

УДК 544.526.5 : 544.526.2

## Вплив дії УФ-опромінення на хімічні перетворення $\beta$ -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  $\beta$ -циклодекстрину ( $\beta$ -ЦД) під дією УФ-опромінення за наявності фотокаталізатора діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ) і доведено детермінованість цих змін у часі. Показано чітку тенденцію до зменшення показників термодеструкції зразків  $\beta$ -ЦД при збільшенні тривалості опромінення. Зроблено припущення, що УФ-опромінення за наявності  $\text{TiO}_2$  призводить до окиснення частини оксиметиленових груп  $\beta$ -ЦД до карбоксильних і до подальшого утворення міжмолекулярних естерних зв'язків.*

**Ключові слова:**  $\beta$ -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 ( $\text{TiO}_2$ ). Аналіз літературних джерел свідчить, що фотокаталітичні властивості  $\text{TiO}_2$  змінюються при введенні циклодекстринів у його водні дисперсії [1–5]. Раніше нами проведено дослідження фотодеградації метилоранжу за наявності  $\text{TiO}_2$  та  $\beta$ -циклодекстрину ( $\beta$ -ЦД) і його функціоналізованих похідних [6]. У зв'язку з цим метою роботи було визначити зміни хімічної будови  $\beta$ -ЦД, які відбуваються під дією УФ-опромінення за наявності фотокаталізатора.

### Експериментальна частина.

Об'єкт дослідження –  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД) фірми FLUKA з молекулярною масою 1135. Перед проведенням експерименту  $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД дорівнює 7.

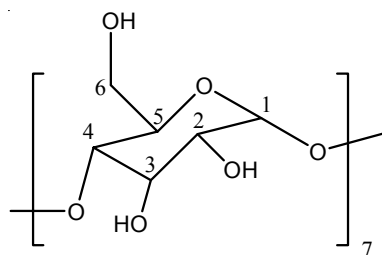


Рис. 1. Структурна формула мономерного фрагмента  $\beta$ -ЦД

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

Експеримент проводили в конічній колбі ємністю 25 мл, водний розчин  $\beta$ -ЦД за наявності  $\text{TiO}_2$  піддавали УФ-опроміненню при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Концентрація  $\beta$ -ЦД у розчині становила 1 г/л,  $\text{TiO}_2$  – 8 г/л. Джерелом опромінення слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт із максимумом випромінювання за довжини хвилі ( $\lambda$ ) 365 нм, тривалість дії – 2, 3 і 5 год. По закінченні експерименту  $\text{TiO}_2$  видаляли шляхом центрифугування. Зразки  $\beta$ -ЦД після опромінення сушили у сушильній шафі за температури 70 °С.

Зміни, які відбулися в  $\beta$ -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  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $^1\text{H}$  записано на приладі Varian VXR-300 (2999943 МГц) у  $\text{DMSO-d}_6$ .

### Результати дослідження та їх обговорення.

ІЧ-спектри  $\beta$ -ЦД, опроміненого протягом 2, 3 і 5 год

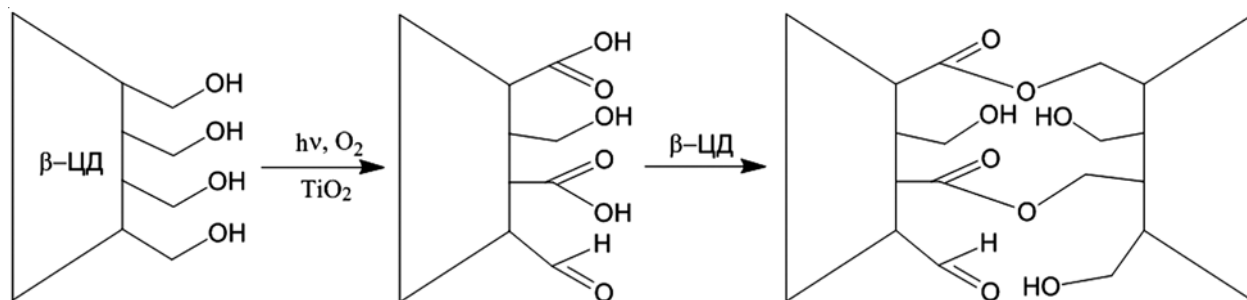


Рис. 2. Фотоокиснення  $\beta$ -ЦД за наявності  $\text{TiO}_2$  (ймовірна схема)

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

Об'єкт дослідження	$T, ^\circ\text{C}$	$J$ , ум. од.	$n$ , од.
$\beta$ -ЦД	280	260	62
$\beta$ -ЦД – 2 год опромінення	280	75	36
$\beta$ -ЦД – 3 год опромінення	280	62	33
$\beta$ -ЦД – 5 год опромінення	280	21	17

за наявності  $\text{TiO}_2$ , містять смуги поглинання, характерні як для груп  $\beta$ -ЦД, так і для  $\nu_{\text{C=O}} = 1734 \text{ см}^{-1}$ . Це свідчить про перебіг процесу окиснення ОН-груп  $\beta$ -ЦД за наявності  $\text{TiO}_2$ , що, ймовірно, за умов експерименту

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

Зі збільшенням часу опромінення зразків  $\beta$ -ЦД+ $\text{TiO}_2$  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  $\beta$ -ЦД і вибрана як внутрішній стандарт. Варто зазначити, що чим триваліший час УФ-опромінення  $\beta$ -ЦД, тим виразніше збільшення інтенсивності смуги  $\nu_{\text{C=O}}$ , що свідчить про зміни структури молекули  $\beta$ -ЦД у часі.

За допомогою методу ПМС показано, що термодеструкція  $\beta$ -ЦД відбувається у температурному інтервалі  $230\text{--}330 \text{ }^\circ\text{C}$  з максимумом виділення летких компонентів за температури  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , коли виділяється 62 летких продукти із загальним іонним струмом 260 ум. од. (табл. 1).

Характерними для вихідного  $\beta$ -ЦД є іонні фрагмен-

Таблиця 2. Іонні фрагменти  $\beta$ -ЦД

$m/z$	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$ , ум. од.			
		$\beta$ -ЦД $280 \text{ }^\circ\text{C}$	Вплив УФ		
			2 год.	3 год.	5 год.
15	$\text{CH}_3^-$	0,291	0,129	0,117	0,011
17	$\text{OH}^-$	0,947	0,452	0,382	0,158
18	$\text{H}_2\text{O}$	4,592	2,356	1,937	0,833
27	$\text{C}_2\text{H}_3$	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	$\text{CH}_3\text{OH}$	0,218	0,234	0,205	–
39	$\text{C}_3\text{H}_3$	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	$\text{C}_4\text{H}_9$	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	$\text{CHCHOHCHOH}$	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  $\beta$ -ЦД після УФ-опромінення (% до вихідного  $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД свідчить про деструкцію молекули  $\beta$ -ЦД під впливом високої температури.

Як видно з табл. 1, температура максимального виділення ІФ для всіх опромінених зразків  $\beta$ -ЦД залишається незмінною (280 °С) незалежно від тривалості УФ-опромінення. Водночас спостерігається чітка тенденція зменшення показників термодеструкції зразків  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД (рис. 1). Слід підкреслити відсутність у мас-спектрі зразка  $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД. Унаслідок цього в ЯМР-спектрі з'являються сигнали протонів, характерні для продуктів окиснення  $\beta$ -ЦД.

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

Отже, аналізуючи отримані результати, можна припустити, що УФ-опромінення  $\beta$ -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 $\beta$ -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  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД при увеличении продолжительности облучения. Сделано предположение, что УФ-облучение в присутствии  $TiO_2$  приводит к окислению части оксиметиленовых групп  $\beta$ -ЦД в карбоксильные и к последующему образованию межмолекулярных эстерных связей.*

**Ключевые слова:**  $\beta$ -циклодекстрин, УФ-облучение, диоксид титана, окисление, пиролиз.

## Effect of UV-irradiation on the chemical transformation of $\beta$ -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

*$\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -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  $\beta$ -CD are determined by the time. The basic pyrolytic parameters of  $\beta$ -CD were characterized. The clear trend towards the decreasing of CD's thermal parameters of  $\beta$ -CD depending on the duration of exposure is observed. Analyzing the results obtained it can be assumed, that UV-irradiation of  $\beta$ -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:**  $\beta$ -cyclodextrin, UV-irradiation, titanium dioxide, oxidation, pyrolysis.