

УДК 541(49+64)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИН-ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИД- НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ¹

© 1999 г. Е. И. Попова*, И. Н. Карпов**, О. И. Михалев**,
В. И. Герасимов*, И. Н. Топчиева*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

** Центр фотохимии Российской академии наук
117421 Москва, ул. Новаторов, 7а

Поступила в редакцию 24.06.98 г.

Принята в печать 12.11.98 г.

Изучено комплексообразование в системах γ -цикло декстрин-ПЭО-нитроксильный радикал и γ -цикло декстрин-блок-сополимер полипропиленоксид-ПЭО-полипропиленоксид-нитроксильный радикал. Показано, что в каждом случае процессы самосборки приводят к образованию смеси двух двойных инклюзионных комплексов: молекулярного ожерелья γ -цикло декстрин-полимер и γ -цикло декстрин-нитроксильный радикал. Ни в одной из исследованных систем не обнаружено образования тройного комплекса, а в случае системы γ -цикло декстрин-блок-сополимер-нитроксильный радикал зонд локализован в микрофазах, образуемых аморфными блоками ПЭО.

ВВЕДЕНИЕ

Широко известные комплексы включения линейных полиалкиленоксидов (**ПАО**) с циклодекстринами (**ЦД**) – так называемые молекулярные ожерелья – представляют собой структуры, в которых молекулы циклодекстрина нанизаны на полимерные цепи в отношении один ЦД к двум звеньям полимера. При этом соблюдаются правила комплементарности: шестичленный α -ЦД взаимодействует с ПЭО, семичленный β -ЦД – с полипропиленоксидом (**ППО**). γ -ЦД способен образовывать комплексы включения как с ПЭО (в полость восьмичленного кольца γ -ЦД встраиваются одновременно две цепи ПЭО) [1], так и с ППО (одна цепь) [2]. β -ЦД не образует комплексов включения с ПЭО, так как размер его полосы слишком велик для того, чтобы прочно удерживать тонкую цепь полимера. Однако добавление низкомолекулярного компонента в эту систему позволяет создавать молекулярные ожерелья из β -ЦД и ПЭО [3]. Так были получены тройные комплексы с бензолом и его производ-

ными, имеющими не более двух заместителей в *пара*-положении друг к другу.

В настоящей работе изучена возможность образования тройных комплексов на основе γ -ЦД и полиалкиленоксидов (ПЭО и ППО) с участием нитроксильных радикалов. С этой целью были использованы 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (RH) и 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ROH). Такой подход позволяет исследовать полученные комплексы методом ЭПР. Нами были изучены системы γ -ЦД-ПЭО-нитроксильный радикал; γ -ЦД-блок-сополимер ППО-ПЭО-ППО (РЕР)-нитроксильный радикал.

Предварительно для проверки возможности образования тройных комплексов был проведен расчет молекулярных моделей с помощью пакета HyperChem 4 release for Windows по методу MM+ (алгоритм Polak-Ribiere). Были рассмотрены следующие системы: β -ЦД-ПЭО-ROH, γ -ЦД-ПЭО-ROH, γ -ЦД-ППО-ROH. Моделирование проводилось для участка цепи из 13 звеньев полимера, на которые было нанизано четыре молекулы ЦД, ориентированные по типу “голова к голове”. В полость каждой молекулы ЦД помещали зонд.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33519а и 97-03-33244).

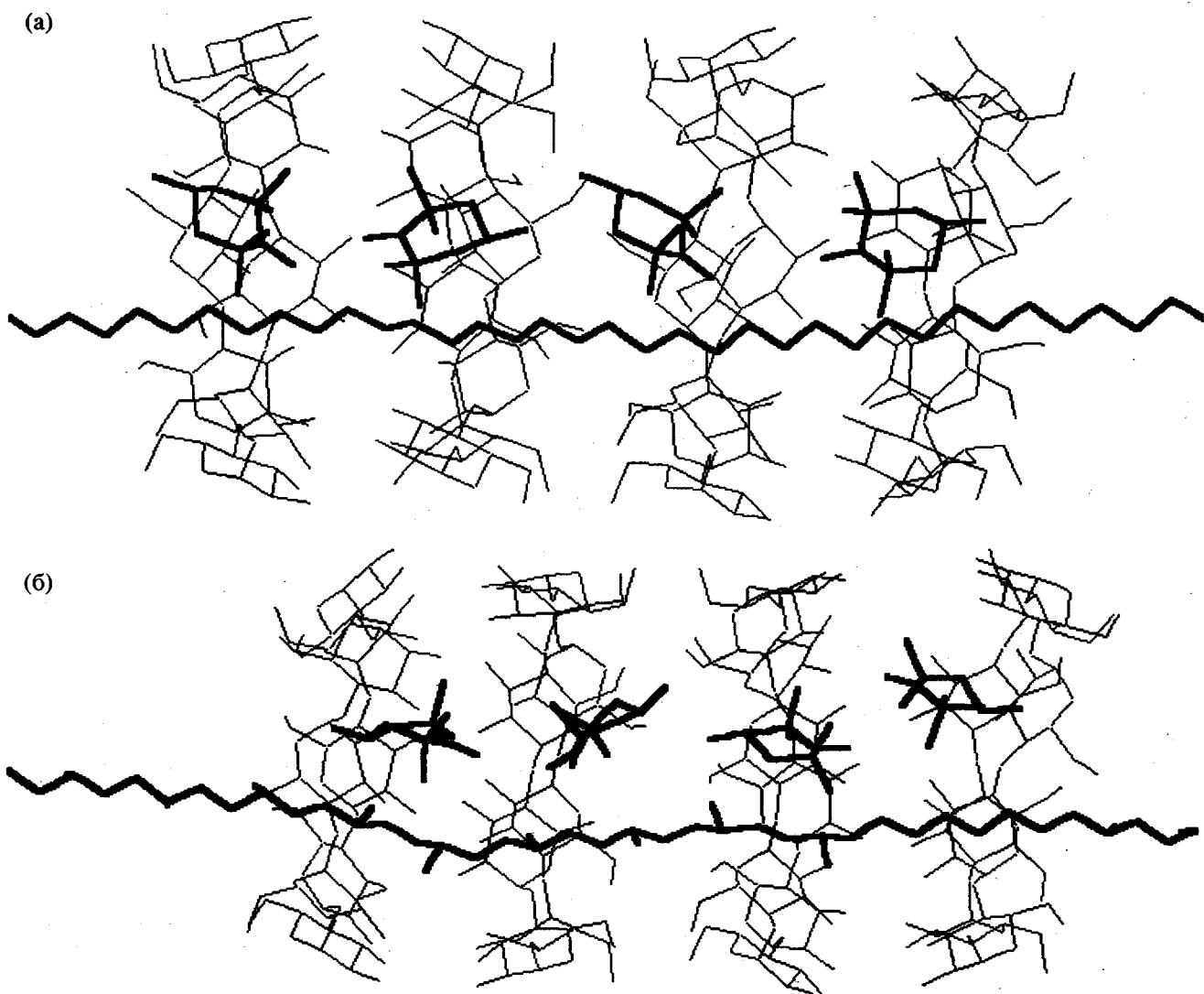


Рис. 1. Компьютерное моделирование: а – структура молекулярного ожерелья γ -ЦД-ПЭО-РОН, б – структура молекулярного ожерелья γ -ЦД-ППО-РОН.

При этом под регулярной подразумевали такую структуру, в которой оси γ -ЦД параллельны оси ПЭО, и при введении низкомолекулярного компонента данная ориентация не нарушается. Это, по-видимому, и должно отвечать структуре молекулярного ожерелья. Расчеты показали, что в системе β -ЦД-ПЭО-РОН низкомолекулярный компонент не может находиться в полости ЦД одновременно с цепью ПЭО (молекулы β -ЦД сместились относительно друг друга, цепь полимера изогнулась, часть зондов вышла из состава структуры). Система γ -ЦД-ПЭО-РОН дает регулярную структуру (рис. 1а). В случае γ -ЦД-ППО-РОН один из четырех помещаемых зондов частично выходит из полости γ -ЦД (рис. 1б). Однако существование тройного комплекса в принципе возможно. Таким образом, только в системе с γ -ЦД можно

ожидать образование молекулярных ожерелей, содержащих в качестве низкомолекулярного компонента спиновые зонды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали β -ЦД и γ -ЦД фирмы "Cyclolab" без предварительной очистки; ПЭО фирмы "Serva" с $M = 1.5 \times 10^3$; ПЭО фирмы "Polyox" с $M = 1 \times 10^5$; ППО фирмы "Merck" с $M = 1.4 \times 10^3$; симметричный блок-сополимер РЕР, синтезированный ГНЦ "НИОПИК" (содержание звеньев окиси пропилена 40%, $M_n = 3.0 \times 10^3$). Спиновые зонды RH и ROH синтезированы А.Б. Шапиро в ИХФ РАН.

Тритийсодержащий ПЭО (^3H -ПЭО) с $M = 1.9 \times 10^3$ получали по методике [4]. Конечный продукт имел удельную радиоактивность 6.585×10^5 распадов/мин/мг. Радиоактивность измеряли на жидким сцинцилляторе на основе диоксана на счетчике Delta фирмы "Tractor Analytic", США.

Комплексы включения готовили следующим образом.

Двухкомпонентные системы γ -ЦД-нитроксильный радикал. Реагенты смешивали в эквимольном соотношении (50 мг γ -ЦД и 6.0 мг RH (6.6 мг ROH)), растворяли в минимальном количестве воды (500 мкл) при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Для получения двойных комплексов с заниженным содержанием спинового зонда использовали лиофильную сушку маточного раствора с необходимой долей зонда.

Трехкомпонентные системы γ -ЦД-ПЭО-нитроксильный радикал. Реагенты смешивали в мольном соотношении 1 : 2 (мономерные единицы) : 1. 100 мг γ -ЦД; 6.8 мг ПЭО и 12.0 мг RH (13.3 мг ROH) растворяли в 3 мл воды при комнатной температуре и выдерживали в течение 1 суток. После этого маточный раствор помещали в диализный мешок и засыпали сухим ПЭО с $M = 1 \times 10^5$. Раствор концентрировали до объема, равного 500 мкл. Выпавший осадок отделяли центрифугированием и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Трехкомпонентные системы γ -ЦД-РЕР-нитроксильный радикал. Реагенты смешивали в мольном соотношении 1 : 2 (мономерные звенья ППО) : 1. 100 мг γ -ЦД; 22.4 мг РЕР и 12.0 мг RH (13.3 мг ROH) растворяли в 2.5 мл воды при комнатной температуре и выдерживали в течение 1 суток. Раствор концентрировали до объема 500 мкл. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Трехкомпонентная система β -ЦД-РЕР-нитроксильный радикал. Реагенты смешивали в мольном соотношении 1 : 2 (мономерные звенья ППО) : 0.2. 100 мг β -ЦД; 25.5 мг РЕР и 3.0 мг ROH растворяли в 5 мл воды при нагревании и выдерживали в течение 1 суток. Раствор концентрировали до объема 500 мкл. Осадок отделяли центрифугированием и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Все тройные системы с заниженным содержанием зонда получали концентрированием маточных растворов (таблица 1). Смесь ROH-ПЭО по-

Таблица 1. Концентрация зонда в комплексах с заниженным содержанием ROH

Комплекс	Состав маточника, %			$\omega(\text{ROH})$, %
	γ -ЦД	полимер	ROH	
γ -ЦД-ROH	99.5	—	0.5	0.33
γ -ЦД-ПЭО-ROH	86.1	11.7	2.2	0.4
γ -ЦД-РЕР-ROH	63.3	28.3	8.4	0.5

лучали лиофильной сушкой водного раствора компонентов (20 мг ПЭО, 0.1 мг ROH, 500 мкл воды), смесь ROH-ППО – растворением 1.2 мг ROH в 197 мг ППО при нагревании.

Оптическую активность комплексов измеряли на поляриметре "ВНИЭКИПРОДМАШ" А1-ЕПО в кювете длиной 0.25 дм.

Спектры электронного парамагнитного резонанса комплексов записывали на радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-В (разработка ИХФ РАН).

РСА образцов проводили на рентгеновской установке УРС-55, используя камеру РКВ-86 с плоской пленкой, излучение CuK_α , фильтрованное Ni ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Расстояние от образца до пленки определяли по формуле Вульфа–Брегга по наиболее интенсивному дебаевскому кольцу добавленного к образцу Al ($d = 2.33 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав полученных комплексов определяли следующим образом: содержание γ -ЦД устанавливали поляриметрически (ошибка метода 15%); для определения содержания ПЭО в комплексах γ -ЦД-ПЭО-RH (ROH) использовали ^3H -ПЭО (ошибка метода 10%); долю зондов рассчитывали двойным интегрированием спектров ЭПР комплексов (ошибка метода порядка 30%). Данные по составу приведены в табл. 2.

Двойные системы γ -ЦД-RH, γ -ЦД-ROH

Определение состава двойных комплексов γ -ЦД-нитроксильный радикал (табл. 2) показало, что ни в одном из них не произошло полностью стехиометрического включения спинового зонда. Содержание RH в составе двойного комплекса оказалось существенно выше, чем ROH (8.5 и 4% соответственно), что, по-видимому, связано с меньшей полярностью радикала RH по сравнению с ROH и, следовательно, с большим его сродством к гидрофобной полости γ -ЦД. В литературе

Таблица 2. Состав комплексов на основе γ -ЦД

Комплексы	Теоретическая стехиометрия	Теоретический состав, %			Выход, %	Экспериментальный состав, %			Соотношение компонентов в комплексе
		γ -ЦД	полимер	зонд		γ -ЦД	полимер	зонд	
γ -ЦД-RH	1 : 1	89.3	0	10.7	19.3	75.5	0	8.5	1 : 0.94
γ -ЦД-ROH	1 : 1	88.3	0	11.7	7.5	83.3	0	3.7	1 : 0.33
γ -ЦД-ПЭО-RH	1 : 2 : 1*	84.2	5.7	10.1	7.0	78.5	0.75	11.0	1 : 0.3 : 1.2
γ -ЦД-ПЭО-ROH	1 : 2 : 1*	83.3	5.7	11.0	3.15	65.7	0.75	5.5	1 : 2.4 : 0.6
γ -ЦД-РЕР-RH	1 : 2 : 1**	74.4	16.6	9.0	34.0	73.6	—	7.2	—
γ -ЦД-РЕР-ROH	1 : 2 : 1**	73.7	16.6	9.8	25.4	68.6	—	0.5	—

* В звеньях ПЭО.

** В звеньях ППО.

ре известны случаи получения комплексов с неполным включением "гостя" [5], что объясняется сокристаллизацией молекул комплексов с циклодекстринами, включающими в качестве "гостей" молекулы воды.

Спектр двойного комплекса γ -ЦД-RH, записанный при температуре жидкого азота, представляет собой одиночную линию с шириной $\Delta H_{pp} = 29$ Гц. Спектр двойного комплекса γ -ЦД-ROH при тех же условиях более разрешен, что обусловлено меньшим содержанием зонда в составе комплекса. Анализ спектров, записанных при температуре жидкого азота и при комнатной температуре (рис. 2), позволяет предположить су-

ществование двух типов локализации зондов: изолированные пары с расстоянием между N-O-фрагментами ~ 6 Å и области, содержащие хаотически ориентированные, взаимодействующие между собой зонды. Первому состоянию нитроксильного радикала соответствуют боковые компоненты спектра, отстоящие друг от друга на расстоянии по полю 140 Гц, что характерно для бирадикалов [6]. Второму состоянию отвечает центральная часть спектра от -50 до +50 Гц, где вклад "ориентированных пар" минимален.

Тройные системы γ -ЦД-ПЭО-RH, γ -ЦД-ПЭО-ROH

Синтез комплексов проводили в разбавленных растворах, поскольку использование более концентрированных систем приводит к образованию двухцепочечного комплекса включения γ -ЦД с ПЭО без участия низкомолекулярного соединения [7]. При смешивании трех компонентов в водном растворе не наблюдается выпадение осадка. Концентрированием исходных растворов удалось добиться выпадения кристаллических комплексов. Этот метод был успешно использован нами в предыдущей работе для увеличения выхода кристаллического комплекса в системе β -ЦД-ПЭО-*n*-нитрофенол [3].

Осадок, выделенный из системы γ -ЦД-ПЭО-RH, содержал полимер в следовых количествах (менее 1%). В то же время доля зонда превысила теоретическое значение $\omega(RH) = 10.1\%$, соответствующее стехиометрическому соотношению 1 молекула γ -ЦД-2 звена ПЭО-1 молекула RH. На основании этих данных был сделан вывод о том, что

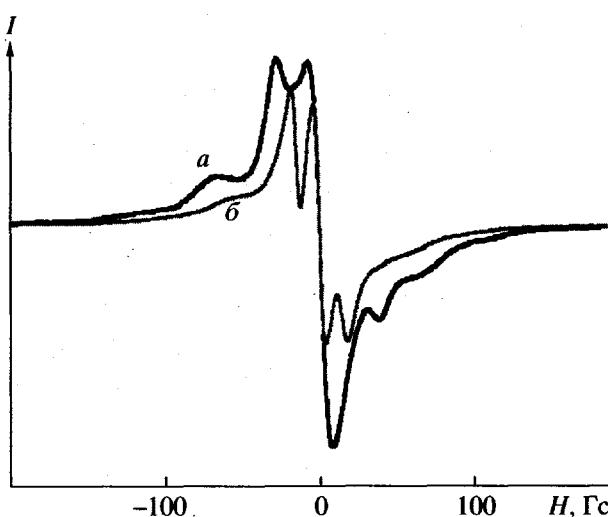
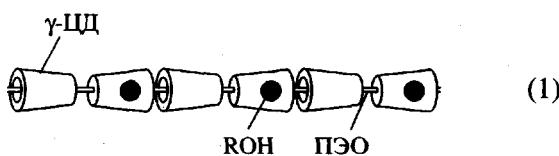


Рис. 2. Спектры ЭПР системы γ -ЦД-ROH ($\omega(ROH) = 4\%$) при температуре жидкого азота (a) и при комнатной температуре (б).

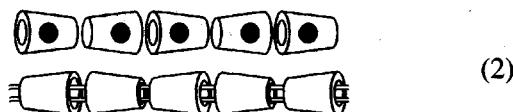
осадок представляет собой преимущественно двойной комплекс γ -ЦД-РН.

Содержание ПЭО в осадке, выделенном из системы γ -ЦД-ПЭО-РОН, совпало в пределах ошибки эксперимента с теоретически рассчитанным значением. Однако доля зонда оказалась в 2 раза ниже величины, предполагаемой для стехиометрического тройного комплекса (табл. 2). Наблюдаемой экспериментальной картине могут удовлетворять две модели.

Осадок образован тройным комплексом с нестехиометрическим содержанием зонда: γ -ЦД : ПЭО : РОН = 1 : 2 : 1/2. Схематически это можно представить следующим образом:



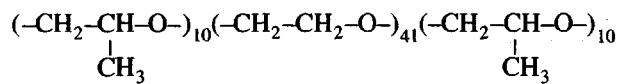
Осадок образован смесью двух двойных комплексов, один из которых представляет собой двухцепочечный комплекс включения γ -ЦД-ПЭО, а другой – γ -ЦД-РОН.



Формы спектров ЭПР исследуемой тройной системы и двойного комплекса γ -ЦД-РОН (рис. 2) оказались идентичными. Совпадение спектров, записанных при температуре жидкого азота (при условии одинакового содержания зонда в составе обоих комплексов), свидетельствует о сходном взаимно-пространственном расположении спинов в обеих системах. Идентичность спектров комплексов, снятых при комнатной температуре, указывает на одинаковую вязкость микроокружения зондов. Отсюда следует, что в системе γ -ЦД-ПЭО-РОН не произошло образование тройного комплекса. Одновременное присутствие в полости γ -ЦД спинового зонда и цепи полимера обязательно сказалось бы на вращательной подвижности зонда, а, следовательно, спектры комплексов, снятые при комнатной температуре, были бы разрешены по-разному (лучше в случае двойного комплекса, хуже – в случае тройного). На этом основании был сделан вывод, что осадок представляет собой смесь двух двойных комплексов γ -ЦД-РОН и γ -ЦД-две цепи ПЭО (структуря (2)).

Тройные системы γ -ЦД-РЕР-РН, γ -ЦД-РЕР-РОН

Для введения зонда в молекулярное ожерелье, формирующееся на ППО, мы использовали трехблочный сополимер типа РЕР



Применение ППО в чистом виде затруднено вследствие его малой растворимости в воде, в то время как блок-сополимеры с массовой долей окиси этилена ~60% представляют собой хорошо растворимые в воде вещества. Известно, что при взаимодействии периферийных блоков трехблочного сополимера с ЦД из насыщенных растворов выпадают блок-сополимеры с одним заполненным концевым блоком (несимметричный продукт); при проведении реакции в разбавленных растворах ЦД образуются блок-сополимеры с двумя заполненными концевыми блоками (симметричный продукт) [8]. Мы стремились получить молекулярные ожерелья с двумя заполненными концевыми блоками ППО, поэтому проводили синтез комплексов в разбавленных растворах.

Состав осадка, выделенного из системы γ -ЦД-РЕР-РН, был близок к теоретически рассчитанному. Локализацию зондов в составе осадка определяли из анализа спектров ЭПР. Спектр, записанный при температуре жидкого азота, состоит из центральной одиночной линии с шириной $\Delta H_{pp} = 39$ Гц и боковыми компонентами, отстоящими друг от друга на расстоянии по полю 172 Гц (что соответствует расстоянию между N-O-фрагментами ~5 Å) [6]. Для получения большей информации о пространственном расположении зондов и их вращательной подвижности мы перешли к системам с пониженным содержанием спинового зонда. С этой целью синтезировали комплекс, содержащий 0.2% нитроксильного радикала. Параллельно был получен двойной комплекс γ -ЦД-РН с близким содержанием зонда (0.26%). В полученных системах магнитное взаимодействие зондов невелико, что следует из анализа формы спектров, записанных при температуре жидкого азота. Значит, наблюдаемое при комнатной температуре большое отличие этих спектров (рис. 3) свидетельствует о различной вращательной подвижности зонда в сравниваемых системах.

Спектр двойного комплекса γ -ЦД-РН, записанный при комнатной температуре, близок к расчетным спектрам по модели изотропного вращения с временами корреляции вращения $(1-2) \times 10^{-8}$ с [9]. Спектр тройной системы γ -ЦД-РЕР-РН

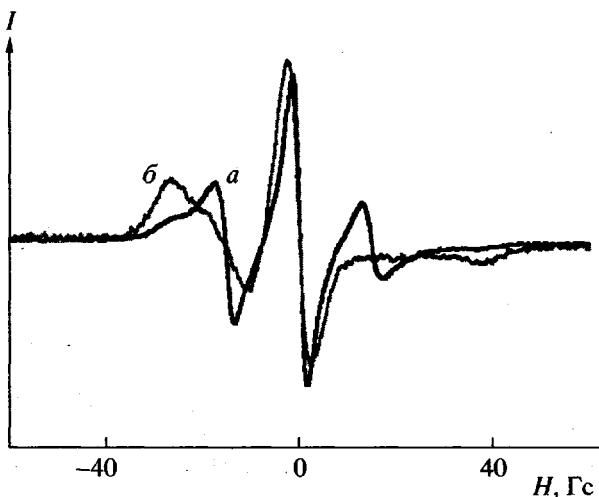


Рис. 3. Спектры ЭПР систем γ -ЦД-РЕР-RH ($\omega(RH) = 0.2\%$) (а), γ -ЦД-RH ($\omega(RH) = 0.26\%$) (б) при комнатной температуре.

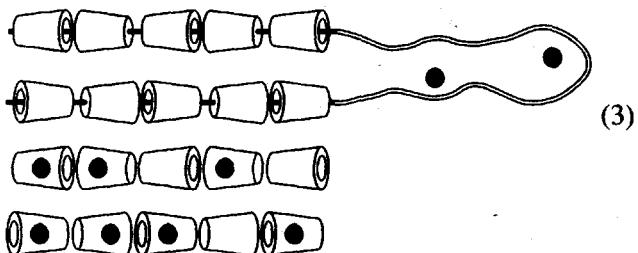
(комнатная температура) может быть представлен суперпозицией двух сигналов, соответствующих разным временам корреляции: например, доля зонда с временем корреляции $(1-2) \times 10^{-8}$ с составляет 0.7, а доля зонда с временем корреляции 2×10^{-9} с соответственно 0.3 [9]. Таким образом, как и в случае системы γ -ЦД-ПЭО-RH, нами не только не обнаружено уменьшение вращательной подвижности зонда при переходе от двойной системы к тройной, но и отмечено появление значительной доли зондов с временами корреляции вращения меньшими, чем в двойном комплексе. На этом основании можно сделать вывод, что низкомолекулярный компонент не вошел в состав молекулярного ожерелья. Полученные данные указывают на то, что большая часть спинового зонда находится в составе двойного комплекса γ -ЦД-RH, меньшая доля зонда локализована вне полости ЦД.

Осадок, выделенный из тройной системы γ -ЦД-РЕР-ROH, содержал зонд в количестве 0.5%. Для ЭПР-спектров этого комплекса характерны те же качественные и количественные закономерности, что и для системы γ -ЦД-РЕР-RH ($\omega(RH) = 0.2\%$).

Установление локализации зондов в системах, содержащих γ -ЦД и РЕР, было проведено путем сравнения спектров смесей зонда с полимерами: магниторазбавленная система RОН-ПЭО ($\omega(ROH) = 0.4\%$) при комнатной температуре характеризуется временем вращательной корреляции $\tau = (2-5) \times 10^{-9}$ с, что близко к значению времени корреляции, соответствующему "быстрому" спектру в системе γ -ЦД-РЕР-ROH. В аналогичной смеси RОН-ППО $\tau = 5 \times 10^{-10}$ с. Следовательно,

зонды локализуются в микрофазах, образуемых цепями ПЭО. В работе [10] была показана возможность включения низкомолекулярных веществ различной химической природы в пустоты, образуемые цепями ПЭО. Такие комплексы были названы интеркалятами. Мы также использовали этот термин для характеристики состояния зондов в изученных комплексах.

Таким образом, строение тройных систем γ -ЦД-РЕР-RH (ROH) может быть представлено схематически



Заметим, что перекристаллизация позволяет выделить комплекс γ -ЦД-РЕР из смеси с двойным комплексом γ -ЦД-ROH. Такое разделение легче обнаружить при переходе к системе, содержащей β -ЦД вместо γ -ЦД, поскольку метод РСА фиксирует существенную разницу в структуре молекулярных ожерелей и двойного комплекса β -ЦД-низкомолекулярный компонент. Мы исследовали кристаллический продукт, выделенный из системы β -ЦД-РЕР-ROH. После перекристаллизации РСА образца комплекса обнаружил столбчатую структуру, характерную для молекулярного ожерелья β -ЦД-полимер. Метод ЭПР выявил наличие зонда с временем корреляции вращения при комнатной температуре, равным $(2-5) \times 10^{-9}$ с и не обнаружил двойной комплекс β -ЦД-ROH. Другие важные доказательства, подтверждающие локализацию спиновых зондов в области свободных ПЭО-блоков, были получены при изучении системы α -ЦД-ПЭО-ROH. Оказалось, что кристаллический осадок, формирующийся в растворе, содержащем все три компонента, не содержит в своем составе спиновых зондов.

Таким образом, ни в одной из исследованных систем тройной комплекс не формируется. В системе γ -ЦД-ПЭО-нитроксильный радикал образуется смесь двойных комплексов включения: γ -ЦД-2 цепи ПЭО, γ -ЦД-нитроксильный радикал. Из системы γ -ЦД-РЕР-нитроксильный радикал было выделено молекулярное ожерелье на основе γ -ЦД и блок-сополимера РЕР, содержащее нитроксильный радикал, локализованный на аморфном ПЭО-блоке (блок ПЭО, зажатый двумя блоками молекулярного ожерелья, теряет способность к кристаллизации [8]). В последней системе одновре-

менно реализуются два механизма взаимодействия: инклюзионный (γ -ЦД-концевые ППО-блоки сополимера) и интеркалятный (ПЭО-блок сополимера—нитроксильный радикал).

Авторы выражают благодарность В.А. Кабанову и М.В. Алфимову за интерес к работе, А.В. Раздольскому и Ф.А. Калашникову за помощь в проведении расчетов молекулярных моделей комплексов, а также А.Л. Ксенофонтову за помощь в работе с тритийсодержащим ПЭО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harada A., Li J., Kamachi M. // Nature. 1994. V. 370. № 6435. P. 126.
2. Harada A., Li J., Kamachi M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990. № 19. P. 1322.
3. Топчиеva И.Н., Попова Е.И., Калашников Ф.А., Панова И.Г., Авакян В.Г., Ксенофонтов А.Л., Герасимов В.И. // Докл. РАН. 1997. Т. 357. № 5. С. 648.
4. Шишков А.В., Филатов Э.С., Симонов Е.Ф., Унукович М.С., Гольданский В.И., Несмеянов А.Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 6. С. 1237.
5. Szejli J. Cyclodextrins and their inclusion complexes. Budapest: Acad. Kiado, 1982. P. 112.
6. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. М.: Наука, 1980. С. 115.
7. Панова И.Г., Герасимов В.И., Ташлицкий В.Н., Топчиева И.Н., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 663.
8. Топчиева И.Н., Герасимов В.И., Панова И.Г., Карапузин К.И., Ефремова Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 310.
9. Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.Н., Лившиц В.А., Наземец Н.С. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977.
10. Point J.-J., Damman P. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 39. P. 301.

Complex Formation in the γ -Cyclodextrin–Poly(alkylene oxide)–Nitroxyl Radical Ternary Systems

E. I. Popova*, I. N. Karpov**, O. I. Mikhalev**, V. I. Gerasimov*, and I. N. Topchieva*

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Novatorov 7a, Moscow, 117421 Russia

Abstract—Complex formation in the ternary γ -cyclodextrin–PEO–nitroxyl radical and γ -cyclodextrin–(PPOX–PEO–PPOX) triblock copolymer–nitroxyl radical was studied. It is shown that self-assembly processes in both systems result in the formation of a mixture of two binary inclusion complexes: a γ -cyclodextrin–polymer molecular necklace and a γ -cyclodextrin–nitroxyl radical. None of the systems studied showed evidence of the formation of a ternary complex. In the case of the γ -cyclodextrin–triblock copolymer–nitroxyl radical system, the probe is localized in microphases formed by amorphous PEO blocks.