

С. В. Рябов, С. М. Кобилінський, В. І. Штомпель,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча, В. І. Бойко

Особливості структури хітозану, модифікованого каліксареновими макроциклами

*Синтезовано похідні хітозану, модифікованого каліксареновими макроциклами, та вивчено їх сорбційні характеристики відносно *n*-нітрофенолу, фенолу й іонів свинцю. Отримані похідні хітозану з прищепленими каліксареновими фрагментами було досліджено методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів, ІЧ спектроскопією та елементним аналізом.*

Каліксарени — продукти прецезійної конденсації фенолу та формальдегіду з різною кількістю ароматичних фрагментів, які належать до класу синтетичних макроциклів, здатних утворювати супрамолекулярні системи, зокрема комплекси включення типу гість–господар з багатьма органічними молекулами, а також з іонами металів [1–3]. Каліксарени можна модифікувати різними комплексоутворювальними групами, що дає змогу отримувати на їх основі системи для молекулярного розпізнавання, а отже, використовувати для отримання селективних сорбентів. Одним з методів синтезу таких матеріалів є іммобілізація каліксаренів з певними функціональними групами на полімерні матриці органічної та неорганічної природи [4–6].

Хітозан ((Хт) — полі-D-глюкозамін) — природний полісахарид (продукт деацетилювання хітину) широко використовують у різних галузях, у тому числі в медицині, біотехнології, фармацевтиці завдяки його унікальним фізико-хімічним і біологічним властивостям, серед яких є біосумісність, біодеградабельність, антимікробна дія, здатність утворювати поліелектролітні комплекси тощо. Тому використання Хт з прищепленими макроциклами каліксарену як полімерної матриці дає змогу отримати сполуки з новими специфічними характеристиками, які будуть цікавими як супрамолекулярні об'єкти для нанотехнологій.

Мета дослідження — синтез каліксареновмісних похідних Хт і його модифікованого похідного гептанолхітозану (ГХт), вивчення особливостей їх структури та сорбційних властивостей щодо органічних молекул — фенолу, *n*-нітрофенолу та іонів Pb^{2+} .

Експериментальна частина. Для експериментальних досліджень брали Хт (фірма “Fluka”) з молекулярною масою (ММ) 400000 і ступенем деацетилювання (СД) 65, який визначали за даними кондуктометричного титрування та елементного аналізу на азот. Концентрація аміногруп у Хт дорівнювала 3,7 ммоль/г. Диметиламінопіридин (ДМАП) (“Fluka”), гептанолхлорид (“Fluka”), диметилацетамід (ДМАА), хімічно чистий використовували без додаткового очищення.

Кондуктометричне титрування залишкових аміногруп проводили на приладі MPC227 “METTLER TOLEDO” (Швейцарія), як описано в роботі [7].

ІЧ-спектри записували на приладі “Nicolet” (з фур'є-перетворенням) у діапазоні 400–4000 cm^{-1} у вигляді таблеток з KBr.

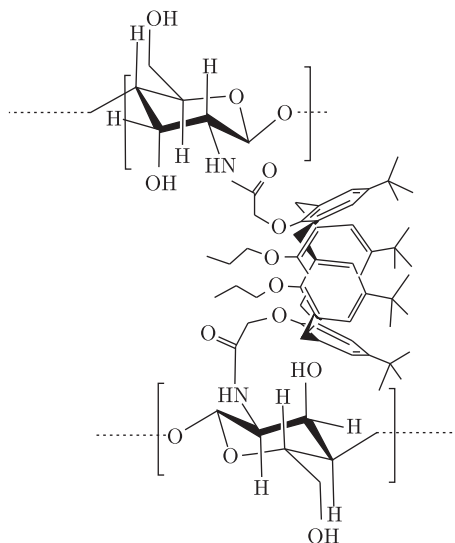
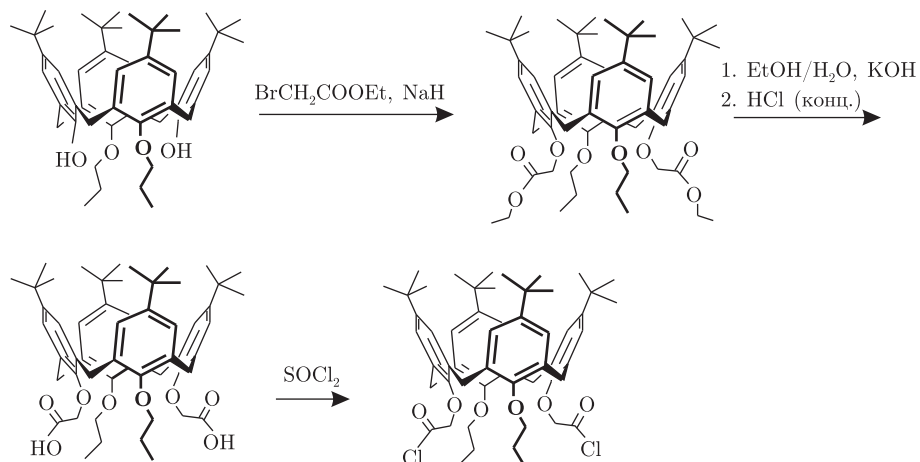


Рис. 1. Структурна формула хітозану, модифікованого каліксареновими макроциклами

Прищеплення макроциклів каліксарену на Хт та ГХт (ступінь заміщення, $C_3 = 52$) здійснювали, використовуючи дихлороангідрид каліксарен (ДХК) з $MM = 886,13$. Синтез дихлороангідриду каліксарену проводили за схемою:



Реакцію між ДХК та хітозаном (або ГХт) проводили в гетерогенному середовищі в ДМАА у присутності ДМАП (каталізатор) при температурі $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 год. Вміст прищеплених каліксаренових фрагментів визначали по зменшенню концентрації аміногруп:

$$\%Calixarene = \frac{813 \cdot (C_1 - C_2) \cdot 100}{813 \cdot C_1 + 2 \cdot 1000},$$

де C_1 й C_2 — концентрації аміногруп у вихідному й модифікованому зразках, ммоль/г.

Таким чином, нами синтезовано модифікований Хт з вмістом каліксаренових фрагментів 6,4 та 12,7% відповідно, структурну формулу якого ілюструє рис. 1.

Сорбцію іонів Pb^{2+} вивчали в статичних умовах, використовуючи водні розчини $Pb(NO_3)_2$, відповідних органічних речовин — фенолу та *n*-нітрофенолу. Час контакту наважки сорбенту (50 мг) з досліджуваними розчинами становив 24 год. Концентрацію іонів

Pb²⁺ після сорбції визначали трилонометрично за допомогою кондуктометрії, а фенолу та *n*-нітрофенолу — фотометрично при довжині хвилі 226 та 270 нм відповідно. Сорбційну ємність (*A*, ммоль/г) розраховували за різницею початкової та рівноважної концентрації в розчині за формулою:

$$A = \frac{(C_{\text{п}} - C_{\text{р}}) \cdot V}{m},$$

де *m* — наважка сорбенту; *V* — об'єм розчину; *C*_п та *C*_р — початкова та рівноважна концентрації Pb²⁺, або органічної речовини, відповідно.

Особливості упорядкування фрагментів макромолекулярних ланцюгів при трансляції їх в об'ємі та мікрогетерогенний характер структури досліджуваних зразків проводили методом ширококутового та малокутового розсіяння рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана методом Дебая–Шерера (на “проходження” первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок). Усі досліді проводили в CuK_α-випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром.

Результати та їх обговорення. ІЧ спектроскопія. В ІЧ-спектрі ГХт з'являються смуги поглинання, що характеризують коливання амідної групи: 1637 см⁻¹ (ν_{C=O}) та 1558 см⁻¹ (δ_{NH}), а також коливання С–Н при 1420 см⁻¹ (δCH₂), 2928, 2859 см⁻¹ (νCH₂) та 1466 см⁻¹ (δCH₃), 2958, 2871 см⁻¹ (νCH₃). При модифікації його дихлороангідридом каліксарену (ДХК) можна зазначити невелике зростання інтенсивності смуги валентних коливань С–Н 2928 й 2859 см⁻¹ за рахунок накладання аналогічних коливань фрагмента каліксарену та зростання інтенсивності С=О 1634 см⁻¹ амідної групи. В ІЧ-спектрі продукту взаємодії хітозану з ДХК спостерігали інтенсивну смугу при 1640 см⁻¹, яку можна віднести до валентних коливань С=О амідної групи Хт і продукту реакції ДХК з NH₂-групами Хт. Коливання СН₂-груп проходило у вигляді валентних та деформаційних коливань при 2924 та 1420 см⁻¹ відповідно.

Метод ширококутового розсіяння рентгенівських променів. Із зіставлення ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків модифікованого (ГХт) і вихідного Хт (криві 1, 1' на рис. 2) видно, що їх структурний стан (розміщення фрагментів макромолекулярних ланцюгів при трансляції їх в об'ємі полімерів) є практично однаковим. Тобто, модифікація Хт алкільними групами істотно не змінює його кристалічну структуру.

Проведена оцінка величини відносного рівня кристалічності (*X*_{кр}) ГХт методом Метьюза: $X_{\text{кр}} = Q_{\text{кр}}(Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}})^{-1} \cdot 100$, де *Q*_{кр} і *Q*_{ам} — площа під дифракційною кривою, яку займають дифракційні максимуми, що характеризують кристалічну та аморфну структуру цього полімеру, показала, що *X*_{кр} ≈ 65%.

Ефективний розмір кристалітів (*L*) ГХт, визначений методом Шерера ($L = K\lambda(\beta \times \cos \theta_{\text{max}})^{-1}$, де *K* — постійна, пов'язана з формою кристалітів (при невідомій формі кристалітів *K* = 0,9); λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α λ ≈ 0,154 нм); β — кутова півширина найбільш чітких дифракційних максимумів), становить 5,5 нм (для розрахунків використовували дифракційний максимум, кутове положення (2θ_{max}) якого 19,7°).

У свою чергу, прищеплення 6,4% за масою каліксаренових фрагментів до макромолекулярних ланцюгів модифікованого Хт (зразок ГХтК) викликає істотні зміни його тонкої структури, що знаходить прояв, зокрема, у відсутності існуючого на дифрактограмі ГХт мультиплетного максимуму при 2θ_{max} = 9,5° (на кривій 1 вказаний стрілкою), здатного за

I , в.о.

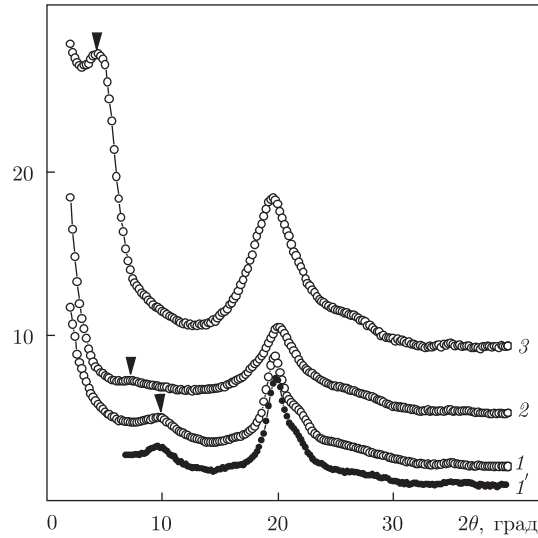


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків немодифікованого хітозану (крива 1'), ГХт (крива 1), ГХтК (крива 2), ХтК (крива 3)

відповідних умов розділятися на два дифракційні максимуми [8], та зміщення основного за інтенсивністю дифракційного максимуму із $2\theta_{\max} = 19,7^\circ$ до $2\theta_{\max} = 20,1^\circ$ з одночасним збільшенням його кутової півширини (криві 1, 2 на рис. 2). Ці зміни є наслідком значної аморфізації ГХт ($X_{\text{кр}} \approx 40\%$) та зменшення розмірів його кристалітів. Разом з тим на дифрактограмі зразка ГХтК спостерігається малоінтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_{\max} = 7,4^\circ$ (на кривій 2 вказаний стрілкою), який, очевидно, є результатом інтерференційних ефектів, пов'язаних з присутністю макроциклів. У цьому випадку середня відстань d між фрагментами каліксарену при трансляції їх у просторі (в об'ємі ГХт), згідно з рівнянням Брегга ($d = \lambda/2 \sin \theta_{\max}$), дорівнює близько 1,2 нм.

Зовсім інший структурний ефект проявляється в результаті прищеплення 12,7% за масою каліксаренових фрагментів до макромолекулярних ланцюгів Хт (зразок ХтК). Це знаходить відображення у прояві дифракційного максимуму дискретного типу значної інтенсивності при $2\theta_{\max} = 4,4^\circ$. Як відомо, прояв у даній області кутів розсіяння дифракційного максимуму дискретного типу характерний для шаруватих силікатів, таких як монтморилоніт, а також нанокompatитних полімерних систем, отриманих на їх основі [9–11]. У відповідності з кутовим положенням дискретного максимуму значної інтенсивності на дифрактограмі зразка ХтК, брегівська відстань між шарами ланцюгів каліксаренових макроциклів дорівнює 2,0 нм. Утворення шаруватої структури в об'ємі хітозану в результаті прищеплення 12,7% за масою макроциклічних молекул каліксарену є наслідком їх термодинамічної несумісності з макромолекулярними ланцюгами хітозану, коли вміст молекул каліксарену досягає або перевищує поріг перколяції. Це знаходить прояв, зокрема, в більш чіткому прояві дифракційних максимумів, які характеризують аморфно-кристалічну структуру модифікованого Хт на дифрактограмі зразка ХтК та однакове кутове положення ($2\theta_{\max} = 19,7^\circ$) основного за інтенсивністю дифракційного максимуму із положенням цього максимуму на дифрактограмі зразка ГХт (криві 1, 3 на рис. 2). Однак, як показала оцінка, рівень його кристалічності є практично однаковим ($X_{\text{кр}} \approx 40\%$) з величиною $X_{\text{кр}}$ зразка ГХт, до макромолекул якого прищеплено 6,4% за масою каліксаренових фрагментів.

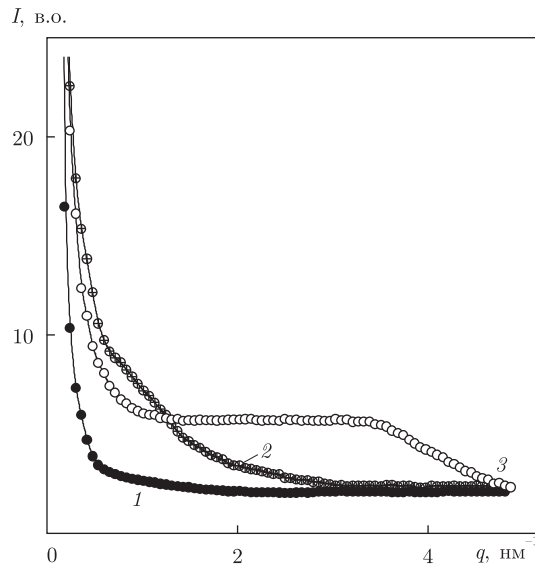


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів зразків ГХт (крива 1), ГХтК (крива 2), ХтК (крива 3)

Метод малокутового розсіяння рентгенівських променів. Для більш детального вивчення структури ГХт та сполук з різним вмістом прищеплених макроциклів каліксарену було досліджено їх мікрогетерогенний стан. Так, на підставі аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів, представлених як в координатах \tilde{I} від q (рис. 3), так і в координатах Руланда [12]: $s^3 \tilde{I}(s)$ від s^3 , де s — величина хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$, $s = 2\pi/q$), а \tilde{I} — інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, встановлено, що зразки ГХт і ГХтК є структурно-гетерогенними, тоді як зразок ХтК характеризується гомогенністю структури, тобто відсутністю контрасту електронної густини в його об'ємі. Крім цього, зразки ГХт і ГХтК мають хаотичний розподіл мікрообластей гетерогенності по їх об'єму, судячи із відсутності інтерференційного максимуму на їх профілях інтенсивності (криві 1, 2 на рис. 3), тоді як на профілі зразка ХтК є інтерференційний максимум у вигляді “плеча”, положення (q_{\max}) якого становить близько $3,4 \text{ nm}^{-1}$, тобто $2\theta_{\max} \approx 4,7^\circ$, при цьому величина $d = 1,9 \text{ nm}$ (крива 3). Як відомо з рисунка, прояв на профілях інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів інтерференційного максимуму, кутове положення $2\theta_{\max}$ якого збігається з відповідним дифракційним максимумом дискретного типу на ширококутових рентгенівських дифрактограмах наноконкомпозитних систем, є доказом існування в їхньому об'ємі шаруватої структури [9, 10, 13].

Для оцінки ефективного розміру мікрообластей гетерогенності зразків ГХт та ГХтК (зразок ХтК характеризується структурною гомогенністю) методом Руланда визначали такий структурний параметр, як діапазон гетерогенності l_p , який безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності у двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$): $l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle = \phi_1 \langle l_2 \rangle$, де ϕ_1, ϕ_2 — об'ємні частки мікрообластей ($\phi_1 + \phi_2 = 1$). Встановлено, що в об'ємі модифікованого Хт (ГХт) існують мікрообласті гетерогенності, ефективний розмір яких дорівнює $8,0 \text{ nm}$. Враховуючи те, що ГХт є аморфно-кристалічним полімером, мікрообластями гетерогенності в його об'ємі є кристаліти та аморфні мікрообласті. Прищеплення до макромолекулярних ланцюгів ГХт $6,4\%$ за масою каліксарену приводить до зменшення

розміру мікрообластей гетерогенності (кристалітів) близько 5,5 нм, що було показано вище методом ширококутової рентгенографії.

Для оцінки відносного рівня гетерогенності структури зразків було проведено розрахунок такого структурного параметра, як інваріант Порода:

$$Q = \int_0^{\infty} q \tilde{I}(q) dq,$$

що характеризує інтегральну інтенсивність розсіяння рентгенівських променів псевдодвофазовою системою і має прямий зв'язок з середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) у її об'ємі:

$$Q \propto \langle \Delta \rho^2 \rangle,$$

при цьому $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, де ϕ_1 , ϕ_2 й ρ_1 , ρ_2 — об'ємна частка й електронна густина мікрофаз ($\langle \rangle$, \propto — знаки усереднення і прямої пропорційності відповідно). Значення інваріанта Q при прищепленні 6,4% за масою каліксарену до макромолекул ГХт зростає з 2,4 до 3,5 в. о. внаслідок термодинамічної несумісності молекул каліксарену і макромолекул ГХт. Разом з тим зразок ХтК має найбільшу інтегральну інтенсивність розсіяння рентгенівських променів, судячи по величині $Q(5,5)$, хоча він і є структурно-гомогенним, що видно з аналізу графіка Руланда цього полімеру (див. вище).

Сорбційні характеристики синтезованих зразків. Досліджено сорбцію модифікованих Хт щодо іонів Pb^{2+} та деяких органічних сполук, зокрема фенолу та *n*-нітрофенолу. Як видно з даних табл. 1, сорбційна ємність зразків відносно речовин, що вивчалися, порівняно з вихідним Хт, збільшувалася. Ізотерми сорбції досліджуваних речовин на ХтК відносяться до типу S, для яких характерна низька спорідненість сорбат-адсорбент при малих концентраціях, тоді як ізотерми на ГХтК можна віднести до типу L. Присутність гідрофобних алкільних груп у ГХтК підвищує сорбційні властивості цього зразка до фенолу та *n*-нітрофенолу при їх невеликих концентраціях, тобто сприяло утворенню комплексів складу 1 : 1 для нітрофенолу та 1 : 2 для фенолу. Виходячи з виду ізотерм, вмісту каліксарену та значень величини сорбції на вихідному хітозані, можна припустити таке: відбувається полімолекулярна адсорбція з утворенням комплексів складу 1 : 1 і 1 : 2 у випадку *n*-нітрофенолу та 1 : 2 і 1 : 3 для фенолу. Вид ізотерм сорбції для зразка ХтК вказував на значно більшу спорідненість його до молекул *n*-нітрофенолу, ніж фенолу, які можна використовувати для розділення цих органічних сполук.

Ізотерму сорбції іонів Pb^{2+} також можна віднести до типу S. Незначне збільшення сорбційної ємності зразків із збільшенням концентрації іонів металу можна пояснити низькою константою стійкості комплексу Pb^{2+} -каліксарен на хітозані.

Таким чином, встановлено, що прищеплення 6,4% за масою каліксаренових фрагментів до макромолекул модифікованого Хт приводить до зменшення кристалічності та розмірів

Таблиця 1. Сорбційні характеристики зразків модифікованих хітозанів

Тип зразка	Вміст каліксарену		Сорбційна ємність, ммоль/г		
	% за масою	<i>C</i> , ммоль/г	Pb^{2+}	<i>n</i> -нітрофенол	фенол
Хітозан	—	—	0,15	0,22	0,12
ГХтК	6,4	0,08	—	0,34	0,33
ХтК	12,7	0,15	0,93	0,46	0,6

кристалітів, при цьому зростає рівень гетерогенності структури. У випадку прищеплення 12,7% за масою каліксаренових макроциклів до макромолекул Хт спостерігається утворення нанокompatивної полімерної системи шаруватого типу, при цьому період чергування каліксаренових молекулярних шарів в об'ємі полімеру становить 2,0 нм (це спостерігається для монтморилоніту [10, 13]).

Роботу виконано за підтримки УНТЦ (проект № 3643).

1. *Gutsche C. D.* Calixarenes Revisited. – Cambridge: Royal Soc. of Chem., 1998. – 235 p.
2. *Asfari Z., Bohmer V., Harrowfield J. McB., Vicens J.* Calixarene. – Dordrecht: Kluwer, 2001. – 683 p.
3. *Yilmaz M., Memon S., Tabakci M., Bartsch R. A.* Design of polymer appended calixarenes as ion carriers / R. K. Bregg (ed.) New Frontiers in Polymer Research. – New York: Nova Sci. Publ., 2006. – P. 125–171.
4. *Tabakci M., Ersoz M., Yilmaz M. A.* Calix[4]arene-Containing Polysiloxane Resin for Removal of Heavy Metals and Dichromate Anion // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. – 2006. – **43**. – P. 57–69.
5. *Memon S., Tabakci M., Roundhill D. M., Yilmaz M.* Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of aminonitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymeric backbone // React. Funct. Polym. – 2006. – **66**. – P. 1342–1349.
6. *Tabakci M., Erdemir S., Yilmaz M.* Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions // J. Hazard. Mater. – 2007. – **148**. – P. 428–435.
7. *Кобилінський С. М., Рябов С. В.* Протолітичні та комплексоутворюючі властивості хітозану // Вопр. хімії и хім. технології. – 2004. – № 6. – С. 9–14.
8. *Рябов С. В., Штомпель В. И., Кобылинский С. Н. и др.* Особенности формирования структуры в смесях полиуретанового катиономера и хитозана // Там же. – 2004. – № 2. – С. 131–136.
9. *Ray S. S., Okamoto M.* Polymer/Layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. – 2003. – **28**. – P. 1539–1641.
10. *Файнлейб О. М., Штомпель В. И., Бей И. М.* Нанокompatивні на основі поліціанурату і монтморилоніту: синтез і структура // Вопр. хімії и хім. технол. – 2006. – № 4. – С. 92–97.
11. *Ganguli S., Dean D., Jordan K. et al.* Mechanical properties of intercalated cyanate ester-layered silicate nanocomposites // Polymer. – 2003. – **44**, No 4. – P. 1315–1319.
12. *Ruland W.* Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, No 1. – P. 70–73.
13. *Chen C., Khobaib M., Curliss D.* Epoxy layered-silicate nanocomposites // Progr. Org. Coating. – 2003. – **47**. – P. 376–383.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Інститут органічної хімії НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 15.06.2009

S. V. Riabov, S. N. Kobylinsky, V. I. Shtompel',
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha, V. I. Boyko**

Peculiarities of the structure of chitosan modified by calixarene macrocycles

The derivatives of chitosan modified by calixarene dichloroanhydride have been synthesized and their sorption properties towards p-nitrophenol, phenol, and Pb²⁺ ions have been studied. The obtained calixarene-containing compounds are investigated by the wide-angle and small-angle x-ray structural analysis (WAXS and SAXS), IR spectroscopy, and elemental analysis.