

УДК 547.458:544.136:543.51

## Мас-спектрометричне дослідження полімерних матриць на основі зшитого поліакриламідру та $\beta$ -циклодекстринвмісного псевдоротакасану

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

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

*Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджено структуру полімерних матриць на основі зшитого поліакриламідру та  $\beta$ -циклодекстринвмісного псевдоротакасану залежно від концентрації псевдоротакасану у полімерній матриці. Встановлено температуру розкладання, показники загального іонного струму, вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі поліакриламідру з різною кількістю псевдоротакасану.*

**Ключові слова:** піролітична мас-спектрометрія, полімерні матриці,  $\beta$ -циклодекстрин, поліакриламід, псевдоротакасан, структура.

### Вступ.

Комплекси включення, зокрема ті, що ведуть до утворення супрамолекулярних структур, залишаються цікавою темою сучасної хімії [1–4]. Харада зі співавторами [4–11] отримали і охарактеризували поліротаксани “channel type”, які утворюються спонтанно з різних полімерів і циклодекстринів у водному розчині. Було встановлено, що швидкість утворення комплексу та його вихід істотно залежать від природи і молекулярної маси полімеру. Також при формуванні такого комплексу важливу роль відіграють відносні розміри порожнини циклодекстринів і розмір полімеру.

На думку фахівців, що працюють в області супрамолекулярної хімії, визначення складу вищезазначених комплексів включення – одне з найбільш складних завдань. Одним з методів, що дає змогу дослідити структуру комплексів типу «гість–хазяїн», є метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) [12–14].

У статті [15] методом ПМС нами було досліджено структуру псевдоротакасану, отриманого на основі  $\beta$ -циклодекстрину ( $\beta$ -ЦД) та поліоксипропілендиметакрилату. У цій роботі продовжено дослідження цим же методом структури полімерних матриць на основі зшитого поліакриламідру та  $\beta$ -ЦД-вмісного псевдоротакасану залежно від концентрації псевдоротакасану у полімерній матриці.

### Експериментальна частина.

Об'єкти дослідження:

Поліакриламідні (ПАА) матриці з псевдоротакасаном (ПР) на основі  $\beta$ -ЦД та поліоксипропілендиметакрилату (ПОПДМ) отримували за методикою синтезу, згідно з якою приєднання молекул ПР до ПАА ланцюгів

відбувається одночасно з формуванням ПАА матриці з акриламідру (АА) та метилен-біс-акриламідру (МБАА), як показано на схемі, наведеній на рис. 1.

Досліджували три зразки ПАА матриць за концентрації 5, 10 і 20 % мас. ПР відповідно. Для порівняння були зняті мас-спектри вихідних речовин: ПАА та ПР.

Структурні особливості полімерних матриць з  $\beta$ -ЦД-вмісним ПР досліджували методом ПМС, який дає змогу оцінювати хімічні перетворення в полімерних сполуках за складом продуктів їх термодеструкції [16, 17]. Мас-спектри отримані на мас-спектрометрії МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1 – 4000 за методикою, описаною у роботі [18]. Маса зразків становила 0,25 мг. Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, наведеними в каталогах [19].

### Результати дослідження та їх обговорення.

Температурна залежність загального іонного струму виділення летких компонентів при піролізі ПАА та ПР наведена на рис. 2, з якого видно, що термограма ПАА має три області утворення іонних фрагментів з максимумами за температури 100, 272 та 340 °С.

За температури 100 °С в мас-спектрі ПАА

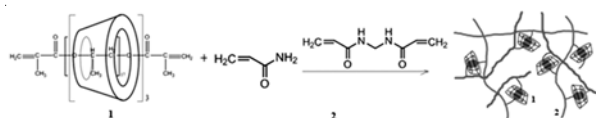


Рис. 1. Схема отримання полімерних матриць на основі ПР (1) та ПАА (2)

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі ПАА та ПАА з різною кількістю ПР

Температура	ПАА	Псевдоротагсан $\beta$ -ЦД з ПОПДМ (3:1)	Зразок		
			1	2	3
$T, ^\circ\text{C}$	100	100	100	100	100
$J, \text{ум. од.}$	86	60	78	54	67
$n, \text{од.}$	3	11	15	4	4
$T, ^\circ\text{C}$	272	280	250	220	210
$J, \text{ум. од.}$	164	163	124	123	132
$n, \text{од.}$	28	68	20	16	21
$T, ^\circ\text{C}$	340	320	328	335	335
$J, \text{ум. од.}$	155	110	138	118	141
$n, \text{од.}$	50	23	59	26	44

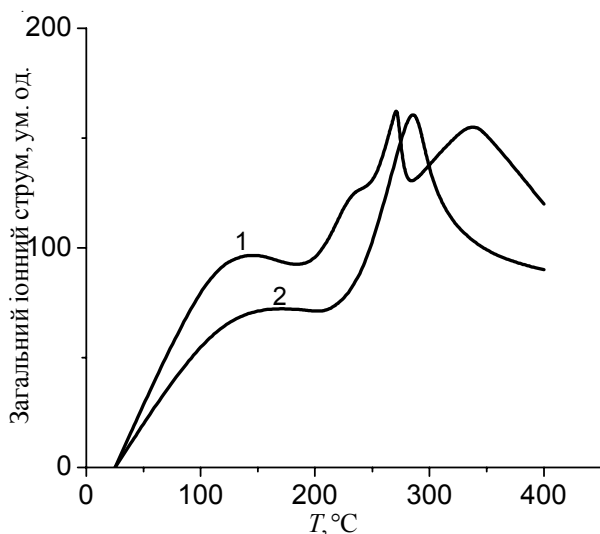


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: ПАА (1) і ПР (2)

реєструється всього три летких продукти з  $m/z = 17$  ( $\text{NH}_3$ ); 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) та 44 ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) із загальним іонним струмом ( $J$ ) 86 ум. од. (табл. 1).

За температури 272 °C мас-спектр ПАА налічує 28 од. летких продуктів, серед яких леткі з  $m/z = 15; 16; 32; 47; 78; 54; 55$  і 76 відсутні в мас-спектрі ПР (табл. 2).

За температури 340 °C кількість іонних фрагментів зростає в 1,8 раза, хоча показник  $J$  зменшується на 9 ум. од. у порівнянні з відповідними показниками за температури 272 °C (табл. 1).

У мас-спектрі ПАА за цієї температури характерні леткі  $m/z = 15; 16; 39; 54; 56; 67; 68; 96; 127$  і 139 (табл. 3).

Термодеструкція ПР відбувається в два етапи (рис. 2, крива 2). На першому етапі до температури 150 °C  $J$  виділення летких продуктів повільно зростає до 77 ум. од. і залишається в межах  $70 \pm 7$  ум. од. до температури 215 °C з кількістю іонних фрагментів 12 од. Далі до температури 280 °C спостерігається стрімке зростання цього показника. За температури 280 °C в мас-спектрі ПР реєструється 68 іонних фрагментів із

Таблиця 2. Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі ПАА з різною кількістю ПР за температури  $> 200$  °C

$m/z$	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4, \text{ум.од.}$				
		ПАА	ПР	ПАА + ПР		
				Зразок		
		Температура, °C			1	2
272	280	250	220	210		
15	$\text{NH}$	0,03	-	0,13	0,09	0,08
16	$\text{NH}_2$	1,08	-	2,75	0,59	0,77
17	$\text{NH}_3, \text{OH}^-$	2,83	0,75	4,38	1,03	1,51
18	$\text{H}_2\text{O}$	5,08	-	2,40	0,80	1,91
27	$\text{C}_2\text{H}_3$	0,07	0,67	0,01	-	0,07
28	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$	0,15	1,22	0,14	0,11	0,35
29	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	-	2,11	0,02	0,06	0,14
30	$\text{CH}_2\text{O}$	-	-	-	0,14	0,19
31	$\text{CH}_3\text{O}$	-	2,46	-	-	-
32	$\text{CH}_4\text{O}$	0,18	0,65	-	-	-
41	$\text{C}_3\text{H}_5$	0,09	0,84	0,11	-	0,06
42	$\text{C}_3\text{H}_6$	0,08	0,79	0,09	0,25	0,26
43	$\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{CHO}$	0,12	2,72	0,31	0,08	0,10

Продовження табл. 2

44	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CHOH	1,07	2,48	0,46	0,70	0,79
47	OCH <sub>5</sub> N	0,22	-	-	-	-
48	OCH <sub>5</sub> N	0,22	-	-	-	-
54	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0,01	-	-	-	-
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	0,01	0,98	0,13	-	-
56	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	-	-	-	-	-
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , OCH(CH <sub>3</sub> )CH	-	1,58	0,14	-	0,07
58	HOCH(CH <sub>3</sub> )CH	-	-	-	0,13	0,02
59	HOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	-	0,42	-	-	0,03
60	OCHCH <sub>2</sub> OH	0,20	2,38	0,03	-	0,11
61	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	-	0,42	-	-	-
69	C <sub>3</sub> HO <sub>2</sub>	-	0,64	0,07	-	-
73	HOCH <sub>2</sub> CHOH	-	1,43	0,34	1,23	1,04
76	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	0,31	-	-	-	-
85	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	-	0,69	-	-	-
87	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	-	0,29	-	-	-
99	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	-	0,09	-	-	-
113	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	-	0,38	-	-	-
126	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> – 2 H <sub>2</sub> O	-	0,27	-	-	-
144	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> – H <sub>2</sub> O	-	0,24	-	-	-

Таблиця 3. Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі ПАА з різною кількістю ПР за температури >300 °С

m/z	Іонний фрагмент	I · 10 <sup>4</sup> , ум. од				
		ПАА	ПР	ПАА + ПР		
				Зразок		
		Температура, °С			1	2
340	320	328	335	335		
16	NH <sub>2</sub>	0,28	-	0,17	0,05	0,06
17	OH	0,43	0,11	0,42	0,16	0,30
18	H <sub>2</sub> O	0,67	0,62	0,92	0,59	1,01
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	0,33	0,20	0,42	0,11	0,27
28	CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,57	0,22	0,79	0,23	0,42
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	0,09	0,12	0,16	-	0,19
39	C <sub>2</sub> HN	0,17	-	0,36	0,08	0,22
40	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N	0,36	-	0,15	-	0,05
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0,44	0,19	0,49	0,13	0,44
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,32	0,06	0,95	0,14	0,43
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> CHO	1,10	0,34	0,72	0,26	0,72
44	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CHOH	0,17	0,37	1,69	0,42	0,87
45	CH <sub>3</sub> CHOH	-	-	0,06	-	0,22
53	C <sub>3</sub> HO	-	-	0,18	-	0,11
54	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0,19	-	0,41	0,05	0,13
55	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	0,23	0,07	0,46	0,08	0,21
56	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	0,82	-	1,09	0,22	0,22
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , OCH(CH <sub>3</sub> )CH	0,11	0,16	0,17	0,06	0,19
59	HOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	-	-	0,10	-	0,43
60	OCHCH <sub>2</sub> OH	-	0,07	0,02	-	0,02
67	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	0,19	-	0,26	0,07	0,04
68	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	0,16	-	0,22	0,04	0,03

Продовження табл. 3

69	$C_3HO_2$	0,09	0,10	0,16	-	0,08
70	$C_4H_6O$	-	-	0,23	-	0,04
73	$HOCCCH_2CHON$	-	0,08	0,04	-	0,04
82	$C_5H_6O$	-	-	0,17	-	0,08
96	$C_4H_4N_2O$	0,30	-	0,30	-	0,12
99	$C_5H_7O_2$	0,19	-	0,27	-	0,04
113	$C_6H_9O_2$	0,20	-	0,43	0,01	0,06
125	$C_4H_3N_3O_2$	-	-	-	0,05	0,14
127	$C_4H_5N_3O_2$	0,23	-	0,43	0,02	0,06
139	$C_5H_3N_2O_3$	0,08	-	0,28	-	-

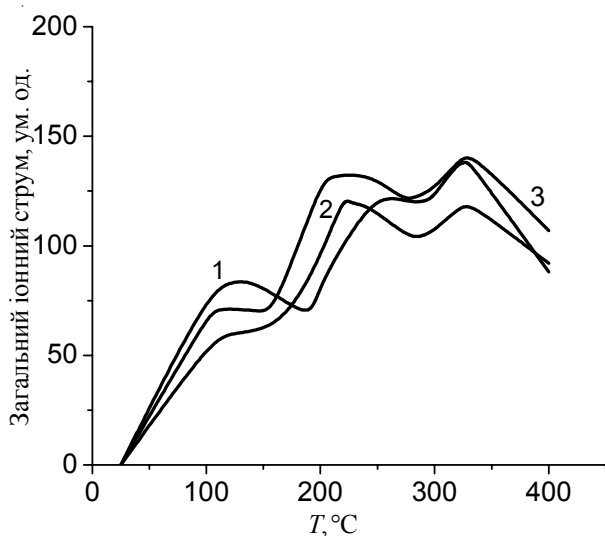


Рис. 3. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків: 1 (1); 2 (2) і 3 (3)

$J = 163$  ум. од. (табл. 1). Максимальний показник  $J$  при піролізі ПР становить 167 ум. од. за температури 290 °C. В мас-спектрі ПР за температури 280 °C реєструються іонні фрагменти, що утворюються при розриві глюкопіранозного кільця  $\beta$ -ЦД у положеннях 4, 5 і 6 (іонні фрагменти з  $m/z = 60; 73; 44; 57; 31$  та ін.) (табл. 2), а також іонні фрагменти з  $m/z = 57$  ( $OCH(CH_3)CH$ ); 69 ( $C_3HO_2$ ) та 99 ( $C_5H_7O_2$ ), які можна віднести до метакрилатних кінцевих груп, та летких компонентів з  $m/z = 59$  ( $C_3H_7O$ ); 87 ( $C_5H_{11}O$ ); 101 ( $C_5H_9O_2$ ) та 116 ( $C_6H_{12}O_2$ ), що утворюються при деструкції оксипропіленового ланцюга (табл. 2).

Термограми ПАА матриць із різним вмістом ПР, як і термограма ПАА, мають три інтервали термодеструкції (рис. 3). Причому температурні максимуми виділення летких компонентів при піролізі зразків матриць 2-го (200–300 °C) та 3-го інтервалу (300–400 °C) зсуваються у порівнянні з термограмою ПАА в бік

менших температур (табл. 1), що може свідчити про їх меншу термостабільність. У той же час кількість легких продуктів, що утворюються при термодеструкції зразків матриць (крім зразка 1), і, відповідно, показники загального іонного струму менші, ніж у ПАА.

Для зразка 1, який містить найменшу кількість ПР (5 % мас.), кількість іонних фрагментів, що утворюються за температури 100 та 328 °C, вища, ніж у ПАА та ПР (табл. 1). За температури 328 °C в мас-спектрі зразка 1 реєструються всі іонні фрагменти, що входять до складу мас-спектрів ПАА та ПР, і в основному з вищою питомою інтенсивністю, ніж у мас-спектрі ПАА. Останнє може свідчити про послаблення зв'язків, як внутрішньомолекулярних у молекулах ПАА, так і міжмолекулярних у ПАА матриці.

Підвищення вмісту ПР до 10 % мас. призводить до зменшення кількості легких продуктів при піролізі зразка 2, загального іонного струму та питомої інтенсивності іонних фрагментів (табл. 1–3). В мас-спектрі цього об'єкта за температури 2-ої стадії термодеструкції (220 °C) відсутні легкі компоненти, характерні для мас-спектра ПР, а саме продукти з  $m/z = 31; 32; 59; 85; 87; 99; 113; 126$  і 144 (табл. 2). А за температури 3-ої стадії (335 °C) в мас-спектрі цього зразка не реєструються іонні фрагменти, притаманні мас-спектру ПАА (продукти з  $m/z = 73; 82; 96; 99; 127$  і 139) (табл. 3). В той же час параметри термодеструкції зразка 3 з вмістом 20 % мас. ПР (загальний іонний струм, кількість іонних фрагментів та їхня питома інтенсивність) вищі, ніж у зразка 2.

#### Висновки.

Отже отримані результати можна пояснити утворенням зв'язків між молекулами ПР і ланцюгами ПАА. При цьому зразок, який містить 10 % мас. ПР у ПАА матриці, найбільш термостабільний за всіма показниками. Тобто можна стверджувати, що вміст 10 % мас. ПР забезпечує найбільш оптимальну, стосовно термостабільності, структурну організацію полімерної матриці на основі зшитого ПАА та  $\beta$ -ЦД-вмісного ПР.

## Література

1. *Bender M.L., Komillama M.* Cyclodextrins chemistry. Springer verlag, Berlin, 1978.
2. *Szejtli J.* Cyclodextrin and their inclusion complexes. Akademiai Kiado, Budapest, 1982.
3. *Szejtli J.* Cyclodextrin technology. Kluwer academic publishers, Dordrecht, 1988.
4. *Harada A., Kamachi M.* Complex formation between cyclodextrin and poly(propylene glycol). J. of the Chem. Society, Chem. Communications, 1990, Vol. 19: 1322–1323.
5. *Harada A., Kamachi M.* Complex formation between poly(propylene glycol) and  $\alpha$ -cyclodextrin. Macromolecules, 1990, Vol. 23: 2821–2823.
6. *Harada A., Li j., Kamachi M.* The molecular necklace: A rotaxane-containing many-threaded  $\alpha$ -cyclodextrin. Nature, 1992, Vol. 356: 325–327.
7. *Harada A., Li j., Kamachi M.* Preparation and properties of inclusion complexes poly(ethylene glycol) with  $\alpha$ -cyclodextrins. Macromolecules, 1993, Vol. 26: 5698–5703.
8. *Harada A., Li j., Nakamitsu T., Kamachi M.* Preparation and characterization of polyrotaxanes containing many threaded  $\alpha$ -cyclodextrins. J. of Organic Chem., 1993, Vol. 58: 7524–7528.
9. *Harada A., Li j., Kamachi M.* Double-stranded inclusion complexes of cyclodextrin threaded on poly(ethylene glycol). Nature, 1994, Vol. 370: 126–128.
10. *Harada A., Li j., Kamachi M.* Preparation and Characterization of a Polyrotaxane Consisting of Monodisperse Poly(ethylene glycol) and  $\alpha$ -cyclodextrins. J. of the American Chem. Society, 1994, Vol. 116: 3192–3196.
11. *Harada A., Okada M., Li j., Kamachi M.* Preparation and characterization of inclusion complexes of poly(propylene glycol) with cyclodextrins. Macromolecules, 1995, Vol. 28: 8406–8411.
12. *Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnytskyi V.I., Dmytriye-va T.V., Kobrina L.V., Kercha Y.Y.* Mas-spektrometrychne doslidzhennya oderzhanykh u vodnomu seredovyshchi kompleksiv vklyuchennya silirovanoho pokhidnoho  $\beta$ -tsyklodekstrynu z orhanichnymy spolukamy [Mass-spectrometric studies of inclusion complexes of silylation derivative of  $\beta$ -cyclodextrin with organic compounds obtained in the aqueous environment]. Ukrainian chem. j., 2009, **75**, no. 11: 58–63 (in Ukrainian).
13. *Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnytskyi V.I., Dmytriye-va T.V., Babich I.V., Kercha Y.Y.* Mas-spektrometrychne doslidzhennya kompleksu vklyuchennya  $\beta$ -tsyklodekstrynu z albuminom [Mass-spectrometric studies of inclusion complex of  $\beta$ -cyclodextrin with albumin]. Polymer J., 2012, **34**, no. 3: 283–286 (in Ukrainian).
14. *Babich I.V., Riabov S.V., Boyko V.V., Dmytriye-va T.V., Bortnytskyi V.I., Kozlov A.V., Kercha Y.Y.* Kompleksy vklyuchennya tsyklodekstryniv z albuminom [Inclusion complexes of cyclodextrins with albumin]. Reports NANU, 2013, no. 1: 118–122 (in Ukrainian).
15. *Orel L.A., Boyko V.V., Bortnytskyi V.I., Kobrina L.V., Sinelnikov S.I., Riabov S.V.* Doslidzhennya  $\beta$ -tsyklodekstrynvmisnoho psevdorotaksanu metodom pirolitychnoyi mas-spektrometriyi [Investigation of  $\beta$ -cyclodextrin-containing pseudorotaxane by pyrolysis mass spectrometry method]. Polymer J., 2017, no. 1: 302–306 (in Ukrainian).
16. *Beinon J.* Mass-spektrometriya i yeye primeneniye v organicheskoy khimii [Mass-spectrometry and its application in organic chemistry]. Per. s angl. Mir, Moskva, 1964: 701 (in Russian).
17. *Hmel'nitskiy R.A., Lukashenko I.I., Brodskiy A.S.* Piroliticheskaya mass-spektrometriya vyisokomolekulyarnykh soedineniy [Pyrolysis Mass Spectrometry of Macromolecular Compounds]. Himiya, Moskva, 1980: 280 (in Russian).
18. *Boyko V.V., Riabov S.V., Kobrina L.V., Dmytriye-va T.V., Shtompel V.I., Hayduk R.L., Kercha Y.Y.* Protsesy biodehradatsiyi sehmentovanykh poliuretaniv [Biodegradation processes of segmented polyurethanes]. Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 2007, **73**, no. 7: 51–60 (in Ukrainian).
19. *Sidel'nikov V.N., Gur'yanova L.V., Utkin V.A., Malakhov V.V., Kolchin A.M.* Katalog sokrashchennykh masspektrov [Short catalogue of mass spectra.]. Nauka, Novosibirsk, 1981: 187 (in Russian).

Надійшла до редакції 18 квітня 2017 р.

## **Масс-спектрометрическое исследование полимерных матриц на основе сшитого полиакриламида и $\beta$ -циклодекстринсодержащего псевдоротахсана**

*Л.А. Орел, В.В. Бойко, В.И. Бортницький, Л.В. Кобрина, С.І. Сінельников, Е.А. Радченко, С.В. Рябов*

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

*Методом пиролизической масс-спектрометрии исследована структура полимерных матриц на основе сшитого полиакриламида и  $\beta$ -циклодекстринсодержащего псевдоротахсана в зависимости от концентрации псевдоротахсана в полимерной матрице. Установлено температуру разложения, показатели общего ионного тока, вероятный состав ионных фрагментов и интенсивность их выделения в масс-спектрах при пиролизе полиакриламида с разным количеством псевдоротахсана.*

**Ключевые слова:** пиролизическая масс-спектрометрия, полимерные матрицы,  $\beta$ -циклодекстрин, полиакриламид, псевдоротахсан, структура.

## **Investigation of polymer matrices based on cross-linked polyacrylamide and $\beta$ -cyclodextrin-containing pseudorotaxane by pyrolysis mass spectrometry**

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

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

*Formation and studying of different inclusion complexes, which could be attributed to the supramolecular structures, are still remaining among an actual topics in the modern polymer chemistry. According to the experts' opinion, working in the field of supramolecular chemistry, identification of inclusion complexes' composition is one of the most difficult and promising tasks. In this work, the structure of polymer matrices, involving acrylamide and methylene-bis-acrylamide with different content of pseudorotaxane (PR) was studied by the pyrolysis mass spectrometry method. Temperature decomposition, rate of total ion current, probable composition of samples' ion fragments and intensity of their isolation in the mass spectra of polyacrylamide with different content of PR during pyrolysis have been monitored. Thus, these findings are able to explain the processes of the bonds formation between PR's molecules and polymer matrix's chains.*

**Key words:** pyrolysis mass spectrometry, polymer matrices,  $\beta$ -cyclodextrin, polyacrylamide, pseudorotaxane, structure.