

УДК 543.544–414.7

І.В.Бабич, С.В.Рябов, С.І.Сінельников, С.В.Лаптії, Ю.Ю.Керча

## СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ

Синтезовано молекулярно-імпринтовані полімери на основі  $\beta$ -циклодекстину ( $\beta$ -ЦД) та 2,4-толуїлендіізоціанату, а також акрилоїл- $\beta$ -ЦД і малеату- $\beta$ -ЦД, кополімеризованих із метакрилатом. Як темплат використано бісфенол А. Порівняно сорбційні характеристики полімерів і їх здатність до молекулярного імпринтингу.

*ВСТУП.* Молекулярний імпринтинг дає можливість створювати полімерні матеріали з мікропорами, які мають унікальну спорідненість до одних молекул (завдяки комплементарності форми відбитку до певного темплату) при значно нижчій спорідненості до інших, наприклад, їх ізомерів. Це дозволяє селективно видаляти певні цільові молекули з розчинів, що може бути використано у кількісному аналізі для аналітичних цілей, при очищенні води від забруднюючих речовин, для сенсорних технологій.

Так, відомо, що бісфенол А використовується у виробництві багатьох полімерів як мономер чи пластифікатор. Небезпека його полягає в тому, що, входячи до складу пакувальних матеріалів для продуктів харчування, бісфенол А може потрапляти в їжу [1]. Маючи структурну схожість з біологічними молекулами (наприклад, естрогеном) він чинить негативний вплив на мозок і репродуктивну систему, призводить до ракових захворювань [2] та ін.

Здатність до утворення комплексів включення  $\beta$ -циклодекстину ( $\beta$ -ЦД) і бісфенолу А, описана в роботі [3], передбачає можливість створення молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП) на основі  $\beta$ -ЦД та бісфенолу А.

У даній роботі нами було синтезовано і порівняно ефективність двох груп МІП: до першої групи входили полімери на основі  $\beta$ -ЦД і 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) як зшивачого агента, а до другої — акрилові полімери на основі естеру  $\beta$ -ЦД (акрилату- $\beta$ -циклодекстину) та його співполімерів з діетиламіноетилметакрилатом (ДЕАЕМ) та етиленглікольдиметакрилатом (ЕГДМА), метиленбісакриламідом (МБАА). Синтез полімерів на основі акрилату  $\beta$ -ЦД дозволяє створювати МІП для темплатів з реакційноздат-

ними ОН-групами. Крім того, є потенційна можливість одержувати такі полімери у водному середовищі, що важливо з екологічної точки зору та принципів “зеленої хімії”.

При синтезі МІП на основі 2,4-толуїлендіізоціанату довелось здійснювати захист ОН-груп бісфенолу А (темплату), щоб запобігти їх реакції з НСО-групами.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти:  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД) фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина), молекулярна маса 1135; 2,4-толуїлендіізоціанат (2,4-ТДІ) фірми Fluka, молекулярна маса 174.2; акрилоїлхлорид (АХ), діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА), метиленбісакриламід (МБАА), амонію персульфат ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) фірми Aldrich застосовували без подальшого очищення; бісфенол А, молекулярна маса 228.29; дистильовану воду, етанол, ацетон кваліфікації ч.д.а; диметилформамід кваліфікації ч.д.а, висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190–800 нм. ІЧ-спектри отримували за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур’є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

$\beta$ -ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:16 ( $\beta$ -ЦД-(АХ)<sub>16</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1.135 г) розчиняли в 8.5 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 16 ммоль (1.45 г) АХ, після перемішування додали 16 ммоль триетиламіну, перемішували 2 год і залишили при кімнатній температурі на добу. Випав осад триетиламіну гідрохлориду. Осад відфільтрували і відкинули, продукт висадили у 150 мл 13 %-го

розчину NaCl, відфільтрували і висушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 75 %. Мольне співвідношення  $\beta$ -ЦД : Ак, розраховане із спектру ЯМР, складає 1:11.

$\beta$ -ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:7 ( $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1.135 г) розчиняли в 8.5 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 7 ммоль (0.633 г) АХ, після перемішування додали 7 ммоль триетиламіну, перемішували 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Випав осад триетиламіну гідрохлориду, його відфільтрували і відкинули, продукт висадили у 85 мл ацетону, осад промили 2 порціями ацетону по 10 мл. Продукт сушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 65 %. Мольне співвідношення  $\beta$ -ЦД : Ак, розраховане із спектру ЯМР, дорівнює 1:4.

$\beta$ -ЦД, ацильований малеїновим ангідридом при мольному співвідношенні (1:5) ( $\beta$ -ЦД-(МАЛ)<sub>5</sub>). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1.135 г) розчиняли в 8.5 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 5 ммоль (0.49 г) малеїнового ангідриду, після перемішування додали 5 ммоль триетиламіну (0.505 г), перемішували 2 год при 70 °С і залишили при кімнатній температурі на добу. Осад триетиламіну гідрохлориду відфільтрували і відкинули. Продукт висадили у 50 мл ацетону, осад промили двома порціями по 10 мл ацетону. Продукт висушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 83 %.

За аналогічною методикою, при мольному співвідношенні  $\beta$ -ЦД до малеїнового ангідриду 1:8, отримували  $\beta$ -ЦД-(МАЛ)<sub>8</sub>.

МПП бісфенол А- $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> (мольне співвідношення бісфенол А: $\beta$ -ЦД — 1:3). 0.13 ммоль  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> (0.24 г) розчиняли в 1.5 мл ДМФА, потім додавали 0.043 ммоль бісфенолу А (0.01 г), після розчинення і перемішування протягом 1 год додавали 0.015 г амонію персульфату (ініціатор термopolімеризації) і нагрівали суміш до 80 °С. Приблизно через 10 хв після початку нагрівання утворився гель. Нагрівання продовжували ще про-

тягом 2 год. Суміш витримували при кімнатній температурі добу, після цього видаляли ДМФА висушуванням при 80 °С. Порошок розтирали в ступці. Бісфенол видаляли екстракцією етанолом в апараті Сокслета протягом 5 год. Вихід 98 %.

Інші МПП синтезували аналогічно, міняючи співвідношення компонентів згідно з табл. 1, неімпринтовані полімери (неМПП) синтезовані аналогічно імпринтованим за винятком синтезу з додаванням темплату.

Т а б л и ц я 1  
Співвідношення компонентів при синтезі полімерів

Зразок	Тип зразка	Мольне співвідношення				Розчинник *
		$\beta$ -ЦД-(Ак) <sub>16</sub>	ДЕАЕМ	ЕГДМА	Темплат	
1	неМПП	1	—	—	—	ДМФА
	МПП	1	—	—	0.33	”
2	неМПП	1	10	—	—	”
	МПП	1	10	—	1	”
3	неМПП	1	3	15	—	”
	МПП	1	3	15	1.5	”
4	неМПП	1	—	15	—	”
	МПП	1	—	15	1	”
5	неМПП	—	3	15	—	”
	МПП	—	3	15	1	”
		$\beta$ -ЦД-(Ак) <sub>7</sub>	ДЕАЕМ	МБАА		
6	неМПП	1	8	—	—	”
	МПП	1	8	—	1	”
7	неМПП	2	—	1	—	”
	МПП	2	—	1	0.33	”
	МПП	2	—	1	0.33	Вода
		$\beta$ -ЦД-(МАЛ) <sub>5</sub>	ДЕАЕМ	ЕГДМА		
8	неМПП	1	9	1	—	ДМФА
	МПП	1	9	1	1	”
	МПП	1	9	1	1	Вода
		$\beta$ -ЦД-(МАЛ) <sub>8</sub>	МБАА			
9	неМПП	2	1	—	—	Вода
	МПП	2	1	—	0.42	”
	МПП	2	1	—	0.42	ДМФА
		$\beta$ -ЦД	2,4-ТДІ			
10	неМПП	1	6	—	—	ДМФА
	МПП	1	6	—	0.33	”

\* Розчинник при полімеризації.

МІП бісфенол А діацетат –  $\beta$ -ЦД–2,4-ТДІ (мольне співвідношення 1:3:18). 1 ммоль  $\beta$ -ЦД (1.135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, додавали 0.33 ммоль бісфенолу діацетату (0.104 г), перемішували протягом 1 год, додавали 6 ммоль 2,4-толуїлендіізоціанату (1.04 г) і перемішували протягом 6 год при 70 °С. Приблизно через добу утворився гель, який подрібноли, промили ацетоном, розтерли в ступці і промивали 6 год етанолом в апараті Сокслета для видалення темплату. Вихід 82 %.

*Бісфенолу діацетат.* 5 ммоль бісфенолу А (1.14 г) розчиняли в 4 мл етилацетату, потім до розчину додали 10 ммоль оцтового ангідриду (1.02 г) і 10 ммоль N-етилдізопропіламіну (1.29 г), нагрівали в колбі з дефлегматором і перемішували при 90 °С протягом 2 год. Розчинник відігнали при 60 °С. Вихід 88 %.

Для перевірки повноти видалення темплату із синтезованих молекулярно-імпринтованих полімерів наважку 25 мг зразка заливали 50 % об. розчином етанолу і перемішували протягом двох діб. Після цього знімали УФ-спектр одержаного розчину, використовуючи в якості компенсаційного той же розчинник. Повної відсутності поглинаючих речовин в екстракті досягти не вдалося, але вдалося знизити їх вміст до долей відсотка у зразку.

ІЧ-спектри неімпринтованих та імпринтованих полімерів після відмивання від темплату не відрізняються.

Сорбційні властивості полімерів перевіряли у водному середовищі за наступною схемою. Готували вихідний розчин бісфенолу А з концентрацією  $4.8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. У конічних колбах готували ряд розчинів з концентраціями бісфенолу від 0 до  $4.8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, потім додавали по 5 або 25 мг сорбентів (МІП) у кожну колбу. Після перемішування протягом 2 діб розчини швидко фільтрували і визначали концентрацію бісфенолу А методом колориметрії за методикою, описаною у роботі [4]: до розчину бісфенолу, після сорбції і попереднього розведення до прийнятної для аналізу концентрації, об'ємом 5 мл, додавали 0.05 мл аміачного буферного розчину рН 8, 0.1 мл 2 %-го розчину 4-аміноантипірину, перемішували і додавали 0.1 мл 20 %-го розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , нейтралізованого концентрованим розчином аміаку. Через 15 хв визначали оптичну густину за довжини хвилі 507 нм. Концентрацію розраховували за даними калібруваль-

ного графіка методом лінійної регресії.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** ІЧ-спектри імпринтованих і неімпринтованих пар полімерів практично не відрізнялись, що свідчить про видалення темплату з імпринтованих полімерів і їх придатність для подальших досліджень. Спектру  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> притаманні смуги поглинання, характерні для поглинання як груп  $\beta$ -ЦД (область 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням глюкозидного містка і глюкозидного кільця), так і естерного фрагмента:  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1726 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  естерної групи 1162, 1263  $\text{cm}^{-1}$ , а  $\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$  відноситься як до коливань С–О  $\beta$ -ЦД, так і до естерної групи акрилату. Для фрагменту  $-\text{C}=\text{CH}_2$  характерні смуги поглинання з 1635  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 808  $\text{cm}^{-1}$  — позаплощинні деформаційні коливання груп СН при С=C, 1411  $\text{cm}^{-1}$  — коливання в площині груп  $\text{CH}_2$  при С=C. Ці смуги при полімеризації сильно зменшуються за інтенсивністю. За зміною цієї інтенсивності сліdkували за ходом реакції при синтезі МІП (рис. 1). Для ЕГДМА характерні смуги поглинання  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1730$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1158$ , 1260  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2).

У спектрі співполімера  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> з ЕГДМА при мольному співвідношенні компонентів 1:15 (зразок 4) чітко фіксуються як смуги поглинання, характерні для фрагментів  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub>, так і для заповільненого ЕГДМА. Спектр зра-

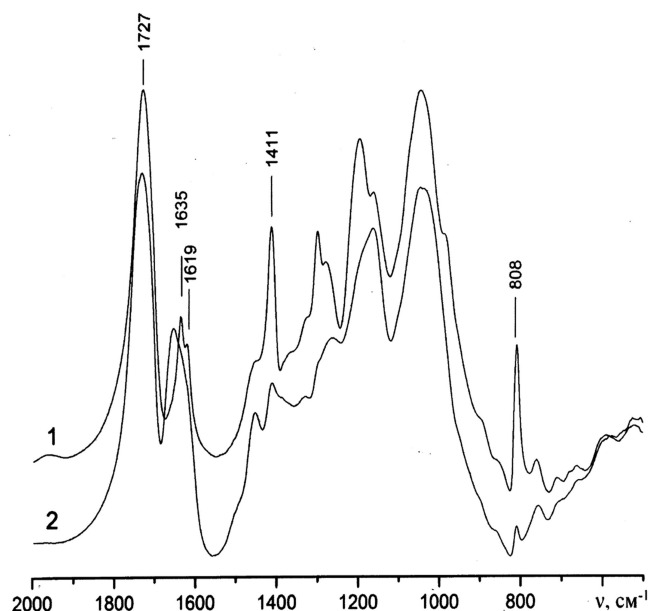


Рис. 1. ІЧ-спектри мономеру  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> (1) і полімеру на його основі (2)

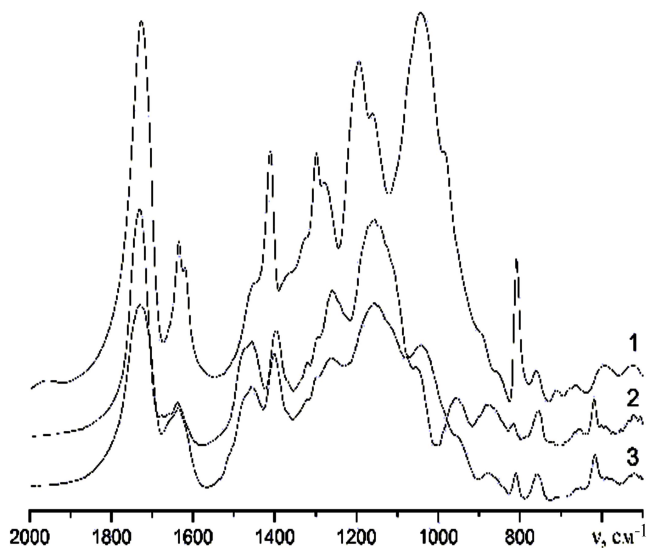


Рис. 2. ІЧ-спектри мономеру  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> і полімерів: 1 —  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub>; 2 — ЕГДМА; 3 — МІП (зразок 2 з табл. 1).

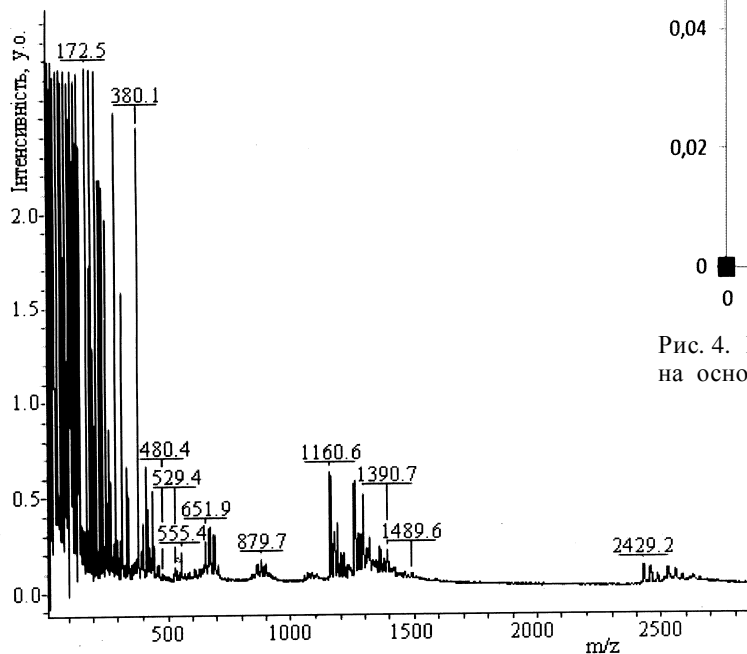


Рис. 3. Спектр MALDI ToF зразка  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub>.

зка 3 подібний до спектру зразка 4, а спектр зразка 5 подібний до спектру полімеру, зшитого на основі ЕДМА (зразок 4). В ІЧ-спектрі полімеру на основі  $\beta$ -ЦД і 2,4-ТДІ, як зшиваючого агента, характерні смуги поглинання, що відносяться до уретанового фрагмента:  $\nu_{C=O} = 1700$ ,  $\delta_{NH} = 1540$ ,  $\nu_{NH} + \nu_{OH} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ .

ПМР-спектр у розчині диметилсульфоксиду знімали для акрилатного мономеру  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub>. У спектрі присутні зсуви, характерні як для протонів  $\beta$ -ЦД, так і для протонів  $HC=CH$ .

Мас-спектр MALDI ToF знімався для мономерів  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub> та  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> з використанням матриці 2,5-дигідроксибензойної кислоти. На спектрах присутні йони із значеннями  $m/z$  1161—1490, що відповідають різним ступеням заміщення ОН-груп у  $\beta$ -ЦД, а також йони з  $m/z$  2400—2600. Можна припустити, що це можуть бути молекули, які димеризувалися під час синтезу (рис. 3). Слід зауважити, що  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>16</sub> значно гірше співкристалізується із матрицею і, як наслідок, спостерігається менша інтенсивність піків.

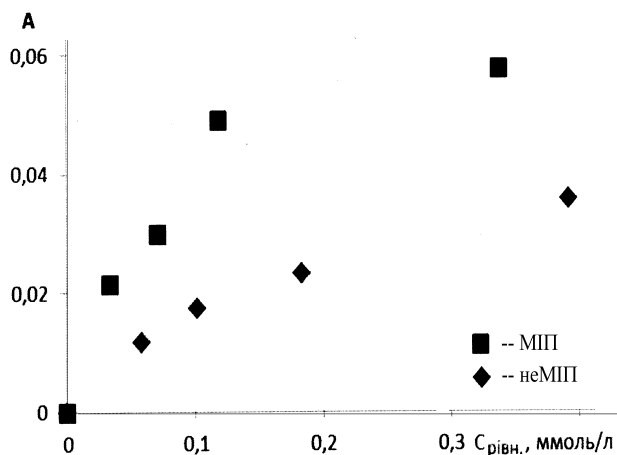


Рис. 4. Ізотерма адсорбції бісфенолу А полімерами на основі  $\beta$ -ЦД-ТДІ для зразка 10 (див. табл. 1).

Сорбційну ємність синтезованих МІП розраховували за формулою:

$$A = \frac{C_{\text{адс}} \cdot V_{\text{роб}}}{m_{\text{сорб}}},$$

де  $C_{\text{адс}}$  — концентрація адсорбованого бісфенолу А;  $V_{\text{роб}}$  — об'єм робочого розчину;  $m$  — маса сорбенту.

Для обробки даних сорбції будувались ізотерми адсорбції в координатах  $A-C_{\text{рівн}}$  та  $(A/C_{\text{рівн}}; C_{\text{рівн}})$ , де  $C_{\text{рівн}}$  — рівноважна концентрація бісфенолу (рис. 4).

Як видно з наведених в табл. 2 даних, молекулярний імпринтинг у переважній більшості підвищує сорбційні характеристики полімеру. У зразку 5, який не містить фрагменти ЦД, ефективність імпринтингу низька, в той же час

Т а б л и ц я 2

## Фактори імпринтингу полімерів

Зразок	Коефіцієнт розподілу ( $K$ )*			Фактор імпринтингу**
	неМІП	МІП	МІП, синтез у воді	
	синтез у ДМФА			
1	0.47	0.77	—	1.61
2	1.10	1.24	—	1.13
3	0.40	0.70	—	1.75
4	1.14	1.98	—	1.73
5	1.04	1.12	—	1.08
6	0.24	0.28	—	1.17
7	0.67	0.66	0.79	0.98/1.17
8	0.75	1.28	0.83	1.70/1.10
9	0.11	0.36	0.68	3.17/6.08
10	0.08	0.15	—	1.74

\*  $K$  — перший коефіцієнт з рівняння лінійної регресії в координатах ( $C_{\text{рівн}}$ , А); \*\* фактор імпринтингу — відношення коефіцієнту розподілу МІП до неМІП.

присутність циклодекстринових макроциклів в інших зразках є визначальним фактором щодо їх здатності до імпринтингу. Це може свідчити про утворення комплексу включення при полімеризації МІП.

Найефективнішим і найбільш чутливим до імпринтингу сорбентом виявився МІП на основі  $\beta$ -ЦД-(МАЛ)<sub>8</sub> і МБАА. На даний момент не було виявлено певних тенденцій щодо впливу водного середовища на фактор імпринтингу.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, вивчення сорбції бісфенолу А полімерами на основі  $\beta$ -циклодекстрину показало, що імпринтовані полімери значно ефективніші за неімпринтовані при видаленні бісфенолу А з водного середовища. Слід підкреслити, що фактор імпринтингу для акрилат- і уретанвмісних ЦД-полімерів приблизно однаковий, але при цьому сорбційні характеристики ЦД-акрилатів вище.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані молекулярно-імпринтовані полімери на основі  $\beta$ -циклодекстрина і 2,4-толуїлєндиізоціаната, а також акрилоїл- $\beta$ -ЦД і малеата- $\beta$ -ЦД, сополімеризованих з метакрилатами. В качестве темплата был использован бисфенол А. Проведено сравнение сорбционных характеристик полимеров и их способности к молекулярному импринтингу.

**SUMMARY.** A molecularly-imprinted polymers were synthesized using  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) and 2,4-toluene diisocyanate, acryloyl- $\beta$ -CD, maleate- $\beta$ -CD being copolymerized with methacrylates. As a template bisphenol A was applied. The sorption characteristics of polymers and their ability to molecular imprinting were compared.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Schechter A., Malik N., Haffner D. et al. // Environmental Science & Technology. -2010. -44, № 24. -P. 9425—9430.*
2. *Richter C.A., Birnbaum L.S. // Reproductive Toxicology. -2007. -24, № 2. -P. 199—224.*
3. *Zi-Xin Yang, Yong Chen, Yu Liu // Carbohydrate Res. -2008. -343, № 14. -P. 2439—2442.*
4. *Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984.*

Надійшла 18.09.2012