

УДК 547.458: 661.715.4

Дослідження термодеструкції пероксидів β -циклодекстину методом піролітичної мас-спектрометрії

В.В. Бойко, О.А. Радченко, С.В. Рябов, С.І. Сінельников, В.І. Бортницький

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

На сьогодні, один з перспективних шляхів покращення фізико-хімічних властивостей матеріалів – їх модифікація різними способами, зокрема окисненням. Природні полімери, такі як крохмаль і целюлоза, досить чутливі до дії окисників, однак процес окиснення їхніх мономерних ланок не достатньо вивчений. Було отримано зразки пероксидів β -циклодекстину шляхом його окиснення пероксидом водню. Проведено дослідження процесу термодеструкції синтезованих сполук методом піролітичної мас-спектрометрії. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що при окисненні β -циклодекстину пероксидом водню утворюються сполуки, які є сумішшю окиснених форм олігосахариду з пероксидними та карбоксильними групами.

Ключові слова: β -циклодекстрин, пероксид, термодеструкція, піролітична мас-спектрометрія.

Вступ.

На сьогодні широко використовують різні процеси модифікації природних сполук з метою отримання нових матеріалів зі специфічними фізико-хімічними властивостями. Актуальна модифікація саме матеріалів природного походження, таких як целюлоза, крохмаль і циклодекстрини, оскільки вони біодеградабельні та безпечні для навколишнього середовища. Існує велика кількість різновидів модифікації таких сполук, одними з котрих є процеси окиснення.

Хімізм окиснення залишків глюкози, з яких складається крохмаль і целюлоза, найбільш докладно вивчений відносно целюлози [1]. Полісахариди досить чутливі до дії окисників завдяки наявності гідроксильних груп, тому практично будь-який зразок виділеного з рослинних тканин полісахариду містить у невеликій кількості карбонільні і карбоксильні групи. Окиснення функціональних груп цих сполук використовують для різних цілей, наприклад, модифікування целюлози окисненням кінцевих альдегідних груп підвищує її стійкість до деполімеризації в лужному середовищі. Під впливом різних окисників процес окиснення целюлози відбувається по-різному. В той же час, окиснення крохмально та циклодекстину має відбуватися аналогічно окисненню целюлози.

Раніше нами досліджувався вплив дії УФ-опромінення на хімічні перетворення β -циклодекстину (β -ЦД) за наявності діоксиду титану (TiO_2) [2]. Було показано, що УФ-опромінення β -ЦД за наявності TiO_2 призводить до окиснення частини оксиметиленових груп до карбоксильних із подальшим утворенням міжмолекулярних складноетерних зв'язків. Оскільки в літературі практично немає даних про окиснення ЦД будь-якими

хімічними реагентами, було доцільним здійснити модифікацію β -ЦД шляхом його окиснення пероксидом водню та дослідити отримані продукти реакції.

Відомо, що дослідження теплофізичних властивостей полімерів, у тому числі їх термічної деструкції методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), може сприяти встановленню молекулярної будови полімерів [3, 4]. Крім того, такі дослідження допомагають визначити ступінь міцності зв'язків, що існують між структурними одиницями полімеру, механізм та кінетику їх розкладу, склад продуктів деструкції.

Метою представленої нами роботи було дослідження продуктів окиснення β -циклодекстину пероксидом водню (ПВ) за різних концентрацій останнього, та процесу їх термодеструкції з використанням методу ПМС.

Експериментальна частина.

β -циклодекстрин ("фірма Fluka"), циклічний олігосахарид, який складається з 7-ми D-глюкопіранозних

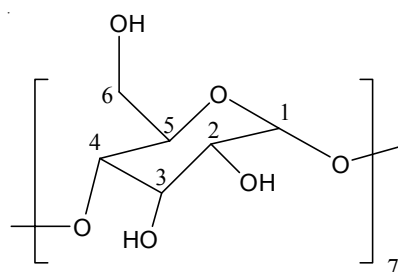


Рис. 1. Мономерний фрагмент β -ЦД. Іонні фрагменти, що утворюються при розкладанні глюкопіранозного кільця: 5-тий та 6-тий атоми вуглецю з $m/z = 60$ ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$); 61 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$)

ланок ($C_6H_{10}O_5$ – мономерних фрагментів), з'єднаних 1,4-глюкозидними зв'язками (рис. 1). Молекулярна маса мономерного фрагмента = 162. β -ЦД сушили у вакуумі за температури 100 °С протягом 12 год.

Пероксид водню використовували у вигляді 3 %-вого водного розчину, який є фармацевтичним препаратом, без подальшого очищення.

Синтез пероксиду β -ЦД_{окис.1}. β -ЦД (1 г) розчиняли у 0,6 %-вому водному розчині пероксиду водню (50 мл). До утвореного розчину додавали 0,2 мл 0,1 N HCl, поміщали в термощафу та витримували 120 год. за $T=75$ °С. Продукт виділяли з розчину упарюванням за $T=75$ °С. Вихід – близько 100 %.

Синтез пероксиду β -ЦД_{окис.2}. β -ЦД (1 г) розчиняли у 3 %-вому водному розчині пероксиду водню (50 мл). До утвореного розчину додавали 0,2 мл 0,1 N HCl, поміщали в термощафу та витримували 120 год за $T=75$ °С. Продукт виділяли з розчину упарюванням за $T=75$ °С. Вихід – близько 100 %.

Зразки пероксидів β -ЦД відрізняються від нативного β -ЦД кращою розчинністю у воді (в ~10 разів).

ІЧ-спектри синтезованих зразків: 3365 (–OH), 2928 (–CH), 1730 (C=O), 1622 (H₂O, –COO⁻) і 1000–1200 см⁻¹ (область поглинання глюкозидного кільця β -ЦД).

¹H ЯМР: 5,7–5,9 (вторинні OH); 5,52 (CH=CH); 4,8 (H¹); 4,5 (первинні OH); 3,3 (H², H⁴); 3,7 м.ч. (H³, H⁵, H⁶).

Хімічний аналіз на COOH-групи: пероксид β -ЦД_{окис.1} %_{COOH} = 4, β -ЦД_{окис.2} %_{COOH} = 11; на пероксидні (–O–O–) групи: пероксид β -ЦД_{окис.1} %_{ПГ} = 3 % та пероксид β -ЦД_{окис.2} %_{ПГ} = 6 %.

Дослідження термодеструкції синтезованих зразків проводили на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000 у відповідності з методикою, описаною в [5]. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили

за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту по інтегральній площі під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм (J)), склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків за різних температур. Інтенсивність (J) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів) відображали в умовних одиницях.

Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [6, 7].

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 2 наведені термограми питомої інтенсивності (J) виділення летких продуктів термодеструкції при піролізі β -ЦД (крива 1) та окисненого пероксидом водню β -ЦД (криві 2 та 3). Як свідчать результати аналізу наведених термограм, терморозклад β -ЦД відбувається у вузькому температурному діапазоні (75 °С) у межах 250–325 °С з максимальним виділенням значної кількості летких компонентів за $T=280$ °С ($J=476$ ум. од.; $n=52$ од. (табл. 1). Найбільш інтенсивним іонним фрагментом у мас-спектрі β -ЦД, знятому за температури 280 °С, як видно з табл. 2, є леткий компонент з $m/z=60$ (O=CH–CH₂OH), що утворюється при розриві мономерного – глюкопіранозного кільця (рис. 1) (5-тий та 6-тий атом вуглецю), вода ($m/z=18$), далі за інтенсивністю реєструються легкі продукти, які теж утворюються при розриві глюкопіранозного кільця, а саме леткі з $m/z=57$ (C₃H₅O); 29 (O=CH–); 73 (CHCHONCHON); 43 (CH₂CHO); 44 (CH₃CHO, CH₂CHON); 31 (–CH₂OH); 42 (C₂H₂O); 28 (CO, C₂H₄) (табл. 2, табл. 3). Фрагментами глюкопіранозного кільця за відніманням двох або однієї молекули води, відповідно, є леткі з $m/z=126$ і 144. Останній найбільший за молекулярною масою іонний фрагмент, що реєструється в мас-спектрі β -ЦД. Тобто можна припустити, що за цієї температури відбувається руйнування всієї молекули β -ЦД по 1,4-глюкозидних зв'язках.

Розкладання окисненого β -ЦД починається за температури на 100 °С нижчої, ніж вихідного β -ЦД, а саме від 150 °С (рис. 2, криві 2 та 3), причому до $T=200$ °С термодеструкція β -ЦД_{окис.1} і β -ЦД_{окис.2} відбувається однаково (криві 2 та 3 до $T=200$ °С повністю співпадають). Слід зазначити, що швидкість виділення летких продуктів, яку можна визначити як $\tan \alpha$ кута нахилу

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі вихідного та зразків окисненого β -ЦД

Об'єкт дослідження	T , °С	J , ум. од.	n , од.
β -ЦД	280	476	52
β -ЦД _{окис.1} (3 % переокис. груп)	270	278	36
β -ЦД _{окис.2} (6 % переокис. груп)	280	206	26

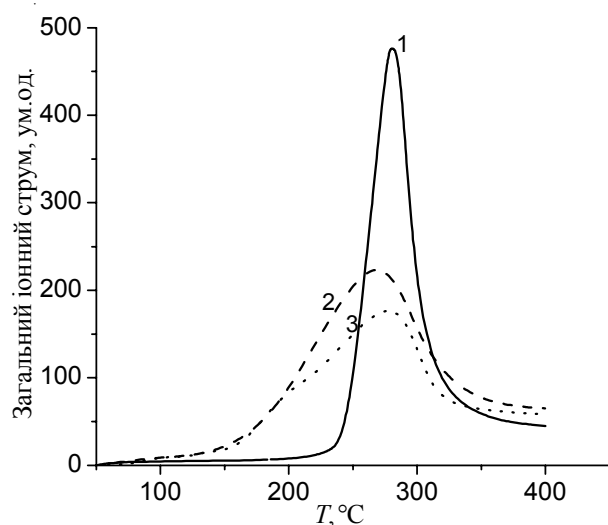


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: β -ЦД (1); β -ЦД_{окис.1} (2) та β -ЦД_{окис.2} (3)

Таблиця 2. Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі вихідного та окисненого β -ЦД

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од. / ΔI , %		
		β -ЦД 280 °C	β -ЦД _{окис.1} 270 °C	β -ЦД _{окис.2} 280 °C
15	CH ₃ ⁻	0,201	0,126/-37,3	0,103/-48,8
17	OH ⁻	0,234	0,433/+85,1	0,326/+39,3
18	H ₂ O	1,033	2,358/+128,3	1,683/+62,9
27	C ₂ H ₃	0,256	0,141/-44,9	0,108/-57,8
28	CO, C ₂ H ₄	0,330	0,565/+71,2	0,534/+61,8
29	-C ₂ H ₅ , CHO	0,801	0,010/-98,8	0,366/-54,3
31	-CH ₂ OH	0,555	0,441/-20,5	0,423/-23,8
32	CH ₃ OH	0,085	0,104/+22,4	0,122/+43,5
39	C ₃ H ₃	0,202	0,129/-36,1	0,095/-53,0
41	C ₂ HO	0,278	0,183/-34,2	0,126/-54,7
42	C ₂ H ₂ O	0,375	0,157/-58,1	0,085 /-77,3
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO	0,695	0,761/+9,5	0,719/+3,5
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0,583	1,639/+181,1	1,547/+165,4
45	CH ₃ CHOH, -COOH	0,229	0,177/-22,7	0,167/-27,1
55	C ₃ H ₃ O	0,312	0,196/-37,2	0,140/-55,1
56	C ₃ H ₄ O	0,305	0,066/-78,4	-
57	C ₃ H ₅ O	0,887	0,316/-64,4	0,147/-83,4
60	O=CH-CH ₂ OH; (C ₂ H ₄ O ₂)	1,620	0,414/-74,4	0,160/-90,1
61	C ₂ H ₅ O ₂	0,168	-	-
69	C ₃ HO ₂	0,280	0,221/-21,1	0,119/-57,5
70	C ₃ H ₂ O ₂	0,319	0,074/-76,8	-
71	C ₃ H ₃ O ₂	0,218	0,038/-82,6	-
73	CHCHOHCHOH; (C ₃ H ₅ O ₂)	0,767	0,189/-75,4	0,035/-95,4
74	C ₃ H ₆ O ₂	0,136	0,010/-92,6	-
97	C ₅ H ₅ O ₂	0,165	0,073/-55,8	-
98	C ₅ H ₆ O ₂	0,254	0,099/-61,0	0,066/-74,0
126	C ₆ H ₁₀ O ₅ - 2 H ₂ O	0,06	0,11	0,01
144	C ₆ H ₁₀ O ₅ - H ₂ O	0,101	-	-

висхідної ділянки кривої загального іонного струму (ЗІС) (рис. 2), для вихідного β -ЦД становить $\sim 5,5$ за температури 230 °C, в той же час для β -ЦД_{окис.1} і β -ЦД_{окис.2} за температури 150 °C $\text{tg}\alpha_1 = 0,92$ (для вихідного β -ЦД за цієї температури легкі продукти майже не утворюються), а за температури 200 °C $\text{tg}\alpha_2 = 1,66$ для β -ЦД_{окис.1} і $\text{tg}\alpha_3 = 0,8$ для β -ЦД_{окис.2}. Тобто термодеструкція окисненого β -ЦД відбувається повільніше, ніж нативного β -ЦД. У той же час показник максимального виділення летких компонентів зменшується в 1,7 раза для β -ЦД_{окис.1} і в 2,3 раза для β -ЦД_{окис.2} у порівнянні з вихідним β -ЦД (табл. 1). Відповідним чином зменшується і кількість летких продуктів, що рееструються у мас-спектрах досліджуваних зразків окисненого

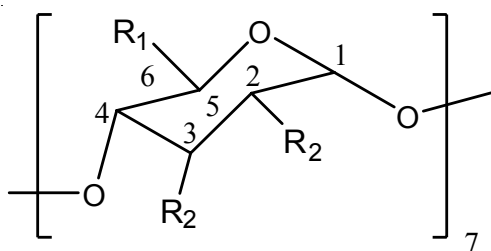
β -ЦД за температури максимуму термодеструкції (270 і 280 °C) (табл. 1). Такі результати можуть бути наслідком двох процесів, що мають місце при окисненні полімерів при піролізі: або внаслідок окиснення утворюються міцні міжмолекулярні зв'язки між молекулами досліджуваної речовини, або молекули полімеру руйнуються під час окиснення. Визначити, який з цих двох процесів має місце можна непрямым шляхом оцінки підпикової площі під кривими ЗІС виділення летких компонентів під час всього піролізу досліджуваних зразків (рис. 2). Як показують розрахунки, підпикова площа ($S_{\beta\text{-ЦД}}$) під кривою ЗІС β -ЦД (рис. 2, крива 1) становить ~ 30500 ум.од., $S_{\beta\text{-ЦД}_{окис.1}} = \sim 33150$ ум.од. (рис. 2, крива 2), а $S_{\beta\text{-ЦД}_{окис.2}} = \sim 25550$ ум.од. (рис. 2, крива 3). Тобто

Таблиця 3. Інтенсивність виділення іонних фрагментів при розкладанні вихідного та окисненого β -ЦД за температури 270–280 °C

Склад зразків	$m/z / I \cdot 10^4$, ум. од.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
β -ЦД 280 °C	60 / 1,62	18 / 1,03	57 / 0,89	29 / 0,80	73 / 0,77	43 / 0,70	44 / 0,58	31 / 0,56	42 / 0,38	28 / 0,33
β -ЦД _{окис.1} 270 °C	18 / 2,38	44 / 1,64	43 / 0,76	28 / 0,57	31 / 0,44	17 / 0,43	60 / 0,41	57 / 0,32	69 / 0,22	55 / 0,20
β -ЦД _{окис.2} 280 °C	18 / 1,68	44 / 1,55	43 / 0,72	28 / 0,53	31 / 0,42	29 / 0,37	17 / 0,33	45 / 0,17	60 / 0,16	57 / 0,15

Таблиця 4. Зміни питомої інтенсивності характерних іонних фрагментів β -ЦД після окиснення перексидом водню та після дії УФ-опромінення (% до вихідного β -ЦД)

m/z	Окиснення перексидом водню		Дія УФ-опромінення	
	β -ЦД _{окис.1} 270 °С	β -ЦД _{окис.2} 280 °С	3 год 280 °С	5 год 280 °С
60	-74,4	-90,1	-90,0	-97,3
18	+128,3	+62,9	-57,8	-81,9
57	-64,4	-83,4	-86,7	-
29	-98,8	-54,3	-66,0	-47,0
73	-75,4	-95,4	-92,4	-99,7
43	+9,5	+3,5	-42,7	-88,3
44	+181,1	+165,4	-39,6	-70,9
31	-20,5	-23,8	-44,3	-92,7
42	-58,1	-77,3	-70,6	-
28	+71,2	+61,8	-36,5	-83,5

Рис. 3. Мономерний фрагмент перексиду β -ЦД, де $R_1 = -COOH$, або $-CH_2-O-\beta$ -ЦД, або CH_2-OH ; $R_2 = -O-\beta$ -ЦД, або $-OH$

протягом піролізу β -ЦД_{окис.1}, отриманого при окисненні 3%-вим перексидом водню, утворюється більше іонних фрагментів у порівнянні з нативним β -ЦД, що може бути наслідком приєднання частини молекул H_2O_2 до молекул β -ЦД. Підтвердженням цього є зменшення питомої інтенсивності легких продуктів, що утворюються при розриві глюкопіранозного кільця для окиснених β -ЦД (леткі з $m/z = 60, 57, 29, 73, 31$ і 42), з одного боку, та значне збільшення питомої інтенсивності води ($m/z = 18$), іонних фрагментів з $m/z = 44, 28$ – з другого боку (табл. 2, 3). Для β -ЦД_{окис.2} також спостерігали як зменшення, так і збільшення питомої інтенсивності іонних фрагментів у мас-спектрі у порівнянні з мас-спектром

вихідного β -ЦД (табл. 2, 3). Причому, у порівнянні з β -ЦД_{окис.1}, питома інтенсивність усіх іонних фрагментів для β -ЦД_{окис.2} зменшується (табл. 2, 3). Цікаво, що при окисненні β -ЦД шляхом УФ-опромінення спостерігали зменшення питомої інтенсивності всіх без винятку іонних фрагментів, які реєструються в мас-спектрах (табл. 4), що пов'язано з окисненням частини оксиметиленових груп до карбоксильних із подальшим утворенням міжмолекулярних складноетерних зв'язків [2]. При окисненні перексидом водню отримані сполуки є, вочевидь, сумішшю окиснених форм β -ЦД з перексидними та карбоксильними групами загальної формули, поданої на рис. 3.

Висновки.

Отже, головною перевагою методу отримання перексидів β -ЦД є проведення синтезу без органічних розчинників і додаткових реагентів, крім перексиду водню, що робить його доступним та економічним. Встановлено, що термодеструкція окисненого β -ЦД з 6 % перексидних груп відбувається повільніше, ніж інших окиснених зразків β -ЦД. Отримані сполуки можуть бути використані як ініціатори термополімеризації ненасичених сполук, а також для синтезу полімерних матеріалів.

Література

1. Azarov V.I., Byrov A.V. Obolenskaya A.V. *Himiya drevesiny i himicheskikh polimerov* [Wood and Chemical Polymer's Chemistry]. Uchebnik dlya vuzov, SPb.:SPbLTA, 1999: 628. (in Russian).
2. Opanasenko O.A., Sinelnikov S.I., Boyko V.V., Riabov S.V., Laptiy S.V. Vplyv diyi UF-oprominennya na khimichni peretvorennya v-tsyklodekstrynu u prysutnosti dioksydu tytanu [Effect of UV-irradiation on the chemical transformation of β -cyclodextrin in the presence of titanium dioxide]. *Polimernyi Zhurnal*, 2014, **36**, №1: 98-101 (in Ukrainian).
3. Madorskiy S. Termicheskoe razlozhenie organicheskikh

- polimerov [Thermal decomposition of the organic polymers]. Per. s angl. Mir, Moskva, 1967: 328. (in Russian).
4. Hmelniyskiy R.A., Lukashenko I.M., Brodskiy E.S. *Piroliticheskaya mass-spektrometriya vyisokomolekulyarnykh soedineniy* [Pyrolysis Mass Spectrometry of Macromolecular Compounds]. Himiya, Moskva, 1980: 280 (in Russian).
5. Riabov S., Boiko V., Bortnitskiy V. *Mas-spektrometrychne doslidzhenn'ya oderzhanykh u vodnomu seredovyshchi kompleksiv vkl'yuchenn'ya sililirovanogo pokhidnogo β -tsyklodekstrynu z organichnyimi spolukamy* [Mass-spectrometric studies of

inclusion complexes of silylation derivative of β -cyclodextrin with organic compounds obtained in the aqueous environment]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2009, **75**, № 11: 58-62 (in Ukrainian).

6. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references.

Wiley, New York, 1972: 541.

7. Sidel'nikov V.N., Gur'yanova L.V., Utkin V.A., Malakhov V.V., Kolchin A.M., Katalog sokrashchennykh mass-spektrov [Short catalogue of mass spectra.]. Nauka, Novosibirsk, 1981: 187 (in Russian).

Надійшла до редакції 29 червня 2016 р.

Исследование термодеструкции пероксидов β -циклодекстрина методом пиролизической масс-спектрометрии

В.В. Бойко, Е.А. Радченко, С.В. Рябов, С.И. Синельников, В.И. Бортницкий

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

На сегодня, одним из перспективных путей улучшения физико-химических свойств материалов является их модификация различными способами, в частности окислением. Природные полимеры, такие как крахмал и целлюлоза, весьма чувствительны к действию окислителей, однако процесс окисления их мономерных звеньев недостаточно изучен. Было получено образцы пероксидов β -циклодекстрина путем его окисления пероксидом водорода. Проведено исследование процесса термодеструкции синтезированных соединений методом пиролизической масс-спектрометрии. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при окислении β -циклодекстрина пероксидом водорода образуются соединения представляющие собой смесь окисленных форм олигосахаридов с пероксидными и карбоксильными группами.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, пероксид, термодеструкция, пиролизическая масс-спектрометрия.

Investigation of β -cyclodextrin peroxides' thermal degradation by pyrolysis mass spectrometry

V.V. Boyko, O.A. Radchenko, S.V. Riabov, S.I. Sinelnikov, V.I. Bortnitskiy

Institute of Macromolecular Chemistry the NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Today, one of the most promising ways to improve the materials physical and chemical properties is their modification in various ways. One of which is oxidation. Natural polymers such as starch, cellulose are very sensitive to the oxidizers, but oxidation of their monomer units are not sufficiently studied. The β -cyclodextrin peroxides were synthesized by oxidation of β -cyclodextrin with hydrogen peroxide. The process of thermal degradation of the compounds developed was studied by pyrolysis mass spectrometry. It was established that the oxidized β -CD samples' decomposition begins at 100 °C earlier than native β -CD. The synthesized samples' thermal decomposition occurs slower than for the native β -CD. As evidenced index maximum emission of volatile components reduces in 1,7 times to β -CD_{oxid.1} and in 2,3 times to β -CD_{oxid.2} compared to the native β -CD. Accordingly, the amount of volatile products decreases and it is registered in the oxidized β -CD samples' mass spectra at the maximum temperatures of thermal destruction – 280 °C. The data obtained indicate that oxidation of β -cyclodextrin with hydrogen peroxide results in forming of products, which consist of oxidized oligosaccharide forms having peroxide and carboxylic groups in their structure.

Key words: β -cyclodextrin, peroxide, thermal degradation, pyrolysis mass spectrometry.