

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НИТРОВАНИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

М. Д. Родин^{1,2}, Л. Б. Романова¹, А. В. Даровских¹, М. А. Горбунова¹, А. Е. Тарасов^{1*}

УДК 535.34;541.64:542.954

¹ Институт проблем химической физики Российской АН,
142432, Черноголовка Московской обл., просп. Академика Семёнова, 1, Россия; e-mail: atarasov@icp.ac.ru

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

(Поступила 11 апреля 2018)

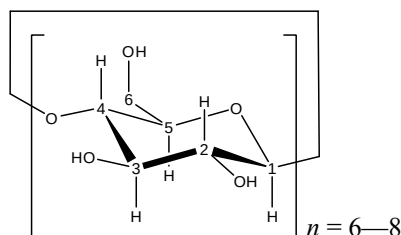
Разработана ИК-спектроскопическая методика определения степени нитрования β -циклодекстрина, позволяющая определить общее количество ONO_2 -групп в неполных нитратах циклодекстрина. Относительная ошибка измерения разработанной методики 2 %. Диапазон измерения степени нитрования составляет от 33 до 100 % нитратных групп на молекулу β -циклодекстрина.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, степень нитрования, ИК спектроскопия.

An IR-spectroscopic technique for determining the degree of nitration of β -cyclodextrin has been elaborated. It permits to determine the total number of ONO_2 -groups in partial β -cyclodextrin nitrates. The relative error of the measurement of the proposed method is 2%. The measurement range for the degree of nitration is from 33 to 100% of nitrate groups per the β -cyclodextrin molecule.

Keywords: β -cyclodextrin, nitration degree, IR spectroscopy.

Введение. Циклодекстрины (ЦД) — циклические олигомеры глюкозы, в молекулах которых глюкопиранозные звенья связаны в макроцикл. Благодаря тому что ЦД нетоксичны и биоразлагаемы, они широко используются во многих областях промышленности [1, 2]. Наиболее распространены α -, β - и γ -ЦД, содержащие 6, 7 и 8 глюкопиранозных звеньев соответственно. Каждое глюкопиранозное звено содержит три ОН-группы, одна из которых первичная, а две — вторичные:



Благодаря большому количеству функциональных групп на основе ЦД можно создавать пространственные структуры, в которых они связаны посредством других молекул, например с образованием уретановых групп при полиприсоединении с участием изоцианатов [3, 4]. Густоту сшивки можно регулировать замещением определенного количества ОН-групп ЦД защитными группами, например, нитратными. Таким образом, для контроля степени сшивки при создании разветвленных полиуретанов необходимо знать количество ONO_2 -групп в молекуле. В литературе описан метод определения их количества, основанный на ЯМР-спектроскопии [5], однако его точность (~ 1 — 2 ONO_2 -

IR-SPECTROSCOPIC METHOD FOR DETERMINING THE DEGREE OF NITRATION OF β -CYCLODEXTRIN

М. Д. Родин^{1,2}, Л. Б. Романова¹, А. В. Даровских¹, М. А. Горбунова¹, А. Е. Тарасов^{1*} (¹ Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 1 Academician Semenov Prosp., Chernogolovka Moscow region, 142432, Russia; e-mail: atarasov@icp.ac.ru; ² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia)

группы на молекулу β -ЦД) недостаточна, чтобы использовать полученные данные для целенаправленного синтеза полиуретанов.

ЦД (олигосахарид) и целлюлоза (полисахарид) представляют собой сочлененные звенья глюкозы, поэтому методы определения степени нитрования нитроцеллюлозы должны быть применимы и для анализа неполных нитратов ЦД. Наиболее распространенным и давно используемым методом определения степени нитрования нитроцеллюлозы является ферросульфатное титрование [6]. Однако сведения о его применимости к анализу неполных нитратов ЦД в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — разработка ИК-спектроскопического метода определения степени нитрования ЦД.

Эксперимент. В качестве объектов исследования выбраны нитраты β -ЦД с различной степенью замещения ОН-групп на ONO_2 -группы. Предварительно охарактеризованные неполные нитраты ЦД использовались в качестве калибровочных стандартов для разработки ИК спектральной методики анализа. Стандарты синтезированы нитрованием ЦД азотной кислотой определенной концентрации по методике [7]. Коммерческий β -ЦД содержит кристаллизационную воду, количество которой может составлять ≤ 18 мас.%, поэтому его предварительно высушивали в течение 10–15 ч при температуре 80–90 °С и остаточном давлении 1–2 мм рт.ст. Содержание воды в конечном продукте ≤ 1 мас.% (< 0.5 моль воды на 1 моль β -ЦД).

Содержание азота в синтезированных стандартах определено методом ферросульфатного титрования, основанном на омылении нитратов концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты раствором соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ до окиси азота, которая с избытком соли Мора образует комплексное соединение, окрашивающее раствор в розовый цвет [6].

Тетрагидрофуран (ТГФ) очищен по стандартной методике [8]. Чистота растворителя контролировалась методом ИК спектроскопии.

ИК спектры зарегистрированы на FTIR-спектрофотометре Bruker Alpha (шаг сканирования 2 см^{-1} , диапазон измерения $4000\text{—}360\text{ см}^{-1}$, число сканирований образца и фона 56). Измерения проведены в кювете с окнами из NaCl с фиксированной толщиной 0.00506 см .

Синтез полиуретанов осуществлялся при взаимодействии неполного нитрата ЦД и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в среде ТГФ в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова при 60 °С в течение 3 ч.

Эксклюзионная хроматография полиуретанов выполнена на хроматографе WatersGPCV 2000, снабженном двумя стирогелевыми колонками марки PLgel $5\text{ }\mu\text{m MIXED-C}$, длина колонок 300 мм, диаметр 7.6 мм; объем петли ввода 20 мкл; детектор — рефрактометр, элюент — ТГФ, скорость элюирования 1.0 мл/мин, температура колонок 35 °С. Для анализа взят раствор полимера с концентрацией 10–15 г/л.

Результаты и их обсуждение. В спектре исходного ЦД в виде таблетки с KBr присутствуют полосы поглощения 3421 и 1030 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ОН-группы (рис. 1, спектр 3), а в спек-

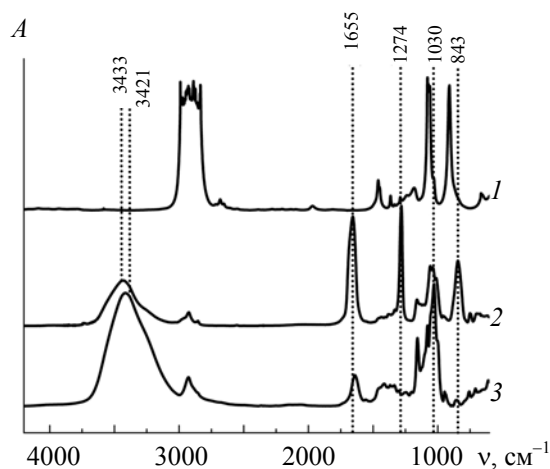


Рис. 1. ИК спектры: 1 — ТГФ в кювете с $\Delta l = 0.00506\text{ см}$, 2 — полностью нитрованного ЦД в виде таблетки с KBr, 3 — ЦД в виде таблетки с KBr

тре полностью нитрованного ЦД (спектр 2) эти полосы исчезают и появляются максимумы при 1655, 1274 и 843 см^{-1} , характеристичные для ONO_2 -групп. Поскольку данные элементного анализа, ЯМР-спектроскопии и ферросульфатного титрования свидетельствуют о том, что в образце полностью нитрованного ЦД все OH -группы замещены на ONO_2 -группы, максимум при $\sim 3433 \text{ см}^{-1}$ относится к воде, сорбированной образцом (спектр 2). Из сравнения спектра ТГФ (спектр 1) со спектрами ЦД и полного нитрата ЦД видно, что в качестве аналитических могут быть выбраны полосы, соответствующие валентным колебаниям OH -группы при 3421 см^{-1} , а также поглощение ONO_2 -группы при 1655 см^{-1} , так как они не перекрываются с полосами поглощения ТГФ. Таким образом, ТГФ может быть использован в качестве растворителя при разработке ИК спектральной методики определения степени нитрования ЦД.

На рис. 2 представлены ИК спектры растворов в ТГФ нитратов ЦД с различной степенью нитрования, а также воды в ТГФ. В молекуле ТГФ присутствует сильная протоно-акцепторная группа ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), которая, взаимодействуя с OH -группой ЦД, разрушает автоассоциаты OH -групп и образует гетероассоциаты с простой эфирной группой растворителя. Это приводит к появлению в ИК спектре растворов не полностью нитрованных ЦД в ТГФ широкой полосы с максимумом при 3353 см^{-1} . В спектре раствора воды в ТГФ (спектр 1) в этой области наблюдаются два максимума: $\nu_{\text{ас}}(\text{H}_2\text{O}) = 3572 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{с}}(\text{H}_2\text{O}) = 3506 \text{ см}^{-1}$. При наличии в анализируемом образце воды ее максимумы будут частично перекрываться с полосой при 3353 см^{-1} , относящейся к OH -группе не полностью нитрованного ЦД (спектры 2 и 3). Из спектра раствора полностью нитрованного ЦД (спектр 4) видно, что полоса поглощения ONO_2 -группы при 1655 см^{-1} разделяется на три перекрывающиеся полосы: 1677, 1660, 1648 см^{-1} . В этой области спектра также присутствует максимум $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при 1646 см^{-1} (спектр 1). Поскольку полосы поглощения как OH -группы, так и ONO_2 -групп представляют собой суперпозицию нескольких полос и частично перекрываются поглощением воды, для количественного анализа степени нитрования ЦД целесообразнее использовать интегральную интенсивность, а не интенсивность в максимуме.

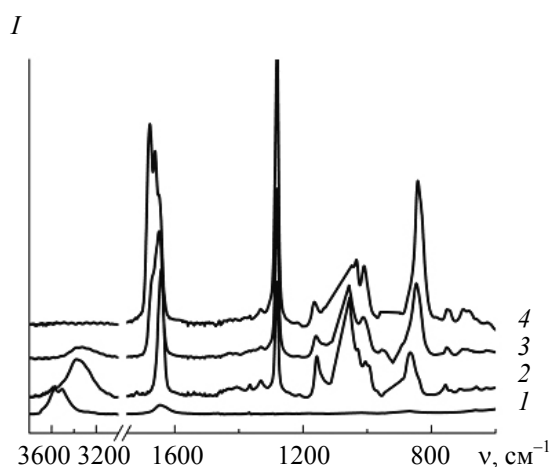


Рис. 2. ИК спектры растворов в ТГФ: 1 — воды; 2 — образца не полностью нитрованного ЦД, содержащего 32 % нитратных групп; 3 — образца ЦД, содержащего 73 % нитратных групп; 4 — полностью нитрованного ЦД

По закону Ламберта—Бугера—Бера интегральные интенсивности анализируемых полос поглощения определяются по формуле:

$$I = \varepsilon C \Delta l, \quad (1)$$

где ε — интегральный коэффициент экстинкции, л/г-экв·см; Δl — толщина кюветы, см; C — концентрация функциональной группы, г-экв/л. Концентрация нитратных групп (C_{ONO_2}) в не полностью нитрованном ЦД рассчитывается по уравнению баланса:

$$C_{\text{ONO}_2} = C_{\text{OH}_0} - C_{\text{OH}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{ОН}_0}$ и $C_{\text{ОН}}$ — концентрации гидроксильных групп в ненитрованном и не полностью нитрованном ЦД. С учетом (1) и (2) можно рассчитать долю нитратных групп в не полностью нитрованном ЦД

$$n = \left(1 + \frac{I_{\text{ОН}}}{I_{\text{ONO}_2}} \frac{\varepsilon_{\text{ONO}_2}}{\varepsilon_{\text{ОН}}} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Как видно из уравнения (3), для определения доли ONO_2 -групп предварительно необходимо найти интегральные коэффициенты экстинкции $\varepsilon_{\text{ONO}_2}$ и $\varepsilon_{\text{ОН}}$ (уравнение (1)). С этой целью синтезированы образцы неполных нитратов ЦД (калибровочные стандарты), содержание ONO_2 -групп в которых определено методом ферросульфатного титрования (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Характеристики неполных нитратов ЦД, использованных в качестве калибровочных стандартов

Количество ОН-групп	Количество ONO_2 -групп	
	Ферросульфатное титрование	ИК спектроскопия
14.25	6.75	6.72
11.36	9.64	9.73
5.21	15.79	15.48
5.60	15.40	14.89
4.51	16.49	16.47
4.72	16.28	16.39
2.50	18.50	18.63
0	21.00	21.16

Следующий этап разработки методики определения степени нитрования неполных нитратов ЦД — регистрация ИК спектров стандартных образцов и построение с их помощью калибровочных зависимостей для аналитических полос ОН- и ONO_2 -групп. Зарегистрированы ИК спектры растворов в ТГФ всех приведенных стандартов (для каждого стандарта снята серия спектров с различными концентрациями функциональных групп) и по полученным данным построены зависимости интегральной интенсивности от концентрации ONO_2 - и ОН-групп (рис. 3). Для повышения точности измерения $I_{\text{ОН}}$ и I_{ONO_2} из спектра анализируемого соединения вычитался спектр воды в ТГФ, умноженный на коэффициент, который подбирался таким образом, чтобы интенсивность максимума $\nu_{\text{ас}}(\text{H}_2\text{O})$ (3572 см^{-1}) практически равнялась нулю. Выбор этой полосы обусловлен тем, что только она не перекрывается с аналитическими максимумами исследуемых соединений. Таким образом, получены абсолютные интегральные интенсивности 17262 ± 167 и $27187 \pm 331 \text{ л/г-экв}\cdot\text{см}$.

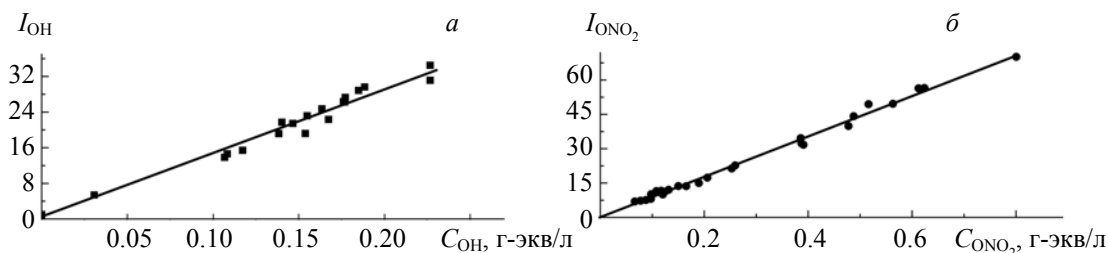


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности полос поглощения гидроксильной (а) и нитратной (б) групп от их концентраций

Использовать ненитрованный ЦД для построения калибровочных зависимостей не удалось вследствие нерастворимости его в ТГФ. Полностью растворимыми в ТГФ оказались частично нитрованные ЦД, содержащие около семи нитратных групп. Это минимальная концентрация функциональных групп, которую можно измерить предлагаемым методом.

Приготовление точных концентраций растворов стандартов требуется только для построения калибровочных зависимостей. При анализе образцов ЦД с неизвестной степенью нитрования использование отношения интегральных интенсивностей полос поглощения нитратной и гидроксильной

групп позволяет не готовить раствор анализируемого соединения точной концентрации и, соответственно, избежать связанных с этой процедурой ошибок измерения. В табл. 1 представлены степени нитрования стандартов, определенные по калибровочной зависимости. Максимальная относительная ошибка определения $\leq 2\%$ (рис. 3; табл. 1).

Для того чтобы установить, достаточно ли точности разработанной методики определения степени нитрования ЦД для получения полимерных структур на его основе, синтезированы полиуретаны с использованием частично нитрованного ЦД, содержащего 4.43 OH-группы из 21, и ГМДИ. Известно, что в реакциях уретанообразования среднечисловая степень полимеризации (P_n) образующихся продуктов значительно снижается при отклонении концентрации реагирующих групп от эквивалентности.

Синтез полиуретанов на основе частично нитрованного ЦД и ГМДИ осуществлен как при близком к эквивалентному соотношению гидроксильных и изоцианатных групп, так и при избытке и недостатке одних групп по отношению к другим. В случаях отклонений от эквивалентности должны остаться не полностью израсходованные изоцианатные или гидроксильные группы.

На рис. 4 представлены фрагменты ИК спектров реакционной смеси с разным соотношением OH- и NCO-групп по завершении реакции уретанообразования. Видно, что при избытке NCO-групп остались неизрасходованные изоцианатные группы (2266 см^{-1} , рис. 4, а), а в случаях эквивалентной концентрации функциональных групп и избытке гидроксильных групп спектры практически совпадают, т. е. NCO-группы израсходованы полностью. В области поглощения OH-групп изменения не столь очевидные (рис. 4, б). Полоса поглощения с максимумом на 3320 см^{-1} относится к валентному колебанию NH-группы уретана. Как следует из рис. 2, ν_{OH} частично нитрованного ЦД в ТГФ находится вблизи 3376 см^{-1} (рис. 4, б, штриховая линия). Поглощение, связанное с остаточной концентрацией гидроксильных групп, в случае их избытка над изоцианатными недостаточно, чтобы появились заметные изменения на ИК спектре на фоне интенсивного максимума 3320 см^{-1} .

Отклонение от эквивалентности реагирующих групп в большей степени отражается на молекулярно-массовых характеристиках продуктов полимеризации (табл. 2).

Максимальная молекулярная масса наблюдается в образце с соотношением реагирующих групп, близким к эквивалентному ($n\text{NCO}/n\text{OH} = 1.00$), а при избытке ($n\text{NCO}/n\text{OH} = 1.09$) или недостатке ($n\text{NCO}/n\text{OH} = 0.75$) изоцианата она понижается. С отклонением от эквивалентного соотношения реагирующих групп также понижается индекс полидисперсности синтезированных полимеров и доля полимерной части в полиуретане. Эти результаты свидетельствуют о том, что концентрация OH-групп, определенная с помощью разработанной методики, достаточно точна.

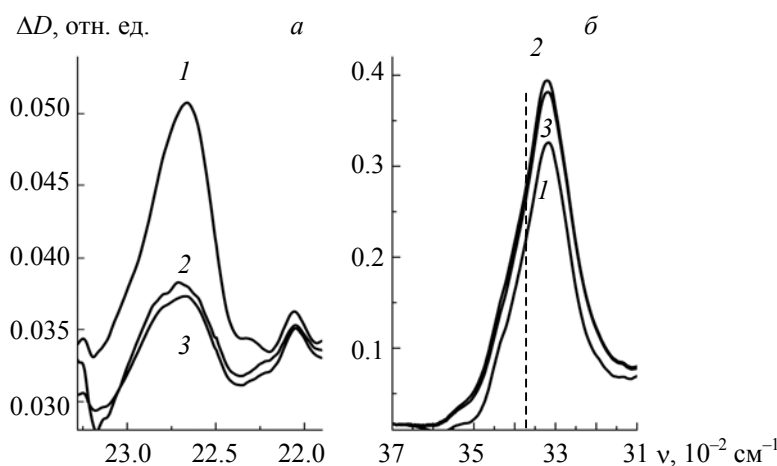


Рис. 4. ИК спектры реакционной массы по окончании реакции не полностью нитрованного ЦД с ГМДИ: полоса поглощения валентного колебания NCO-группы (а); область полос поглощения валентных колебаний OH- и NH-групп уретана (б); 1 — реакционная масса при 15 % избытке изоцианатных групп по отношению к гидроксильным, 2 — реакционная масса при соотношении функциональных групп, близком к эквивалентному, 3 — реакционная масса при 15 % избытке гидроксильных групп по отношению к изоцианатным

Т а б л и ц а 2. Изменение параметров молекулярно-массового распределения полиуретанов на основе неполных нитратов ЦД и ГМДИ в зависимости от начальной концентрации функциональных групп

C_{NCO} , г-экв/л	$C_{\text{ОН}}$, г-экв/л	M_n , г/моль	M_w , г/моль	M_w/M_n	Доля полимера, %
0.25	0.23	5600	9500	1.70	65
0.23	0.23	6200	19000	3.06	73
0.17	0.23	4800	6900	1.44	55

Заключение. Разработана новая методика определения степени нитрования β -циклодекстрина методом ИК спектроскопии, отличающаяся быстротой, простотой и точностью анализа. При этом методы определения степени нитрования нитроцеллюлозы применимы и для анализа неполных нитратов циклодекстрина. Показано, что основным источником ошибок, влияющих на точность измерения интегральной интенсивности аналитических полос, является вода, присутствующая в анализируемом растворе, поскольку ее полосы поглощения перекрываются с аналитическими полосами анализируемого вещества.

Использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Исследование выполнено частично по теме государственного задания и частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-01041 офи-м).

- [1] **E. M. M. Del Valle.** Process Biochem., **39**, N 9 (2004) 1033—1046
- [2] **G. Crini.** Chem. Rev., **114**, N 21 (2014) 10940—10975
- [3] **A. Biswasa, M. Appella, Z. Liua, H. N. Cheng.** Carbohydr. Polym., **133** (2015) 74—79
- [4] **D. Filip, D. Macocinschi, L. M. Gradinaru.** Polym. Degrad. Stabil., **98** (2013) 951—957
- [5] **Л. Б. Романова, Л. С. Баринова, Г. В. Лагодзинская, А. И. Казаков, Ю. М. Михайлов.** Журн. прикл. химии, **87**, № 12 (2014) 1809—1815 [**L. B. Romanova, L. S. Barinova, G. V. Lagodzinskaya, A. I. Kazakov, Y. M. Mikhailov.** Rus. J. Appl. Chem., **87**, N 12 (2014) 1884—1889]
- [6] **I. Simeček.** Chem. Průmysl., **32**, N 6 (1957) 285—289
- [7] **Y. Mizobuchi, M. Tanaka, T. Shono.** J. Chromatogr., **194**, N 2 (1980) 153—161
- [8] **Б. Кейл.** Лабораторная техника органической химии, Москва, Мир (1966) 36—37