

УДК 547,458

С.В.Рябов, Л.В.Кобрина, С.В.Лаптії, О.П.Тарасюк, С.П.Рогальський

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ
β-ЦИКЛОДЕКСТРИН—ІОННІ РІДИНИ

З огляду на специфічні властивості іонних рідин як поверхнево-активних речовин та їх здатність до самоорганізації з формуванням рідких кристалів смектичного типу інтерпретовано одержані результати досліджень і запропоновано імовірний механізм утворення комплексів включення між β-циклодекстрином та іонними рідинами.

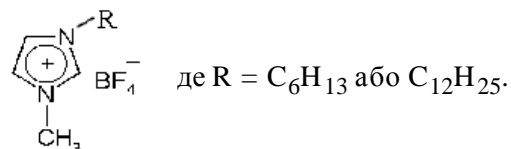
ВСТУП. Упродовж останнього десятиліття іонні рідини (органічні солі) викликають дедалі більший інтерес завдяки своїм незвичайним властивостям. Основні галузі застосування іонних рідин — біотехнології [1], електрохімія [2, 3], хімія полімерів [4]. Іонні рідини (ІР) належать до так званих зелених розчинників, що відповідають принципам “зеленої хімії” [5]. Відомо, що циклодекстрини (ЦД) — макроцикли природного походження — завдяки своїй унікальній будові здатні утворювати комплекси включення з ІР [6]. Для широкого застосування систем β-циклодекстрин—ІР необхідне розуміння механізму взаємодії їх складових. ІР, які в своєму складі містять гідрофобні й гідрофільні фрагменти, є поверхнево-активними речовинами, і їх самоорганізація навіть у розчині підтверджується експериментальними даними та комп’ютерним моделюванням [7].

Наразі немає загально визнаного підходу до механізму утворення комплексів включення β-ЦД з різними іонними рідинами, зокрема з тетрафторборатом 1-алкіл-3-метилімідазолію: проникнення в гідрофобну порожнину β-ЦД катіона імідазолію [8] чи розташування в порожнині β-ЦД гідрофобного алкільного ланцюга, тоді як імідазольний фрагмент перебуває поза нею [9, 10].

Мета цієї роботи — дослідити механізм взаємодії в системі іонна рідина (тетрафторборат 1-алкіл-3-метилімідазолію з різною довжиною алкільного радикала)—β-ЦД.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В роботі використано β-циклодекстрин (β-ЦД) виробництва фірми Cyclolab, з молекулярною масою 1135. Синтезовано іонні рідини — тетрафторборат 1-алкіл-3-метилімідазолію з різною довжи-

ною алкільного радикала C_6H_{13} і $C_{12}H_{25}$ (позначені в тексті як ІР- C_6 і ІР- C_{12} відповідно) такої будови



На основі ІР і β-ЦД було отримано комплекси включення мольного складу 1:1. До 5 % розчину ІР у 50 %-му водному етанолі додавали еквімолярну кількість β-ЦД і перемішували суміш протягом 12 год. Розчин випарювали, твердий залишок сушили при $120^\circ C$ протягом 24 год. Як об’єкти порівняння готували механічні суміші на основі ІР і β-ЦД такого самого складу.

Зразки досліджували методами ІЧ-спектроскопії, диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), термогравіметричного аналізу (ТГА).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Сполуки охарактеризовано методом ІЧ-спектроскопії. У спектрах механічної суміші β-ЦД—ІР (1:1) і комплексу включення β-ЦД—ІР (1:1) спостерігаються смуги поглинання в області $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, які відповідають коливанням глюкозидного містка і глюкозидного кільця макроциклу β-ЦД. Спостерігаються також смуги, пов’язані з валентними і деформаційними коливаннями CH_2 -групи алкільного фрагмента ІР і νBF_4^- (смуга поглинання 1061 см^{-1}). Спектри суміші та комплексу практично не відрізняються, за винятком частоти валентних коливань νOH β-ЦД, яка в комплексі включення зсувається до 3375 см^{-1} , а в механічній суміші цей зсув менший — до 3390 см^{-1} (для вихідного β-ЦД — 3400 см^{-1}). Зсув смуг поглинання νOH можна пов’язати з утворенням іон-

молекулярних водневих зв'язків $\text{OH} \cdots \text{BF}_4^-$.

Аналіз результатів термогравіметричного аналізу для вихідних ІР, механічних сумішей і комплексів ІР з β -ЦД дає змогу зробити висновок про утворення комплексу включення типу “гість—хазяїн”. β -ЦД можна розглядати як кристалогідрат, де частина молекул води міститься у внутрішній порожнині β -ЦД, а інша частина — в просторі між макроциклами.

Втрата ваги вихідного β -ЦД при $t=70^\circ\text{C}$ пов'язана з виділенням води і становить близько 13 % мас. (таблиця). При утворенні комплексу включення частина молекул води в порожнині β -ЦД заміщується молекулами-“гостями”, тому для комплексу втрата ваги становить лише 5, тоді як для механічної суміші — 10 % мас. Залежно від довжини алкільного радикала в ІР комплекси, вочевидь, формуються за різним механізмом.

Виходячи з того, що температура початку розкладання комплексу включення β -ЦД—ІР- C_{12} і вихідної ІР- C_{12} відрізняється мало, комплекс включення утворюється, ймовірно, завдяки проникненню гідрофобного алкільного ланцюга в порожнину β -ЦД, не порушуючи при цьому взаємодію в іонній парі катіон імідазолію—аніон BF_4^- . Натомість для комплексу включення β -ЦД—ІР- C_6 можна припустити інший механізм формування, а саме: за рахунок проникнення в порожнину β -ЦД катіона імідазолію збільшується відстань між цим катіоном і аніоном BF_4^- в іонній парі (порівняно з іонною парою катіон імідазолію—аніон BF_4^- у ІР- C_6), що й зумовлює меншу енергію іонної взаємодії, як наслідок, нижчу температуру початку розкладання комплексу включення порівняно з вихідною ІР- C_6 приблизно на 60°C .

Для з'ясування механізму взаємодії ІР і β -ЦД зразки піддавали циклічному нагріванню в ході калориметричного дослідження. Дані ДСК також підтверджують утворення комплексу включення між ІР і β -ЦД. Коли молекула-“гість” (ІР) розміщується в порожнині β -ЦД, її характеристики, зокрема теплофізичні, змінюються. Скажімо, на термограмі нагрівання вихідної ІР- C_{12} реєструється склування в температурно-

Результати термогравіметричного аналізу об'єктів дослідження

Зразок	Втрата ваги, $^\circ\text{C}$			Виділення води, % мас.
	Початок	Максимум	Закінчення	
β -ЦД	317	329	340	13
ІР- C_{12}	225.19	399.02	406.48	—
Комплекс β -ЦД—ІР- C_{12} (1:1)	203.91	282.91	300.89	5
ІР- C_6	286.47	411.37	423.17	—
Комплекс β -ЦД—ІР- C_6 (1:1)	226.50	308.95	319.42	5

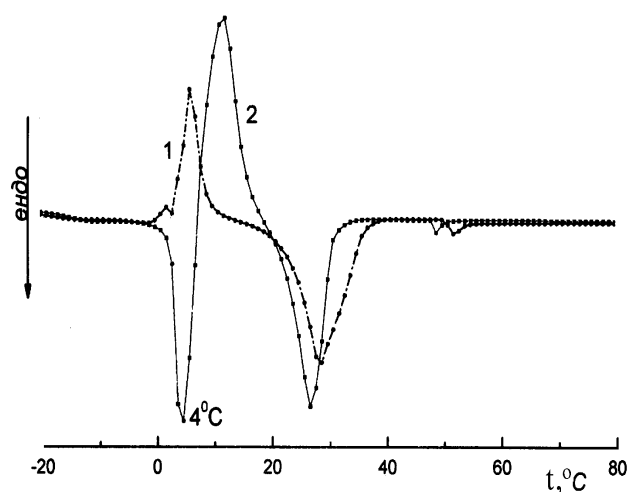


Рис. 1. Термограми нагрівання ІР- C_{120} — перший (1) і другий (2) цикли.

му інтервалі від -24.48 до -15.65°C , а також екзотермічний пік при 6.2°C , пов'язаний із кристалізацією, і ендотермічний пік плавлення при 28.65°C (рис. 1, крива 1).

При другому циклі нагрівання ІР- C_{12} на термограмі з'являється ендопік при 4.0°C (рис. 1, крива 2). Згідно з роботою [11], для ІР із довгим алкільним ланцюгом (починаючи з C_{12}) властиве утворення рідких кристалів смектичного типу (рис. 2), тому цей ендопік ми пов'язуємо з плавленням смектичної фази рідких кристалів ІР- C_{12} .

На ДСК-кривій механічної суміші β -ЦД—ІР- C_{12} (1:1) проявляються характеристики як вихідного ІР- C_{12} — склування, кристалізація при 5.6°C і ендотермічний пік плавлення при 29.1°C , так і β -ЦД — ендотермічний пік при 73°C , пов'язаний із виділенням води (рис. 3, крива 2). На термограмі нагрівання комплексу включення

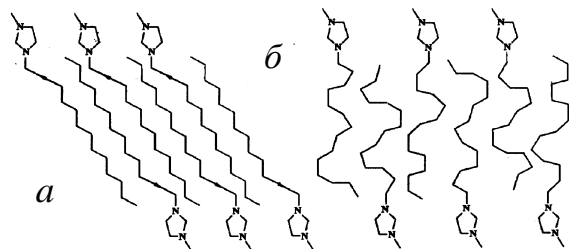


Рис. 2. Схематичне зображення структури ІР у кристалічному стані (а), смектичної фази ІР (б).

зазначеного складу картина змінюється: істотно знижуються екзо- та ендопіки ІР, причому пік плавлення ІР трохи зміщується в низькотемпературну область (25°C), зменшується й ендопік β -ЦД, пов'язаний із дегідратацією (рис. 3, крива 3).

Особливий інтерес представляє ендопік при 4°C . Як було зазначено вище, з огляду на здатність вихідної ІР-С₁₂ утворювати рідкі кристали цей ендопік можна віднести до плавлення смектичної фази термотропних рідких кристалів ІР-С₁₂. Імовірно, β -ЦД у комплексі включення перешкоджає кристалізації ІР, тож формується структура смектичного типу. Те, що даний ефект спостерігається при першому циклі нагрівання, може бути ще одним доказом утворення комплексу включення. Натомість для вихідної ІР-С₁₂ цей ендопік чітко проявляється при другому циклі нагрівання.

Про утворення комплексу включення на основі ІР-С₆ можна судити з порівняння характеристик β -ЦД у механічній суміші і в комплексі.

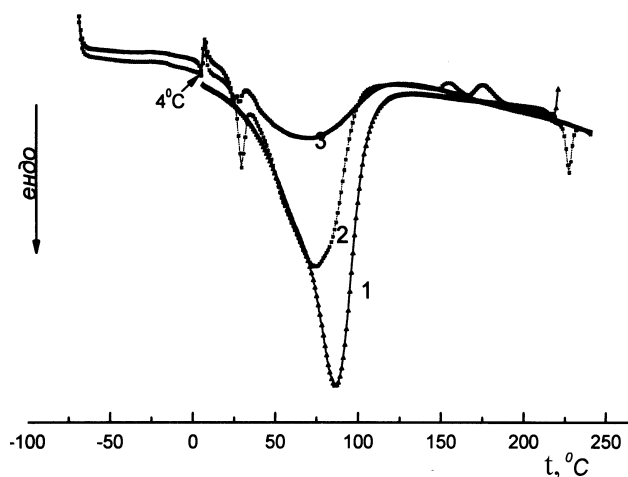


Рис. 3. Термограми нагрівання β -ЦД (1), механічної суміші β -ЦД—ІР-С₁₂ (2), комплексу включення β -ЦД—ІР-С₁₂ (3).

Подібно до систем на основі ІР-С₁₂, у комплексі включення з ІР-С₆ ендопік, пов'язаний із виділенням води, зсувається в низькотемпературну область, а його інтенсивність зменшується.

Зупинімося детальніше на результатах, отриманих при другому циклі нагрівання механічних сумішей і комплексів включення на основі β -ЦД та ІР-С₁₂, оскільки при цьому вже не проявляються ендопіки, пов'язані з дегідратацією β -ЦД (рис. 4, крива 1), що дає змогу порівнювати ці системи.

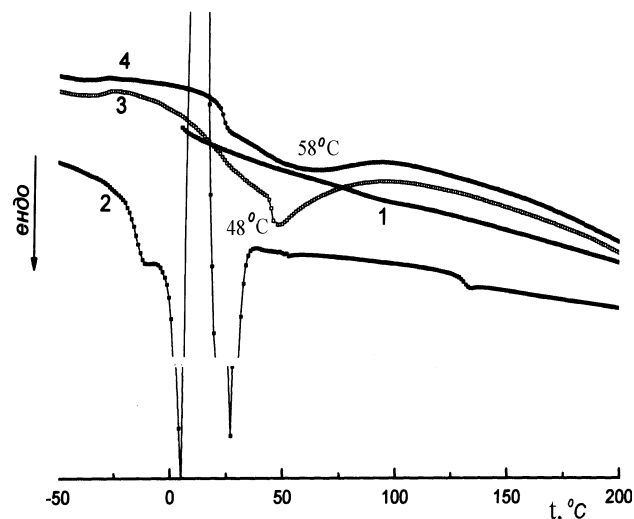


Рис. 4. Термограми другого циклу нагрівання β -ЦД (1), ІР-С₁₂ (2), механічної суміші β -ЦД—ІР-С₁₂ (3), комплексу включення β -ЦД—ІР-С₁₂ (4).

З огляду на те, що іонні рідини є поверхнево-активними речовинами з гідрофільними і гідрофобними фрагментами, в системі β -ЦД—ІР-С₁₂ можуть відбуватися і полярні взаємодії, тобто сольватація аніонами солей гідроксильних груп β -ЦД. Так, на термограмі другого циклу нагрівання механічної суміші ендопік при 48°C відноситься, імовірно, до руйнування сольватного комплексу β -ЦД—ІР-С₁₂ (рис. 4, крива 3). Інша температура розкладу для другої системи (зростання цього параметру на 10°C) (крива 4) свідчить про утворення комплексу включення за рахунок, вочевидь, гідрофобної взаємодії, хоча при цьому не виключені й процеси сольватації. Зсув смуги ν_{OH} β -ЦД на ІЧ-спектрах і механічної суміші, і комплексу включення також підтверджує запропонований механізм.

Таким чином, досліджено специфіку комп-

лексоутворення між β -ЦД і тетрафторборатом 1-алкіл-3-метилімідазолію з різною довжиною алкільного радикала (C_6 і C_{12}) та показано, що міжмолекулярна взаємодія у цій системі (іон-іонні, ван-дер-ваальсові, дисперсні, водневі зв'язки, а також n - π - та π - π -взаємодія) має складний характер, і це позначається на характеристиках таких систем.

РЕЗЮМЕ. С учетом специфических свойств ионных жидкостей как поверхностно-активных веществ и их способности к самоорганизации с формированием жидких кристаллов смектического типа интерпретированы полученные результаты исследований и предложен вероятный механизм образования комплексов включения между β -циклодекстрином и ионными жидкостями.

SUMMARY. Taking into account the specific properties of ionic liquids as surfactants and their ability to self-organize and to form a smectic liquid crystals, the results of research are interpreted and probable mechanism

of the inclusion complex formation between β -cyclodextrin and ionic liquids is proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Naushad M., Alothman Z., Khan A., Ali M. // Int. J. Biol. Macromol. -2012. -**51**, № 4. -P. 555—560.
2. Quinn B., Ding Z., Moulton R., Bard A. // Langmuir. -2002. -**18**, № 5. -P. 1734—1742.
3. Singh V., Nigam A., Batra A. et al. // Int. J. Electrochem. -2012. -Article ID 165683. -P. 19.
4. Hong K., Zhang H., Mays J. et al. // Chem. Commun. -2002. -№ 13. -P. 1368—1369.
5. Welton T. // Chem. Rev. -1999. -**99**, № 8. -P. 2071—2084.
6. Amajjahe S., Ritter H. // Macromolecules. -2008. -**41** (9). -P. 3250—3253.
7. Смирнова Н.А., Сафонова Е.А. -2010. -**84**, № 10. -С. 1857—1867.
8. Gao Y. A., Li Z.H., Du J.M. et al. // Chem. Eur. J. -2005. -**11**. -P. 5875.
9. Gao Y., Zhao X., Dong B. et al. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**, № 17. -P. 8576.
10. Li N., Liu J., Zhao X.Y. et al. // Colloids Surf. A. -2007. -**111**, № 10. -P. 2506—2513.
11. Gordon C.M., Holbrey J.D., Kennedy A.R., Seddon K.R. // J. Mater. Chem. -1998. -№ 8. -P. 2627—2636.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ

Надійшла 24.12.2014