

УДК 547.458:544.136:543.51

Дослідження β -циклодекстринвмісного псевдоротаксуна методом піролітичної мас-спектрометрії

Л.А. Орел, В.В. Бойко, В.І. Бортницький, Л.В. Кобріна, С.І. Сінельников, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджено структуру псевдоротаксуна, отриманого на основі β -циклодекстину та поліоксипропілендиметакрилату. Встановлено вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі вихідних компонентів – β -циклодекстину і поліоксипропілендиметакрилату, їх фізичної суміші та псевдоротаксуна.

Ключові слова: β -циклодекстрин, псевдоротаксан, піролітична мас-спектрометрія, піроліз, структура.

Вступ.

Останнім часом в області супрамолекулярної хімії багато уваги приділяється отриманню ротаксанів, які являють собою комплекси включення, що складаються з циклічних молекул (Ц), нанизаних на лінійні молекули (Л) [1]. Їхньою характерною рисою є відсутність ковалентного зв'язування між компонентами Ц і Л. Для запобігання дисоціації комплексу на складові частини використовують блокатори (Б) – об'ємні молекули, ковалентно приєднані до кінців лінійних молекул. Аналогічні структури, в яких молекули Б відсутні, називаються псевдоротаксами [2]. Схематично утворення ротаксуна та псевдоротаксуна на основі β -циклодекстину (β -ЦД) подано на рис.1.

β -ЦД-псевдоротаксани – це перспективні системи, що можуть бути використані як «смарт» матеріали для виробництва пристроїв накопичення і зберігання інформації, для регульованих молекулярних перемикачів, іон-селективних сенсорів і мембран [3, 4], а також як носіїв лікарських препаратів [5].

На думку фахівців, що працюють в області супрамолекулярної хімії, визначення складу комплексу включення є одним з найбільш складних завдань. У літературі описано декілька прямих і непрямих методів визначення складу комплексів включення [6]. Одним з непрямих методів, що дає змогу досліджувати структуру комплексів типу «гість-хазяїн», є метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) [7–9].

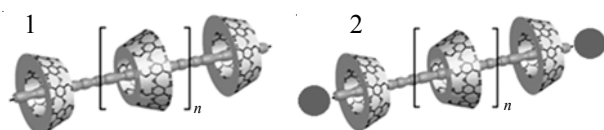


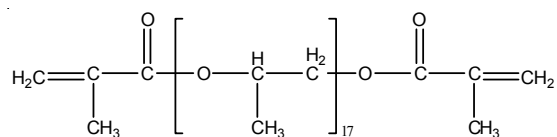
Рис. 1. Схематичне зображення β -ЦД-псевдоротаксуна (1) і β -ЦД-ротаксуна (2)

Метою цієї роботи є дослідження методом ПМС структури псевдоротаксуна, отриманого на основі β -ЦД (Ц) та поліоксипропілендиметакрилату (ПОПДМ) (Л).

Експериментальна частина.

Об'єкти дослідження: β -циклодекстрин (фірми Cyclolab Ltd.) – циклічний олігосахарид, який складається з 7-ми *D*-глюкопіранозних ланок ($C_6H_{10}O_5$ – мономерних фрагментів), з'єднаних 1,4-глюкозидними зв'язками (рис. 2). Молекулярна маса (ММ) мономерного фрагмента дорівнює 162.

ПОПДМ був синтезований за реакцією метакрилового ангідриду (ММ 154) з поліоксипропіленгліколем (ММ 1000) за наявності триетиламіну (ММ 101) (всі використані реактиви фірми Aldrich):



Синтез псевдоротаксуна на основі β -ЦД з ПОПДМ (за мольового співвідношення, рівного 3:1).

Псевдоротаксан отримували у водному розчині шляхом додавання ПОПДМ (1,39 г) до β -ЦД (4,1 г у 230 мл дистильованої води). Суміш перемішували про-

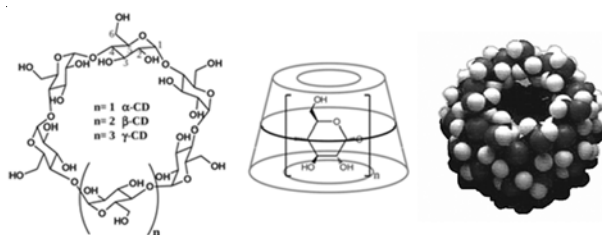
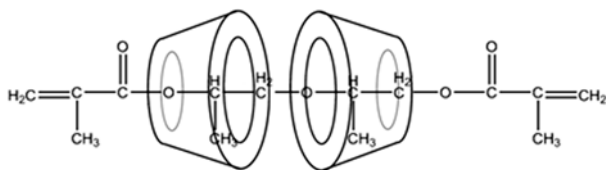


Рис. 2. Хімічна структура циклодекстринів

Рис. 3. Структура отриманого β -ЦД псевдоротаксану

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі β -ЦД, ПОПДМ, суміші β -ЦД з ПОПДМ (3:1, моль) та псевдоротаксану β -ЦД з ПОПДМ (3:1, моль)

Об'єкт дослідження	T , °C	J , ум. од.	n , од.
β -ЦД	280	167	64
ПОПДМ	280	112	23
	320	134	30
Суміш β -ЦД з ПОПДМ (3:1)	280	167	56
Псевдоротаксан β -ЦД з ПОПДМ (3:1)	280	163	68

тягом 2 год. за кімнатної температури і залишали на 12 год. за температури 5 °C. Отриманий осад у вигляді порошку відфільтрували та висушували до сталої ваги за температури 50 °C.

Склад синтезованих продуктів підтверджений методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та елементного аналізу.

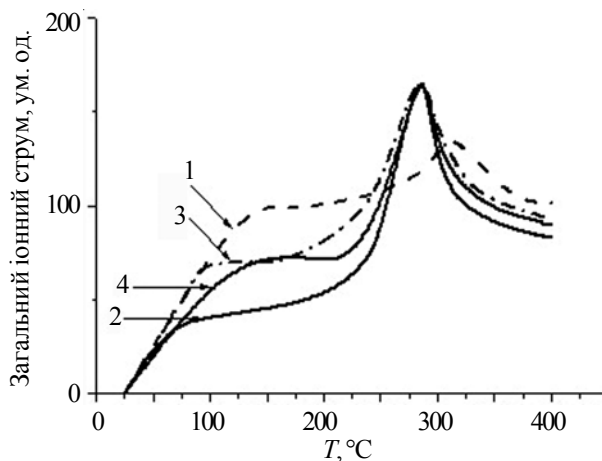
Як зразок порівняння було приготовлено механічну суміш β -ЦД з ПОПДМ (3:1, моль) шляхом розтирання у ступці ПОПДМ (0,058 г) з β -ЦД (0,17025 г) протягом 10 хв.

Дослідження проводили на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей в діапазоні масових чисел 1–4000 у відповідності з методикою, описаною в [7]. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дала змогу реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту за інтегральною площею під відповідним піком. Також вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм (ЗІС)), склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків за різних температур. Інтенсивність (I) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів) відображали в умовних одиницях.

Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [10, 11].

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 4 наведені термограми питомої інтенсивності ЗІС виділення летких продуктів термодеструкції при піролізі ПОПДМ (крива 1); β -ЦД (крива 2); суміші

Рис. 4. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: ПОПДМ (1); β -ЦД (2); суміші β -ЦД з ПОПДМ (3:1) (3); псевдоротаксану β -ЦД з ПОПДМ (3:1) (4)

β -ЦД з ПОПДМ (крива 3) та псевдоротаксану β -ЦД з ПОПДМ (крива 4). В інтервалі температур 25–125 °C показник ЗІС ПОПДМ зростає до значення 100 ум. од., залишаючись на цьому рівні до температури 225 °C. У подальшому спостерігали незначне (на 35 ум. од.) (табл. 1) збільшення цього показника з максимумом виділення летких продуктів за температури 320 °C.

Для мас-спектра ПОПДМ за температури 280 і 320 °C характерна наявність летких продуктів з масовим числом (m/z) 57 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}$); 69 (C_3HO_2) та 99 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$), які можна віднести до метакрилатних кінцевих груп, а також летких компонентів з m/z 59 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$); 87 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$); 101 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$) та 116 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), що утворюються при деструкції оксипропіленового ланцюга (табл. 2). Піки іонних фрагментів (ІФ) з вищезазначеною масою відсутні в мас-спектрі β -ЦД. Оскільки питома інтенсивність ІФ за температури 320 °C вища, ніж за 280 °C, можна припустити, що за цієї температури відбувається руйнування оксипропіленового ланцюга ПОПДМ.

На термограмі β -ЦД (рис. 4, крива 2) до температури 200 °C спостерігали виділення фонових летких продуктів ($m/z=17$; 18 і 44). Безпосередньо терморозклад β -ЦД відбувається у вузькому температурному діапазоні (75 °C) у межах 250–325 °C з максимальним виділенням значної кількості летких компонентів за температури 280 °C ($J=167$ ум. од.; $n=64$ од. (табл. 1)). Найбільш інтенсивним ІФ у мас-спектрі β -ЦД, знятому за температури 280 °C, як видно з табл. 2, є легкий компонент з $m/z=60$ ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$), що утворюється при розриві мономерного – глюкопіранозного кільця (рис. 1) (5-тий та 6-тий атоми вуглецю), вода ($m/z=18$), далі за інтенсивністю реєструються легкі продукти, які теж утворюються при розриві глюкопіранозного кільця, а саме леткі з $m/z=57$ ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$); 29 ($\text{O}=\text{CH}-$); 73 (CHCHONCHON); 43 (CH_2CHO); 44 (CH_3CHO , CH_2CHOH); 31 ($-\text{CH}_2\text{OH}$); 42 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$); 28 (CO , C_2H_4) (табл. 2). Фрагментами глюкопіранозного кільця за відніманням двох або однієї

Таблиця 2. Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі β -ЦД, ПОПДМ, механічної суміші β -ЦД з ПОПДМ (3:1) і псевдоротагану β -ЦД з ПОПДМ (3:1)

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.						
		ПОПДМ		β -ЦД	Суміш β -ЦД з ПОПДМ (3:1)		Псевдоротаган β -ЦД з ПОПДМ (3:1)	
		280 °C	320 °C	280 °C	280 °C	320 °C	280 °C	320 °C
17	OH ⁻	0,04	0,07	0,73	0,57	0,06	0,75	0,11
18	H ₂ O	0,50	0,47	4,40	2,84	0,51	4,36	0,62
27	C ₂ H ₃	0,02	0,09	0,35	0,48	0,04	0,67	0,10
28	CO, C ₂ H ₄	0,10	0,21	0,94	1,87	0,15	1,22	0,20
29	C ₂ H ₅ , CHO	0,07	0,20	1,32	1,90	0,06	2,11	0,22
31	CH ₂ OH	0,07	0,14	1,52	3,12	0,03	2,46	0,12
32	CH ₃ OH	-	-	0,49	1,06	-	0,65	-
41	C ₃ H ₅	0,23	0,13	0,61	0,59	0,21	0,84	0,19
42	C ₃ H ₆	0,05	0,56	0,61	0,71	0,05	0,79	0,06
43	C ₃ H ₇ , CH ₂ CHO	0,33	0,50	1,61	2,72	0,24	2,72	0,34
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0,17	0,09	1,93	1,93	0,47	2,48	0,37
55	C ₄ H ₇	0,04	0,30	0,68	0,61	0,08	0,98	0,07
57	C ₄ H ₉ , CO-C(CH ₃)=CH ₂ , C ₃ H ₅ O	0,14	0,95	1,33	0,66	0,09	1,58	0,16
59	C ₃ H ₇ O	0,72	-	0,10	0,28	0,28	0,42	0,29
60	OCHCH ₂ OH	-	-	2,25	0,39	-	2,38	0,10
61	C ₂ H ₅ O ₂	-	0,19	0,30	0,08	-	0,42	-
69	C ₄ H ₅ O	-	0,19	-	0,44	0,07	0,64	0,10
73	HOCCCH ₂ CHOH	-	-	1,16	0,13	-	1,43	0,08
85	C ₅ H ₉ O	-	0,12	0,35	0,45	-	0,69	-
87	C ₅ H ₁₁ O	0,07	0,15	-	0,13	-	0,29	0,02
99	C ₅ H ₇ O ₂	0,04	0,20	-	0,04	-	0,09	-
101	C ₅ H ₉ O ₂	0,11	0,13	-	-	0,02	0,09	-
113	C ₆ H ₉ O ₂	-	-	0,17	-	-	0,38	-
116	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,17	0,19	-	-	0,03	0,05	-
126	C ₆ H ₁₀ O ₅ -2 H ₂ O	-	-	0,43	0,19	-	0,27	-
144	C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O	-	-	0,30	-	-	0,24	-

молекули води, відповідно, є леткі з $m/z=126$ і $m/z=144$. Останній – найбільший за молекулярною масою ІФ, що реєструється в мас-спектрі β -ЦД. Тобто можна припустити, що за цієї температури відбувається руйнування всієї молекули β -ЦД по 1,4-глюкозидних зв'язках.

Характер термограми механічної суміші (рис. 4, крива 3) в діапазоні температур 25–160 °C подібний до термограми ПОПДМ. До температури 100 °C спостерігали таку ж швидкість термодеструкції як і для ПОПДМ (ділянки кривих 1 і 3 співпадають). В інтервалі температур від 100 до 160 °C термограма механічної суміші має плато (як і при термодеструкції ПОПДМ) з показником ЗІС=70 ум. од. У подальшому крива ЗІС механічної суміші аналогічна термограмі β -ЦД, але з ширшим контуром екстремального піка виділення летких продуктів. Як і для β -ЦД, максимум утворення ІФ (56 од.) (табл. 1) спостерігали за $T=280$ °C з однаковим показником ЗІС (167 ум. од. для β -ЦД і механічної суміші). Пік ЗІС за $T=320$ °C, наявність якого характерна для

вихідного ПОПДМ, на термограмі суміші відсутній. Цей факт може свідчити про наявність взаємодії між молекулами β -ЦД і ПОПДМ у процесі отримання суміші цих речовин, оскільки раніше при дослідженні комплексів включення β -ЦД з різними органічними молекулами [7–9] було показано наявність на термограмах сумішей компонентів комплексів окремих піків терморозкладання як для β -ЦД, так і молекул-гостя.

Слід зазначити, що до ряду 10-ти найбільш інтенсивних ІФ суміші β -ЦД з ПОПДМ належать леткі продукти, які реєструються в мас-спектрах обох речовин (табл. 2). Їхня питома інтенсивність вища, ніж у спектрах окремо взятих β -ЦД і ПОПДМ. Водночас у мас-спектрі суміші за $T=280$ °C відсутні піки з високою молекулярною масою ($m/z=101$; 113; 116 і 144), в 6 разів менша інтенсивність ІФ з масою $m/z=60$ і в 9 разів менша інтенсивність леткого з $m/z=73$, що утворюються при деструкції глюкопіранозного кільця молекули β -ЦД у положенні 5,6. Враховуючи вищезазначене,

можна припустити, що в результаті отримання механічної суміші (методом «сухого» розтирання) ПОПДМ з β -ЦД між гідроксильними групами β -ЦД у положенні 6 глюкопіранозного кільця та оксипропіленовим ланцюгом ПОПДМ утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки без входження ланцюга ПОПДМ у гідрофобну порожнину β -ЦД.

Термограма псевдоротакасану (рис. 4, крива 4) за характером подібна до термограм β -ЦД і суміші. В інтервалі температур 260–300 °С криві псевдоротакасану і β -ЦД співпадають, за інших температур показники ЗІС для псевдоротакасану вищі, ніж для β -ЦД, але нижчі, ніж для суміші. Як видно з рис. 4, початкова швидкість термодеструкції псевдоротакасану менша, ніж у суміші: тангенс кута нахилу прямої ділянки термограми псевдоротакасану становить 1,25 проти 1,7 для термограми суміші. Це може свідчити про більшу стійкість псевдоротакасану до впливу температур, ніж механічної суміші, що в свою чергу говорить про відмінність структурної організації псевдоротакасану від зразка суміші. Слід також відзначити відсутність на термограмі псевдоротакасану піка за $T=320$ °С, який спостерігали на термограмі ПОПДМ. У мас-спектрі псевдоротака-

сану за температури 280 °С реєструються всі ІФ, що входять до складу як β -ЦД, так і ПОПДМ, але питома інтенсивність ІФ, характерних для глюкопіранозного кільця β -ЦД у положеннях 4, 5 і 6 (ІФ з $m/z=60; 73; 44; 57; 31$ та ін.) вища у псевдоротакасану, ніж у вихідного β -ЦД (табл. 2), а питома інтенсивність ІФ, які можуть бути віднесені до оксипропіленового ланцюга ПОПДМ, навпаки нижча у псевдоротакасану, ніж у ПОПДМ. Тобто у водному розчині спостерігали зовсім інший механізм взаємодії β -ЦД з ПОПДМ, ніж у випадку формування механічної суміші цих компонентів, а саме утворення псевдоротакасану за схемою, наведеною на рис. 3. Такі результати мас-спектрометричних досліджень добре корелюють з даними досліджень механізму формування комплексів включення лінійних молекул з циклодекстринами, наведеними в статті [12].

Висновки.

Отже, результати досліджень систем на основі циклічних молекул β -циклодекстрину та лінійних молекул поліоксипропілендиметакрилату методом мас-спектрометрії можуть слугувати підтвердженням утворення псевдоротакасанової структури.

Література

1. Harada A., Takashima Y., Yamaguchi H. Cyclodextrin-based supramolecular polymers. *Chem. Society Reviews*, 2009, 38: 875–882.
2. Panova I.G., Topchieva I.N. Rotaxanes and polyrotaxanes. Synthesis and supramolecular devices on their basis. *Russian Chem. Reviews*, 2001, 70, № 1: 28–51.
3. Wenz G., Han B.-H., Muller A. Cyclodextrin Rotaxanes and Polyrotaxanes. *Chem. Reviews*, 2006, 106: 782–817.
4. Masanov A.Y. Chemistry outside polymers. *Chemistry and life*, 2006, № 9: 24–27.
5. Xing M., Yanli Z. Biomedical Applications of Supramolecular Systems Based on Host-Guest Interaction. *Chem. Reviews*, 2015, 115: 7794–7839.
6. Popova I.E., Kazarin L.A., Topcheva I.N. Direct method by defining the composition of inclusion complexes based on poly(propylene oxide) and β -cyclodextrin. *Chemistry*, 2001, 42, № 2: 125–127.
7. Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnytskyi V.I., Dmytriyeva T.V., Kobrina L.V., Kercha Y.Y. Mass-spectrometric studies of inclusion complexes of silylation derivative of β -cyclodextrin with organic compounds obtained in the aqueous environment. *Ukrainian Chem. J*, 2009, 75, № 11: 58–63.
8. Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnytskyi V.I., Dmytriyeva T.V., Babich I.V., Kercha Y.Y. Mass-spectrometric studies of inclusion complex of β -cyclodextrin with albumin. *Polymer J*, 2012, 34, № 3: 283–286.
9. Babich I.V., Riabov S.V., Boyko V.V., Dmytriyeva T.V., Bortnytskyi V.I., Kozlov A.V., Kercha Y.Y. Inclusion complexes of cyclodextrins with albumin. *Reports NANU*, 2013, № 1: 118–122.
10. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques and references. Wiley, New York, 1972: 541.
11. Sidel'nik V.A., Gur'yanova L.V., Utkin V.A., Malakhov V.V., Kolchin A.M. Katalog sokrashchennykh mass-spektrov [Short catalogue of mass spectra.]. Nauka, Novosibirsk, 1981: 187 (in Russian).
12. Pozuelo J., Mendicuti F., Mattice W. Inclusion complexes of chain molecules with cycloamyloses III. Molecular dynamics of simulations of polyrotaxanes formed by poly(propylene glycol) and β -cyclodextrins. *Polymer J*, 1998, 30, № 6: 479–484.

Надійшла до редакції 7 лютого 2017р.

Исследование β -циклодекстринсодержащего псевдоротаксана методом пиролизической масс-спектрометрии

Л.А. Орел, В.В. Бойко, В.И. Бортницкий, Л.В. Кобрин, С.И. Синельников, С.В. Рябов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методом пиролизической масс-спектрометрии исследована структура псевдоротаксана, полученного на основе β -циклодекстрина и полиоксипропилен-диметакрилата. Установлен вероятный состав ионных фрагментов и интенсивность их выделения в масс-спектрах при пиролизе исходных компонентов – β -циклодекстрина и полиоксипропилендиметакрилата, их физической смеси и псевдоротаксана.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, псевдоротаксан, пиролизическая масс-спектрометрия, пиролиз, структура.

Investigation of β -cyclodextrin-containing pseudorotaxane by pyrolysis mass spectrometry method

L.A. Orel, V.V. Boyko, V.I. Bortnitskiy, L.V. Kobrina, S.I. Sinelnikov, S.V. Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Recently, in the field of supramolecular chemistry much attention is paid to obtain a rotaxanes, which are inclusion complexes consisting of cyclic molecules being strung on a linear molecule. According to a specialists opinion involved in the supramolecular area, one of the most difficult task is to define a composition of rotaxane's inclusion complex. The method of pyrolysis mass spectrometry allows the structure of "host-guest" complex to be investigated.

In this work the structure of pseudorotaxane based on β -cyclodextrin and polyoxypropylenedimethacrylate was studied by the pyrolysis mass spectrometry method. A probable composition of ion fragments and intensity of their emissions in the mass spectra was established during pyrolysis of pure both β -cyclodextrin and polyoxypropylenedimethacrylate, their physical mixture and pseudorotaxane. Thus, the results obtained confirm the formation of pseudorotaxane's structure.

Key words: β -cyclodextrin, pseudorotaxane, pyrolysis mass spectrometry, pyrolysis, structure.