Eur. J. - 2006. - № 12. - P. 7585 - 7594.
2. Dimitrijevic N.M., Saponjic Z.V., Bartels D.M., Thurnauer M.C., Tiede D.M., Rajh T. // J. Phys. Chem. Part B. - 2003. - 107. - P. 7368–7375.
3. Feng J., Miedaner A., Ahrenkiel P., Himmel M.E., Curtis C., Ginley D. // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - 127. - P. 14967–14968.
4. Du M., Feng J., Zhang S.B. // Phys. Rev. Lett. - 2007. - 98. - P. 066102-1–066102-4.
5. Xu Zhang, Feng Wu, Nansheng Deng // Catalysis Communications. - 2010. - №11. - P. 422–425.
6. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельников С.І., Глієва Г.Є. В кн.: Тези доп. XIII Укр. конф. з високомолекуляр. сполук „ВМС-2013”. - Київ, 7-10 жовтня 2013. - С. 506.
7. Бойко В.В., Рябов С.В., Кобрин Л.В., Дмитрієва Т.В., Штомпель В.И., Гайдук Р.Л., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн.- 2007.- 73, № 7. - С. 51-60.
8. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. - 280 с.
9. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии / Пер. с англ. - М.: Мир, 1964. - 701 с.
10. Каталог сокращенных масс-спектров.- Новосибирск: Наука, 1981. - 187 с.
11. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницький В.І., Кобрин Л.В., Дмитрієва Т.В., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. - 2007. - 29, № 3. - С. 186-190.

Надійшла до редакції 21 жовтня 2013 р.

Влияние воздействия УФ-облучения на химические превращения β -циклодекстрина в присутствии диоксида титана

Е.А. Опанасенко, С.І. Синельников, В.В. Бойко, С.В. Рябов, С.В. Лаптий

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследованы изменения химического строения β -циклодекстрина (β -ЦД) под действием УФ-облучения в присутствии фотокатализатора диоксида титана (TiO_2) и доказана детерминированность этих изменений во времени. Показана четкая тенденция к уменьшению показателей термодеструкции образцов β -ЦД при увеличении продолжительности облучения. Сделано предположение, что УФ-облучение в присутствии TiO_2 приводит к окислению части оксиметиленовых групп β -ЦД в карбоксильные и к последующему образованию межмолекулярных эстерных связей.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, УФ-облучение, диоксид титана, окисление, пиролиз.

Effect of UV-irradiation on the chemical transformation of β -cyclodextrin in the presence of titanium dioxide

О.А. Опанасенко, С.І. Sinelnikov, V.V. Boyko, S.V. Riabov, S.V. Laptiy

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

β -cyclodextrin (β -CD) chemical structure changes which occur under UV-irradiation in the presence of photocatalyst (TiO_2) were studied. It was proved that changes in the structure of the β -CD are determined by the time. The basic pyrolytic parameters of β -CD were characterized. The clear trend towards the decreasing of CD's thermal parameters of β -CD depending on the duration of exposure is observed. Analyzing the results obtained it can be assumed, that UV-irradiation of β -CD in the presence of TiO_2 leads to the oxidation of the oxymethylene groups to carboxyl groups with subsequent formation of the intermolecular ester bonds.

Keywords: β -cyclodextrin, UV-irradiation, titanium dioxide, oxidation, pyrolysis.