

# ХИМИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЛОГЕНАЛКИЛКРЕМНЕЗЕМОВ

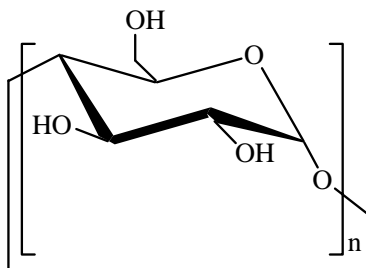
Н.В. Роик, А.М. Варварин

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

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

## Введение

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



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

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

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

### Экспериментальная часть

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

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

Содержание  $\beta$ -CD, химически закрепленного на поверхности кремнезема, определяли следующим образом: навеску органокремнезема заливали  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  и кипятили при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Раствор нейтрализовали до  $\text{pH} = 7$ , отфильтровывали и разбавляли водой до 50 мл. Концентрацию образовавшейся глюкозы после контакта с феррицианидом калия определяли спектрофотометрически на приборе Specord M-40 при  $\lambda = 420 \text{ нм}$ . Количество  $\beta$ -CD в поверхностном слое кремнезема (моль/г) рассчитывали по формуле:

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

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

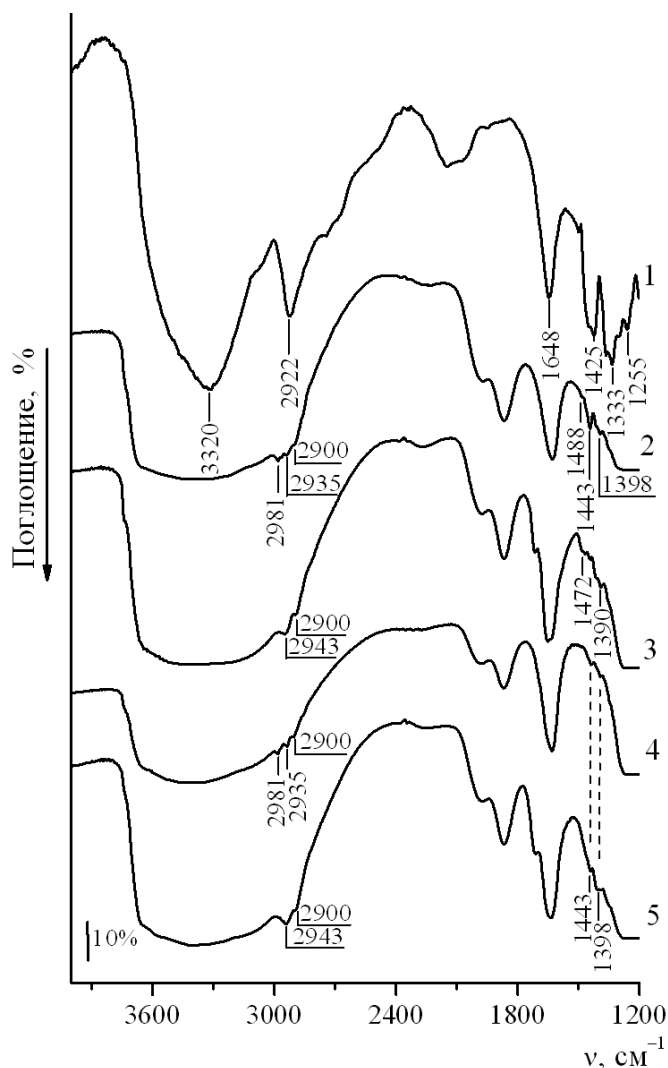
Контроль за протеканием химических реакций на поверхности кремнезема осуществляли с помощью ИК спектроскопии. ИК спектры исходного и модифицированных кремнеземов в виде спрессованных пластинок массой  $10 - 15 \text{ мг}$  регистрировали в интервале частот  $4000 - 1200 \text{ см}^{-1}$  на однолучевом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

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

### Обсуждение результатов

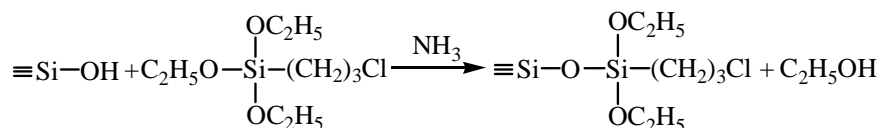
Хлоропропилкремнезем получали модифицированием аэросила, содержащего в поверхностном слое свободные силанольные группы, насыщенными парами (3-хлоропропил)триэтоксисилана в присутствии аммиака при комнатной температуре в течение 2 ч [8]. В ИК спектре кремнезема, модифицированного (3-хлоропропил)триэтоксисиланом,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

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

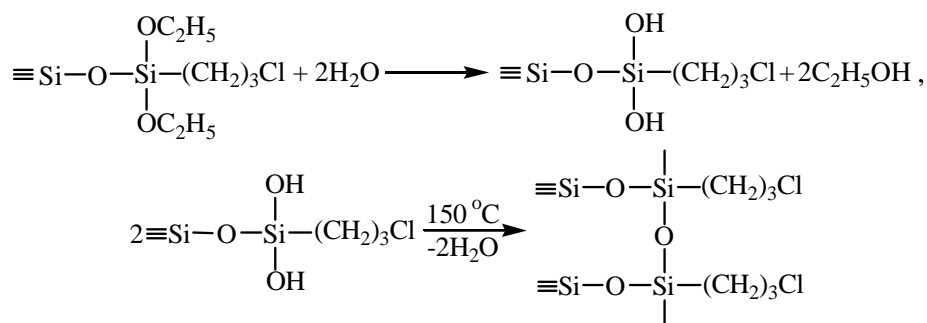


**Рис. 1.** ИК спектры β-циклодекстрина (1), хлоропропилкремнезема до (2) и после (3) взаимодействия с β-циклодекстрином, а также йодопропилкремнезема до (4) и после (5) взаимодействия с β-циклодекстрином.

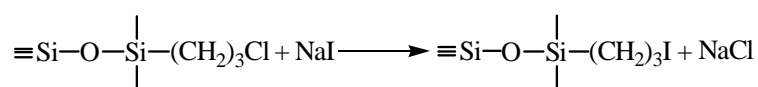
Таким образом, взаимодействие (3-хлоропропил)триэтоксисилана с силанольными группами аэросила протекает монофункционально с полным вовлечением в реакцию OH-групп поверхности:



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



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



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

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

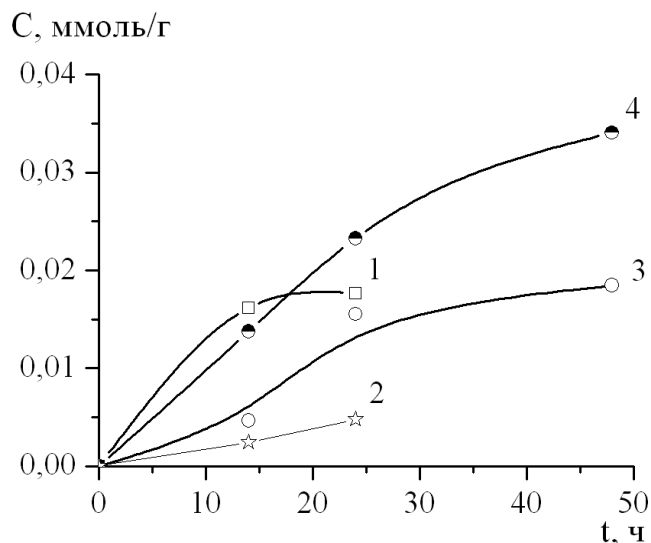
В ИК спектре  $\beta$ -CD (рис. 1, кривая 1) регистрируется широкая полоса поглощения с максимумом при 3320  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями связей O–H первичных гидроксильных групп (C-6-OH), связанных межмолекулярной водородной связью, или вторичных гидроксильных групп, связанных внутримолекулярной водородной связью (C-2-OH группа одного глюкопиранозного кольца с C-3-OH группой соседнего глюкопиранозного кольца) [10], и полоса поглощения 2922  $\text{cm}^{-1}$  валентных колебаний связей C–H в группах CH и CH<sub>2</sub>.

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

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

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

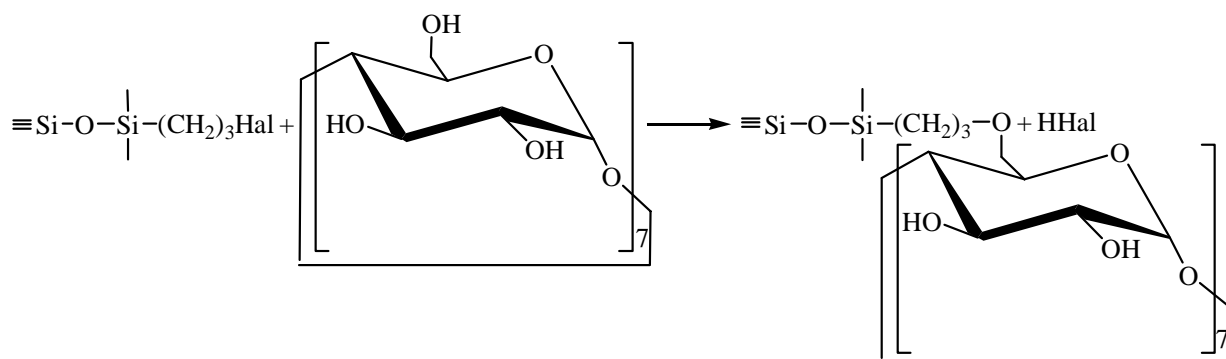
Данные количественного анализа свидетельствуют о том, что наибольшая степень прививки  $\beta$ -CD в поверхностном слое галогеналкилкремнеземов наблюдается при температуре кипения растворителя – 153°C. С увеличением длительности контакта  $\beta$ -CD с органопротилкремнеземами содержание  $\beta$ -CD,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



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

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

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



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

### Выводы

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

### Литература

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

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

## CHEMICAL IMMOBILIZATION OF $\beta$ -CYCLODEXTRIN ON HALOGENOALKYLSILICA SURFACES

**N.V. Roik, A.M. Varvarin**

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

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