

УДК 541.183:541.124.16:615.40:630.54

Гібридні декстран-кремнеземні матеріали: отримання, адсорбція, термічні перетворення та структура адсорбційного шару

Т.В. Кулик

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України
17, вул. Генерала Наумова, Київ, 03164, Україна; tanyakulyk@i.ua

Вивчено особливості взаємодії біосумісного вуглеводного полімеру декстрану з поверхнею нанорозмірного кремнезему. Досліджено структуру адсорбційного шару полімеру та вплив адсорбції на термохімічні властивості декстрану за допомогою адсорбційних методів аналізу, ІЧ-спектроскопії, аналізу кривих залежностей тиску летких продуктів від температури піролізу та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Досліджено процеси адсорбції/десорбції декстрану на поверхні високодисперсного кремнезему. Основними продуктами піролізу декстрану в конденсованому стані є сполуки послідовного відщеплення однієї, двох або трьох молекул води від мономерної ланки (глюкози): левоглюкозан, діангідропохідні та левоглюкозенон. Відповідні їм іони в мас-спектрах летких продуктів піролізу (m/z 162, 144, 126) можна вважати ключовими маркерами при піролізі природних полісахаридів, побудованих на основі мономерних ланок глюкози. Крім того, поряд з похідними піранового ряду спостерігаються похідні фуранового ряду: гідроксиметилфурфураль, метилфурфураль, фурфураль та ін. При піролізі на поверхні кремнезему не спостерігається утворення левоглюкозану та діангідропохідних. Це пов'язано з утворенням адсорбційних комплексів декстрану, їх хемосорбцією при нагріванні з формуванням прищеплених ефірних груп і подальшою їх термодеструкцією за $T_{\text{макс}} \sim 380$ °С. Саме тому спостерігаються дві стадії піролізу адсорбованого декстрану (стадія I – $T_{\text{макс}} \sim 300$ °С і стадія II – $T_{\text{макс}} \sim 380$ °С), які відповідають піролізу вільних сегментів (петель, хвостів) полімеру та сегментів, безпосередньо зв'язаних з поверхнею кремнезему. Запропоновано метод визначення параметра p адсорбційного шару декстрану на поверхні нанокремнезему за даними ТПД МС. Отримана кореляція між кількістю адсорбованого декстрану та величиною параметра p . Показано, що зі збільшенням кількості декстрану на поверхні величина параметра p зменшується від $\sim 1,0$ до $\sim 0,6$.

Ключові слова: піроліз, левоглюкозенон, левоглюкозан, метилфурфураль, термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія.

Вступ.

Хімічне модифікування поверхні неорганічних матриць біополімерами дає змогу конструювати поверхні із заданою структурою та складом поверхневих груп і є потужним інструментом для створення матеріалів з потрібними адсорбційними й адгезійними властивостями [1, 2]. Вуглеводні полімери відрізняються від синтетичних полімерів своєю біосумісністю, нетоксичністю, здатністю біодеградувати в навколишньому середовищі, крім того вони не викликають імунних реакцій [3–5]. За допомогою модифікування кремнеземної матриці біополімерами можна отримувати поверхні, які будуть мати біоміметичні властивості [1, 2], тобто відрізнятися високою спорідненістю до певних біомолекул, або ж, навпаки, – мати біоінертні властивості, наприклад, не сорбувати на своїй поверхні білки. Такі

гібридні органічно-неорганічні матеріали представляють практичний інтерес як функціональні покриття для медичних імплантів, як системи контрольованої доставки лікарських засобів, як поверхні для клітинних культур і як підкладки в біотехнологіях тканин [1, 2, 6–9].

Значний інтерес у наш час викликає вуглеводний біополімер декстран [4, 5] як перспективний полімер для модифікації поверхні мінеральних матриць. На його основі розробляються системи для контрольованої доставки лікарських засобів [10–14]. Декстран належить до внутрішньоклітинних полісахаридів, що продукуються деякими бактеріями. Цей полісахарид є глюканом з переважанням $\alpha(1\text{--}6)$ -глікозидних зв'язків. Препарати на основі декстрану застосовують у медицині при виготовленні плазмозаміщувальних і детоксикаційних

розчинів при гострих крововтратах, шоку різного походження, порушеннях мікроциркуляції, інтоксикація та інших процесах, пов'язаних зі зміною гемодинаміки [15].

Декстран, як і целюлоза, складається з мономерних ланок глюкози, але на відміну від целюлози, яка нерозчинна у воді та переважній більшості органічних розчинників, відрізняється високою розчинністю у воді. Тому він може слугувати модельним об'єктом для вивчення термічних трансформацій відтворюваних біополімерів, побудованих з піранозних циклів глюкози, зокрема целюлози. Завдяки високій розчинності у воді його можна легко наносити на поверхню каталізаторів у широкому діапазоні концентрацій та досліджувати вплив будови адсорбційного шару і механізмів зв'язування з поверхнею на перебіг термічних перетворень, на набір продуктів піролітичних реакцій, на їх вихід і селективність каталізатора.

Раніше нами була показана ефективність методу ТПД МС для дослідження структури адсорбційного шару вуглеводного полімеру хітозану на поверхні кремнезему [16]. Зокрема, вдалося отримати кореляцію між кількістю адсорбованого хітозану та параметром p . Параметр p є однією з основних характеристик адсорбційного шару полімеру і характеризує кількість зв'язаних сегментів полімеру до загальної кількості сегментів полімеру. Відомо [17, 18], що адсорбційний шар полімеру сформований як із полімерних сегментів безпосередньо зв'язаних з поверхнею носія, так і з петель і хвостів полімеру, які не взаємодіють безпосередньо з поверхнею. Співвідношення між кількістю безпосередньо зв'язаних ланок полімеру та кількістю сегментів полімеру у вигляді петель і хвостів залежить від кількості адсорбованого полімеру, природи самого полімеру та адсорбента і, власне, природи адсорбційних взаємодій між ними. Величина параметра p лежить у межах від 0 до 1 і є важливою характеристикою структури адсорбційного шару. Навіть напівкількісна оцінка величини параметра p може бути корисною як при розробці систем для контрольованого вивільнення лікарських засобів з використанням гібридних органічно-неорганічних матеріалів на основі полісахаридів і нанорозмірних оксидів [6–9, 16, 19, 20], так і при дослідженні процесів гетерогенного каталітичного піролізу біополімерів з відтворюваної біомаси на поверхні каталізаторів [21, 22]. Однак, визначення параметра p є непростим завданням і для його вирішення найчастіше використовують дані інфрачервоної спектроскопії, електронного парамагнітного резонансу та мікрокалориметрії [18], тому в цій роботі була здійснена спроба визначити параметр p для адсорбційного шару, модифікованого декстраном кремнезему, з використанням даних ТПД МС. Отже, метою цієї роботи було встановлення закономірностей процесів адсорбції-десорбції декстрану з водних розчинів для визначення можливості адсорбційного модифікування кремнезе-

му, а також виявлення особливостей термоперетворень декстрану на поверхні кремнезему для встановлення будови адсорбційного шару.

Експериментальна частина.

У роботі використано високодисперсний кремнезем ВДК (питома поверхня $270 \text{ м}^2/\text{г}$) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП імені О.О. Чуйка НАН України (ГОСТ 14922-77), який є субстанцією для виробництва медичного препарату «Силікс». Для адсорбційних і мас-спектрометричних досліджень використано декстран виробництва фірми Fluka з молекулярною масою близько 40000 Да. Для мас-спектрометричних досліджень використані целюлоза з бавовни і фармакологічний декстран (Біофарма) з молекулярною масою 30000–40000 і 60000 ± 10000 Да.

Кремнезем, модифікований декстраном, отримували методом рівноважної адсорбції в статичних умовах за кімнатної температури. До 10 мл водного розчину декстрану додавали наважку кремнезему (0,1 г). Суспензію витримували при періодичному перемішуванні протягом 4 год., центрифугували ($133,33 \text{ об/с}$, 20 хв), розчин декантували, а модифікований кремнезем сушили за кімнатної температури. В рівноважному розчині визначали концентрацію декстрану спектрофотометрично (спектрофотоелектроколориметр КФК-3). Для кількісного визначення декстрану був використаний метод визначення вуглеводів у розчинах [23]. Величину адсорбції декстрану визначали за різницею концентрацій вихідного та рівноважного розчинів.

Десорбцію декстрану з поверхні кремнезему в воду та фізіологічний розчин (0,9%-вий розчин NaCl) було вивчено в статичних умовах за кімнатної температури при періодичному перемішуванні. Крім того десорбцію декстрану в воду було вивчено в умовах, що моделюють динамічну десорбцію. Наважку 0,5 г кремнезему з відомим вмістом адсорбованого декстрану ($A=120 \text{ мг/г}$) заливали 50 мл води, через певні проміжки часу декантували, в розчині визначали концентрацію декстрану, а наважку знову заливали такою ж кількістю води, намагаючись таким чином «змити» якомога більше адсорбованого полімеру.

Інфрачервоні спектри реєстрували за кімнатної температури за допомогою спектрофотометра з Фур'є-перетворенням FTIR NEXUS (Thermo Nicolet) у діапазоні $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 8 см^{-1} , швидкістю сканування $0,5 \text{ см/с}$ і кількістю сканувань 50.

Дослідження методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) проводили на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми, Україна) з іонізацією електронним ударом, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань, за методикою, описаною в роботі [24]. Зразок масою 10–20 мг поміщали на дно кварцмолібденової ампули і перед початком експерименту відкачували до тиску $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ за кімнатної температури. Програмований лінійний нагрів зразка проводили зі

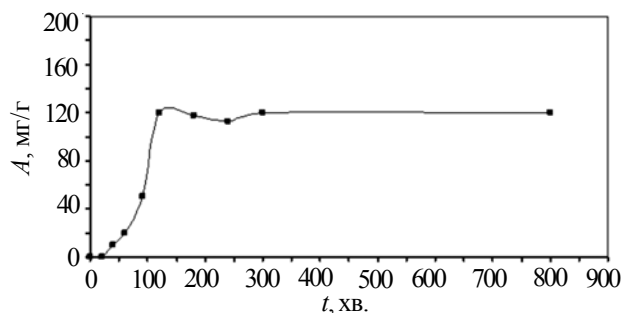


Рис. 1. Кінетика адсорбції декстрану на поверхні кремнезему з водних розчинів

швидкістю $0,17\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температури $\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Леткі продукти термолізу через високовакуумний вентиль діаметром $5,4\text{ мм}$ безпосередньо надходили в іонізаційну камеру мас-спектрометра, іонізувалися та фрагментувалися під дією електронів. Після поділу по масах у мас-аналізаторі інтенсивність іонного струму продуктів десорбції і термолізу реєстрували вторинно-електронним помножувачем ВЕУ-6. Реєстрацію та аналіз мас-спектрів і кривих залежності (P/T) тиску летких продуктів термолізу від температури зразка проводили автоматизованою системою реєстрації та обробки даних на базі комп'ютера. Реєстрацію мас-спектрів проводили в діапазоні $1\text{--}210\text{ а.о.м.}$, протягом ТПДМС експерименту записували близько 240 мас-спектрів. Розрахунок кінетичних параметрів проводили для чітко розділених максимумів, форма і положення яких на температурній шкалі добре відтворювалися протягом декількох експериментів.

Результати дослідження та їх обговорення.

Аналіз процесів адсорбції-десорбції на поверхні високодисперсного кремнезему.

Для визначення часу, протягом якого встановлюється адсорбційна рівновага на поверхні кремнезему в розчинах декстрану (молекулярна маса 40000 Да , виробництва Fluka), були проведені дослідження кінетики адсорбції. Кінетика досліджувалася в статичних умовах при періодичному перемішуванні в водних розчинах декстрану за кімнатної температури. Показано, що на відміну від олігоцукрів, для яких адсорбційна рівновага встановлюється протягом години, для декстрану протягом першої години величина адсорбції не перевищує 20% від максимально можливої. Адсорбційна рівновага для декстрану на поверхні кремнезему встановлюється протягом 2 год. (рис. 1), що характерно для адсорбції полімерів [25].

Адсорбцію декстрану на поверхні високодисперсного кремнезему досліджено в концентраційному діапазоні $1,0\text{--}10,0\text{ мг/мл}$. Отримана ізотерма адсорбції за класифікацією Джайлса належить до L -типу (рис. 2). Розрахована за плато на ізотермі величина граничної адсорбції (A_{∞}) становить 300 мг/г , і, за визначенням, відповідає ємності моношару.

Ступінь десорбції, визначений у статичних умовах

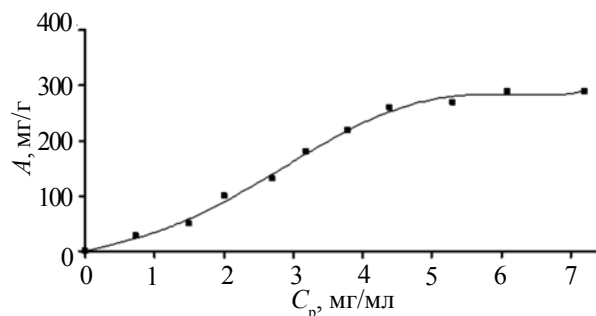


Рис. 2. Ізотерма адсорбції декстрану на поверхні кремнезему з водних розчинів

за кімнатної температури при періодичному перемішуванні, становить близько 40% у водний розчин і близько 50% у фізіологічний розчин. У динамічних умовах максимальна кількість декстрану, що десорбувався, більша і становить 60% (при 7-кратній зміні розчинника загальним об'ємом 350 мл) (рис. 3). Слід зазначити, що і в цих умовах повної десорбції не спостерігали. Це може вказувати на наявність на поверхні близько 46 мг/г полімеру, що становить $\sim 40\%$ від початкової кількості, яка не десорбується, очевидно, внаслідок міцного зв'язування з поверхнею.

В ІЧ-спектрах декстрану та адсорбованого декстрану наявні смуги поглинання за 2925 і 2930 см^{-1} , які зумовлені валентними коливаннями C-H -зв'язків ($\nu_{\text{C-H}}$)

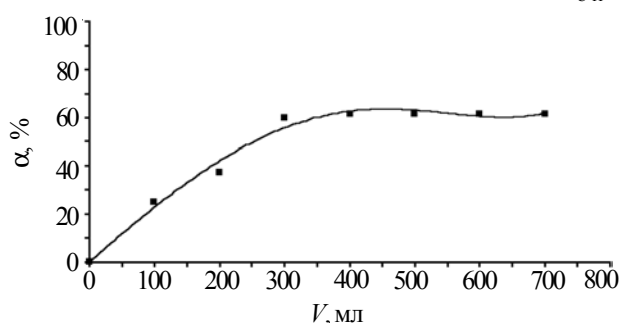


Рис. 3. Кінетика десорбції декстрану з поверхні кремнезему у водних розчинах в динамічних умовах

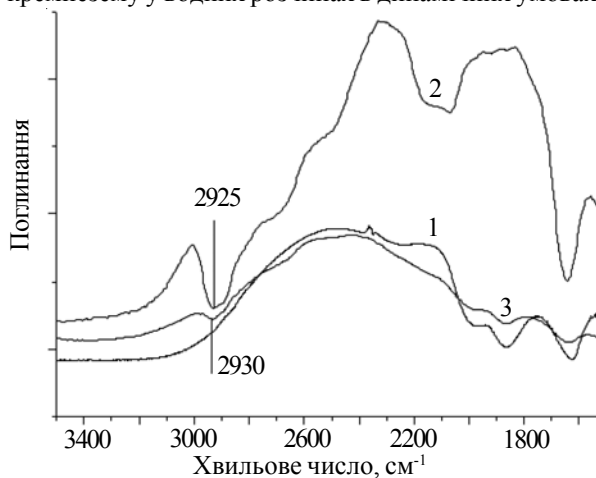


Рис. 4. ІЧ-спектри кремнезему (1); декстрану (2); кремнезему, модифікованого декстраном (3)

(рис. 4). Кремнеземна матриця має смугу поглинання протонвмісних компонентів δ_{OH} (силанольних груп, молекул води) в області $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$, на яку накладається смуга поглинання гідроксильних груп декстрану в спектрі модифікованого кремнезему.

Аналіз залежностей тиску летких продуктів від температури піролізу зразків декстрану в конденсованому стані та на поверхні кремнезему.

Порівняльні дослідження декстранів з різною молекулярною масою показали, що найбільш однорідним є

зразок виробництва фірми Fluka. Термічний розклад цього зразка відбувається у вузькому температурно-діапазоні, що підтверджується залежністю тиску від температури (рис. 5а). За кривою залежності тиску від температури летких продуктів термолізу розраховані кінетичні параметри термічного розкладу декстрану: $T_{\text{макс}}=300 \text{ }^\circ\text{C}$, $E^{\ddagger}=160,9\pm 3,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $n=1$, $k_0=1,89\cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $dS^{\ddagger}=-15,37 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, $R^2=0,953$. ТПД МС дослідження фармацевтичних декстранів з молекулярними масами $40000\text{--}30000 \text{ а.о.м.}$ і $60000\pm 10000 \text{ Да}$ показали,

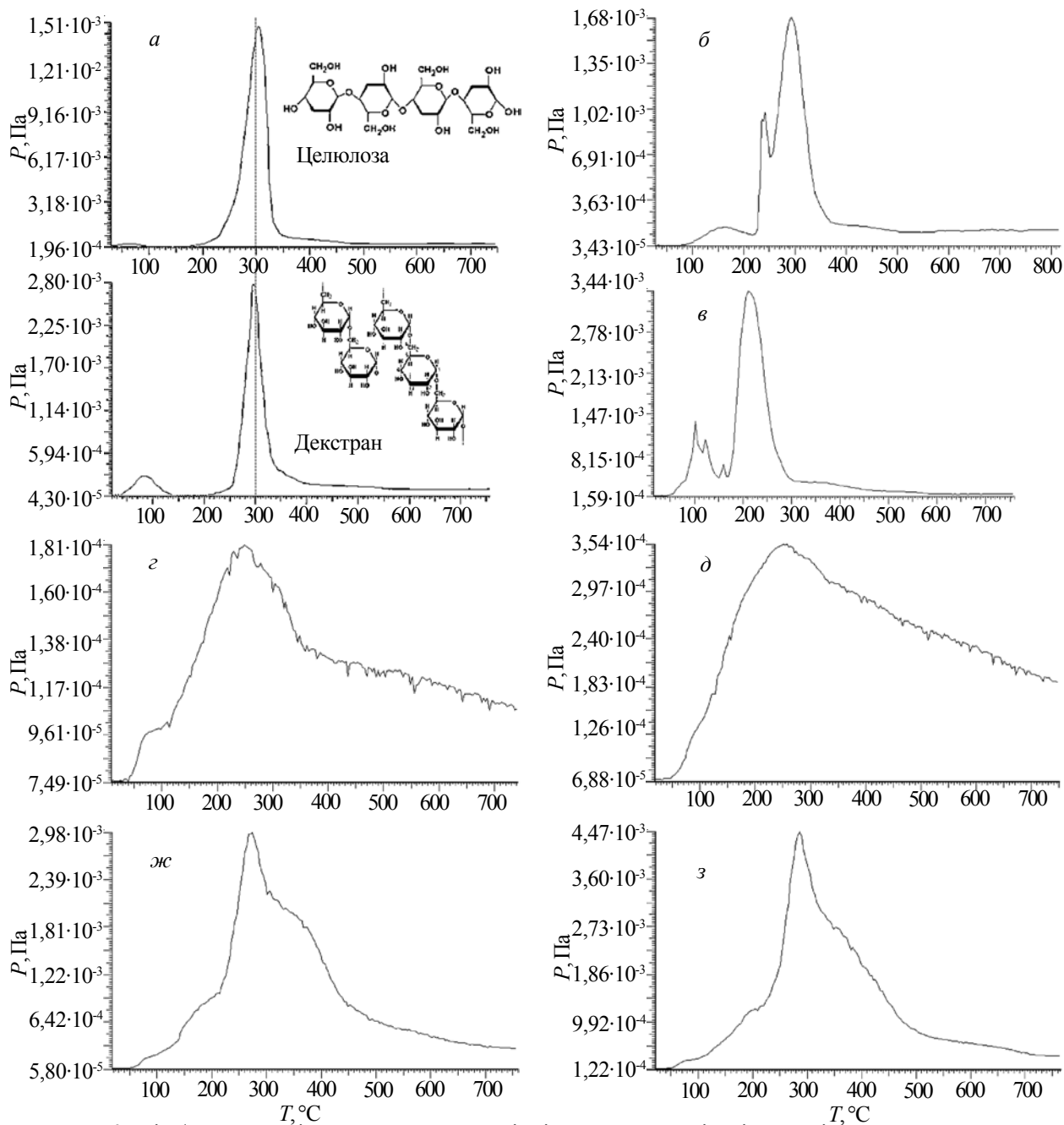


Рис. 5. Криві P/T залежності тиску летких продуктів від температури піролізу зразків декстрану: *а* – декстран (Fluka), нативна целюлоза (бавовна); *б* – фармацевтичний декстран ($M_n=40000\text{--}30000 \text{ Да}$); *в* – фармацевтичний декстран ($M_n=60000\pm 10000 \text{ Да}$); *г* – вихідний нанокремнезем; декстран, адсорбований на поверхні кремнезему у кількості 27; 260 і 300 мг/г (*д*, *ж*, *з*) відповідно

що найменш однорідним є декстран з $M_r=60000 \pm 10000$ Да (рис. 5в). На кривій P/T , отриманій для цього зразка, спостерігається декілька максимумів (рис. 5в), що свідчить про неоднорідність зразка і наявність у ньому фракцій з різним ступенем полімеризації. Вірогідно, порівняльний аналіз P/T -кривих може бути використаний для розробки аналітичного контролю якості фармацевтичних препаратів і харчових добавок на основі природних полісахаридів.

Порівняння кривих P/T декстрану та целюлози показує (рис. 5а), що термічний розклад цих двох полімерів відбувається у дуже близькому температурному інтервалі ($\sim 220\text{--}370^\circ\text{C}$) і характеризується практично однаковою температурою максимальної швидкості деструкції: $T_{\text{макс}} \sim 302^\circ\text{C}$ – для целюлози.

На P/T -кривих, отриманих для зразків декстрану на поверхні кремнезему (20–300 мг/г), на відміну від конденсованого стану, спостерігається кілька максимумів, (рис. 5д–з). При цьому для зразка з найменшою концентрацією декстрану на поверхні P/T -крива подібна до кривої вихідного кремнезему (рис. 5з), для якого вона формується за рахунок десорбції різних форм води. При зростанні концентрації декстрану на поверхні спостерігається синхронне зростання максимуму за $T \sim 300^\circ\text{C}$ відносно максимуму за $T \sim 380^\circ\text{C}$ (рис. 5д–з). Причини такої тенденції стануть зрозумілими при аналізі ТПД-кривих основних продуктів піролізу декстрану на поверхні.

Термічні перетворення декстрану в твердому стані.

Термоліз декстрану в твердому стані відбувається у вузькому температурному діапазоні, що підтверджується як P/T -кривою (рис. 5а), так і термодесорбційними кривими основних продуктів піролізу (рис. 6). У мас-спектрі за температури близько 300°C , яка відповідає максимальній швидкості термолізу, спостерігається широкий набір ліній, що зумовлено утворенням різних типів хімічних продуктів. Термічні перетворення полісахаридів, моно- та олігосахаридів привертають увагу дослідників упродовж багатьох десятиліть [26–35]. У роботі А. Ohnishi зі співавторами шляхом порівняльного аналізу даних, отриманих методом піролізу в точці Кюрі, було показано [29], що піроліз природних полісахаридів, зокрема целюлози, моно- та олігосахаридів, побудованих з мономерних ланок глюкози, зумовлений двома основними процесами: утворенням похідних піранового та фуранового рядів. При цьому перший процес домінує для високомолекулярних похідних – целюлози, а другий – утворення фуранів для моносахаридів та олігомерів з низьким ступенем полімеризації. Перший процес – це деполімеризація внаслідок розриву глікозидних зв'язків. Важливо, що при цьому піранозне кільце не руйнується, а відбувається утворення різноманітних ангідрозахаридів і піронів. Другий процес відбувається внаслідок руйнування піранозного циклу з утворенням похідних фуранового

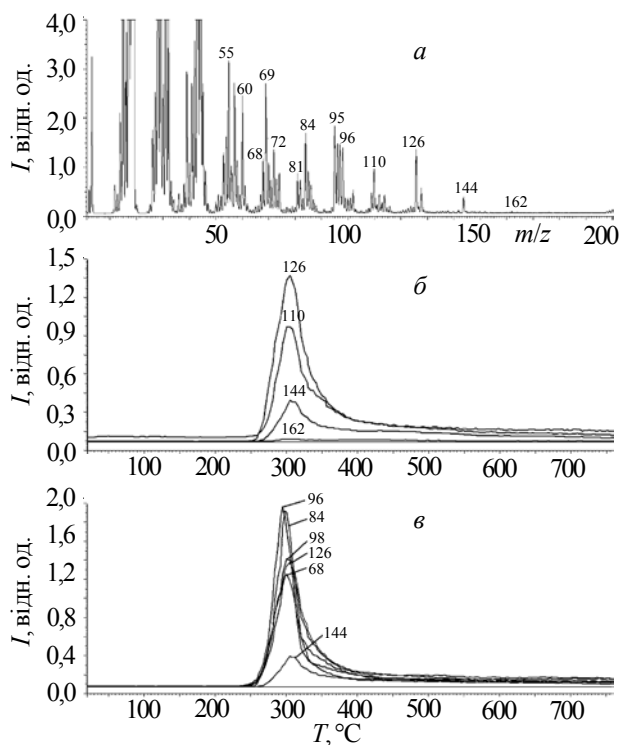


Рис. 6. Мас-спектр за температури 305°C (а); ТПД-криві для іонів з m/z 162, 144, 126, 110 (б) і ТПД-криві для іонів з m/z 144, 126, 98, 96, 84, 68, отримані при піролізі зразка декстрану (Fluka) в конденсованому стані (в)

ряду та низькомолекулярних продуктів: алканів, алкенів, кисневмісних сполук (пропіонової та оцтової кислот, ацетону, пропаналу та ін.), похідних циклопентену (2-гідрокси-2-циклопентен-1-ону) та ін. Відомо [29, 33, 34], що процес термолізу розпочинається в результаті атаки гідроксиметильним угрупованням атома кисню глікозидного зв'язку, це запускає деполімеризацію з утворенням молекул моно-ангідрозахариду левоглюкозанау (схема 1, m/z 162, $M_r=162$ Да), інших моно-ангідрозахаридів, ди-ангідрозахаридів (m/z 144, $M_r=144$ Да), наприклад – 1,4:3,6-диангідро- α -галактозанау та

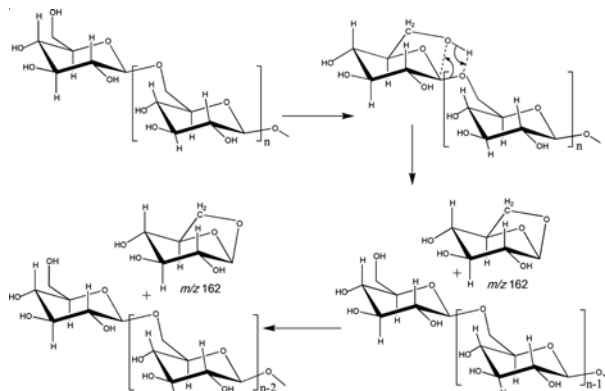


Схема 1. Можливий механізм термічної деполімеризації декстрану з утворенням левоглюкозанау (1,6-ангідроглюкози, $m/z=162$) з мономерної ланки глюкози за участі вільної гідроксиметильної групи

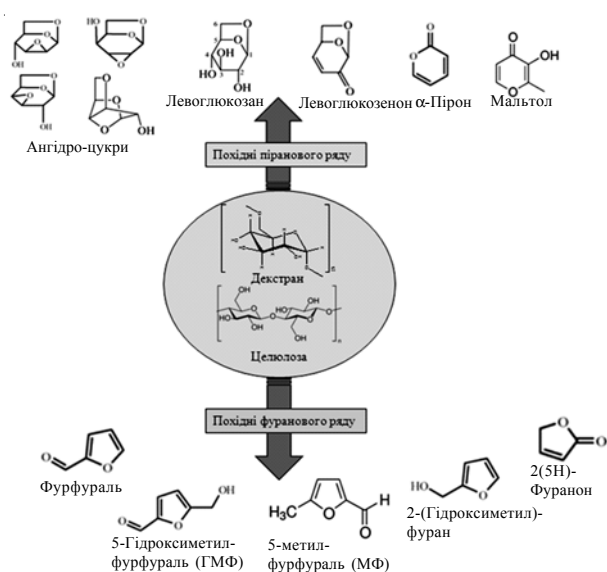


Схема 2. Основні продукти піранового та фуранового ряду, які спостерігаються при піролізі декстрану та вуглеводів, побудованих з мономерних ланок глюкози

різноманітних похідних α -, β - та γ -піронів. У піролізатах ідентифіковані такі похідні піронів як γ -пірон - мальтол (3-гідрокси-2-метил-4Н-піран-4-ону, m/z 126, $M.r.=126$ Да) та α -пірон (2Н-піран-2-ону, m/z 96, $M.r.=96$ Да) [26–28] (схема 2).

Крім того, відомо [21, 29–35], що одним з основних продуктів піролізу целюлози та споріднених сполук є β -пірон – левоглюкозенон (ЛГЗ), (1,6-ангідро-3,4-дидезокси- β -D-піранозен-2-он, m/z 126, 98, $M.r.=126$ Да). А. Вроїдо зі співавторами за допомогою комплексного застосування ЯМР, УФ-, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії та осмометрії вперше правильно ідентифікував цей продукт, отриманий піролітично з целюлози, та запропонував механізм його утворення з молекули левоглюкозану, який включає пінаколінове перегрупування, характерне для 1,2-діолів з 1,2-міграцією атома водню [31]. Піроліз можна використовувати як промисловий метод отримання ЛГЗ на основі сировини з відновлюваної рослинної біомаси [21, 22, 34]. ЛГЗ останнім часом розглядається як платформна молекула в зелених технологіях, оскільки він може бути джерелом хіральних центрів у стереоспецифічних синтезах природних сполук і хіральних розчинників [34, 35].

Проведений аналіз мас-спектрів і термодесорбційних кривих, отриманих при піролізі декстрану, показав, що основними продуктами з найвищими молекулярними масами є сполуки піранового ряду, які утворюються в результаті послідовного відщеплення однієї, двох або трьох молекул води від мономерної ланки – глюкози. Відповідні ім іони в мас-спектрах легких продуктів піролізу – m/z 162, 144, 126 можна вважати ключовими маркерами при піролізі природних полісахаридів, побудованих на основі мономерних ланок

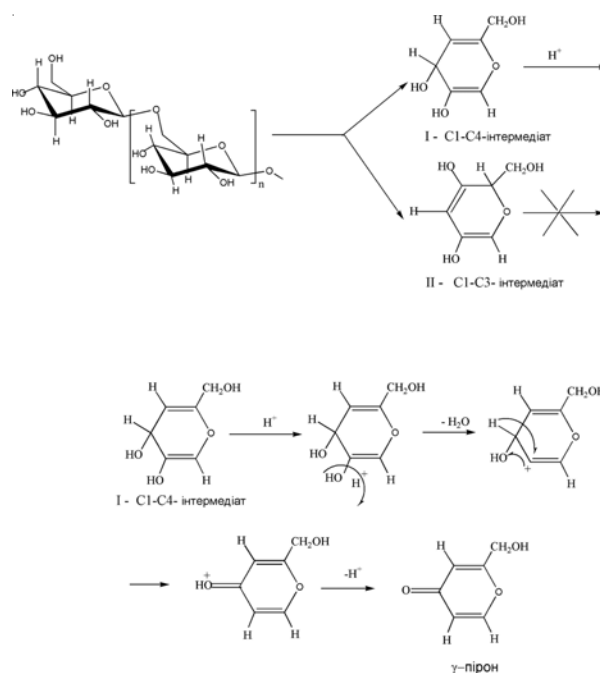


Схема 3. Вірогідний механізм утворення γ -пірону з мономерної ланки декстрану

глюкози (рис. 6). Раніше в мас-спектрах легких продуктів піролізу моно- та олигосахаридів ми також спостерігали іони, які відповідали продуктам дегідратації [36, 37].

Процес утворення γ -пірону з молекули глюкози, або мономерної ланки декстрану чи целюлози, можна уявити як ряд послідовних елементарних стадій (схема 3). На першій стадії відщеплення молекули води відбувається як дегідратація спиртів, вважається, що ця реакція відбувається за мономолекулярним механізмом E1 і каталізується кислотами. Інтермедіатом цієї реакції є карбонієвий катіон. Загальною ознакою таких реакцій є циклічний перехідний стан, через який відбувається внутрішньо-молекулярне перенесення водню. Результатом є відщеплення малих молекул і утворення подвійного зв'язка. Циклічна природа перехідного стану в таких реакціях вимагає, щоб елімінування відбувалося за син-схемою. Тому такі реакції часто називають термічним син-елімінуванням. У нашому випадку в результаті цих реакцій можливе утворення продуктів I і II. Інтермедіат I утворюється внаслідок відщеплення гідроксильних груп від C1 і від C4 атомів вуглецю піранозного кільця, а інтермедіат II – внаслідок відщеплення гідроксильних груп від C1 і C3 атомів. Інтермедіат I (C1-C4) зазнає подальшого перегрупування, яке подібне до пінаколінового, що характерно для 1,2-діолів і також каталізується кислотами (схема 3). Інтермедіат II (C1-C3) не зазнає подальшого пінаколінового перегрупування, тому що не є 1,2-діолом. В умовах ТПД МС експерименту (підвищена температура, відсутність кисню) ці реакції можуть відбуватися як мономолекулярні термічні реакції елімінування. В циклічних системах найбільш важливими факторами, що визначають склад продуктів

реакції, є конформаційні ефекти і стеричні вимоги циклічного перехідного стану [38]. Особливо сприяє елімінуванню утворення спряженого подвійного зв'язку. Тому цілком вірогідно, що відщеплення молекул води від піранозного циклу відбувається за узгодженим (синхронним) механізмом через псевдоароматичний перехідний стан, який має низьку енергію активації. На користь цього припущення слугує порівняно вузький температурний діапазон ТПД-піків продуктів піролізу.

Разом з гетероциклічними похідними піранового ряду в продуктах піролізу декстрану спостерігаються різноманітні похідні фуранового ряду (рис. 6, схема 2). Це такі сполуки як 5-гідроксиметил-фурфураль (ГМФ) (5-(гідроксиметил)-2-фуранкарбоксиальдегід, m/z 126, $M.r.=126$ Да); 5-метил-фурфураль (МФ) (5-(метил)-2-фуранкарбоксиальдегід, m/z 110, $M.r.=110$ Да); 2-фуранметанол (2-(гідроксиметил)-фуран, m/z 98, $M.r.=98$ Да); фурфураль (2-фуранкарбоксиальдегід, m/z 96, $M.r.=96$ Да); 2(5H)-фуранон (m/z 84, $M.r.=84$ Да) (схема 2). Залежно від природи полісахариду, умов проведення піролізу та застосування каталізаторів вони можуть бути як мінорними, так і основними продуктами термічних перетворень [26–32]. Крім того, похідні фуранового ряду можуть утворюватися як у результаті термічних трансформацій самого полімерного ланцюга, так і при перетвореннях ангідросахаридів і похідних піронів. Зокрема відомо [34], що левоглюкозенон може ізомеризуватися в такий промислово важливий платформний продукт як 5-гідроксиметил-фурфураль (ГМФ) (5-(гідроксиметил)-2-фуранкарбоксиальдегід, m/z 126, $M.r.=126$ Да).

На сьогодні з аздопомогою сучасних методів аналізу, зокрема піролітичної газової хроматографії з мас-спектрометричним контролем (Py-GC-MS, GC-MS) і мас-спектрометрії високої роздільної здатності з іонізацією електророзпиленням (ESI MS) ідентифіковано близько 300 продуктів піролізу полісахаридних компонентів рослинної біомаси, однак при цьому певна частина піків у хроматограмах (Py-GC-MS, GC-MS), включаючи і доволі інтенсивні, все ще лишається неідентифікованою [26–28].

Надзвичайно цікавим фактом є те, що при піролізі декстрану в конденсованому стані всі ці сполуки утворюються в дуже вузькому температурному діапазоні. Виявлено, що відхилення максимальної швидкості утворення цих продуктів ($\Delta T_{\text{макс}}$) становить лише $\sim \pm 5-10$ °C від величини $T_{\text{макс}} \sim 300$ °C, отриманої для кривої P/T , яка характеризує сумарний процес десорбції всіх легких продуктів. Отже, за певної температури запускається деполімеризація, яка супроводжується каскадом паралельних і послідовних реакцій.

Термічні перетворення декстрану на поверхні кремнезему.

Для дослідження особливостей термічних перетворень на поверхні кремнезему була використана серія зразків декстрану в широкому концентраційному

діапазоні ($A=27-300$ мг/г), отримана методом рівноважної адсорбції. Аналіз P/T -кривих для цієї серії зразків показав, що на відміну від конденсованого стану на поверхні кремнезему термоліз відбувається в дві основні стадії (рис. 5*д-з*). Для того, щоб з'ясувати причину появи додаткової високотемпературної стадії піролізу, були проаналізовані мас-спектри легких продуктів піролізу та ТПД-криві, які відповідали молекулярним і фрагментним іонам основних продуктів піранового та фуранового ряду, низькомолекулярних сполук і деяких фрагментних іонів (рис. 6, 7). Зокрема було розглянуто локалізацію ТПД-піків і співвідношення між їхніми інтенсивностями залежно від концентрації декстрану на поверхні. В мас-спектрах легких продуктів піролізу в дослідженому діапазоні температур були відсутні молекулярні іони левоглюкозану (m/z 162) та інших ангідросахаридів (m/z 144) (рис. 7*а, б*) в усьому діапазоні концентрацій декстрану на поверхні, що відповідали як висхідній гілці, так і плато на ізотермі адсорбції (рис. 2). Отже, було виявлено таку особливість термоперетворень декстрану на поверхні кремнезему як відсутність у продуктах піролізу ангідросахаридів та левоглюкозану. З похідних піранового ряду спостерігалось лише утворення ЛГЗ m/z 126 і, крім того, лише за концентрацій, що відповідали плато на ізотермі адсорбції (рис. 7*в*). При цьому температура максимальної швидкості його утворення на поверхні залишалася такою ж як і для конденсованого стану ($T \sim 300$ °C). Оскільки $T_{\text{макс}}$ піка, який відповідав утворенню МФ (m/z 110) на поверхні, зміщується в бік вищих температур на 80 °C порівняно з конденсованим станом. Тобто при термолізі декстрану на поверхні з'являється додаткова високотемпературна стадія, яка безсумнівно пов'язана з адсорбцією. Вірогідно, адсорбція на поверхні відбувається за рахунок зв'язування з вільними кінцевими гідроксиметильними групами полімеру, оскільки відомо [39], що спирти за підвищеної температури хемосорбуються на поверхні кремнезему внаслідок реакції етерифікації за механізмом нуклеофільного заміщення силанольних груп з утворенням прищеплених ефірних груп. Хемосорбції передують утворення координаційних комплексів з атомом кремнію силанольних груп, які стійкі до $T = 300$ °C. Очевидно, за підвищеної температури в умовах ТПД-МС експерименту реалізується хемосорбція цих координаційних комплексів з утворенням ефірних зв'язків, які стійкі до значно вищих температур [39]. Формування прищеплених поверхневих комплексів $\equiv \text{Si-O-CH}_2\text{-[Glu-O-]}_n$ блокує гідроксиметильні групи і вони не беруть участі в розщепленні глікозидних зв'язків, тому в адсорбованому стані деполімеризація не може розпочатися з утворення молекули левоглюкозану (m/z 162) та ангідропіраноз (m/z 144). Як наслідок спостерігаємо високотемпературну стадію ($T_{\text{макс}} \sim 380$ °C) піролізу декстрану на поверхні (рис. 8), яка зумовлена термоперетвореннями прищеплених ефірних комплексів, результатом яких, зокрема, є

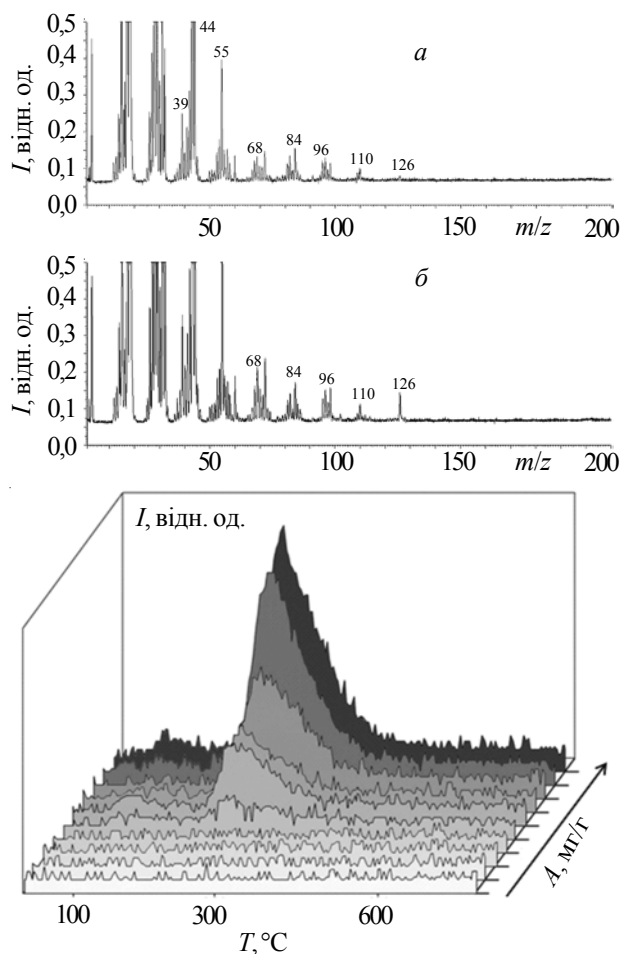


Рис. 7. Мас-спектри за температури 305 °С для зразків декстрану за концентрації на поверхні кремнезему 180 (а) та 300 мг/г (б); ТПД-криві для іона з m/z 126, отримані при піролізі зразків декстрану за різної концентрації на поверхні кремнезему, отриманих методом рівноважної адсорбції (в)

утворення метилфураналу МФ (m/z 110) та продуктів з нижчими молекулярними масами, переважно фуранового ряду, які можуть утворюватися в результаті ретро-реакції Дільса-Альдера з розривом С-С-зв'язків і процесів дегідратації поліолів [32].

Таким чином, на відміну від конденсованого стану, на поверхні кремнезему спостерігаються дві стадії піролізу декстрану: стадія I характеризується $T_{\max} \sim 300$ °С, а стадія II – $T_{\max} \sim 380$ °С (рис. 8). Отже стадія I відбувається в температурному інтервалі, характерному для конденсованого стану, основним продуктом при цьому є левоглюкозенон ЛГЗ (m/z 126). Його десорбція спостерігається для концентрацій декстрану, які відповідають формуванню на поверхні полімолекулярного покриття з лабільними петлями і хвостами (рис. 2, 7), які можуть легко досягти конформації, необхідної для перебігу реакції утворення ЛГЗ. Стадія II відбувається в діапазоні, зміщеному відносно конденсованого стану на 80 °С, і зумовлена термодетвореннями хемосорбованих

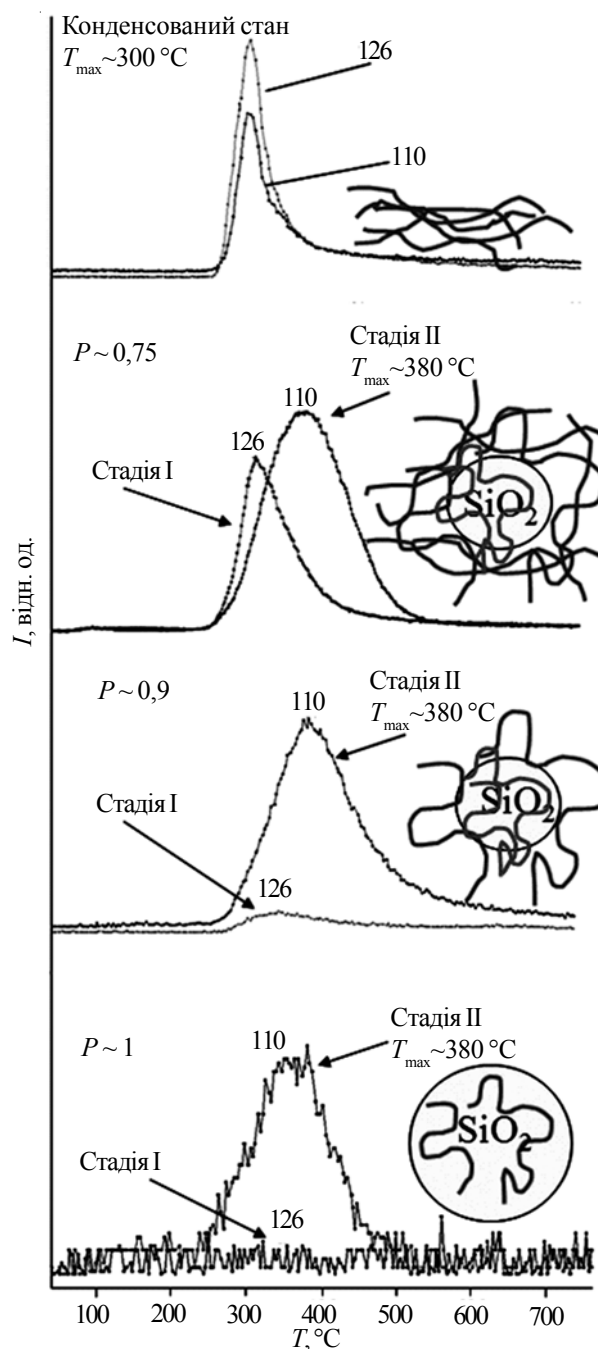


Рис. 8. ТПД-криві для іонів з m/z 126 і 110, отримані при піролізі декстрану в конденсованому стані та на поверхні кремнезему (110, 180, 240 мг/г). Схематично будова адсорбційного шару зображена відповідно до розрахованого параметра p

сегментів полімеру, результатом яких є, зокрема, утворення МФ (m/z 110). Отже, стадія I зумовлена термічними перетвореннями сегментів полімеру, які не зв'язані з поверхнею, тобто з тими, які перебувають у вигляді петель і хвостів, а стадія II зумовлена термодетвореннями сегментів полімеру, безпосередньо зв'язаних з поверхнею кремнезему.

Наявність цих двох стадій дає змогу оцінити величину

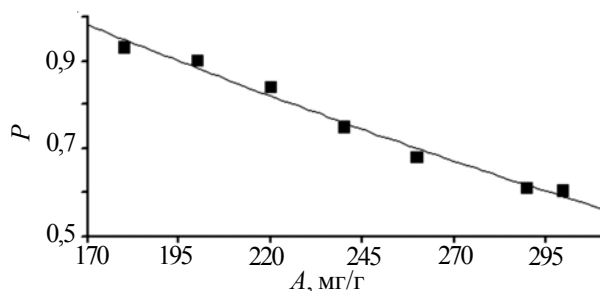


Рис. 9. Залежність параметра p від величини адсорбції декстрану на поверхні кремнезему, розрахована за інтегральними інтенсивностями іонів з $m/z=126$ і 110

параметра p за даними ТПД МС. Виходячи з того, що інтегральна інтенсивність ТПД-кривої для іона з m/z 126 пропорційна кількості сегментів петель і хвостів декстрану, а інтегральна інтенсивність ТПД-кривої для іона з m/z 110 – кількості сегментів полімеру, безпосередньо зв'язаних з поверхнею, можна розрахувати параметр p . Для цього було отримано інтегральні інтенсивності піка за $T_{\text{макс}} \sim 300$ °С для ТПД-кривої для іона з m/z 126 і піка за $T_{\text{макс}} \sim 380$ °С для ТПД-кривої для іона з m/z 110. На основі отриманих інтегральних інтенсивностей були розраховані значення параметра p за формулою: $p = \frac{\int I(m/z 110)}{\int I(m/z 110) + \int I(m/z 126)}$. Наведена на рис. 9 залежність величини параметра p від концентрації полімеру на поверхні показує, що за низьких концентрацій полімеру на поверхні величина параметра p наближається до 1, а при досягненні концентрацій, які відповідають плато на ізотермі адсорбції, його величина зменшується до 0,6.

При переході від зразків з меншою концентрацією полімеру на поверхні до зразків з більшою концентрацією спостерігається зростання інтенсивності термодесорбційних максимумів стадії I (m/z 126) відносно інтенсивності максимумів стадії II (m/z 110) (рис. 8). Це узгоджується з відповідною концентраційною еволюцією максимумів I і II на P/T -кривих (рис. 5д–з) і свідчить про те, що в зразках, синтезованих з розведених розчинів, значно більша кількість сегментів полімеру, безпосередньо зв'язаних з поверхнею кремнезему, і значно менша кількість сегментів петель і хвостів, ніж у зразків, синтезованих з більш концентрованих розчинів.

Той факт, що для досліджених зразків з концентрацією декстрану на поверхні 27, 50, 110 і 130 мг/г при піролізі не спостерігаються максимуми на кривих термодесорбції для m/z 126 (рис. 7в, 8), може вказувати на те, що для цих зразків у структурі адсорбційного шару відсутні петлі і хвости, тобто на те, що макромолекула перебуває на поверхні в розпластаному вигляді, як це схематично зображено на рис. 8, і за цих концентрацій полімеру на поверхні параметр p наближається до 1. Саме ці концентрації декстрану на поверхні відповідають висхідній гілці ізотерми до досягнення моношаро-

вого покриття. І лише починаючи зі зразка з концентрацією декстрану 180 мг/г, яка відповідає точці перегибу на ізотермі, при термолізі з'являються максимуми на кривих термодесорбції для m/z 126. Тобто поява максимуму для m/z 126 відповідає формуванню полімолекулярного покриття декстрану на поверхні кремнезему.

Висновки.

Встановлено основні закономірності процесів адсорбції-десорбції декстрану на поверхні нанорозмірного кремнезему з водних розчинів: величина граничної адсорбції $A_{\infty} \sim 300$ м²/г, ступінь десорбції в статичних умовах у воду та фізіологічний розчин становить 40 і 50 % відповідно, а в умовах динамічної адсорбції на поверхні залишається частина полімеру (~ 46 мг/г), яка не десорбується навіть при 7-ми кратній зміні розчинника. Показана можливість отримання гібридних органічно-неорганічних матеріалів за допомогою адсорбційної іммобілізації в широкому діапазоні концентрацій декстрану на поверхні кремнезему ~ 27 – 300 мг/г.

За даними десорбційної мас-спектрометрії було розраховано параметр p , який є основною характеристикою адсорбційного шару полімерів на поверхні неорганічних носіїв. Завдяки цьому показано, що збільшення концентрації декстрану на поверхні кремнезему приводить до збільшення кількості вільних сегментів полімеру, які перебувають у вигляді петель та хвостів і залишаються досяжними для подальшої адсорбції на них біологічно активних молекул, що надасть можливість розробляти комбіновані трикомпонентні лікарські препарати на основі біоактивних молекул, декстрану та нанорозмірного кремнезему.

Встановлено основні закономірності та особливості термічних перетворень декстрану в конденсованому стані та на поверхні кремнезему. Показані аналітичні можливості методу ТПД МС і, зокрема, застосування аналізу кривих P/T для оцінки однорідності та чистоти декстрану. Ідентифіковано стадії термічних перетворень декстрану, які відповідають зв'язаним і вільним сегментам полімеру на поверхні кремнезему. Додаткова, порівняно з конденсованим станом, високотемпературна стадія термолізу декстрану на поверхні ($T_{\text{макс}} \sim 380$ °С) вірогідно зумовлена хемосорбцією гідроксиметильних груп, результатом якої є блокування їх участі в процесі деполімеризації і, як наслідок, відсутності в продуктах термолізу левоглюкозану та інших ангідрозахаридів. Змінюючи кількість адсорбованого декстрану на поверхні кремнезему можна змінювати не лише кількісний, а й якісний склад продуктів піролізу. Зокрема, зменшувати або збільшувати вихід сполук піранового чи фуранового ряду. Більшість з яких розглядаються як молекули-блоки для промислових застосувань, особливо фуранові похідні, такі як ГМФ і фурфураль. У свою чергу левоглюкозенон є цінним напівпродуктом для фармацевтичної та харчової промисловості, оскільки його застосування в тонкому

стереоспецифічному органічному синтезі дає змогу зберігати хіральний оптичний центр у кінцевих синтетичних сполуках.

Робота виконана за підтримки Шведської Дослідницької Ради (*the Swedish Research Council, VR*,

контракт 348-2014-4250), УНТЦ (грант P707), Volkswagen Foundation і Наукової Програми «Нові функціональні речовини і матеріали для хімічного виробництва» НАН України.

Література

1. Kasemo B. Biological surface science. *Surface Science*. 2002. **500**: 656–677.
2. Khimiya privitykh poverkhnostnykh soyedineniy /Pod red. G.V.Lisichkina. M.: FIZMATLIT, 2003: 592.
3. Ha C.S., Gardella J. A Jr. Surface Chemistry of Biodegradable Polymers for Drug Delivery Systems. *Chem. Rev.* 2005. **105**, no. 11: 4205–4232.
4. Huang G., Mei X., Xiao F., Chen X., Tang Q., Peng D. Applications of Important Polysaccharides in Drug Delivery. *Curr. Pharm. Des.* 2015. **21**, no. 25: 3692–6.
5. Huang G., Chen Y., Li Y., Huang D., Han J., Yang M. Two Important Polysaccharides as Carriers for Drug Delivery. *Mini Rev. Med. Chem.* 2015. **15**, no. 13: 1103–9.
6. Lin Z., Li J., He H., Kuang H., Chen X., Xie Z., Jing X., Huang Y. Acetalated-dextran as valves of mesoporous silica particles for pH responsive intracellular drug delivery. *RSC Adv.* 2015. **5**: 9546–9555.
7. Vittorio O., Voliani V., Faraci P., Karmakar B., Iemma F., Hampel S., Kavallaris M., Cirillo G. Magnetic Catechin–Dextran conjugate as targeted therapeutic for pancreatic tumour cells. *J. Drug Target.* 2014. **22**, no. 5: 408–415.
8. Lawaczeck R., Bauer H., Frenzel T., Hasegawa M., Ito Y., et al. Magnetic iron oxide particles coated with carboxydextran for parenteral administration and liver contrasting. *Acta Radiol.* 1997. **38**: 584–597.
9. Chen S. Polymer coated iron oxide nanoparticle for biomedical imaging. Massachusetts Institute of Technology. PhD dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
10. De Sousa Delgado A., Leonard M., Dellacherie E. Surface Properties of Polystyrene Nanoparticles Coated with Dextran and Dextran⁺PEO Copolymers. Effect of Polymer Architecture on Protein Adsorption. *Langmuir*. 2001. **17**, no. 14: 4386–4391.
11. Kumari A., Yadav S.K., Yadav S.C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. **75**: 1–18.
12. Thambi T., You D.G., Han H.S., Deepagan V.G., Jeon S.M., Suh Y.D., Choi K.Y., Kim K., Kwon I.C., Yi G.R., Lee J.Y., Lee D.S., Park J.H. Bioreducible carboxymethyl dextran nanoparticles for tumor-targeted drug delivery. *Adv. Healthc. Mater.* 2014. **3**, no. 11: 1829–1838.
13. Foerster F., Bamberger D., Schupp J., Weilbacher M., Kaps L., Strobl S., Radi L., Diken M., Strand D., Tuettenberg A., Wich P.R., Schuppan D. Dextran-based therapeutic nanoparticles for hepatic drug delivery. *Nanomedicine*. 2016. **11**, no. 20: 2663–2677.
14. Bisht S., Maitra A. Dextran-doxorubicin/chitosan nanoparticles for solid tumor therapy. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* 2009. **1**: 415–425.
15. Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennyye sredstva*. M: Meditsina, 2002. v 2-kh tomakh: 608.
16. Kulyk T.V., Palyanytsya B.B., Borodavka T.V., Borysenko M.V. Supramolecular structures of chitosan on the surface of fumed silica. A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (eds.) in *Nanomaterials and Supramolecular Structures*, Springer, 2009: 259–268.
17. Fler G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. *Polymers at Interfaces*. London. Chapman Hall, 1993: 502.
18. Lipatov Y.S., Sergeeva L.M. *Adsorption of Polymers*. Kyiv: Naukova dumka, 1972: 195.
19. Kulyk T.V., Podust T.V., Palianytsia B.B. Supramolekuliarni kompleksi yod-khitozan v rozchyni ta na poverkhni kremnezemu. *Polimernyi zhurnal*. 2017. **39**, no. 4: 241–247.
20. Kulyk T.V., Podust T.V., Palianytsia B.B., Azizova L.R., Terets M.I., Barvinchenko V.M., Mykhalovska L.I. Vplyv modyfikuvannya poverkhni kremnezemu polisakharydamy na yoho sorbtsiinu zdatnist po vidnoshenniu do rutozydu venorutonu. *Poverkhnost*. 2015. **7**, no. 22: 147–160.
21. Czernik S. and Bridgwater A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil Energy & Fuels. 2004. **18**: 590–598.
22. Bridgwater A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass Bioenergy*. 2012. **38**: 68–94.
23. Pochinok Kh.N. *Metodi biokhimicheskogo analiza*. Kiyev: Naukova dumka, 1976: 334.
24. Kulik T.V. Use of TPD-MS and linear free energy relationships for assessing the reactivity of aliphatic carboxylic acids on a silica surface. *J. Phys. Chem. C*. 2012. **116**: 570–580.
25. Parfitt G.D., Rochester C.H. *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. London: Academic Press, 1983: 416.
26. Novakovskiy D.J., Jones J.M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. **83**: 12–25.
27. Novakovskiy D.J., Woodbridge C.R., Jones J.M. Phosphorus catalysis in the pyrolysis behaviour of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. **83**: 197–204.
28. Nanda S., Mohanty P., Kozinski J.A., Dalai A.K.

- Physico-Chemical Properties of Bio-Oils from Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with High and Slow Heating Rate. *Energy and Environment Research*. 2014. **21**, no. 4: 21–32.
29. *Ohnishi A., Kato K., Takagi E.* Curie-Point Pyrolysis of Cellulose. *Polymer J.* 1975. **7**: 431–437.
30. *Shafizadeh F., Fu Y.L.* Pyrolysis of Cellulose. *Carbohydr. Res.* 1973. **29**: 113–122.
31. *Halpern Y., Riffer R., Broido A.* Levoglucosenone (1,6-Anhydro-3,4-dideoxy- Δ^3 - β -D-Pyranosen-2-one). A Major Product of the Acid-Catalyzed Pyrolysis of Cellulose and Related Carbohydrates. *J. Org. Chem.* 1973. **38**: 204–209.
32. *Lu Q., Zhang X.M., Zhang Z.B., Zhang Y., Zhu X.F., Dong C.Q.* Catalytic fast pyrolysis of cellulose mixed with sulfated titania to produce levoglucosenone: Analytical Py-GC/MS study. *BioResources*. 2012. **17**: 2820–2834.
33. *Zhou X., Nolte M.W., Mayes H. B., Shanks B.H., Broadbelt L.J.* Experimental and Mechanistic Modeling of Fast Pyrolysis of Neat Glucose-Based Carbohydrates. 1. Experiments and Development of a Detailed Mechanistic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. **53**: 13274–13289.
34. *De Bruyn M., Fan J., Budarin V.L., Macquarrie D.J., Gomez L.D., Simister R., Farmer T.J., Raverty W.D., McQueen-Mason S.J., Clark J.H.* A new perspective in bio-refining: levoglucosenone and cleaner lignin from waste biorefinery hydrolysis lignin by selective conversion of residual saccharides. *Energy Environ. Sci.* 2016. **9**: 2571–2574.
35. *M S Miftakhov, F A Valeev, I N Gaisina,* Levoglucosenone: the properties, reactions, and use in fine organic synthesis, *Russ. Chem. Rev.* 1994. **63**, no. 10: 869–882.
36. *Kulyk T.V., Halahan N.P., Pokrovskiy V.O.* Mas-spektrometrychne doslidzhennia termolizu tsukriv. *Farmatsevt. zhurn.* 1997. No. 2: 76–79.
37. *Kulyk T.V.* Mas-spektrometriia vuhlevodnykh frahmentiv – terminalnykh hrup retseptornykh molekul v adsorbovanomu na poverkhni vysokodispersnoho kremnezemu ta kondensovanomu stanakh. *Dysertatsiia ... kand.khim.nauk.* Kyiv, 2000: 135.
38. *Keri F., Sandberg R.* Uglublenny kurs organicheskoy khimii: Kniga vtoraya. Reaktsii i sintezy. Pod red. V.M. Potapova. M.: Khimiya, 1981: 456.
39. *Tertykh V.A., Belyakova L.A.* Khimicheskiye reaktsii s uchastiyem poverkhnosti kremnezema. Kiyev: Naukova dumka, 1991: 264.

Надійшла до редакції 3 серпня 2018 р.

Гибридные декстран-кремнеземные материалы: получение, адсорбция, термические превращения и структура адсорбционного слоя

Т.В. Кулик

Институт химии поверхности имени А.А. Чуйка НАН Украины
17, ул. Генерала Наумова, Киев, 03164, Украина; tanyakulyk@i.ua

Изучены особенности взаимодействия декстрана с поверхностью наноразмерного кремнезема, исследована структура адсорбционного слоя и влияние адсорбции на термохимические свойства декстрана с помощью использования адсорбционных методов анализа, ИК-спектроскопии, анализа кривых зависимостей давления летучих продуктов от температуры пиролиза и метода термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС). Исследованы процессы адсорбции/десорбции декстрана на поверхности нанокремнезема. Основными продуктами пиролиза декстрана в конденсированном состоянии являются соединения последовательного отщепления одной, двух и трех молекул воды от мономерного звена (глюкозы): левоглюкозан, диангидро-производные и левоглюкозенон. Соответствующие им ионы в масс-спектрах летучих продуктов пиролиза (m/z 162, 144, 126) можно считать ключевыми маркерами при пиролизе природных полисахаридов, построенных на основе мономерных звеньев глюкозы. Кроме того наряду с производными пиранового ряда наблюдаются производные фуранового ряда: гидроксиметилфурфураль, 2-метилфурфураль, фурфураль и др. При пиролизе на поверхности кремнезема не наблюдается образования левоглюкозана и диангидро-производных. Это связано с образованием адсорбционных комплексов декстрана, а затем их хемосорбцией при нагревании с образованием привитых эфирных групп и последующей термодеструкцией при $T_{\text{макс}} \sim 380$ °С. Именно поэтому наблюдаются две стадии пиролиза адсорбированного декстрана (стадия I – $T_{\text{макс}} \sim 300$ °С и стадия II – $T_{\text{макс}} \sim 380$ °С), которые относятся к пиролизу несвязанных сегментов адсорбированного декстрана (петли, хвосты) и сегментов, непосредственно связанных с поверхностью нанокремнезема. Предложен метод определения параметра p по данным ТПДМС. Для декстрана, адсорбированного на поверхности кремнезема, рассчитаны величины параметра p . Получена корреляция между количеством адсорбированного декстрана и величиной параметра p . Показано, что с увеличением количества декстрана величина параметра p уменьшается от $\sim 1,0$ до $\sim 0,6$.

Ключевые слова: пиролиз, левоглюкозенон, левоглюкозан, метилфурфураль, термопрограммированная десорбционная масс-спектрометрия.

Dextran-silica hybrid materials: production, adsorption, thermal transformations and structure of the adsorption layer

T.V. Kulik

O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine
17, General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine; tanyakulyk@i.ua

The paper is devoted to the studying of the interaction of biocompatible carbohydrate polymer - dextran with the nanosilica surface, investigation of adsorbed polymer layer structure and influence of the adsorption on the dextran thermochemical properties using adsorption methods of analysis, IR-spectroscopy, analysis of P/T-curves and temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD MS). The adsorption/desorption processes of dextran on the nanosilica surface was investigated. The main products formed during pyrolysis of dextran in the condensed state are the compounds of consecutive elimination of one, two and three water molecules from the monomeric unit (glucose): levoglucosan, dianhydro derivatives and levoglucosenone. The corresponding ions in the mass spectra of volatile pyrolysis products – m/z 162, 144, 126, can be considered as key markers in the pyrolysis of natural polysaccharides based on the monomeric units of glucose. In addition to derivatives of the pyran series, derivatives of the furan series are observed: methylfurfural, hydroxymethylfurfural, furfural, etc. Pyrolysis on the silica surface does not lead to the formation of levoglucosan and dianhydro derivatives. This is due to the formation of adsorption complexes of dextran then their chemisorption upon heating with the formation of grafted ether groups and their subsequent thermal degradation at $T_{max} \sim 380$ °C. That is why there are two stages of pyrolysis of adsorbed dextran (Stage I - $T_{max} \sim 300$ °C and Stage II - $T_{max} \sim 380$ °C) which relate to the pyrolysis of non-connected segments of adsorbed dextran (loops, trains) and segments directly connected to the nanosilica surface. Approach for the estimation of p parameter value based on TPD MS data was suggested. The correlation of adsorbed dextran amount and p parameter value was obtained. It was revealed that with the increasing of dextran amount the p parameter decreases from ~ 1 to $\sim 0,6$.

Keywords: pyrolysis, levoglucosenone, levoglucosan, methylfurfural, thermo-programmed desorption mass spectrometry.