

УДК 541(64+49):539.2

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА¹

© 2001 г. И. Г. Панова*, Е. В. Матухина**, Е. И. Попова*,
В. И. Герасимов*, И. Н. Топчиева*

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

**Московский педагогический государственный университет
119992 Москва, ул. М. Пироговская, 29

Поступила в редакцию 07.09.2000 г.
Принята в печать 08.11.2000 г.

При взаимодействии β-циклодекстрина с полипропиленоксидом ($M = 3500$) в водном растворе получен полимерный комплекс включения, состав которого описывается соотношением 1 β-циклодексстрин/2 звена полипропиленоксида/6H₂O. Показано, что формирование комплекса сопровождается самопроизвольным образованием ориентированной поликристаллической структуры. Исследование ориентированных образцов методом РСА позволило определить молекулярную и кристаллическую структуру комплекса. Оказалось, что циклодекстрины в составе комплекса расположены относительно друг друга по принципу “голова – голова”, образуя последовательность с симметрией 2₁ и периодом идентичности 30.34 Å (столбчатая структура). Кристаллиты, формируемые гидратированным комплексом, относятся к моноклинной сингонии: $a = 15.13$ Å, $b = 15.55$ Å, $c = 30.34$ Å, $\gamma = 105.94^\circ$, $Z = 4$. Показано, что в процессе дегидратации комплекс претерпевает структурные превращения. Полностью дегидратированный комплекс находится в мезоморфном состоянии со структурой 3D-типа. Мезофаза характеризуется двумя независимыми уровнями порядка: каждому единичному столбцу комплекса присущ одномерный позиционный порядок в расположении макроциклов с периодом идентичности 15.05 Å; в базисной плоскости реализуется дальний двумерный порядок в расположении центров тяжести столбцов, характеризующийся гексагональной упаковкой с параметром $a = 15.34$ Å.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекают полимерные комплексы включения. Такие комплексы, называемые также “молекулярными ожерельями” (МО), представляют собой структуры, в которых десятки макроциклов нанизаны на полимерные цепи. Их получают взаимодействием природных циклических олигосахаридов – циклодекстринов (ЦД) [1, 2] – с полиалкиленоксидами (ПАО). Формирование МО происходит при смешивании водных растворов указанных макроци-

лов, а также комплементарных им по размеру ПАО и проявляется в образовании осадка [3–6]. Согласно рентгеновским исследованиям, осадки комплексов ЦД-ПАО являются кристаллическими, а их структура отлична от структуры исходных компонентов. В работах [7, 8] нами было показано, что формирование МО на основе α- и γ-ЦД с полиэтиленоксидом сопровождается самопроизвольным образованием ориентированных поликристаллических структур. Эта особенность полимерных комплексов включения позволила нам с помощью метода РСА определить тип и параметры кристаллических ячеек, образуемых МО [7, 8]. В настоящей работе представлены результаты применения аналогичного подхода к расшифровке

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

E-mail: vspan@redline.ru (Панова Ирина Геннадьевна).

структуры поликристаллического комплекса на основе β -ЦД и полипропиленоксила (ППО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали β -ЦД фирмы "Cyclolab", перекристаллизованный из воды, и ППО фирмы "Aldrich" с $M = 3500$.

Комплексы готовили следующим образом. Навеску ППО массой 20.4 мг растворяли в 4 мл ледяной воды и добавляли 10 мл охлажденного до 5°C насыщенного раствора β -ЦД. Смесь перемешивали в течение 1 ч и выдерживали при температуре 5°C не менее 6 ч. Осадок центрифугировали, промывали 2 раза ледяной водой (по 5 мл) и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход кристаллического комплекса включения β -ЦД – ППО составил ~25%. Состав комплекса определяли методом поляризации [9].

Исследования методом РСА проводили на рентгеновских установках с плоскими кассетами: УРС-55 с камерой РКВ-86 или ИРИС-3,0 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni). Расстояние от образца до пленки меняли в пределах 30–130 мм и точно определяли по наиболее интенсивному дебаевскому кольцу Al, добавленного к образцу в качестве стандарта [10].

Дифрактограммы получали на установке ДРОН-3М ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматор – изогнутый монокристалл кварца), снабженной высокотемпературной приставкой с автоматическим регулированием температуры (точность $\pm 1^\circ$) в режиме на прохождение.

Для установления типа и параметров элементной ячейки по набору межплоскостных расстояний d_{hkl} и последующего их уточнения применяли компьютерную программу для обработки рентгенограмм поликристаллов. Для компьютерного расчета использовали рефлексы, зарегистрированные на фоторентгенограммах хорошо ориентированного образца. Положение рефлексов определяли по центру тяжести регистрируемых дуг. Угловые положения рефлексов уточняли по дифрактограммам, полученным при сканировании в различных азимутальных направлениях.

Микрофотографии кристаллогидрата комплекса β -ЦД-ППО снимали на поляризационном микроскопе фирмы "Opton", микрофотографии этого же комплекса, дегидратированного путем отжига при 100°C в вакууме, – на сканирующем электрон-

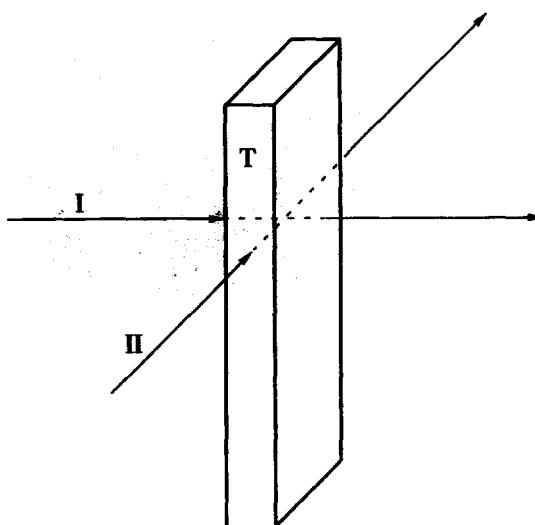


Рис. 1. Схема съемки для получения текстуррентгенограмм ориентированных образцов комплексов в виде плоской пластины осадка. Т – торец пластины осадка. I и II – направления первичного пучка. Направление I параллельно оси МО, но ортогонально плоскостям *ab* моноклинных кристаллов в случае гидратированного комплекса включения и базисной плоскости мезоморфной 3D-структуры в случае дегидратированного комплекса включения.

ном микроскопе фирмы "Hitachi S-520" (напыление Pt/Pd).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из наиболее важных характеристик комплексов включения является их состав. Метод поляризации позволяет определить содержание в комплексе оптически активного компонента – β -ЦД. Массовая доля β -ЦД, определенная этим методом, составила $85 \pm 5\%$. Методом ТГА было показано, что содержание воды в комплексе составляет ~7.8%. Следовательно, на долю полимера остается ~7%, что соответствует следующему соотношению компонентов в составе комплекса: 1 β -ЦД/2 звена ППО/6H₂O. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами экспериментальных и расчетных работ, проводимых ранее [11, 12].

Структурные особенности комплекса и его исходных компонентов изучали методом РСА. Установлено, что образование и кристаллизация комплекса β -ЦД-ППО в водном растворе, как и в случае МО на основе α - и γ -ЦД [7, 8], приводит к самопроизвольному формированию ориентированного кристаллического осадка. Это позволило получить текстуррентгенограмму и упростить

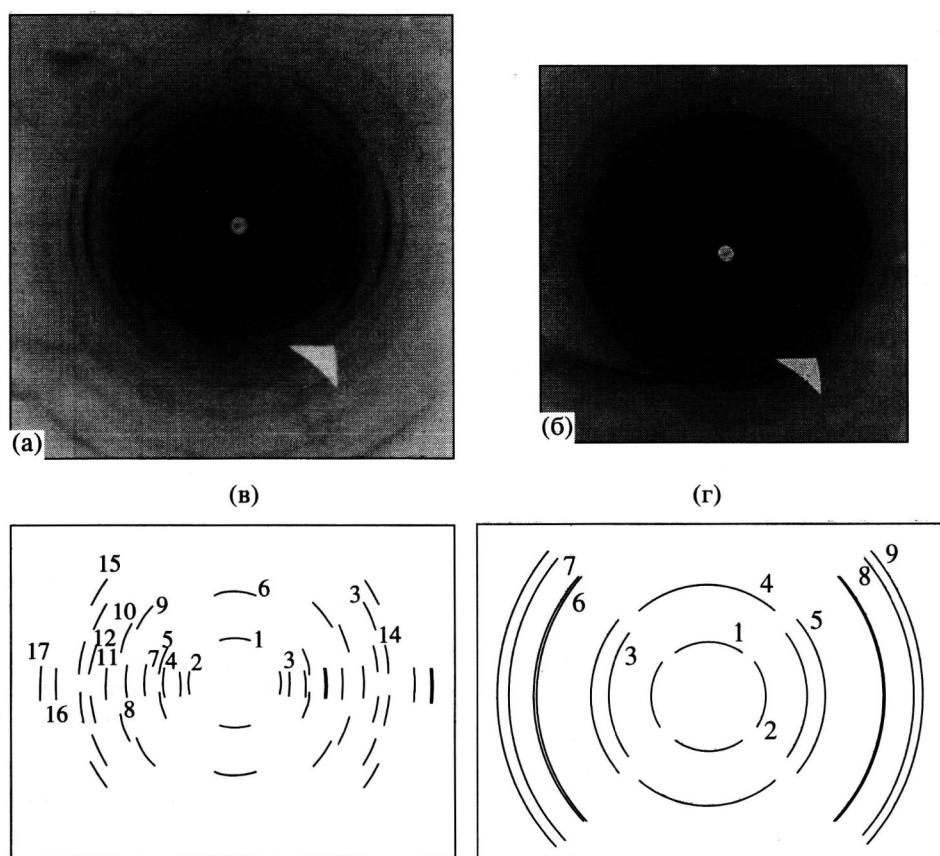


Рис. 2. Текстурренгенограммы гидратированного (а) и дегидратированного (б) комплекса β -ЦД-ППО, а также схематическое изображение рефлексов на текстурренгенограммах (в, г).

расшифровку кристаллической структуры комплекса.

Рентгенографические исследования комплекса проводили на образцах, приготовленных следующим образом: осадок комплекса наносили тонким слоем на плоскую стеклянную подложку и сушили на воздухе до постоянной массы. Из полученной пластины вырезали тонкую полоску и снимали рентгенограммы при двух направлениях первичного пучка (рис. 1): перпендикулярно плоскости исходной пластины (I) или вдоль плоскости этой пластины, т.е. перпендикулярно торцу полоски (II). В первом случае на рентгенограмме наблюдались изотропные кольца. Во втором случае была получена текстурренгенограмма, содержащая относительно большое число четких интенсивных рефлексов на экваторе, меридиане и в квадрантах (рис. 2а). Отсутствие на текстурренгенограммах рассеяния, связанного с аморфной фазой, указывало на то, что степень кристалличности МО превышала 90%. Наблюдаемые рефлексы имели ма-

лую азимутальную разориентацию, что позволило четко разнести их по слоевым линиям. Это обеспечило достаточную точность при проведении индицирования всех зафиксированных рефлексов, а, следовательно, и надежность в определении типа и параметров кристаллической ячейки МО.

В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний d_3 , рассчитанных из угловых положений экспериментально наблюдаемых рефлексов для гидратированного комплекса β -ЦД-ППО, а на рис. 2в представлено схематическое изображение рефлексов. Обработка данных на ЭВМ показала, что все регистрируемые рефлексы с наибольшей точностью индицируются в предположении моноклинной ячейки с параметрами: $a = 15.13 \text{ \AA}$, $b = 15.55 \text{ \AA}$, $c = 30.34 \text{ \AA}$, $\gamma = 105.94^\circ$ (табл. 1), причем оси a и b ориентированы параллельно, а ось c перпендикулярно плоскости пластины осадка (рис. 1). Иными словами, при взаимодействии β -ЦД и ППО формируются осадки с аксиальной текстурой, причем ось текстуры, совпадающая с кристаллографической осью c , направлена перпендикулярно плоскости пластины осадка. Оценка по-

перечных и продольных размеров кристаллитов по полуширине рефлексов привела к значениям ~ 450 и $\sim 280 \text{ \AA}$ соответственно.

Значения параметров ячейки a и b сопоставимы по величине с диаметром большего основания (15.6 \AA), c – с высотой четырех ЦД (31.2 \AA), вычисленных независимыми методами [1]. В связи с этим, принимая во внимание пространственную установку кристаллографических осей, можно полагать, что молекулы β -ЦД лежат друг за другом вдоль оси c , т.е. оси МО ориентированы перпендикулярно плоскости пластины осадка.

Для моноклинного кристалла установлено систематическое погасание рефлексов типа $00l$ с нечетными значениями l . Это означает, что МО на основе β -ЦД обладает симметрией 2_1 . В то же время экспериментально установленное значение периода идентичности для МО соответствует высоте четырех ЦД. Следовательно, МО образованы из димеров циклодекстринов. При этом моноклинная ячейка, через которую проходит одна цепь МО, содержит два димера, связанных осью 2_1 . Один из возможных вариантов модели структурной организации МО на основе β -ЦД, отвечающий полученным результатам, схематически изображен на рис. 3.

Аналогичный тип кристаллической структуры, принадлежащий к пространственной группе $P2_1$, обнаружен при изучении монокристаллов гидратированных комплексов β -ЦД с рацемическим фенопрофеном [13, 14] и камфорой [15]. В этих комплексах включения макроциклы располагаются по принципу “голова – голова”, образуя водородные связи между всеми вторичными гидроксильными группами, локализованными по окружности широкой части конуса ЦД. Между меньшими основаниями макроциклов находятся молекулы воды, образующие водородные связи с первичными гидроксильными группами ЦД. Параллельные друг другу столбцы ЦД связаны друг с другом мостиками, образованными молекулами воды. Последние в свою очередь формируют собственные столбцы, параллельные столбцам циклодекстринов.

Как было показано ранее, в состав комплексов β -ЦД–ППО в качестве третьего компонента входит вода. Молекулы воды играют значительную роль как в формировании ЦД-содержащих инклюзационных комплексов из растворов, так и в образовании упорядоченной кристаллической структуры комплексов. В зависимости от степени гидратации α - и β -ЦД [16], а также комплексы на их основе

Таблица 1. Экспериментальные d_s и расчетные d_p значения межплоскостных расстояний для моноклинной модификации кристаллогидрата комплекса β -ЦД–ППО ($M = 3500$)

| Рефлекс, № | $d_s^*, \text{\AA}$ | hkl^{**} | $d_p, \text{\AA}$ |
|------------|---------------------|------------|-------------------|
| 1 | 15.24 | 002 | 15.16 |
| 2 | 14.58 | 100 | 14.56 |
| 3 | 12.26 | 110 | 12.24 |
| 4 | 9.27 | 110 | 9.23 |
| 5 | 8.87 | 111 | 8.84 |
| 6 | 7.49 | 004 | 7.58 |
| 7 | 7.42 | 210 | 7.39 |
| 8 | 6.13 | 220 | 6.12 |
| 9 | 6.08 | 123 | 6.04 |
| 10 | 5.67 | 222 | 5.68 |
| 11 | 5.03 | 310 | 5.04 |
| 12 | 4.71 | 231 | 4.71 |
| 13 | 4.49 | 033; 313 | 4.47; 4.51 |
| 14 | 4.33 | 131 | 4.32 |
| 15 | 4.15 | 034 | 4.16 |
| 16 | 3.73 | 040 | 3.74 |
| 17 | 3.42 | 430 | 3.42 |

* Абсолютная ошибка в определении значений составила ± 0.02 – 0.05 \AA .

** Индексы рефлексов Миллера.

[1, 17] могут характеризоваться различной структурной организацией. С этой точки зрения представляло интерес изучить влияние степени гидратации на кристаллическую структуру МО на основе β -ЦД.

Нами было проведено рентгенографическое исследование образцов, полученных в процессе мягкого отжига (40°C) кристаллогидрата комплекса β -ЦД – ППО. Содержание воды контролировали методом ТГА (рис. 4). Видно, что мак-

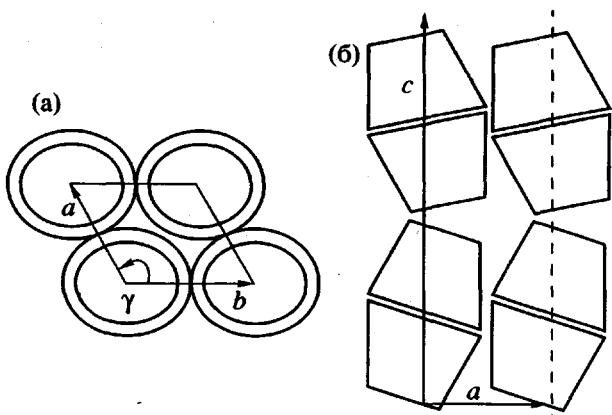


Рис. 3. Схематическое изображение возможного варианта молекулярной упаковки в моноклинном кристалле гидратированного комплекса β -ЦД-ППО: а – вид вдоль оси с кристалла, б – вид в направлении ортогональной оси с.

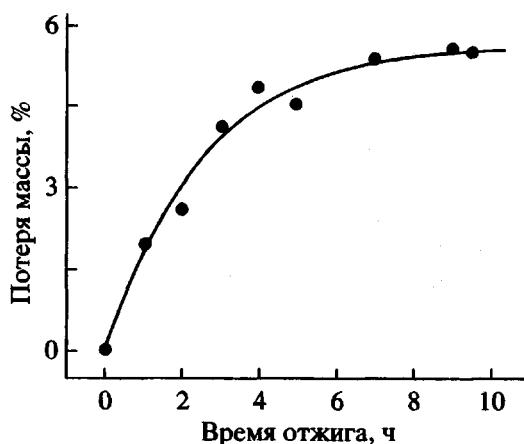


Рис. 4. Потеря массы образца гидратированного комплекса β -ЦД-ППО в процессе отжига при 40°C.

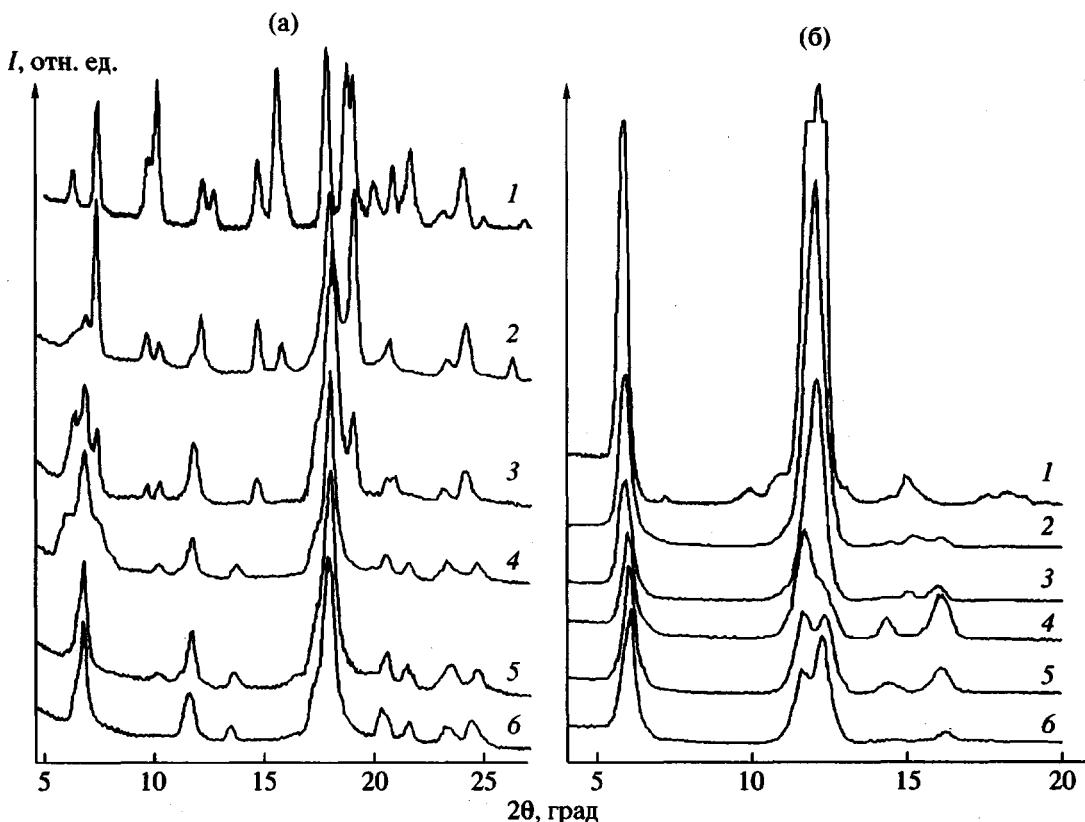


Рис. 5. Экваториальные (а) и меридиональные (б) дифрактограммы, полученные при 20°C для исходного гидратированного комплекса β -ЦД-ППО (кривая 1), и после его отжига при 40°C в течение 1 (2), 3 (3), 5 (4), 7 (5) и 10 ч (6).

симальная потеря массы образца в ходе отжига в мягких условиях не превышает 6%, что несколько ниже значения, полученного нами в более жестких условиях (100°C, вакуум) – 7.8%. Как видно из рис. 5,

картина дифракции кристаллогидрата начинает меняться уже при незначительных потерях массы образца, что указывает на изменение структурных характеристик комплекса. По-видимому, поли-

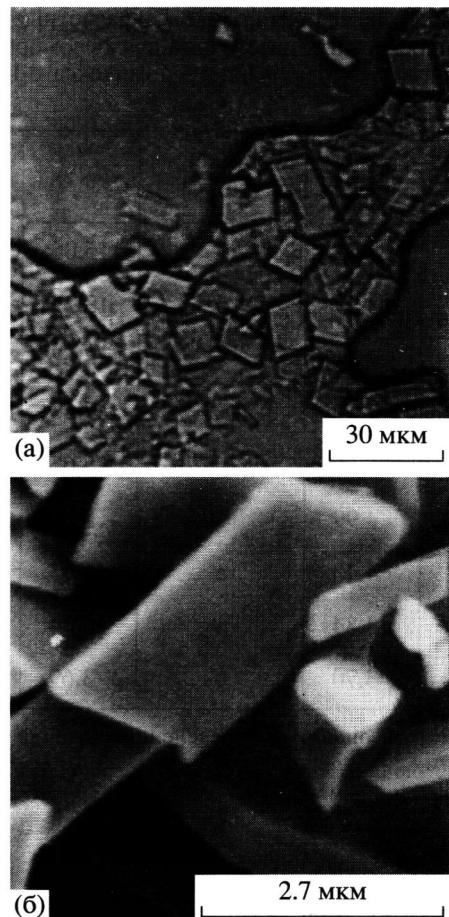
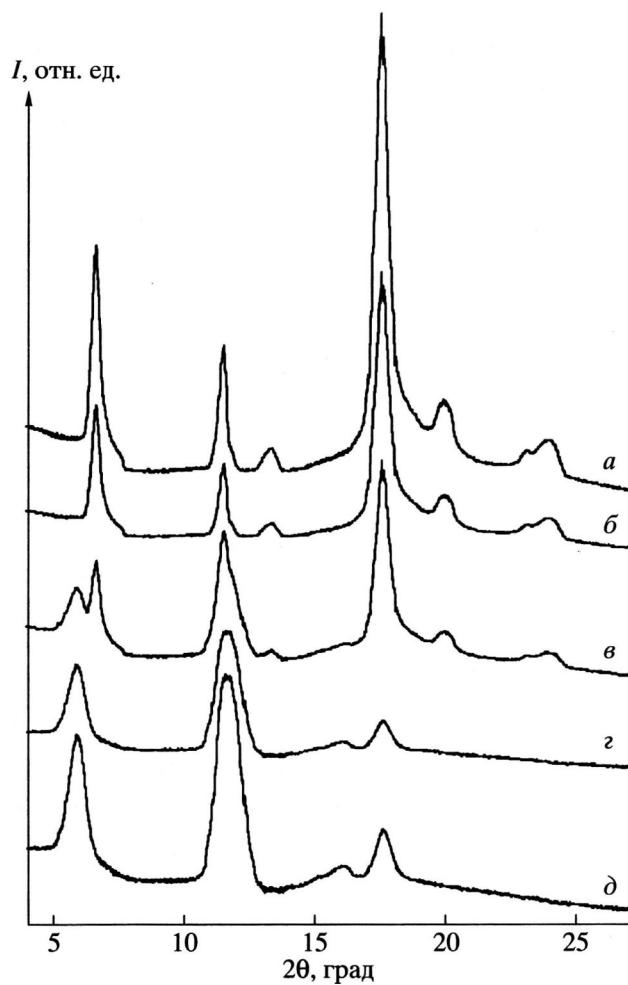


Рис. 6. Дифрактограммы дегидратированного комплекса β -ЦД-ППО, полученные при сканировании в различных азимутальных направлениях: $\phi = 0^\circ$ (экватор) (а), 25° (б), 45° (в), 75° (г) и 90° (меридиан) (д). Вращение образца производили вокруг оси, совпадающей с направлением II первичного пучка (см. рис. 1).

кристаллические комплексы включения с промежуточными степенями гидратации (рис. 5, кривые 2–5) являются смесь кристаллов с различной структурной организацией. Поэтому наиболее интересным являлось сопоставление структурных особенностей комплексов β -ЦД-ППО, содержащих максимально возможное количество воды (рис. 5, кривая 1), и полностью обезвоженных образцов, полученных в условиях жесткого отжига.

Рентгенографическое исследование показало, что в предварительно ориентированных МО на основе β -ЦД после отжига сохраняется исходная текстура. Это позволило получить текстуррентгенограмму комплекса β -ЦД-ППО, в котором, по

Рис. 7. Микрофотографии кристаллов гидратированного комплекса (а) и пластин, формируемых дегидратированным комплексом β -ЦД-ППО (б).

данным ТГА, нет воды (рис. 2б). Рефлексы, зарегистрированные на фоторентгенограмме, сильно вытянуты по дебаевским кольцам, что свидетельствует о невысокой степени ориентации упорядоченных областей. Для уточнения углового и азимутального положения рефлексов была получена серия дифрактограмм при сканировании в различных азимутальных направлениях с шагом $\phi = 6^\circ$ по азимуту. На рис. 6 представлена часть полученных дифрактограмм. Экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии рефлексов в квадрантах текстуррентгенограммы; четкие рефлексы фиксируются только на экваторе и меридиане. Данный факт указывает на отсутствие трехмерной трансляционной инвариантности в расположении МО. Этот результат подтверждается как дифрактограммой, снятой “в плоскость” ориентированной пластины, т.е. при направлении I первичного пучка (рис. 1), так и дифрактограммой порошка, по-

Таблица 2. Экспериментальные d_s и расчетные d_p значения межплоскостных расстояний для мезоморфной модификации дегидратированного комплекса β -ЦД-ППО ($M = 3500$)

| Рефлекс, № | d_s^* , Å | Положение рефлекса** | d_p , Å | hkl |
|------------|-------------|----------------------|-----------|-------|
| 1 | 15.02 | м | 15.06 | 001 |
| 2 | 13.29 | э | 13.29 | 100 |
| 3 | 7.71 | э | 7.67 | 110 |
| 4 | 7.50 | м | 7.53 | 002 |
| 5 | 6.66 | э | 6.65 | 200 |
| 6 | 4.99 | э | 5.02 | 210 |
| 7 | 4.43 | э | 4.43 | 300 |
| 8 | 3.84 | э | 3.84 | 220 |
| 9 | 3.70 | э | 3.69 | 310 |

* Абсолютная ошибка в определении значений составила ± 0.05 Å.

** э – экватор, м – меридиан.

лученного из пластины. Действительно, на дифрактограммах присутствуют только рефлексы, зафиксированные при азимутальном сканировании: в первом случае – рефлексы типа $hk0$, а во втором – типа $hk0$ и $00l$. Исходя из полученных данных, упорядоченную структуру дегидратированного комплекса включения нельзя отнести к кристаллическому типу. По характеру упорядочения она наиболее близка к мезоморфным структурам, описанным в работах [18, 19] соответственно для жесткоцепных полиэфиров и полиимидов. Отсутствие на текстуррентгенограмме и дифрактограммах рассеяния, связанного с аморфной фазой, свидетельствует о высокой степени “мезоморфности” дегидратированного комплекса включения ($\chi > 90\%$), т.е. в процессе отжига вся кристаллическая фаза переходит в упорядоченную структуру мезоморфного типа.

Структурная организация мезоморфных доменов МО на основе ЦД может быть представлена следующим образом. Столбцы, образованные ЦД, ориентированы приблизительно параллельно друг другу. Вдоль каждого столбца, ось которого совпадает с осью текстуры, сохраняется дальний позиционный порядок в расположении макроциклов, что является причиной появления четких рефлексов на меридиане. Период идентичности вдоль

оси единичного МО равен 15.06 Å, что соответствует примерно двум высотам ЦД. На рентгенограммах дегидратированного комплекса регистрируется несколько очень слабых дополнительных меридиональных рефлексов, которые не являются порядками отражения от кристаллографических плоскостей, характеризующихся периодичностью 15.06 Å. Это, вероятно, связано с появлением при отжиге незначительной доли второй упорядоченной фазы.

Наличие рефлексов на экваторе рентгенограммы указывает на то, что сечения столбцов базисной плоскостью образуют правильную двухмерную решетку. Полученный набор межплоскостных расстояний d_{hkl} (табл. 2) свидетельствует о реализации гексагональной упаковки с параметром $a = 15.34$ Å, т.е. симметрия ячейки в базисной плоскости существенно выше, чем симметрия поперечного сечения для образующих ее МО. Это – дополнительное подтверждение нашего вывода о мезоморфной структуре дегидратированного комплекса.

Для дегидратированного комплекса поперечный размер областей когерентности с мезоморфным упорядочением составил ~ 220 Å, а продольный – ~ 170 Å. Эти значения почти в 2 раза меньше аналогичных параметров, рассчитанных для кристаллитов гидратированного комплекса.

Для получения информации о морфологии кристаллитов, образованных МО, и о характере взаимной укладки кристаллитов при формировании осадков, были проведены исследования методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. На рис. 7 представлены микрофотографии кристаллитов гидратированного (а) и дегидратированного (б) комплекса β -ЦД-ППО, полученные соответственно на оптическом и электронном сканирующем микроскопе. Видно, что в обоих случаях кристаллиты имеют форму плоских параллелограммов со средним размером граней порядка нескольких микрон. Однако, если в первом случае угол γ составляет $\sim 106^\circ$, то в отожженных образцах $\gamma \sim 120^\circ$, что хорошо согласуется с данными РСА.

На рис. 8 приведена микрофотография пластины осадка комплекса β -ЦД-ППО, используемая для РСА. Видно, что при формировании осадка молекулярные ожерелья на основе β -ЦД и ППО образуют ламелярные (слоистые) структуры, причем в макрообразцах ламели располагаются параллельно поверхности пластины. Сопоставляя данные РСА и электронной микроскопии,

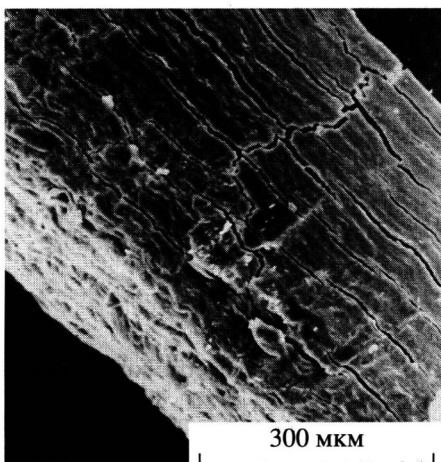


Рис. 8. Микрофотография пластины осадка комплекса β -ЦД-ППО, используемой для получения текстуррентгенограмм.

можно видеть, что молекулярные ожерелья β -ЦД и ППО, как и в случае комплексов α -ЦД-ПЭО, ориентированы перпендикулярно плоскостям ламелей. Таким образом, макроскопические образцы осадка комплекса β -ЦД-ППО, используемые для РСА, представляют собой однофазную систему и формируются за счет агрегации отдельных кристаллитов, образованных МО.

Итак, сравнительный анализ структурных характеристик комплексов с различным содержанием воды позволяет выявить ее роль в образовании и кристаллизации "молекулярных ожерелий" на основе ППО и β -ЦД. Водные прослойки располагаются в областях контакта между молекулами ЦД, а именно, между меньшими основаниями макроциклов, а также между туннелями, образованными молекулами ЦД. Изменение степени гидратации вызывает изменение межмолекулярных взаимодействий между макроциклами вдоль столбцов, образованных ЦД, и между столбцами, что приводит к появлению различных типов упаковок МО (кристаллической и мезоморфной) в рамках одной системы (β -ЦД-ППО-вода).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szejtly J. Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes. Budapest: Academiai Kiado, 1982.
2. Wenz G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. № 4. P. 803.
3. Harada A., Li J., Kamachi M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990. V. 19. № 7. P. 1322.
4. Harada A., Kamachi M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 2821.
5. Harada A., Li J., Kamachi M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 21. P. 5698.
6. Harada A., Li J., Kamachi M. // Nature. 1994. V. 370. № 6459. P. 128.
7. Панова И.Г., Герасимов В.И., Калашников Ф.А., Топчиева И.Н. // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 641.
8. Панова И.Г., Герасимов В.И., Калашников Ф.А., Топчиева И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 2. С. 2077.
9. Панова И.Г., Герасимов В.И., Ташицкий В.Н., Топчиева И.Н., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 663.
10. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
11. Harada A., Okada M., Kamachi M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8406.
12. Pozuelo J., Mendicuti F., Mattice W.L. // Polym. J. 1998. V. 30. № 6. P. 479.
13. Hamilton J.A., Chen L. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 13. P. 4379.
14. Hamilton J.A., Chen L. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 17. P. 5833.
15. Harata K., Hirayama F., Uekata K., Tsoucaris G. // Chem. Lett. 1988. P. 1585.
16. Manor C., Saenger W. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 11. P. 3630.
17. Furo I., Pocsik I., Tompa K., Furo I. // Carbohydr. Res. 1987. V. 166. P. 27.
18. Antipov E.M., Artamonova S.D., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // Liquid-Crystalline Polymer Systems Technological Advances. ACS Symp. Ser. 632. Washington, 1995. P. 259.
19. Носова Г.И., Гофман И.В., Баклагина Ю.Г., Кофанов Е.Р., Овчинников К.Л., Колобов Л.В., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 725.

Structural Arrangement of Inclusion Complexes of β -Cyclodextrin with Poly(propylene oxide)

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

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

***Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 29, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—By reacting β -cyclodextrin with poly(propylene oxide) ($M = 3500$) in an aqueous solution, a polymer inclusion complex of the 1 : 2 : 6 composition (cyclodextrin/poly(propylene oxide) repeat unit/water) was obtained. The complexing was shown to be accompanied by the spontaneous formation of an oriented polycrystalline structure. The X-ray study of the oriented samples allowed the molecular and the crystal structure of the complex to be determined. Cyclodextrins involved in the complex appeared to be arranged in the head-to-head manner, forming a sequence having the 2_1 symmetry and a repeat distance of 30.24 Å (channel-type structure). Crystallites formed by the hydrated complexes are grouped with the monoclinic system: $a = 15.13$ Å, $b = 15.55$ Å, $c = 30.34$ Å, $\gamma = 105.94^\circ$, $Z = 4$. The complex was found to undergo structural transformations during the dehydration process. The completely dehydrated complex occurs in the mesomorphic state with a 3D structure. The mesophase is characterized by two independent ordering levels: each unit column of the complex has the inherent positional order of the arrangement of macrocycles with a repeat distance of 15.05 Å; and the long-range two-dimensional order as realized in the arrangement of the centers of gravity of the columns in the basic plane, which is characterized by hexagonal packing with the parameter $a = 15.34$ Å.