

ХИМИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЛОГЕНАЛКИЛКРЕМНЕЗЕМОВ

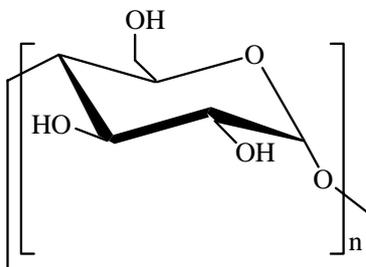
Н.В. Роик, А.М. Варварин

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164; e-mail: isc412@ukr.net*

Продемонстрирована возможность иммобилизации β-циклодекстрина на поверхности галогеналкилкремнеземов. Химическое закрепление β-циклодекстрина в поверхностном слое галогенпропилкремнеземов подтверждено результатами ИК-спектрального исследования, а также данными химического анализа поверхностных соединений.

Введение

Циклодекстрины относятся к макроциклическим соединениям углеводной природы, получаемым действием на крахмал некоторых специфических ферментов микробного происхождения, объединенных под названием циклодекстринглюкано-трансферазы. Они состоят, по меньшей мере, из шести глюкопиранозных циклов, соединенных между собой α-(1→4)-связями. Наибольший практический интерес представляют три первых представителя полимергомологического ряда $(C_6H_{10}O_5)_n$ с $n = 6, 7, 8$, которые имеют фиксированную конформацию и обозначаются α-, β-, γ-циклодекстрины соответственно:



Благодаря тороидальной форме с гидрофильной внешней и гидрофобной внутренней поверхностью, макромолекулы циклодекстринов могут образовывать комплексы включения с органическими молекулами, которые содержат в своей структуре гидрофобные участки и обладают соответствующими геометрическими параметрами. Поэтому одной из потенциальных областей применения циклодекстринов является извлечение токсических органических соединений из воды. Однако использование циклодекстринов для этих целей осложняется их высокой растворимостью в водных средах. В связи с этим перспективной представляется иммобилизация циклодекстринов на поверхности неорганических, например, кремнеземных материалов. Высокодисперсный диоксид кремния имеет высокую химическую и термическую стабильность. Он не набухает при контакте с органическими растворителями и биологическими жидкостями, благодаря чему отсутствуют диффузионные процессы вглубь адсорбента и равновесие устанавливается быстрее, чем в случае органических полимеров.

В литературе, в основном, описана иммобилизация производных β-циклодекстрина (β-CD) на поверхности модифицированных кремнеземов [1 – 5]. Однако, более перспективным, на наш взгляд, представляется химическое закрепление β-CD в по-

верхностном слое кремнеземных носителей. Известна иммобилизация β -CD на поверхности гидроксированного [6] и хлорированного [7] кремнеземов. В этом случае образуются гидролитически неустойчивые связи Si–O–C. В настоящей работе изучена возможность химического закрепления β -циклодекстрина на поверхности галогенорганокремнеземов, что приводит к образованию гидролитически устойчивых связей C–O–C.

Экспериментальная часть

В качестве исходного кремнезема использовали аэросил марки А-300 ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) с содержанием свободных силанольных групп 1,00 ммоль/г.

β -Циклодекстрин и (3-хлоропропил)триэтоксисилан фирмы „Fluka”, феррицианид калия марки „ч”, а также серную кислоту, гидроокись натрия, карбонат натрия (все реактивы марки „хч”) использовали без предварительной очистки. Иодид натрия марки „ч” с содержанием основного вещества не менее 95 % перед использованием сушили в вакууме при 100 °С в течение 1 ч. Ацетон и диметилформамид (ДМФА) марки „хч” сушили над ситами NaA, метилэтилкетон марки „ч” и триэтиламин марки „хч” перед использованием перегоняли и сушили над ситами NaA. Аммиак марки „ч” перед использованием сушили, пропуская через слой гранулированного KOH.

Содержание β -CD, химически закрепленного на поверхности кремнезема, определяли следующим образом: навеску органокремнезема заливали 1 М H_2SO_4 и кипятили при 100 °С в течение 2 ч. Раствор нейтрализовали до pH = 7, отфильтровывали и разбавляли водой до 50 мл. Концентрацию образовавшейся глюкозы после контакта с феррицианидом калия определяли спектрофотометрически на приборе Specord M-40 при $\lambda = 420 \text{ нм}$. Количество β -CD в поверхностном слое кремнезема (моль/г) рассчитывали по формуле:

$$[CD] = \frac{C \cdot V}{7 \cdot m},$$

где C – содержание глюкозы в растворе, моль/л; V – объем раствора, л; m – навеска органокремнезема, г.

Контроль за протеканием химических реакций на поверхности кремнезема осуществляли с помощью ИК спектроскопии. ИК спектры исходного и модифицированных кремнеземов в виде спрессованных пластинок массой 10 – 15 мг регистрировали в интервале частот 4000 – 1200 см^{-1} на однолучевом инфракрасном спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS.

Концентрацию хлоропропильных групп на поверхности органокремнезема определяли по количеству галогена, выделяющегося в результате щелочного гидролиза связей C–Cl. Иодопропильные группы превращали в триэтиламмоний иодидные и определяли их количество по методу Фольгарда.

Обсуждение результатов

Хлоропропилкремнезем получали модифицированием аэросила, содержащего в поверхностном слое свободные силанольные группы, насыщенными парами (3-хлоропропил)триэтоксисилана в присутствии аммиака при комнатной температуре в течение 2 ч [8]. В ИК спектре кремнезема, модифицированного (3-хлоропропил)триэтоксисиланом, полоса поглощения свободных силанольных групп (3750 см^{-1}) отсутствует. Вместе с тем, регистрируются характеристические полосы поглощения 2900, 2935, 2981 см^{-1} и 1488, 1443, 1398 см^{-1} валентных и деформационных колебаний связей C–H метильных и метиленовых групп хемосорбированного алкоксисилана (рис. 1,

кривая 2). Такие изменения в ИК спектре свидетельствуют о химическом взаимодействии силанольных групп поверхности кремнезема с (3-хлоропропил)триэтоксисиланом. Содержание химически закрепленных хлоропропильных групп составляет 1,00 ммоль/г, что соответствует количеству свободных силанольных групп на поверхности исходного аэросила.

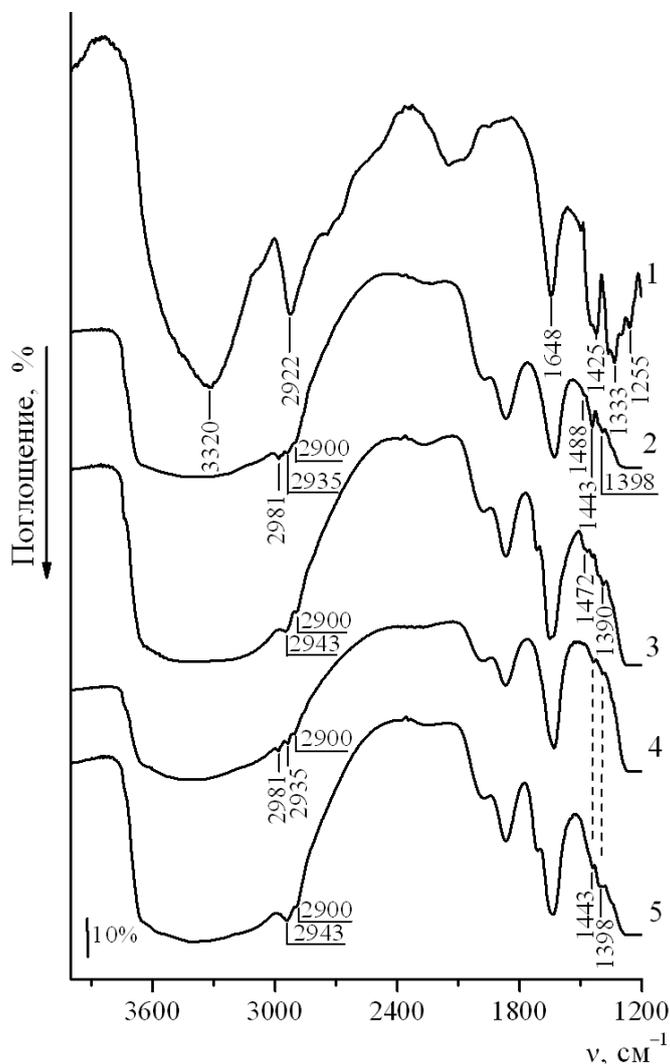
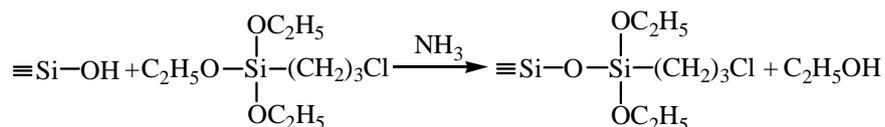
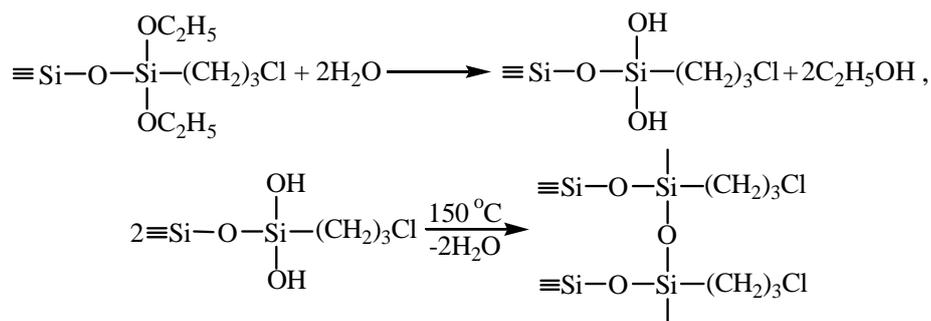


Рис. 1. ИК спектры β -циклодекстрина (1), хлоропропилкремнезема до (2) и после (3) взаимодействия с β -циклодекстрином, а также йодопропилкремнезема до (4) и после (5) взаимодействия с β -циклодекстрином.

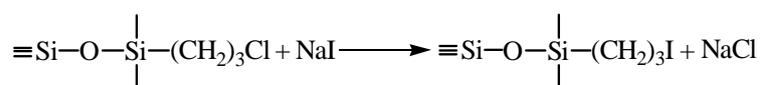
Таким образом, взаимодействие (3-хлоропропил)триэтоксисилана с силанольными группами аэросила протекает монофункционально с полным вовлечением в реакцию OH-групп поверхности:



Последующий гидролиз этоксигрупп и термическая конденсация образовавшихся OH-групп при 150 °С в течение 2 ч обеспечивают наличие в поверхностном слое кремнезема только одних хлоропропильных групп:



Иодопротилкремнезем был получен реакцией нуклеофильного замещения атомов хлора в хлоропропилкремнеземе на иод [8]. Взаимодействие хлоропропилкремнезема с раствором безводного иодида натрия осуществляли в метилэтилкетоне при 87 °С в течение 24 ч:



Синтезированный йодопротилкремнезем промывали ацетоном до отрицательной реакции на галогенид-ионы с азотнокислым серебром. Присутствие иода в поверхностных соединениях было доказано качественной реакцией продуктов разложения органокремнезема азотной кислотой с бензолом (красное окрашивание) [9]. Содержание химически закрепленных йодопротильных групп составляет 0,27 ммоль/г.

Химическое закрепление β -CD на поверхности хлоро- и йодопротилкремнеземов осуществляли в растворе ДМФА, который содержал трехкратный избыток β -CD по отношению к содержанию β -CD при монослойном заполнении поверхности аэросила. Защищенную от света реакцию смесь нагревали при определенной температуре в диапазоне 100 – 153 °С, длительность контакта составляла от 14 до 48 ч. После завершения реакции синтезированный β -CD-кремнезем промывали ДМФА (50 мл \times 2), ацетоном (50 мл \times 2), водой (50 мл \times 2) и снова ацетоном (50 мл \times 2), затем сушили в вакууме при 100 °С в течение 2 ч.

В ИК спектре β -CD (рис. 1, кривая 1) регистрируется широкая полоса поглощения с максимумом при 3320 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связей О–Н первичных гидроксильных групп (С-6-ОН), связанных межмолекулярной водородной связью, или вторичных гидроксильных групп, связанных внутримолекулярной водородной связью (С-2-ОН группа одного глюкопиранозного кольца с С-3-ОН группой соседнего глюкопиранозного кольца) [10], и полоса поглощения 2922 cm^{-1} валентных колебаний связей С–Н в группах СН и CH_2 .

Кроме того, в области 1400 – 1200 cm^{-1} присутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей С–О и деформационных колебаний связей С–Н первичных и вторичных спиртовых групп β -CD: 1425, 1333 и 1255 cm^{-1} . В результате взаимодействия хлоропропилкремнезема или йодопротилкремнезема с β -CD в ИК спектре регистрируются полосы поглощения, свидетельствующие о химическом закреплении модификатора на поверхности кремнезема: регистрируются полосы поглощения 2943 и 1472 cm^{-1} (рис. 1, кривые 3, 5), обусловленные валентными и деформационными колебаниями связей С–Н в углеводородных группах.

Качественный анализ синтезированных органокремнеземов показал наличие β -CD в поверхностном слое: при прибавлении к растворам, содержащим продукты гидролиза поверхностных соединений, реактива Феллинга наблюдается образование крас-

ного осадка закиси меди и уменьшение интенсивности синей окраски растворов [11], что указывает на присутствие глюкозы.

Данные количественного анализа свидетельствуют о том, что наибольшая степень прививки β -CD в поверхностном слое галогеналкилкремнеземов наблюдается при температуре кипения растворителя – 153°C. С увеличением длительности контакта β -CD с органопротилкремнеземами содержание β -CD, иммобилизованного на поверхности кремнезема, возрастает (рис. 2, кривые 3, 4). Кривые зависимости содержания β -CD в поверхностном слое хлоро- и иодопротилкремнеземов от длительности реакции имеют восходящий характер. Можно полагать, что увеличение времени модифицирования приводит к более высокому содержанию β -CD на поверхности органопротилкремнеземов.

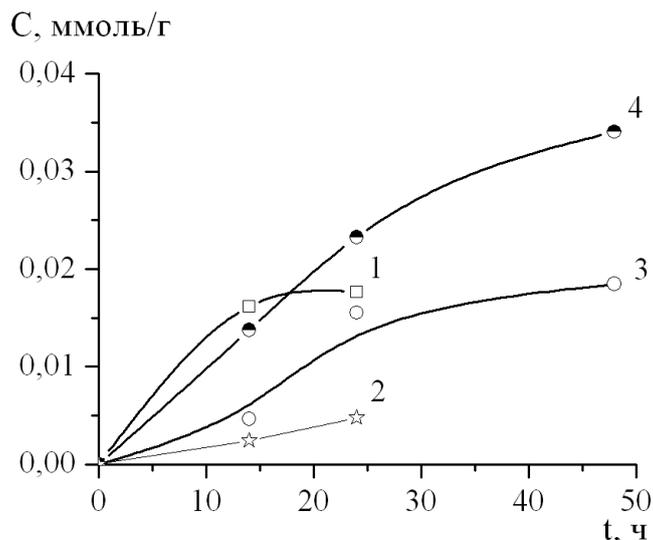
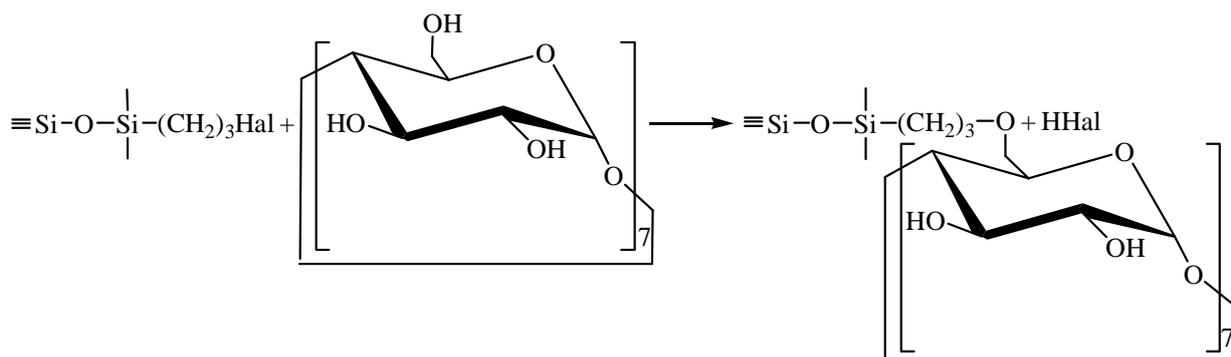


Рис. 2. Зависимость содержания β -CD от длительности модифицирования при 153°C в поверхностном слое исходного аэросила (1), аминопропил- (2), хлоропропил- (3) и йодопропилкремнеземов (4)

В поверхностном слое синтезированных галогеналкилкремнеземов присутствуют силанольные группы, оставшиеся в результате неполного протекания реакции термической конденсации вторичных силанольных групп (рис. 1, кривые 2, 4). Они, как и силанольные группы исходного кремнезема [6], могут принимать участие в реакции этерификации с гидроксильными группами β -CD. Учитывая размеры более узкого края тора β -CD (1,3 нм [10]), а также расстояние между привитыми галогенпропильными группами (0,7 нм)*, можно полагать, что доступ молекул β -CD к остаточным силанольным группам будет затруднен. Действительно, в результате взаимодействия аминопропилкремнезема с таким же содержанием остаточных вторичных силанольных групп, как и на поверхности галогеналкилкремнеземов (по данным ИК спектроскопии), с β -циклодекстрином степень прививки последнего незначительна (рис. 2, кривая 2). Вместе с тем, на поверхности гидроксильированного кремнезема, где отсутствуют стерические затруднения, содержание привитого β -CD выше, чем на поверхности аминопропилкремнезема, но ниже, чем на поверхности йодопропилкремнезема (рис. 2, кривая 1). Результаты ИК-спектрального исследования в сочетании с данными качественного и количественного анализа поверхностных соединений свидетельствуют об иммобилизации β -CD в поверхностном слое кремнезема:

* Расстояние между силанольными группами аэросила, подготовленного при 400 °C (как и в нашем случае), составляет около 0,7 нм [12]. Следовательно, такое же расстояние будет и между привитыми галогенпропильными группами.



Количество β-циклодекстрина, химически закрепленного на поверхности иодопропилкремнезема, выше, чем на поверхности хлоропропилкремнезема и составляет $0,034 \pm 0,002$ ммоль/г.

Выводы

В работе представлены результаты изучения химического закрепления β-циклодекстрина на поверхности хлоро- и иодопропилкремнеземов. Установлено, что степень прививки β-CD возрастает с увеличением температуры и длительности процесса модифицирования. Показано, что иммобилизация β-CD в поверхностном слое галогеналкилкремнеземов протекает преимущественно по насыщенному атому углерода галогеналкильных групп.

Литература

1. Fujumura K., Ueda T., Ando T. Retention behavior of some aromatic compounds on chemically bonded cyclodextrin silica stationary phase in liquid chromatography // *Anal. Chem.* – 1983. – V. 55. – P. 446 – 450.
2. Phan T. N., Bacquet M., Morcellet M. Synthesis and characterization of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl β-cyclodextrin and their sorption capacities toward organic compounds // *J. Inclusion Phen. and Macrocyclic Chem.* – 2000. – V. 38. – P. 345 – 359.
3. Dittmann H., Scharwachter K., Konig W. Synthesis and silica-based immobilization of monofunctionalized cyclomaltoheptaose derivatives for enantioselective HPLC // *Carbohydrate Research.* – 2000. – V. 324. – P. 75 – 96.
4. Synthesis and chromatographic properties of a novel chiral stationary phase derived from heptakis(6-azido-6-deoxy-2,3-di-O-phenylcarbamoylated)-β-cyclodextrin immobilized onto amino-functionalized silica gel via multiple urea linkages / L. Chen, L.-F. Zhang, C.-B. Ching, S.-C. Ng // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 950. – P. 65 – 74.
5. Study on the preparation and performance of a new β-cyclodextrin bonded silica stationary phase for liquid chromatography / M. Liu, S.-L. Da, Y.-Q. Feng, L.-S. Li // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 533. – P. 89 – 95.
6. Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties / V.N. Belyakov, L.A. Belyakova, A.M. Varvarin, O.V. Khora, S.L. Vasilyuk, K.A. Kazdoba, T.V. Maltseva, A.G. Kotvitsky, Danil de Namor A.F. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285, № 1. – P. 18 – 26.
7. Shiraishi S., Komiyama M., Hirai H. Immobilization of β-cyclodextrin on silica gel // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1986. – V. 59. – P. 507 – 510.

8. Белякова Л.А., Варварин А.М., Роик Н.В. Синтез четвертичных аммониевых групп в поверхностном слое кремнезема методом химической сборки // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 3. – С. 40 – 44.
9. Мурашова В.И., Танамаева А.Н., Ховякова Р.Ф. Качественный химический дробный анализ. – М.: Химия, 1976. – 280 с.
10. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – V. 98, № 5. – P. 1743 – 1753.
11. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1970. – 343 с.
12. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 261 с.

CHEMICAL IMMOBILIZATION OF β -CYCLODEXTRIN ON HALOGENOALKYLSILICA SURFACES

N.V. Roik, A.M. Varvarin

*A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164; e-mail: isc412@ukr.net*

β -Cyclodextrin immobilization on halogenoalkylsilica surfaces has been demonstrated. Chemical fixation of β -cyclodextrin in surface layers of halogenopropylsilicas has been proved by IR-spectroscopy and chemical analysis of surface compounds.