

УДК 541.64:543.422.25

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ПМР КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

© 1993 г. В. А. Поляков*, Е. Л. Коломникова**, И. Н. Топчиева**, В. А. Кабанов**

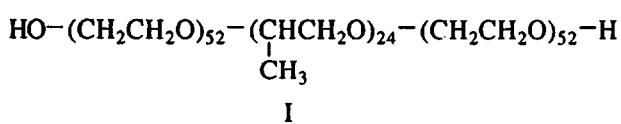
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

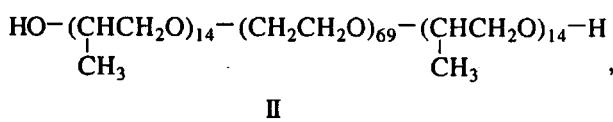
Поступила в редакцию 23.10.92 г.

Методом ПМР изучено комплексообразование в водных растворах между β -циклодекстрином (ЦД), а также его метилированным производным ($\text{CH}_3\text{-ЦД}$) и блок-сополимерами окиси этилена и окиси пропилена двух типов ЕРЕ и РЕР (Е – окись этилена, Р – окись пропилена). Показано, что в присутствии циклодекстрина наблюдается изменение величин химических сдвигов протонов метильных и метиленовых групп блок-сополимеров в сторону сильного поля, что свидетельствует об образовании комплексов включения. Повышение температуры вызывает не только сдвиг сигналов в спектрах, но и изменение формы линии протонов метильных групп, а именно превращение дублета в уширенный синглет. Сопоставление кривых связывания, отражающих зависимость изменения величины химического сдвига от молярного соотношения полимер–ЦД и полимер– $\text{CH}_3\text{-ЦД}$, свидетельствует об участии гидроксильных групп ЦД во взаимодействии с проксанолами.

В работе [1] мы показали, что при взаимодействии блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена (проксанолов, плюроников) с ЦД в водных растворах образуются нерастворимые кристаллические комплексы. Предложенная модель предполагает образование комплексов смешанного типа, в которых блок-сополимер выполняет функцию гостя, а "нанизанная" на полипропиленоксидный блок (ППО) последовательность молекул ЦД – функцию хозяина. Предполагается, что полиэтиленоксидные блоки также участвуют в образовании комплекса благодаря возникновению водородных связей между атомами кислорода полимерной цепи и ОН-группами ЦД. Естественно предположить, что увеличение длины гидрофильного ПЭО-блока в блок-сополимере должно приводить к образованию водорастворимых комплексов с ЦД. Этот же эффект может быть достигнут и за счет уменьшения длины последовательности молекул ЦД, входящих в состав комплекса при сохранении неизмененным суммарного соотношения компонентов, т.е. путем замены блок-сополимеров типа ЕРЕ



на сополимеры типа РЕР



в которых ППО-блок разбит на две части. Широкие возможности дизайна блок-сополимеров на основе окиси этилена и окиси пропилена позволяют реализовать оба подхода. Поэтому в настоящей работе в качестве молекулы гостя были использованы: блок-сополимер типа ЕРЕ, содержащий 80% окиси этилена – I с молекулярной массой 6000, и сополимер типа РЕР, содержащий 65% окиси этилена, – II с $M = 4700$. Укажем, что при расчете молярных соотношений проксанол – ЦД использовали значения молекулярных масс полимера.

В качестве основного метода исследования процесса комплексообразования был выбран метод ЯМР ^1H -спектроскопии, широко используемый для изучения комплексов включения с участием ЦД [2]. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре СХР-200 (рабочая частота 200 мГц) относительно внутреннего стандарта 4,4'-диметил-4-силапентан сульфонат натрия (ДСС) в растворе D_2O . Точность терmostатирования образцов составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью обнаружения комплексов в водных растворах, содержащих проксанолы и ЦД, был использован метод ЯМР ^1H -спектроскопии, позволяющий судить о взаимодействии компонентов по изменению положений линий в спектре протонов метильных и метиленовых групп. Для этого регистрировали спектры ПМР чистых компонентов и их смесей с ЦД при различных соотношениях и температурах (рис. 1). Из данных, пред-

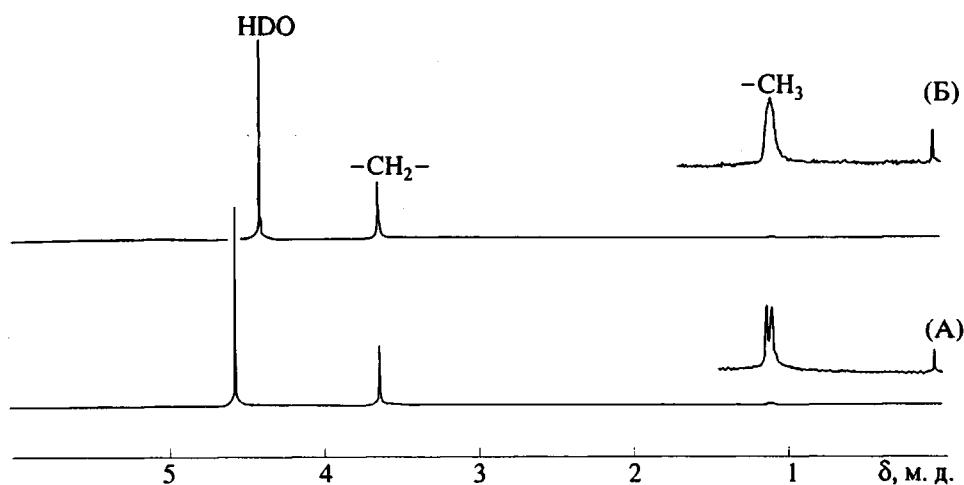


Рис. 1. Спектры ПМР растворов проксанол I-ЦД в D_2O (молярное соотношение компонентов 1 : 1) при 313 (А) и 333 К (Б); внутренний стандарт ДСС. Хим. сдвиги исходного I приведены в табл. 1.

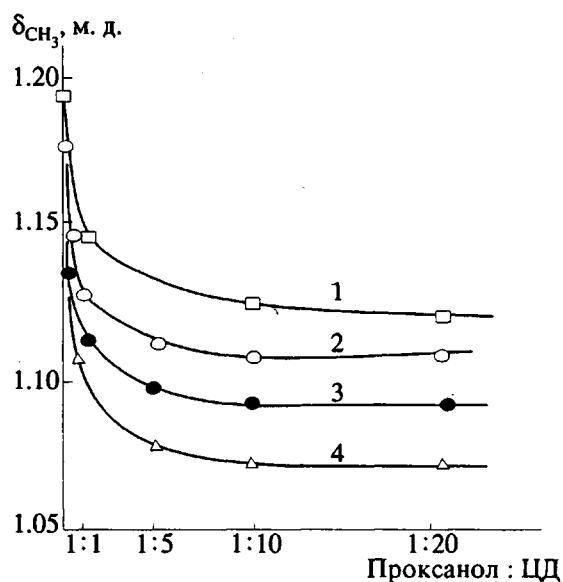


Рис. 2. Зависимость величины хим. сдвига метильных протонов проксанолов от молярного соотношения проксанол : циклодекстрин в водном растворе при 313 К. 1 – I-CH₃-ЦД; 2 – II-CH₃-ЦД; 3 – I-ЦД; 4 – II-ЦД.

ставленных на рис. 1 и в табл. 1, следует, что добавление ЦД к раствору блок-сополимера вызывает сдвиг сигналов протонов метильных и метиленовых групп в сторону сильного поля. Это свидетельствует об образовании комплексов включения, сопровождающихся переходом блок-сополимеров в среду с более низкой полярностью. При этом молекула гостя не испытывает постепенных и трансляционных затруднений. Следует заметить также, что при повышении температуры происходит не только изменение положе-

ния сигналов в спектре, но и изменение формы линии протонов метильных групп. Так, при переходе от 313 к 333 К дублет протонов метильной группы обратимо трансформируется в уширенный синглет.

Для сравнения были зафиксированы аналогичные спектры в системе ПЭГ-ЦД при 313 К. Как и в системе проксанол-ЦД в спектре ПМР наблюдается сдвиг протонов метиленовых групп в сторону сильного поля от 3.74 до 3.60 м. д.

Данные по изменению хим. сдвигов в системах проксанол-ЦД при различных соотношениях реагентов и температурах приведены в табл. 1.

Увеличение содержания ЦД в системе приводит к уменьшению величин хим. сдвигов сигналов протонов метильных и метиленовых групп, достигающего постоянного значения при соотношении порядка 1 : 10, что свидетельствует об образовании комплексов между проксанолами и ЦД. Поскольку сигнал метиленовых групп, относящихся к различным блокам полимерной цепи, является усредненным между состояниями в комплексах ЦД с ПЭО и ППО-блоками, более информативным является рассмотрение области изменения групп CH₃, входящих в состав ППО-блока (рис. 2).

Одним из факторов, определяющих характер взаимодействия ЦД с молекулами гостя, является возможность реализации гидрофобных взаимодействий между внутренней полостью ЦД и лигандом [2]. В указанной системе этот процесс должен сопровождаться удалением воды из внутренней полости ЦД и дегидратацией молекулы полимерного гостя. Изменения в состоянии проксанола, происходящие при добавлении ЦД и регистрируемые ПМР-спектрами, указывают на дегидратацию ППО-блока проксанола. Аналогичные изменения хим. сдвигов и формы линии

наблюдали в спектрах ЯМР ^{13}C при изучении мицеллообразования проксанолов в водных растворах, происходящего при повышении температуры [3]. Следует отметить, что концентрационный и температурный интервал при изучении комплексообразования с ЦД были выбраны таким образом, что в изучаемых системах проксанолы находились в состоянии изолированных молекул.

Принципиальный интерес представляет взаимодействие ПЭГ с ЦД. Из полученных нами данных следует, что ПЭГ также проявляет склонность к образованию соединений включения с ЦД (табл. 1). В то же время данные по изучению кристаллических комплексов проксанолов с ЦД указывают на то, что молекулы ЦД локализуются лишь на ППО-блоке проксанола. По-видимому, это противоречие может быть объяснено тем, что кристаллизация комплексов сопровождается "выталкиванием" молекул ЦД, нанизанных на полимерную цепь на ППО-блок. В случае растворимых комплексов проксанолов с ЦД молекулы ЦД локализуются как на ПЭО, так и на ППО-блоках проксанола. Однако, учитывая большую гидрофобность ППО-блока проксанола, можно предположить, что молекулы ЦД преимущественно локализуются на этом участке полимерной цепи.

Естественно полагать, что замена ЦД на его метилированное производное, в котором вторичные гидроксильные группы заменены на $-\text{OCH}_3$, позволит, сохранив комплексы включения, устранив возможность реализации дополнительных взаимодействий, протекающих с участием ОН-группы ЦД. С этой целью нами было изучено взаимодействие всех исследуемых полимеров с гепта-*кис*-(2,6-О-метил)- β -циклогексенином ($\text{CH}_3\text{-ЦД}$). Данные по изменению хим. сдвигов метиленовых и метильных групп в полимерах при различных соотношениях полимер- $\text{CH}_3\text{-ЦД}$ и температурах приведены в табл. 1 и на рис. 2. Видно, что характер изменения величины хим. сдвига в полимерах при введении в систему $\text{CH}_3\text{-ЦД}$ аналогичен наблюдавшемуся в системах, содержащих те же полимеры и ЦД. Это указывает на комплексообразование между полиалкиленоксидами и $\text{CH}_3\text{-ЦД}$. Кроме того, сравнение кривых связывания, отражающих комплексообразование одного и того же блок-сополимера с ЦД и его замещенным, показывает, что в обоих случаях (для проксанола I и II) ЦД обладает большим сродством к полимерам, чем его метилированное производное. Это позволяет предположить, что при комплексообразовании ЦД с блок-сополимерами в растворах наряду со взаимодействиями типа гость-хозяин реализуются взаимодействия, протекающие с участием ОН-группы ЦД. Наиболее вероятным для данной системы является взаимодействие

между гидроксильными группами соседних молекул ЦД, нанизанных на полимерную цепь.

Возникает вопрос, не связаны ли наблюдаемые изменения хим. сдвигов протонов блок-сополимеров с неспецифическим изменением полярнос-

Таблица 1. Изменения химических сдвигов в системе проксанол-ЦД

Молярное соотношение сополимер : ЦД	δ , м. д. (относительно ДСС)			
	$-\text{CH}_2-$		CH_3-	
	313 K	333 K	313 K	333 K
$\text{ПЭГ} + \beta\text{-ЦД}$				
1 : 0	3.74	3.74	-	-
1 : 2	3.60	3.61	-	-
$\text{ПЭГ} + \text{CH}_3\text{-}\beta\text{-ЦД}$				
1 : 2	3.67	3.67	-	-
$\text{I} + \beta\text{-ЦД}$				
1 : 0	3.74	3.73	1.19; 1.16(д)	1.19; 1.16(д)
1 : 0.25	3.68	3.69	1.16; 1.13(д)	1.13(с)
1 : 0.5	3.64	3.65	1.12; 1.08(д)	1.09(с)
1 : 1	3.64	3.65	1.12; 1.08(д)	1.09(с)
1 : 5	3.64	3.65	1.12; 1.08	1.09(с)
1 : 10	3.64	3.64	1.09(у. с.)	1.09(у. с.)
1 : 20	3.63	3.64	1.09(у. с.)	1.09(у. с.)
$\text{I} + \text{CH}_3\text{-}\beta\text{-ЦД}$				
1 : 0.5	3.73	3.73	1.207; 1.177(д)	1.177(с)
1 : 1	3.68	3.68	1.161; 1.129(д)	1.135(с)
1 : 5	3.67	-	1.150; 1.139(д)	1.17; 1.11(д)
1 : 10	3.66	3.66	1.14; 1.11(д)	1.15; 1.11(д)
1 : 20	3.65	3.65	1.139; 1.10	1.132; 1.107(д)
$\text{II} + \beta\text{-ЦД}$				
1 : 0	3.74	3.74	1.22; 1.18(д)	1.22; 1.19(д)
1 : 0.5	3.67	3.68	1.15; 1.12	1.16; 1.13
1 : 1	3.64	3.65	1.12; 1.09	1.13; 1.10
1 : 5	3.61	3.61	1.09; 1.06	1.10; 1.07
1 : 10	3.61	3.61	1.08; 1.06	1.09; 1.06
1 : 20	3.61	3.61	1.08; 1.06	1.09; 1.06
$\text{II} + \text{CH}_3\text{-}\beta\text{-ЦД}$				
1 : 0.5	3.66	3.68	1.14; 1.11(д)	1.16; 1.13(д)
1 : 1	3.65	3.67	1.14; 1.11	1.15; 1.12
1 : 5	3.65	3.66	1.13; 1.10	1.14; 1.11
1 : 10	3.62	3.63	1.12; 1.09	1.13; 1.10
1 : 20	3.62	3.62	1.13; 1.10	1.12; 1.10

Примечание. д – дублет; с – синглет; у. с. – уширенный синглет.

среды, обусловленным внесением ЦД? Поскольку максимальная концентрация ЦД в системах не превышает нескольких процентов, трудно ожидать существенного влияния этого фактора на спектральные характеристики полимеров.

Таким образом, методом ПМР-спектроскопии показано, что проксанолы типа ЕРЕ, содержащие длинные последовательности этиленоксидных блоков, или типа РЕР способны образовы-

вать комплексы включения с β -циклогексстрина-ми в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топчева И.Н., Коломнкова Е.Л., Банацкая М.И., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 25. № 4.
2. Bender M.L., Komiyama M. // Cyclodextrin Chemistry. Berlin: Springer Verlag. 1978.
3. Rassing J., McKenna W.P., Bandyopadhyay S., Eyring E.M. // J. Molec. Liquids. 1984. V. 27. P. 165.

^1H NMR Investigation of the Complexation between β -Cyclodextrin and Poly(ethylene Oxide)-Poly(propylene Oxide) Block Copolymers

V. A. Polyakov*, E. L. Kolomnikova**, I. N. Topchieva**, and V. A. Kabanov**

*Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya Pl. 9, Moscow, 125047 Russia

**Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Complex formation of β -cyclodextrin or its methylated derivative with poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymers of ЕРЕ and РЕР types (Е is for ethylene oxide, Р is for propylene oxide) was studied in solution using ^1H NMR spectroscopy. In the presence of cyclodextrin, the signals due to methyl and methylene protons of the block copolymers shifted to stronger fields, suggesting the formation of inclusion complexes. Increasing the temperature shifted the signals and also affected the line shape of the signal due to methyl protons, transforming the doublet to a broad singlet. Comparison of the binding curves plotted as the chemical shift versus molar ratio between the polymer and cyclodextrin or its derivative reveals that the hydroxy groups of cyclodextrin are involved in the interaction with the block copolymers.