

УДК 541(64+49):547.455

## ДВА ТИПА ИНКЛЮЗИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА И $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА<sup>1</sup>

© 2002 г. Е. И. Попова\*, И. Н. Толчьева\*, Е. В. Жаворонкова\*, И. Г. Панова\*,  
Е. В. Матухина\*\*, В. И. Герасимов\*

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

\*\*Московский педагогический государственный университет  
119435 Москва, М. Пироговская ул., 29

Поступила в редакцию 28.12.2000 г.  
Принята в печать 28.06.2001 г.

Показано, что в зависимости от фазового состояния полимерного гостя (полипропиленоксида) может быть получено два типа комплексов включения с  $\beta$ -циклодекстрином: в условиях гомогенного раствора – комплекс А, а при использовании эмульсии – комплекс В. Состав обоих комплексов не зависит от ММ полимера и отвечает мольному соотношению  $\beta$ -циклодекстрин : звено полипропиленоксида :  $H_2O$ , равному 1 : 2 :  $n$ . Количество молекул воды  $n$  составляет 6 и 2 для комплексов А и В соответственно. Методом РСА установлено, что комплекс А является кристаллическим, кристаллы моноклинные. Комплекс В формирует колончатую мезофазу с гексагональным расположением столбцов циклодекстрина в базисной плоскости. Обнаружена способность указанных структур к взаимным переходам: при отжиге комплексов А одновременно с потерей воды происходит переход кристаллической структуры в мезоморфную. Добавление воды к мезоморфному комплексу В и длительное перемешивание суспензии при температуре  $\sim 5^\circ C$  сопровождается образованием моноклинной кристаллической структуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что линейные полиалкиленоксиды (ПАО) способны образовывать комплексы включения по типу “гость–хозяин” с циклодекстринами (ЦД), так называемые молекулярные ожерелья [1]. Молекулярные ожерелья представляют собой структуры, в которых десятки молекул ЦД нанизаны на полимерные цепи. Стехиометрический состав комплексов соответствует одной молекуле ЦД на два звена полимера. Наиболее подробно изучены комплексы ПЭО с  $\alpha$ - и  $\gamma$ -ЦД, образующие ориентированные кристаллические структуры [2, 3]. Синтез комплексов включения на основе полипропиленоксида (ППО) и  $\beta$ -ЦД сопряжен с большими трудностями вследствие слабой растворимости в воде обоих компонентов. В предыдущей работе [4] нами осуществлен синтез комплекса  $\beta$ -ЦД и ППО с  $M = 3500$ . Показано, что кристаллическая структура данного комплекса в ходе дегидратации претерпевает существенные изменения, приводящие к форми-

рованию колончатой мезофазы. В связи с этим возникает вопрос, можно ли найти условия, позволяющие осуществлять прямой синтез структур того или иного типа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали без дополнительной очистки  $\beta$ -ЦД фирмы “Cyclolab”, ППО фирмы “Aldrich” с  $M = 3500$ , образцы ППО фирмы “Wako” с  $M = 1000, 2000$  и  $3000$ , любезно предоставленные проф. Й. Иное, ППО фирмы “FERAK” (Berlin) с  $M = 425$ , а также ТГФ (о. с. ч.).

#### Фазовые диаграммы систем ППО–вода

Фазовые равновесия в бинарных смесях ППО–вода изучали по методу Алексева путем измерения температуры помутнения в ампулах со смесью компонентов заданного состава. Ошибка определения температуры фазового перехода не превышала  $2^\circ C$  [5, 6]. Размеры частиц эмульсии ППО–вода оценивали методом лазерного светорассеяния с помощью прибора “Autosizer” при нагревании образца от  $0^\circ C$  до комнатной температуры.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-32770).

E-mail: katuя\_popova@mail.ru (Попова Екатерина Ивановна).

### Синтез комплексов $\beta$ -ЦД-ППО

**Из гомогенных растворов.** Навеску ППО массой 20.4 мг растворяли в воде при температуре 0–5°C. Объем воды составлял 1.0, 1.5, 2.5, 3.5 и 4.0 мл соответственно для ППО 425, ППО 1000, ППО 2000, ППО 3000 и ППО 3500 (здесь и далее цифры в обозначении образца ППО указывают его ММ). После полного растворения полимера к полученной системе добавляли 10 мл 2%-ного водного раствора  $\beta$ -ЦД, охлажденного до 5°C. Смесь выдерживали при той же температуре не менее 12 ч. Образовавшийся осадок выделяли центрифугированием, промывали 2 раза 3 мл воды с температурой 0–5°C и сушили в вакуумном эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  до постоянной массы.

Для осуществления структурного перехода проводили отжиг комплексов  $\beta$ -ЦД-ППО, полученных из гомогенных растворов, в вакуумном шкафу при 90°C в течение 30 ч.

**Из эмульсий.** Навеску ППО массой 20.4 мг растворяли в воде при температуре 0–5°C, после чего полученный гомогенный раствор нагревали до комнатной температуры. К образовавшейся эмульсии немедленно добавляли 10 мл 2 %-ного водного раствора  $\beta$ -ЦД. Смесь выдерживали при комнатной температуре не менее 12 ч. Образовавшийся осадок выделяли центрифугированием, промывали 2 раза 3 мл воды с температурой 0–5°C и высушивали. Такая методика использовалась для синтеза комплексов на основе полимеров с  $M \geq 1000$ . Образование эмульсии ППО 425 происходит при нагревании раствора полимера до 30°C.

Для осуществления структурного перехода комплексы, полученные из гетерогенной системы, подвергали обработке водой: навеску комплекса массой 100 мг помещали в стеклянный бюкс с магнитной мешалкой и добавляли 3 мл воды, охлажденной до температуры 0–5°C. Бюкс опускали в баню со льдом и перемешивали в течение 8–10 ч. Воду над комплексом меняли каждые 2 ч. В конце эксперимента осадок выделяли центрифугированием и сушили в вакуумном эксикаторе до постоянной массы.

### Определение состава комплексов

Количественную оценку содержания ППО в комплексах проводили методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре “Specord M-80” фирмы “Carl Zeiss” (Иена, Германия) по полосе валентных колебаний метильной группы  $\nu_{\text{асим}}$  с максимумом при 2972  $\text{см}^{-1}$ . Содержание ЦД определяли методом поляриметрии на приборе “ВНИЭКИПРОДМАШ”

А1-ЕПО по методике, приведенной в работе [7]. Количество воды оценивали по потере массы образцов комплексов в ходе отжига при 90°C в течение 4 ч.

### Рентгеноструктурный анализ комплексов

РСА проводили на рентгеновской установке УРС-55, используя камеру РКВ-86 с плоской касетой ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni). Порошки комплексов  $\beta$ -ЦД-ППО помещали в ампулы из полиметилметакрилата. Дифрактограммы изотропных образцов регистрировали в режиме на просвет на установке ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, монохроматор – изогнутый монокристалл кварца).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До сих пор мы изучали комплексообразование между циклодекстринами и полиалкиленоксидами в таких концентрационных и температурных областях, где полимер образовывал термодинамически стабильные растворы. При использовании в качестве “гостя” ППО необходимо учитывать фазовое состояние полимера в ходе синтеза комплексов включения, поскольку данный полимер ограниченно растворим в воде и характеризуется НКТС. Область расслоения системы ППО–вода находится вблизи комнатной температуры (при ~30°C для полимера с  $M = 425$  и при более низкой температуре для образцов больших молекулярных масс) [8]. В настоящей работе осуществлен синтез комплексов с участием ППО, находящегося в состояниях гомогенного раствора и эмульсии, и проведен их сравнительный анализ.

### Исследование бинарных систем ППО–вода

Нами были получены фазовые диаграммы смесей ППО различных ММ с водой (рис. 1), которые позволили определить НКТС, а также области существования гомогенных растворов и эмульсий.

Критическая температура смешения для образца ППО 425 составляет 27°C при концентрации ~20 мас. %, а для ППО 1000 она равна 0°C при концентрации ~55 мас. %. Для образцов полимера с  $M > 1000$  НКТС находится ниже 0°C. Исследование эмульсий методом лазерного светорассеяния, проведенное в широком диапазоне концентраций (20–80 мас. %) на примере системы вода–ППО 1000, показало, что средние размеры частиц эмульсии в момент помутнения составляют ~1  $\times 10^3$  нм. С течением времени происходит само-

произвольное укрупнение частиц с последующим разделением системы на две фазы.

*Синтез комплексов и изучение их состава*

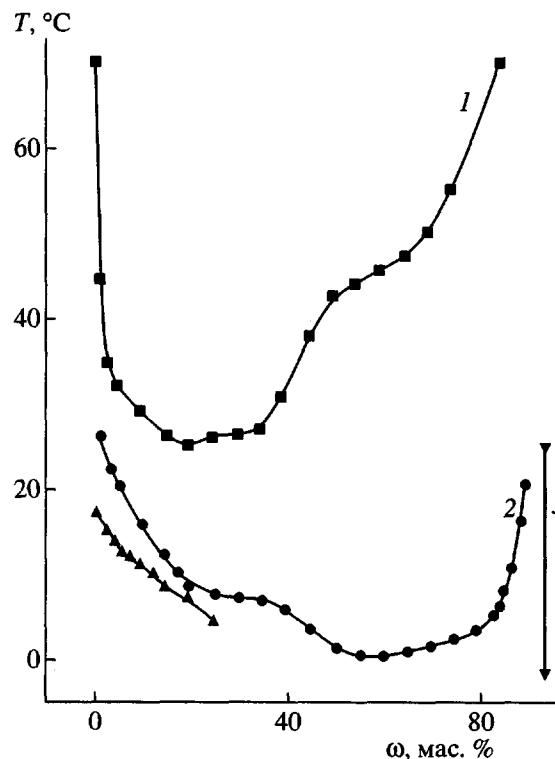
Фазовые диаграммы (рис. 1) определяют условия для осуществления двух методов синтеза комплексов, отличающихся исходным состоянием полимерного компонента. Из гомогенных растворов и из эмульсий ППО были получены два ряда комплексов включения: комплексы А и В соответственно. Следует отметить, что при формировании комплексов включения из эмульсий взаимодействие между ЦД и полимерной цепью происходит на границе раздела фаз. Учитывая эту особенность, мы предпочитали добавлять раствор β-ЦД к эмульсии ППО–вода в момент ее образования, не дожидаясь макрорасслоения системы.

Состав продуктов устанавливали, определяя массовые доли трех компонентов независимыми методами. Содержание β-ЦД оценивали методом поляриметрии, долю ППО – методом ИК-спектроскопии, а содержание воды вычисляли из данных ТГА. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, содержание полимера ω в комплексах типа А и В, полученных с участием ППО одной и той же ММ, одинаково в пределах погрешности эксперимента. В то же время доля ППО в комплексах включения растет с увеличением молекулярной массы ППО. Мы предположили, что “избыточное” количество полимера в комплексах на основе ППО с  $M \geq 1000$  обусловлено адсорбцией гидрофобного полимера на поверхности твердой фазы, образуемой комплексом. При этом именно рост гидрофобности макромолекул ППО с увеличением их ММ отвечает за повышение доли адсорбированного полимера. Это предположение было подтверждено следующим экспериментом. После кратковременной обработки комплексов селективным по отношению к полимеру растворителем ТГФ содержание

**Таблица 1.** Содержание полипропиленоксида в составе комплексов с β-циклодекстрином

Молекулярная масса ППО	ω ± 0.5, мас. %	
	комплекс А	комплекс В
425	9.5	9
1000	10.5	11.5
2000	12	13
3500	14	13



**Рис. 1.** Фазовые диаграммы систем вода–полипропиленоксид с  $M = 425$  (1), 1000 (2), 2000 (3). ω – содержание ППО в системе.

ППО в комплексе ω оказалось одинаковым для всех образцов, независимо от молекулярной массы ППО.

Из табл. 2 следует, что состав комплексов типа А и В отличается только содержанием воды. Комплексы включения, синтезированные в условиях гомогенной смеси компонентов, содержат в ~2 раза больше воды по сравнению с комплексами, полученными из эмульсий.

*Исследование структуры комплексов*

Комплексы А и В представляют собой белые порошки. Исследование методом РСА показало,

**Таблица 2.** Состав комплексов β-циклодекстрин–полипропиленоксид, полученных из гомогенного раствора и из эмульсии

Комплекс	Состав комплекса, мас. %			Мольное соотношение β-ЦД : ППО* : H <sub>2</sub> O
	β-ЦД	ППО	H <sub>2</sub> O	
А	85 ± 5	9.5 ± 0.5	7.8 ± 0.5	1 : 2 : 6
В	90 ± 5	9.0 ± 0.5	3.2 ± 0.5	1 : 2 : 2

\* В мономерных звеньях.

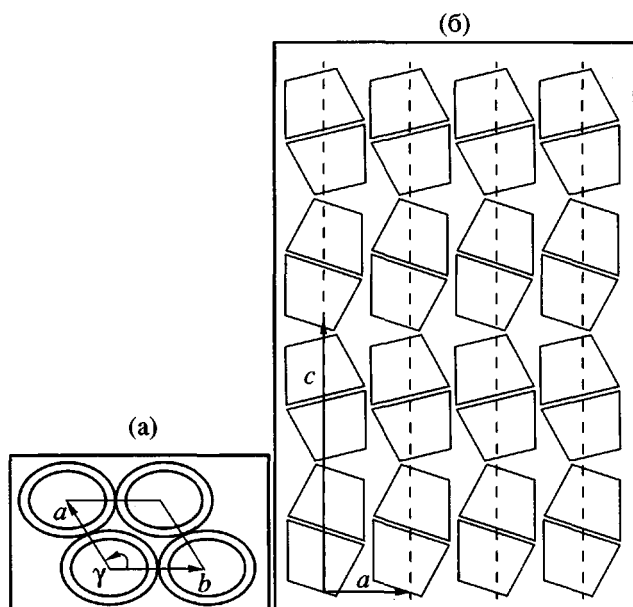


Рис. 2. Схематическое изображение расположения циклодекстринов в моноклинных кристаллах: а – вид сверху, б – вид сбоку.

что комплексы А, синтезированные с участием ППО различных ММ в условиях гомогенного раствора компонентов, имеют одинаковую кристаллическую структуру. В нашей работе [4] показано, что кристаллы комплекса А относятся к моноклинной сингонии и имеют следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 15.13 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.55 \text{ \AA}$ ,  $c = 30.34 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 105.94^\circ$ ,  $Z = 4$ . Циклодекстрины в составе такого комплекса расположены относительно друг друга по принципу “голова к голове”, образуя последовательность с симметрией  $2_1$ . Один из возможных вариантов молекулярной упаковки в моноклинных кристаллах представлен на рис. 2.

Структура всех синтезированных из эмульсий комплексов В также не зависит от ММ полимерного “гостя”. Она отличается от структуры комплексов А, но идентична структуре комплекса А, подвергнутого низкотемпературному отжигу. На рис. 3 представлены дифрактограммы порошков исходного и отожженного комплекса А, а также комплекса В.

В работе [4] показано, что отожженный комплекс А образует колончатую мезофазу, которая имеет два независимых уровня порядка: каждому единичному столбцу комплекса присущ дальний одномерный позиционный порядок в расположении макроциклов с периодом идентичности  $15.06 \text{ \AA}$ , в базисной плоскости реализуется дальний двумерный порядок в расположении осей столбцов, характеризующийся гексагональной упаковкой с

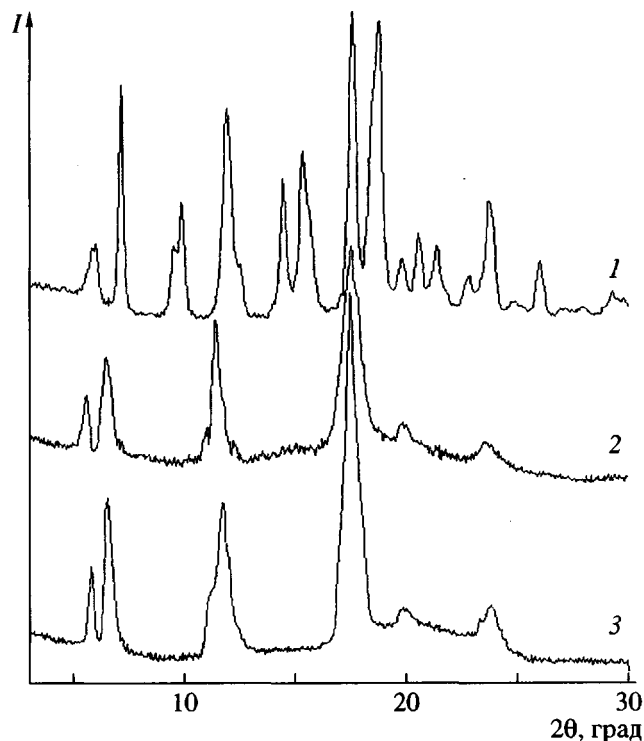


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы комплексов включения  $\beta$ -ЦД-ППО ( $M = 3500$ ): 1 – комплекс А, 2 – отожженный комплекс А, 3 – комплекс В.

параметром  $a = 15.34 \text{ \AA}$ . Схематическое изображение молекулярной упаковки ЦД в мезоморфном состоянии приведено на рис. 4.

Обобщая результаты исследования комплексов включения  $\beta$ -ЦД-ППО методом РСА, мы пришли к выводу, что в ходе синтеза комплексов из растворов и из эмульсий происходит формирование комплексов включения туннельного типа. Из гомогенных растворов компонентов нами получены кристаллические комплексы с высоким содержанием воды (~8 мас. %). Для мезоморфных комплексов включения, выделенных из гетерогенных смесей, характерно существенно более низкое (~3 мас. %) содержание воды. По-видимому, в ходе комплексообразования в гомогенных растворах реализуются наиболее благоприятные условия для формирования хорошо развитой системы межмолекулярных водородных связей с участием воды. Комплексообразование в эмульсиях, протекающее на границе раздела фаз (рис. 1), приводит к образованию менее совершенных упорядоченных структур с не полностью сформированной системой водородных связей.

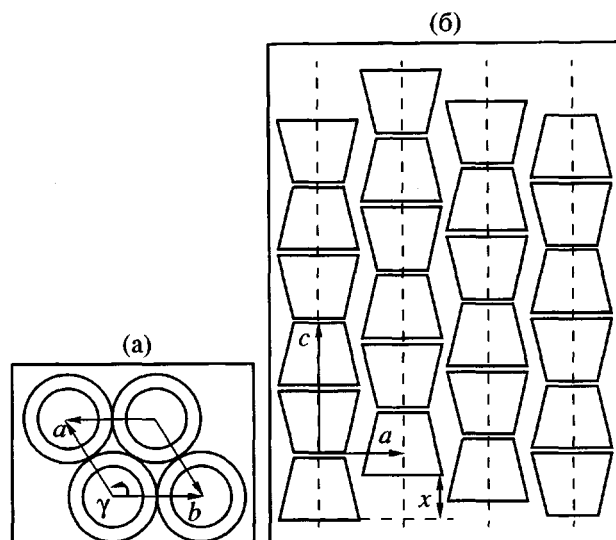
Следует отметить также, что комплекс В всегда содержит небольшую примесь моноклинной

кристаллической фазы, что обусловлено условиями синтеза. Действительно, при расслоении системы ППО–вода образуются две фазы, обогащенные одним из компонентов. Взаимодействие с  $\beta$ -ЦД для основной массы полимера протекает на границе раздела фаз с образованием продукта, характеризующегося мезоморфной структурой. Тем не менее, всегда существует небольшое количество полимера в водной фазе, которое при взаимодействии с  $\beta$ -ЦД формирует кристаллы моноклинной сингонии.

*Структурные переходы*

При отжиге комплексов включения, синтезированных из гомогенных растворов компонентов, обнаружено, что потеря комплексами воды сопровождается изменением их структуры [4]. Представляло интерес выяснить возможность реализации обратного структурного перехода при увеличении содержания воды в составе комплексов В. С этой целью комплекс В обрабатывали водой в интервале 0–5°C (понижение температуры позволяет уменьшить растворимость комплекса в воде). Контроль за протеканием процесса с использованием РСА показал, что через 8–10 ч со времени начала эксперимента для всех образцов (независимо от ММ полимера в составе комплекса) наблюдалось появление моноклинных кристаллов.

Этот результат подтверждает сделанный ранее вывод о том, что для комплексов с различным уровнем гидратации характерны разные структуры [4]. В условиях максимального содержания воды, равного приблизительно ~8 мас. %, термодинамически более выгодна кристаллическая структура, при содержании воды менее 1 мас. % –



**Рис. 4.** Схематическое изображение расположения циклодекстринов в псевдогексагональной мезоморфной структуре: а – вид сверху, б – вид сбоку. Величина  $x$  характеризует произвольное смещение столбцов относительно друг друга вдоль оси  $c$ .

мезоморфная. Комплексы с промежуточным содержанием воды, по-видимому, представляют собой смеси обеих упорядоченных структур в различных соотношениях. Более того, комплексы включения способны к изменению структуры в зависимости от степени гидратации. С ростом содержания воды в составе комплекса увеличивается доля моноклинной кристаллической модификации, при уменьшении содержания воды образуется преимущественно мезоморфная структура. Описанные структурные превращения можно отразить схемой



Какова роль воды в структурных переходах, сопровождающих процессы гидратации  $\rightleftharpoons$  дегидратации комплексов  $\beta$ -ЦД–ППО? Анализ изменений структуры комплекса А в ходе низкотемпературного отжига позволяет представить следующую физическую картину этого процесса. В моноклинной решетке комплекса А молекулы воды располагаются в областях контакта гидроксильных групп в торцах молекул ЦД, а также между столбцами, образованными циклодекстринами. При этом вода фиксирует положение молекул  $\beta$ -ЦД в решетке за счет образования хорошо развитой сети водородных связей. В ходе дегидратации удаление воды из зоны контакта гидро-

ксильных групп приводит лишь к небольшому уменьшению расстояния между центрами тяжести ЦД вдоль столбцов от 7.59 до 7.53 Å. Более радикальные изменения наблюдаются в базисной плоскости кристаллов, что обусловлено разрушением водных прослоек между столбцами ЦД. При этом площадь, занимаемая в базисной плоскости одним столбцом, уменьшается от 226.2 до 203.8 Å<sup>2</sup>. Образование плотнейшей упаковки несимметричными семичленными кольцами  $\beta$ -ЦД без участия молекул воды сопровождается поворотом отдельных макроциклов вокруг оси столбцов и смещением столбцов относительно друг друга. Отметим, что моноклинная ячейка ком-

плекса А близка по своим геометрическим характеристикам к гексагональной: для перехода из первой во вторую требуется лишь небольшое изменение во взаимном расположении ЦД.

Итак, полное обезвоживание комплексов включения на основе  $\beta$ -ЦД приводит к переходу кристаллической структуры в мезоморфную с гексагональной упаковкой столбцов в базисной плоскости. Наоборот, при увеличении степени гидратации мезоморфной структуры молекулы воды "раздвигают" ЦД вдоль столбцов, встраиваясь между торцами макроциклов, и создают собственные прослойки между столбцами, способствуя повышению симметрии в системе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами впервые показано, что фазовое состояние "полимерного гостя" (ППО с  $M = 425-3500$ ) в ходе синтеза комплексов включения с циклодекстринами существенно влияет на структуру образующегося продукта. Комплексы, синтезированные из гомогенных растворов компонентов и характеризующиеся максимальной степенью гидратации, образуют моноклинные кристаллы. Комплексы с низким содержанием воды, полученные добавлением "хозяина" к эмульсии ППО, находятся в мезоморфном состоянии с гексагональной упаковкой столбцов ЦД в базисной плоскости. Замечательным свойством этих двух упорядоченных структур является их способность к взаимным переходам: с увеличением содержания

воды в составе твердого комплекса растет доля истинно кристаллической фазы. Уменьшение содержания воды приводит к преимущественному формированию мезоморфной структуры.

Авторы выражают благодарность Л.А. Казарину за помощь в экспериментах по ИК-спектроскопии и А.А. Ярославову за помощь в экспериментах по лазерному светорассеянию.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang L., Tonelli A. // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1998. Т. 38. № 4. С. 781.
2. Панова И. Г., Герасимов В. И., Калашиников Ф. А., Топчиева И. Н. // *Докл. РАН.* 1997. Т. 355. № 5. С. 641.
3. Панова И. Г., Герасимов В. И., Калашиников Ф. А., Топчиева И. Н. // *Высокомолек. соед. Б.* 1998. Т. 40. № 12. С. 2077.
4. Панова И. Г., Матухина Е. В., Попова Е. И., Герасимов В. И., Топчиева И. Н. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 7. С. 1228.
5. Воробьев Н. К., Гольдшмидт В. А., Каранетьянц М. М., Киселева В. Л. // *Практикум по физической химии.* М.: Химия, 1964.
6. Билимова Е. С., Гладковский Г. А., Голубев В. Н., Медведь З. Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 12. С. 2240.
7. Панова И. Г., Герасимов В. И., Гроховская Т. Е., Топчиева И. Н. // *Докл. РАН.* 1996. Т. 347. № 1. С. 61.
8. Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилипоткина М. В. // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14. № 9. С. 1991.

## Two Kinds of Inclusion Complexes Based on Poly(propylene oxide) and $\beta$ -Cyclodextrin

E. I. Popova\*, I. N. Topchieva\*, E. V. Zhavoronkova\*,  
I. G. Panova\*, E. V. Matukhina\*\*, and V. I. Gerasimov\*

\* Faculty of Chemistry, Moscow State University, Lenin gory, Moscow, 119899 Russia

\*\* Moscow State Pedagogical University, ul. Malaya Pirogovskaya 29, Moscow, 119435 Russia

**Abstract**—It was shown that depending on the phase state of a polymer guest, poly(propylene oxide), two kinds of inclusion complexes with  $\beta$ -cyclodextrin may be prepared. In a homogeneous solution, complex A is obtained, while in the case of emulsion, complex B is synthesized. The compositions of both complexes are independent of the molecular mass of the polymer and correspond to a molar ratio of  $\beta$ -cyclodextrin : poly(propylene oxide) repeat unit :  $H_2O = 1 : 2 : n$ . The number of water molecules  $n$  is 6 and 2 for complexes A and B, respectively. According to X-ray data, complex A has a crystalline structure composed of monoclinic crystals. Complex B forms a columnar mesophase with the hexagonal arrangement of cyclodextrin columns in the base plane. It was discovered that the studied complexes are capable of mutual transitions: upon the annealing of A complexes, a crystal-mesomorphic structure transition takes place simultaneously with the loss of water. The addition of water to the mesomorphic complex B and the subsequent prolonged stirring of a suspension at  $\sim 5^\circ C$  are accompanied by the formation of a monoclinic crystalline structure.