

УДК 541(64+49):539.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ИНКЛЮЗИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ СИНТЕЗА КОЛОНЧАТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ¹

© 2002 г. И. Н. Топчиева*, И. Г. Панова*, Е. И. Попова*,
Е. В. Матухина**, Т. Е. Гроховская*, В. В. Спиридов*, В. И. Герасимов*

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

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

Поступила в редакцию 19.06.2001 г.
Принята в печать 05.11.2001 г.

Показано, что обработка полимерных комплексов включения органическими растворителями, селективными по отношению к стержневой макромолекуле, приводит к полному переходу полимеров в раствор. Оставшиеся после удаления полимера порошкообразные продукты, содержащие только циклодекстрин и воду, представляют собой ранее не известные кристаллические формы II гидратированных циклодекстринов с колончатой организацией макроциклов. Кристаллические формы II термически менее устойчивы, по сравнению с кристаллогидратами исходных циклодекстринов (формами I) и полимерными комплексами на их основе. Отжиг кристаллической формы II β -цикло декстрина приводит к ее переходу в мезоморфную модификацию III, характеризующуюся трехмерным упорядочением. Полученные в работе продукты, имеющие структуры II и III, представляют собой материалы, содержащие значительное количество протяженных цилиндрических нанопор с диаметром ~4.5, ~6.5 и ~10 Å для α -, β - и γ -циклодекстринов соответственно. При этом формы II и III β -цикло декстрина не способны к обратимому включению полимеров в туннели, образованные макроциклами.

ВВЕДЕНИЕ

Циклодекстрины (ЦД) – циклические олигосахариды, состоящие из 6 (α), 7 (β) и 8 (γ) глюкопиранозных звеньев, соединенных α -1,4-глюкозидными связями. Молекулы ЦД имеют форму усеченного полого конуса. Внешняя поверхность макроциклов обрамлена полярными гидроксильными группами, а их внутренняя полость относительно неполярна, так как заселена атомами углерода, водорода и кислорода. Эта особенность строения молекул ЦД определяет их уникальную способность образовывать комплексы включе-

ния с различными органическими и неорганическими соединениями. Комплексы на основе ЦД широко используются в различных областях: в фармакологии, пищевой промышленности, косметологии, экологии и т.д.

В последние годы большой интерес ученых привлекли комплексы ЦД с высокомолекулярными соединениями [1–4]. Эти соединения, в которых на полимерную цепь плотно нанизаны десятки макроциклов, получили название молекулярных ожерелей. Для успешного проведения синтеза молекулярных ожерелей следует учитывать геометрическое соответствие между размерами полости ЦД и поперечным сечением полимера, что следует из ранее проведенных работ. Так, α -ЦД образует комплексы с ПЭО, но не образует с полипропиленоксидом (ППО) [2]; β -ЦД

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

E-mail: kurganov@gagarinclub.ru (Топчиева Ирина Николаевна).

образует комплексы с ППО, но не образует с ПЭО [2]; γ -ЦД вступает во взаимодействие либо с одной молекулой ППО, либо с двумя молекулами ПЭО [3].

ЦД, обычно существующие в кристаллическом состоянии в виде кристаллогидратов, образуют клетчатую структуру, в которой полость каждой молекулы ЦД блокирована с обеих сторон соседними макроциклами (форму I) [5]. В кристаллических полимерных комплексах включения молекулы ЦД располагаются в виде туннелей, образуя колончатую структуру [6–8]. Задача настоящего исследования состояла в разработке метода, позволяющего сохранить целостность колончатой организации макроциклов после удаления стержневого полимера из молекулярных ожерелей с целью получения новой кристаллической формы ЦД с общим протяженным каналом (форма II) и, как следствие, с новыми комплексообразующими свойствами. Для решения этой задачи изучено действие различных органических растворителей, селективных по отношению к полимеру, но индифферентных по отношению к ЦД. Аналогичный подход был использован в работах [9, 10], в которых на примере комплексов включения на основе ПЭО и мочевины была показана возможность удаления последней из комплексов путем обработки растворителями, селективными по отношению к молекулам "хозяина". В результате авторам удалось получить полимерное волокно ПЭО с вытянутыми ориентированными цепями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали α -ЦД, β -ЦД, γ -ЦД фирмы "Cyclolab", перекристаллизованные из воды. ПЭО с $M = 1.5 \times 10^3$ фирмы "Serva", ППО с $M = 425$ и 3.5×10^3 ППО фирмы "Wako", любезно предоставленные проф. У. Inoue, использовали без дополнительной очистки. Органические растворители (хлороформ, четыреххlorистый углерод, бензол, третбутилбензол, тетралин, тетрагидрофуран) очищали путем перегонки, степень очистки контролировали по показателю преломления.

Получение комплексов

α -ЦД и γ -ЦД – ПЭО. Навеску ПЭО (18 (9)) мг растворяли в 0.5 (0.1) мл воды, затем добавляли 1.5 (0.3) мл насыщенного раствора α -ЦД (γ -ЦД). Через 1 ч образовавшийся осадок отделяли цент-

рифугированием, промывали водой и сушили на воздухе до постоянной массы.

β -ЦД – ППО. Навеску ППО (20.4 мг) растворяли в 4 мл ледяной воды и добавляли 10 мл 2%-ного раствора β -ЦД, охлажденного до 5°C. Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем 6 ч выдерживали при 5°C. Осадок центрифугировали, промывали 2 раза ледяной водой (по 5 мл) и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Обработка комплексов органическими растворителями

Навеску кристаллического комплекса α -ЦД–ПЭО, β -ЦД–ППО, γ -ЦД–ПЭО помещали в стеклянный бюкс, добавляли органический растворитель и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре 4–6 раз по 4–12 ч. Осадок отделяли от растворителя с помощью фильтра Шотта. В конце эксперимента осадок сушили в вакуумном эксикаторе над CaCl_2 .

Методы исследования

Тонкослойная хроматография. Органическую фракцию исследовали методом ТСХ: 50 мкл растворителя наносили на хроматографическую пластинку "Sefadex". Элюировали смесью CHCl_3 : : $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 36 : 12 : 1$. Пластиинки проявляли в йодной камере. R_f (ПЭО, ППО) ~ 0.80.

ИК-спектроскопия. Измерения методом ИК-спектроскопии проводили на спектрофотометре "Specord M-80" фирмы "Carl Zeiss" (Германия).

Количественную оценку содержания ППО в комплексе β -ЦД–ППО от продолжительности обработки четыреххlorистым углеродом проводили по методике [11]. Для этого 180 мг комплекса β -ЦД–ППО обрабатывали 3 мл CCl_4 в течение фиксированного промежутка времени. Твердый остаток отделяли на фильтре Шотта, органическую фракцию упаривали, затем растворяли в 500 мкл CCl_4 и анализировали методом ИК-спектроскопии в области $\gamma = 2700$ – 3100 cm^{-1} . Остаток подвергали повторной обработке по той же схеме. Концентрацию ППО в жидкой фракции определяли по методике [11]. Текущее содержание ППО в комплексе пересчитывали по формуле

$$m_{\text{компл. тек}}(\text{ППО}) = m_0 - m_t,$$

где m_0 – содержание ППО в исходном комплексе (мг), m_t – количество ППО, удаленного за момент времени t (мг).

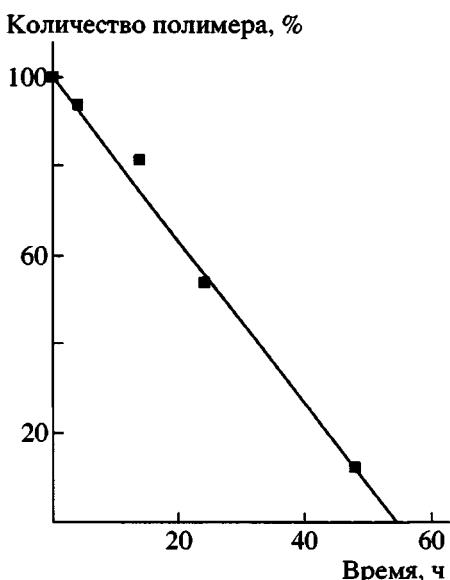


Рис. 1. Зависимость содержания полимера в комплексе на основе β -ЦД и ППО от продолжительности обработки CCl_4 .

Строили зависимость $(m_{\text{компл. тек}}(\text{ППО})/m_0) \times 100\%$ от продолжительности обработки комплекса растворителем (рис. 1).

Рентгеноструктурный анализ. Порошковые дифрактограммы регистрировали в режиме на прохождение на установке ДРОН-3М ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, монохроматор – изогнутый монокристалл кварца). РСА проводили на рентгеновской установке УРС-55, используя камеру РКВ-86 с плоской кассетой ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni). Порошки помещали в ампулы из ПММА.

ДСК и ТГА. Калориметрические и термогравиметрические исследования осуществляли на термоанализаторе TA-400 фирмы "Mettler". Скорость изменения температуры 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Селективное извлечение полимера из молекулярных ожерелей

Ранее нами были изучены особенности образования, состав и структура молекулярных ожерелей на основе α -, β - и γ -циклогексенинов [6–8]. Показано, что их формирование происходит при смешении двух водных растворов, ЦД и комплементарного ему по размеру полиалкиленоксида (ПАО), и проявляется в образовании осадка. Состав комплексов определяется соотношением: 1 молекула ЦД/2 мономерных звена ПАО (исключением является комплекс γ -ЦД – ПЭО, содержащий в 2 раза больше полимера). Третьим

компонентом молекулярных ожерелей является вода, которая наряду с гидроксильными группами циклогексенинов участвует в образовании системы межмолекулярных водородных связей.

Полученные комплексы на основе α -, γ -ЦД и ПЭО, а также β -ЦД и ППО, состоящие из макрополимеров, нанизанных на полимерные цепи, характеризуются отсутствием ковалентных связей между циклической и стержневой молекулами. Для извлечения полимеров из молекулярных ожерелей были использованы как полярные (ацетон, ТГФ), так и неполярные (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, третбутилбензол, тетралин) органические растворители, индифферентные по отношению к ЦД. К порошкообразному молекулярному ожерелью добавляли растворитель, перемешивали в течение нескольких часов, а затем отделяли жидкую фракцию. Наличие полимера в растворителях качественно определяли методом ТСХ. Для всех трех типов комплексов уже через 5 ч в растворе наблюдалось присутствие полимера. Для количественной оценки содержания полимера в комплексах на основе β -ЦД и ППО ($M = 3.5 \times 10^3$) был использован метод ИК-спектроскопии. В качестве растворителя выбран четыреххлористый углерод.

На рис. 1 представлена зависимость процентного содержания ППО в комплексе от продолжительности обработки CCl_4 . Видно, что с течением времени содержание ППО в молекулярном ожерелье уменьшается и после 54 ч обработки становится неизмеримо малым. Представленные результаты свидетельствуют о практически полном удалении полимера из каналов, образованных молекулами ЦД в результате обработки комплексов органическими растворителями, селективными по отношению к полимерному лиганду.

Исследование твердых продуктов

Порошки, оставшиеся после извлечения полимеров из молекулярных ожерелей, и последующего удаления растворителей путем высушивания в вакууме, исследовали методом ДСК. Полученные данные представлены на рис. 2, где для сравнения приведены термограммы комплексов β -ЦД-ППО; α -ЦД-ПЭО, а также кристаллогидратов исходных α - и β -ЦД. Характерной особенностью термограмм всех исследованных образцов является присутствие двух эндотермических пиков с максимумами около 100 и 250°C. В этих температурных областях, согласно данным ТГА, происходит потеря массы образцов. Кроме того, значения энталпий в области первого максимума, определенные методом ДСК, совпадают с те-

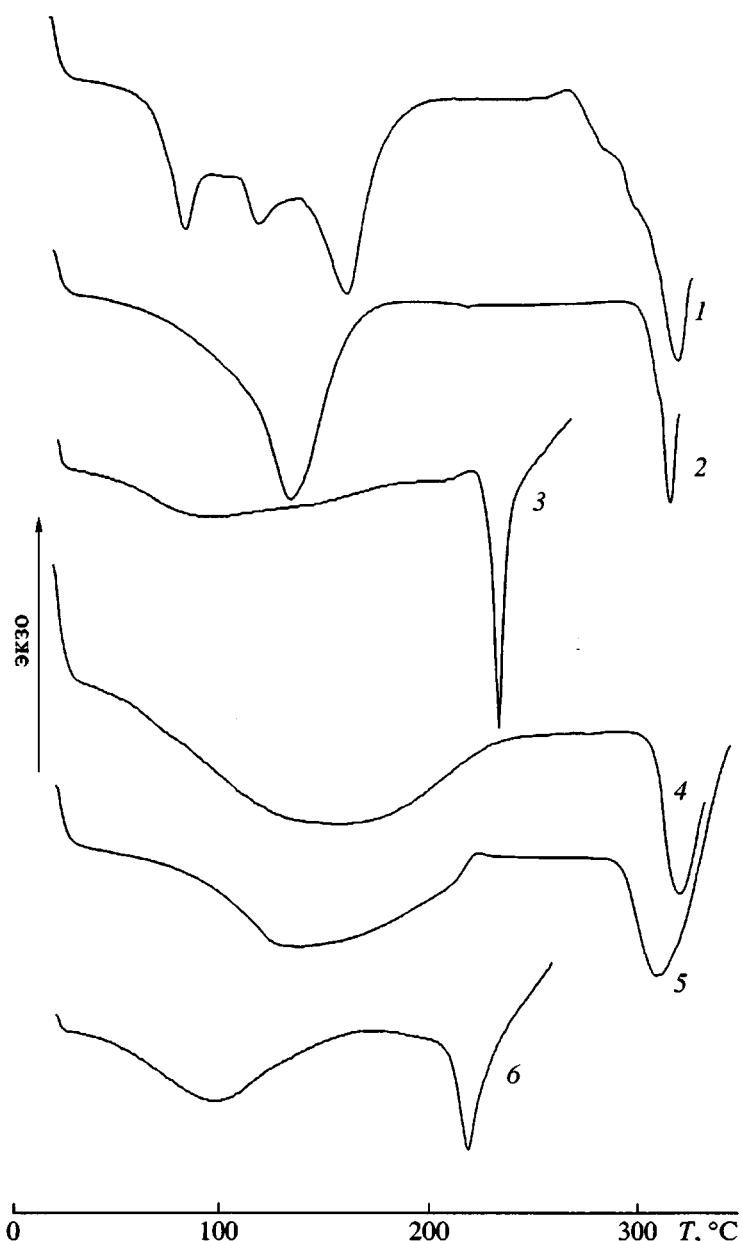


Рис. 2. Термограммы формы I кристаллогидрата α -ЦД (1), комплекса на основе α -ЦД и ПЭО (2), формы II кристаллогидрата α -ЦД (3), формы I кристаллогидрата β -ЦД (4), комплекса на основе β -ЦД и ППО (5), формы II кристаллогидрата β -ЦД (6).

оретически рассчитанными значениями энталпии испарения H_2O . Следовательно, появление первого эндотермического пика на термограммах связано с процессом высвобождения воды. Содержание воды в исследованных соединениях, определенное методом ДСК, приведено в табл. 1. Видно, что количество H_2O в исходном комплексе β -ЦД–ППО и в порошке, полученном путем обработки этого комплекса четыреххлористым углеродом, одинаково. В то же время при обра-

ботке комплекса β -ЦД–ППО растворителем, смешивающимся с водой (например, ацетоном), наблюдается уменьшение количества воды в конечном продукте. Этот эффект, по-видимому, связан с частичным растворением в ацетоне воды, входящей в состав комплекса. Отметим, что из-за низкой растворимости ПЭО в четыреххлористом углероде для экстракции полимера из полости соответствующего комплекса на основе α -ЦД был использован хлороформ. Оказалось, что

Таблица 1. Характеристики исходных молекулярных ожерелей и ЦД, а также продуктов, полученных при полном удалении полимеров из молекулярных ожерелей

Вещество	n^*	$T_{\text{пл}}$, °C (ДСК)	T_d , °C (ТГА)
Форма I α -ЦД	6	307	305
α -ЦД-ПЭО	8	306	304
Форма II α -ЦД**	2	233	245
Форма I β -ЦД	12	304	302
β -ЦД-ППО	6	285	290
Форма II β -ЦД***	6	220	231
Форма III β -ЦД****	3	219	222

* Количество молекул воды, приходящееся на одну молекулу ЦД.

** ПЭО отмыт хлороформом.

*** ППО отмыт CCl_4 и **** ацетоном.

Таблица 2. Значения межплоскостных расстояний для молекулярных ожерелей на основе α - и β -ЦД и кристаллических колончатых ЦД (формы II), полученных путем обработки молекулярных ожерелей органическим растворителем

Значения d , Å			
α -ЦД-ПЭО	Форма II α -ЦД	β -ЦД-ППО	Форма II β -ЦД
16.45	16.34	15.24	15.19
11.94	11.81	12.26	12.13
9.6	9.65	8.87	8.87
7.87	8.05	7.48	7.42
7.38	7.39	6.08	6.08
6.88	6.86	5.67	5.7
5.49	5.56	5.03	4.99
5.31	5.22	4.76	4.7
4.46	4.49	4.49	4.51
3.91	3.96	4.33	4.27
		4.16	4.15
		3.73	3.81

в данном случае часть воды, содержащаяся в исходном молекулярном ожерелье, переходит в жидкую фракцию вместе с полимером, что, видимо, обусловлено дегидратирующим действием более гидрофильного по сравнению с ППО полиэтиленоксидом.

Итак, твердые продукты, полученные в результате супрамолекулярной диссоциации молекулярных ожерелей в органических растворителях, представляют собой кристаллогидраты ЦД. Содержание воды в них определяется как типом растворителя, использованного для экстракции, так и свойствами полимерного лиганда. Согласно данным ДСК, приведенным в табл. 1, температура плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллогидратов, полученных путем полного удаления полимерных лигандов, значительно ниже $T_{\text{пл}}$ исходных молекулярных ожерелей и обычной формы I кристаллогидратов ЦД. В то же время данные ТГА свидетельствуют и о меньшей термостойкости полученных продуктов: температура деструкции T_d образцов, оставшихся после извлечения полимеров из комплексов, ниже T_d как исходных макроциклов, так и молекулярных ожерелей на их основе.

Представляло интерес выяснить, приводит ли удаление молекулы “гостя” из комплексов к изменениям молекулярной упаковки оставшихся ЦД. С этой целью полученные в работе порошки были исследованы методом РСА. На рис. 3 и 4 представлены дифрактограммы комплексов α -ЦД-ПЭО и β -ЦД-ППО- H_2O до и после обработки селективными растворителями – хлороформом и четыреххлористым углеродом соответственно. В табл. 2 приведены соответствующие значения межплоскостных расстояний. Видно, что удаление полимера не привело к существенному смещению угловых положений рефлексов кристаллических фаз исходных комплексов, характеризующихся колончатым расположением ЦД. Следовательно, в полученных экстракцией кристаллогидратах ЦД сохраняется туннельный тип упаковки макроциклов, характерный для молекулярных ожерелей. Из рис. 2 и 3 также следует, что структура гидратированных кристаллических остатков отлична от структуры ранее известных форм I кристаллогидратов ЦД (α -ЦД- H_2O и β -ЦД- $15\text{H}_2\text{O}$). Последним, согласно работе [5], присуща клетчатая структура – “елочка”, в которой макроциклы расположены под углом друг к другу, как паркетные плитки. Таким образом, путем супрамолекулярной диссоциации полимерных комплексов включения могут быть получены новые колончатые формы II кристаллогидратов ЦД, образование которых неосуществимо при использовании традиционных методов их кристаллизации.

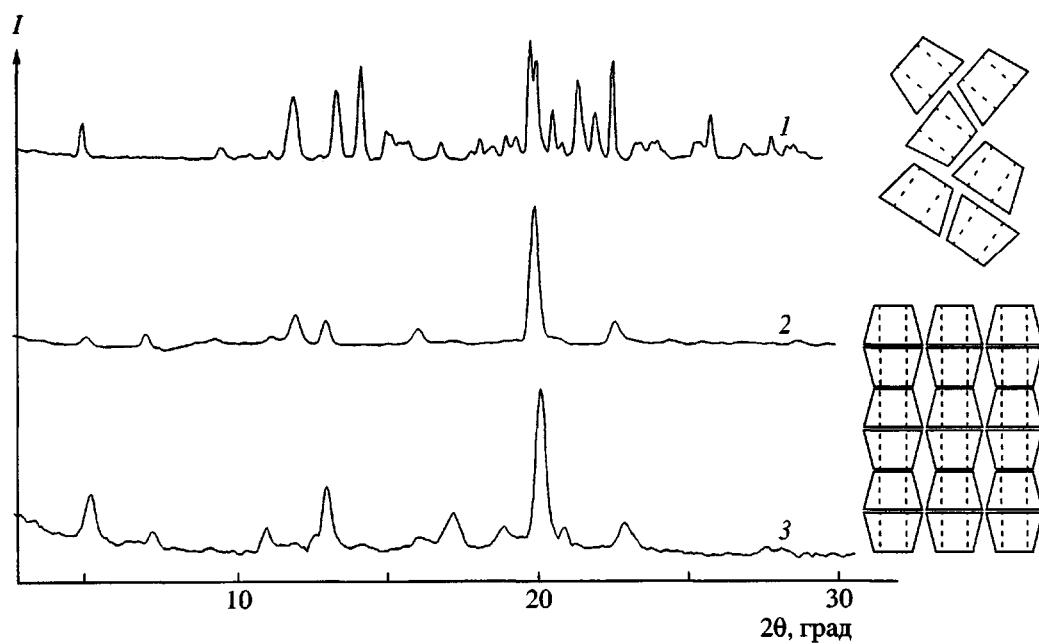


Рис. 3. Дифрактограммы формы I кристаллогидрата α -ЦД (1), комплекса на основе α -ЦД и ПЭО (2), формы II кристаллогидрата α -ЦД (3). Здесь и на рис. 4 справа для каждой из структур приведены схемы молекулярных упаковок макроциклов.

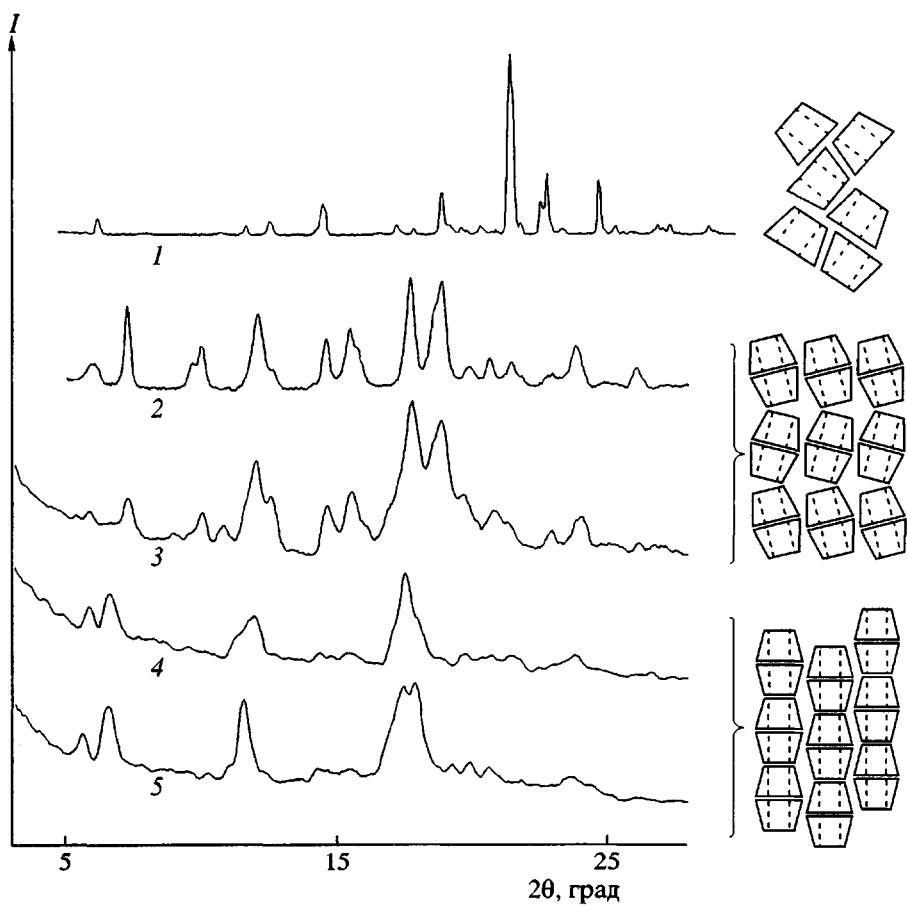


Рис. 4. Дифрактограммы формы I кристаллогидрата β -ЦД (1), кристаллического комплекса на основе β -ЦД и ППО (2), формы II кристаллогидрата β -ЦД (3), мезоморфного комплекса β -ЦД – ППО (4), формы II кристаллогидрата β -ЦД, отожженной при 100°C в течение 5 ч (5).

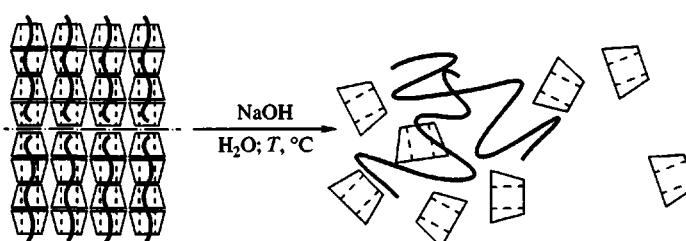
Появление ранее не известных форм кристаллогидратов ЦД возможно и при использовании в качестве стержневой молекулы низкомолекулярного органического соединения, способного образовывать с ЦД высшие комплексы, характеризующиеся колончатым структурным мотивом. Это показано нами на примере комплекса β -ЦД с тетралином: удаление тетралина из комплекса

путем испарения в вакууме не изменяет тип кристаллической решетки оставшегося ЦД.

Таким образом, разработана методика, позволяющая сохранить кристаллические структуры, состоящие из последовательности молекул ЦД в виде столбцов, даже после извлечения стержневого полимера



Отметим, что результат “разборки” молекулярных ожерелий в водных растворах под действием факторов, разрушающих Н-связи (обработка щелочью, термическое воздействие), совершенно иной: комплексы диссоциируют на исходные компоненты [12, 13]



Ранее нами было показано, что низкотемпературный отжиг полимерных инклюзионных комплексов приводит к структурным изменениям, обусловленным удалением воды [6–8]. Наиболее радикальные изменения обнаружены при обезвоживании комплексов на основе β -ЦД: если комплекс β -ЦД–ППО– $6\text{H}_2\text{O}$ образует кристаллы моноклинной сингонии, то полностью дегидратированный комплекс находится в мезоморфном состоянии со столбчатой структурой 3D-типа. Более того, оказалось, что эти две упорядоченные структуры β -ЦД–ППО обладают способностью к взаимным переходам: увеличение содержания воды в комплексе β -ЦД–ППО ведет к росту доли кристаллической фазы, а уменьшение – к преимущественному образованию мезофазы [14]. Представляло интерес исследовать возможность аналогичных переходов для колончатой формы II кристаллогидратов β -ЦД.

На рис. 4 (кривые 4, 5) представлены дифрактограммы комплекса β -ЦД–ППО в мезоморф-

ном состоянии, а также формы II β -ЦД, отожженной при 100°C в течение 5 ч. Из приведенных данных, а также из результатов, полученных нами в работе [8] следует, что дегидратация кристаллической колончатой формы II β -ЦД приводит к образованию его мезоморфной формы III, характеризующейся трехмерным упорядочением. При добавлении воды к порошкообразному мезоморфному ЦД и при длительном перемешивании суспензии при $\sim 5^\circ\text{C}$ наблюдается постепенное формирование кристаллической “клетчатой” структуры I β -ЦД, т.е. происходит перекристаллизация макроциклов из водного раствора.

Таким образом, в отличие от молекулярных ожерелий упорядоченные колончатые структуры, образованные ЦД, не способны к обратимым переходам из одной формы в другую при гидратации или обезвоживании. Эти данные еще раз демонстрируют стабилизирующую роль полимеров, которые удерживают циклические молеку-

лы в составе комплекса при воздействии внешних факторов.

Полученные в работе продукты представляют собой материалы со сквозными цилиндрическими нанопорами, диаметр которых соответствует поперечному размеру полости ЦД. Возможно ли обратное "включение" полимеров в каналы, образованные макроциклами? Для ответа на этот вопрос было проведено такое исследование. Кристаллогидрат формы II β -ЦД в виде порошка перемешивали в 3%-ном растворе ППО-425 при 5°C. В этих условиях, согласно работе [14], ППО находится в истинно растворенном состоянии. Анализ продукта, выделенного после пятидневного контакта, показал отсутствие ППО. Более длительный (в течение 15 дней) контакт приводит к образованию продукта с высоким содержанием ППО, но весь полимер может быть полностью отмыт после кратковременного (1 ч) контакта с органическим растворителем. Учитывая невозможность извлечения за это время макромолекул из каналов, образованных ЦД, можно утверждать, что в полученном образце ППО был полностью адсорбирован на поверхности кристаллической формы II β -ЦД.

Как объяснить тот факт, что ЦД, образующие упорядоченные колончатые структуры II, не способны включать полимер во внутреннюю полость? Наиболее вероятно, что основной причиной является жесткость самой структуры II, ограничивающая ее участие в процессе согласованного рептационного движения полимерного гостя внутри канала. Заметим, что из литературы [15, 16] известны удачные эксперименты по включению полимеров в ковалентно спитые полимерные трубы на основе ЦД. Однако эти эксперименты проводились в гомогенных условиях, а именно, в водных растворах, когда гидратированные трубы обладают большей пространственной доступностью по сравнению с аналогичными структурами в твердой фазе. Кроме того, дополнительную положительную роль для достижения успешного результата в работе [16] сыграла и большая гибкость их полимерных цепей.

Итак, в настоящей работе выявлено новое свойство молекулярных ожерелей на основе ЦД и поликалиленоксидов, а именно, их способность "разбираться" под действием селективного по отношению к стержневому полимеру органического растворителя с образованием новых форм кристаллогидратов ЦД с колончатой упаковкой макроциклов. Сравнение свойств этих новых структур со

свойствами полимерных комплексов включения является яркой демонстрацией стабилизирующей роли полимера в составе молекулярных ожерелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harada A., Li J., Kamachi M. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. V. 19. № 7. P. 1322.
2. Harada A., Li J., Kamachi M. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 21. P. 5698.
3. Harada A., Li J., Kamachi M. // *Nature*. 1994. V. 370. № 6459. P. 128.
4. Harada A., Okada M., Kamachi M. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8406.
5. Szejtly J. *Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*. Budapest: Academiai Kiado, 1982.
6. Панова И.Г., Герасимов В.И., Калашников Ф.А., Топчиева И.Н. // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 641.
7. Панова И.Г., Герасимов В.И., Калашников Ф.А., Топчиева И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 2. С. 2077.
8. Панова И.Г., Матухина Е.В., Попова Е.И., Герасимов В.И., Топчиева И.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1228.
9. Huang L., Tonelli A. // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 38. № 4. P. 781.
10. Tonelli A.E. // *Polym. Int.* 1997. V. 43. P. 295.
11. Попова Е.И., Топчиева И.Н., Казарин Л.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2001. Т. 42. № 2. С. 125.
12. Fujita H., Ooya T., Kurisawa M., Yui N. // *Adv. Polym. Biomater. Sci.* 1997. P. 649.
13. Fujita H., Ooya T., Yui N. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 8. P. 2534.
14. Попова Е.И., Топчиева И.Н., Жаворонкова Е.В., Панова И.Г., Матухина Е.В., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 85.
15. Ikeda E., Okumura Y., Shimomura T., Ito K., Hayakawa R. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 9. P. 4321.
16. Okumura Y., Ito K., Hayakawa R. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. № 22. P. 5003.

The Use of Polymer Inclusion Complexes for the Synthesis of Columnar Structures Based on Cyclodextrins

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

**Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia*

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

Abstract—It was shown that treating polymer inclusion complexes with organic solvents selective with respect to a core macromolecule leads to a complete transition of polymers to solutions. Powder-like products obtained upon removal of the polymer and containing only cyclodextrin and water were found to be the unknown crystalline forms II of hydrated cyclodextrins with the columnar organization of macrocycles. The crystalline forms II are thermally less stable compared to the crystal hydrates of the initial cyclodextrins (forms I) and the related polymer complexes. The annealing of the crystalline form II of β -cyclodextrin brings about its transition to the mesomorphic modification III characterized by a three-dimensional ordering. The products with structures II and III constitute materials containing a significant amount of extended cylindrical nanopores with diameters of ~4.5, ~6.5, and ~10 Å for α -, β -, and γ -cyclodextrins, respectively. In this case, the II and III structures of β -cyclodextrin are incapable of reversible inclusion of polymers into channels formed by macrocycles.