

УДК 541(49+64).547.422

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

© 1993 г. И. Н. Топчиева, Е. Л. Коломникова, М. И. Банацкая, В. А. Кабанов

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

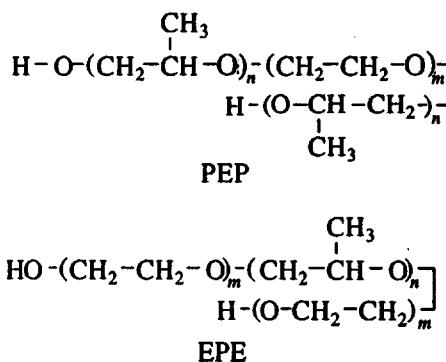
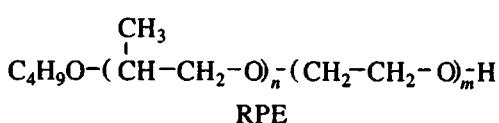
Поступила в редакцию 23.07.92 г.

При взаимодействии  $\beta$ -цикло декстринов и блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена (проксанолов), различающихся составом, молекулярными массами, числом и взаимным расположением блоков в макромолекуле, получены новые кристаллические комплексы, представляющие собой соединения с высокой степенью кристалличности и узким распределением по размерам кристаллитов. Температуры плавления комплексов имеют промежуточное значение между температурами плавления компонентов и лежат в интервале от 126 до 136°C. По мере увеличения содержания окиси пропилена в проксанолах температура плавления комплексов уменьшается. Экспериментально определенный состав комплекса удовлетворительно совпадает с вычисленным, если предположить, что в комплексообразовании участвует только полипропиленоксидный блок проксанола и что на каждые два звена окиси пропилена приходится одна молекула  $\beta$ -цикло декстрина. Предложена модель комплексов проксанола с  $\beta$ -цикло декстрином, учитывающая, что наряду с взаимодействиями инклюзионного типа существенный вклад вносит также и образование Н-связей между компонентами.

Хорошо известна способность цикло декстринов (ЦД) образовывать комплексы включения с гидрофобными соединениями различной химической природы [1]. Данные о взаимодействии ЦД с высокомолекулярными соединениями практически отсутствуют. В одной из последних работ описаны комплексы  $\beta$ -цикло декстрина с олигомерами на основе окиси пропилена [2], представляющие собой принципиально новый тип соединений включения, в которых фиксация одной полимерной молекулы гостя происходит с участием нескольких молекул ЦД. Переход от гомополимеров на основе окиси пропилена к блок-сополимерам окиси этилена и окиси пропилена (проксанолам, плюроникам), в которых ПЭО выполняет роль гидрофильного блока, а полипропиленоксид (ППО) – гидрофобного, позволяет, используя богатые возможности дизайна блок-сополимеров, создавать на их основе комплексы с разнообразной архитектурой и свойствами. С этой целью в настоящей работе изучено комплексообразование между проксанолами, различающимися составом, молекулярными массами, числом и взаимным расположением блоков в макромолекуле, и  $\beta$ -цикло декстрином.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали проксанолы, синтезированные на опытном заводе МНПО "НИОПИК"



Характеристики проксанолов приведены в табл. 1.

Структуру комплексов в конденсированной фазе изучали методом рентгеноструктурного анализа при  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучении ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) с использованием камеры с плоской кассетой. Калориметрические исследования проводили на термометраторе ТА-400 фирмы "Меттлер" в ячейке ДСК-30. Скорость изменения температуры 20 град/мин. Состав комплексов определяли методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы поглощения при  $1030 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связей C–O, O–C в  $\beta$ -цикло декстрине, предварительно проведя необходимую калибровку.

Синтез телехелика на основе III, содержащего на концах трифенилметильные группы, проводили алкилированием Про-305 в расплаве при  $\sim 70^{\circ}\text{C}$  трифенилхлорметаном в присутствии триэтиламина в течение 30 мин. Продукт реакции был выделен кристаллизацией из эфира. За пол-

нотой протекания реакции следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре при  $\lambda = 3500 - 3600 \text{ см}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сливании водных растворов ЦД и проксанолов для всех изученных систем наблюдается выпадение белого осадка. Изучение осадков методом рентгеноструктурного анализа показало, что все они являются кристаллическими веществами, отличающимися по типу кристаллической решетки от исходных компонентов. В табл. 2 приведены значения межплоскостных расстояний, соответствующих рефлексам на рентгенограммах комплексов и исходных веществ, рассчитанные по формуле Вульфа-Брэга.

Результаты изучения термограмм плавления комплексов, полученных методом ДСК, свидетельствуют о том, что комплексы являются кристаллическими веществами с узким распределением по размерам кристаллитов. Температуры плавления комплексов лежат между значениями температур плавления компонентов и находятся в зависимости от характеристик блок-сополимера в интервале 126 - 136°C (табл. 3). Из данных табл. 3 видно, что по мере увеличения содержания оксида пропилена в проксанолах температура плавления комплекса уменьшается. Это позволяет предположить, что блоки ПЭО стабилизируют кристаллическую структуру комплексов. Укажем, что температура плавления кристаллогидрата ЦД составляет 164°C, а блок-сополимеры за исключением IV и V плавятся в интервале температур, не превышающих 52°C. В табл. 3 приведены характеристики комплексов, включающие их состав и значения температур плавления.

Для сравнения комплексообразующей способности проксанолов с ППО был получен комплекс ЦД с ППО молекулярной массы 1200 облучением водной эмульсии, содержащей указанные компоненты, ультразвуком. Следует отметить, что выход нерастворимого продукта реакции в таком случае существенно меньше, чем при образовании комплексов на основе проксанолов. Исследование нерастворимого продукта методом ДСК показало, что он в отличие от комплекса на основе проксанолов содержит два широких пика плавления с максимумами в области 64 и 108°C. Это, по-видимому, связано с неоднородностью продуктов взаимодействия.

Из данных по определению состава комплексов с различными проксанолами методом ИК-спектроскопии следует, что на одну молекулу блок-сополимера в зависимости от его характеристик приходится от 5 до 16 молекул ЦД. Основываясь на данных, полученных в работе [2], и на моделировании взаимодействия ППО с ЦД с помощью моделей Стюарта-Брайглеба, можно предположить, что на одну молекулу ЦД прихо-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров оксида этилена и оксида пропилена

Сополимер	Полимер	Оксис пропилена, мас. %	$\bar{M}_n$	Степень полимеризации	
				<i>m</i>	<i>n</i>
RPE	I	40	2000	14	27
	II	45	3600	28	45
EPE	III	46	4500	35	22 (один блок)
	IV	60	2600	30	12 (один блок)
	V	90	2000	30	3 (один блок)

Таблица 2. Межплоскостные расстояния кристаллических комплексов проксанол-β-циклогексстрин и исходных веществ

Значения межплоскостных расстояний						
комплекс проксанол - ЦД				исходные вещества		
II	III	V	IV	ЦД	II	III
-	12.39	9.13	12.14	12.69	-	-
8.57	9.13	6.91	8.62	7.66	-	-
7.25	6.91	5.58	7.02	6.43	-	-
-	5.58	4.86	5.72	5.37	-	-
5.58	4.86	4.44	5.00	4.63	4.34	4.34
4.71	4.37	4.09	4.58	4.18	3.55	3.54
4.44	4.09	3.64	4.13	3.91	3.13	-
4.09	3.64	2.68	3.54	3.68	2.65	-
3.63	3.29	2.41	2.99	3.35	2.37	2.35
2.83	2.92	2.29	2.50	3.09	2.18	-
2.72	2.46	2.07	-	-	-	-

Таблица 3. Характеристики комплексов на основе блок-сополимеров и β-циклогексстрина

Способ получения комплексов	Шифр полимера	Число молекул ЦД на 1 молекулу полимера		$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$
		расчет	эксперимент	
Из водных растворов	I	7	6	136.2
	II	14	16	136.6
	III	17.5	11	132.2
	IV	15	13	130.2
	V	15	16	126.3
	ППО	10	20	64.0 108.0
Путем сплавления	II		2	135.9
	IV		1	134.2
	ППО		3	128.0

дится два звена окиси пропилена и что в комплексообразовании с ЦД участвует только ППО-блок проксанола. С учетом этих представлений был вычислен предполагаемый состав комплексов (табл. 3). Сопоставление экспериментально найденных и вычисленных значений позволяет сделать вывод об их удовлетворительном соответствии. Это в свою очередь может служить указанием на то, что существенный вклад в комплексообразование вносят гидрофобные взаимодействия ЦД с ППО-блоком проксанолов.

Другой использованный нами подход к получению комплексов проксанолов и ЦД состоит в добавлении ЦД к расплаву проксанолов при 80° С. Характеристики этих продуктов взаимодействия также приведены в табл. 3. Определение их составов показывает, что комплексы, полученные из расплава, содержат меньшее количество ЦД, чем комплексы, полученные из раствора. Можно предположить, что высокая вязкость реакционной смеси, ограничивающая подвижность компонентов, кинетически затрудняет процесс комплексообразования. В то же время температуры плавления комплексов, полученных из расплава, оказываются в некоторых случаях даже несколько выше, чем для комплексов, полученных из раствора (рис. 1, табл. 3).

Косвенные подтверждения инклюзационной структуры комплексов проксанолов с ЦД были получены при использовании в качестве молекулы-гостя телехелика на основе проксанола III, содержащего на концах полимерной цепи объемистые трифенилметильные группы, препятствующие "нанизыванию" молекул ЦД на макромолекулу. Оказалось, что при добавлении раствора этого полимера к раствору ЦД осадок комплекса не образуется.

Сравнение свойств комплексов, образующихся на основе ППО и проксанолов, свидетельствует о том, что несмотря на более сложное строение макромолекулы гостя при использовании блок-сополимеров последние являются более удобными моделями для изучения закономерностей комплексообразования ЦД с полимерами.

На основании полученных данных была предложена модель комплекса, представленная на рис. 2. Основными структурными элементами служат полимерная цепь, выполняющая роль молекулы-гостя, и последовательность молекул ЦД, нанизанных на ППО-блок. Упаковка этих фрагментов может осуществляться с помощью дополнительных межмолекулярных контактов, осуществляемых за счет образования водородных связей между ПЭО-блоком и первичными гидроксильными группами ЦД.

Таким образом, в настоящей работе изучены комплексы блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена с ЦД, образующиеся на основе нового топологического принципа связывания

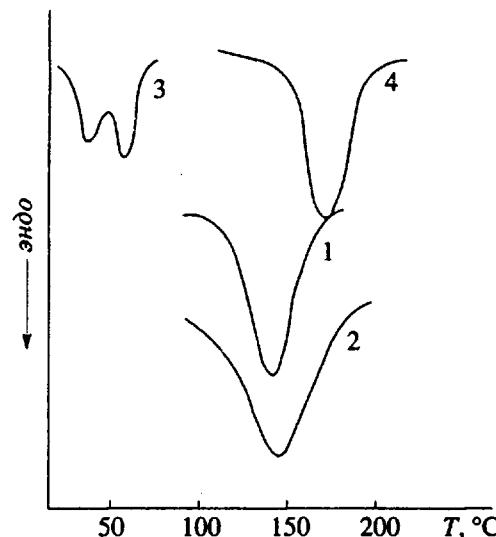


Рис. 1. Термограммы комплексов проксанола III с ЦД (1, 2), полученного из водного раствора (1) и расплава (2), а также исходных проксанола III (3) и ЦД (4).

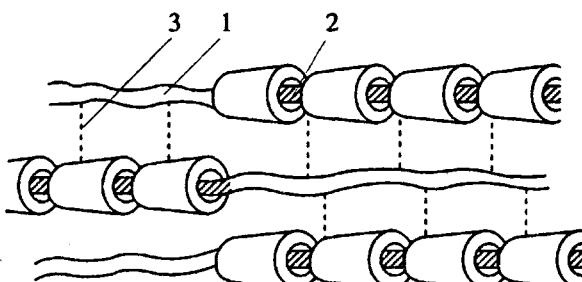


Рис. 2. Схематическое изображение комплексов блок-сополимеров с ЦД. 1 – ПЭО-блок; 2 – ППО-блок, 3 – H-связи.

(гость–хозяин), не известного ранее для полимерных систем. Полимерная природа молекулы гостя обусловливает возможность включения в процесс комплексообразования значительно большего числа молекул ЦД, чем это свойственно для комплексов с низкомолекулярными веществами. В формировании кристаллической структуры комплексов наряду с взаимодействиями, протекающими по типу гость–хозяин, существенный вклад, вероятно, вносит также и образование водородных связей между компонентами.

Авторы выражают благодарность Н.И. Никоноровой, Т.Е. Гроховской, А.В. Ефимову и В.И. Соколову за плодотворное обсуждение экспериментальных данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bender M.L., Komiyama M. Cyclodextrin Chemistry. Berlin: Springer, 1978.
2. Harada G., Kamachi M. // Chem. Commun. 1990. P. 1322.

# Complexation between $\beta$ -Dextrins and Poly(ethylene Oxide)–Poly(propylene Oxide) Block Copolymers

I. N. Topchieva, E. L. Kolomnikova, M. I. Banatskaya, and V. A. Kabanov

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** – The interaction of  $\beta$ -dextrans with poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide) block copolymers (these differed in composition, molecular mass, and the number and position of blocks in the macromolecule) resulted in new crystalline complexes showing a high degree of crystallinity and a narrow size distribution of the crystallites. The melting temperatures of the complexes varied from 126 to 136°C, thus being intermediate between the melting points of the individual components. The melting temperature of the complexes decreased with an increase in propylene oxide content in the copolymer. The determined composition of the complex satisfactorily agreed with the one calculated on the following assumption: that only the propylene oxide block of the copolymer was involved in complexation with the stoichiometry of one cyclodextrin molecule per two propylene oxide monomeric units. We suggest a model for the complex of the copolymer with  $\beta$ -cyclodextrin, which takes into account both the inclusion complex formation and the hydrogen bonding between components.