

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 11, с. 1797–1806

СИНТЕЗ,  
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.458.8

### ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОТРУБКИ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ<sup>1</sup>

© 2003 г. И. Н. Топчиева, Ф. А. Калашников, В. В. Спиридовонов, Ю. А. Захарова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

119992 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 13.03.2003 г.

Принята в печать 03.07.2003 г.

В работе предложен модифицированный универсальный двухстадийный метод синтеза молекулярных трубок на основе циклодекстринов. На первой стадии получен комплекс циклодекстрина с полимером, причем в отличие от ранее предложенного метода вместо телехеликов использованы коммерческие полимеры и сополимеры. Вторая стадия (сшивание) проведена в гетерогенной системе с участием твердого комплекса. Молекулярная масса трубок определена по совокупности вискозиметрических и диффузионных данных и составила величину порядка  $(4\text{--}5) \times 10^3$ . Способность концевых групп полученных трубок образовывать комплексы включения изучена на примере связывания красителей. Методом нелинейного регрессионного анализа данных по спектрофотометрическому титрованию определены константы диссоциации соответствующих комплексов и доли связывающих центров в трубках. Для изучения связывания трубками поверхностно-активных веществ (додецилсульфат натрия и додециловый эфир полиэтиленоксида) использован метод конкурентного ингибирования. В тройных системах трубка–додецилсульфат натрия–краситель обнаружена зависимость связывания от порядка смещения реагентов и скорости их прибавления, что указывает на необратимость процесса. Полученные данные свидетельствуют об образовании тройных комплексов трубки с красителем и поверхностно-активным веществом.

#### ВВЕДЕНИЕ

Успехи современной супрамолекулярной химии в значительной степени связаны с достижениями в области изучения процессов самосборки, протекающих по типу “гость”–“хозяин”. В качестве молекулы “гостя” чаще всего выступают макроциклические соединения, среди которых наиболее распространены циклодекстрины (ЦД). ЦД – циклические олигосахариды, состоящие из 6 ( $\alpha$ -ЦД), 7 ( $\beta$ -ЦД) и 8 ( $\gamma$ -ЦД) глюкопиранозных звеньев, образующие комплексы включения с

широким кругом органических и неорганических соединений. Однако для дизайна искусственных рецепторов, способных узнавать молекулы “гость” нанометровых размеров, необходимо создание упорядоченных ансамблей из молекул ЦД, и в первую очередь ЦД-содержащих полимеров.

Основным требованием является создание таких структур, которые не только смогли бы обеспечить доступность лигандов к полости ЦД, но и включать лиганды сразу в несколько остатков ЦД, предварительно организованных в линейные структуры, объединенные общим каналом (полимерные трубки). Впервые синтез таких структур на основе  $\alpha$ -ЦД был осуществлен в работе [1]. Он сочетает в себе стадии молекулярной самосборки и химических превращений компонентов и прохо-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32611), Федеральной целевой программы “Интеграция” (прект И-0429).

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

дит в четыре стадии: образование инклюзионных комплексов (молекулярных ожерелей) на основе  $\alpha$ -ЦД и  $\alpha,\omega$ -полиэтиленоксид-бисамина, химическую модификацию концевых групп стержневого полимера объемистыми заместителями (стопперами), последующую стадию поликонденсации (межмолекулярного сшивания гидроксильных групп ЦД эпихлоргидрином) и, наконец, стадию отщепления стопперов, сопровождающуюся высвобождением полимера и образованием полимерной трубы. Стратегия синтеза напоминает метод молекулярных отпечатков [2], с той только разницей, что в качестве матрицы используют полимер, и на промежуточной стадии проводят синтез полиротаксана.

Надежность и воспроизводимость описанного метода синтеза полимерной трубы убедительно показана в работах нескольких независимых групп ученых [3–5]. Тем не менее, для широкого использования полимерных трубок в фундаментальных и прикладных исследованиях необходима разработка более простого метода синтеза. Очевидно, что так же, как и в предложенном ранее методе [3], стадии химической модификации ЦД должно предшествовать упорядочение ЦД, осуществляющееся в процессе образования полимерных инклюзионных комплексов. Отличие предлагаемого в настоящей работе метода синтеза от описанного выше состоит в том, что химическую модификацию ЦД осуществляли в твердой фазе. Проведение таких реакций не потребует применения полиротаксановой технологии, а, следовательно, позволит заменить телехелики на доступные коммерческие полимеры ПЭО и полипропиленоксид (ППО). Проведена характеристика полимерных трубок на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД и изучены их комплексообразующие свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

В работе использовали  $\beta$ -ЦД и эпихлоргидрин фирмы ICN; гидроксипропил- $\beta$ -циклогексстрины с  $M = 1338$  (фирмы "Cerestar") и  $1500$  (фирмы "Wacker")<sup>2</sup>; красители метилоранж и фенолфталеин фирмы "Merck"; ПАВ додецилсульфат натрия фирмы "Merck", додецилтриметиламмоний бромид фирмы "Aldrich" и Brij-35 фирмы "Merck"

<sup>2</sup> Образцы гидроксипропил- $\beta$ -ЦД любезно предоставлены С.М. Хомутовым.

без предварительной очистки. Проксанол Б-305 синтезирован в Московском научно-производственном объединении "Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей" и очищен от примесей гомополимеров по методу [6]. Тетраборат натрия и дигидрофосфат натрия производства РЕАХИМ перекристаллизовывали из воды. ПЭО фирмы "LOBA CHEMIE" с  $M = 1 \times 10^3$  очищали осаждением из хлористого метилена в эфир. Все растворители перед использованием перегоняли, степень чистоты контролировали по показателю преломления.

### *Получение трубок*

Комплексы полимера с ЦД получали как описано в работе [7]. Затем влажный комплекс (выделенный из  $0.5$  г  $\beta$ -ЦД) смешивали с эпихлоргидрином ( $7.6$  мл, 15-кратный избыток) и 10%-ным раствором щелочи ( $25$  мл). Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение  $15$  ч, после чего добавляли еще  $50$  мл щелочи и оставляли до полного растворения эпихлоргидрина.

Выделение трубок проводили с помощью ГПХ на колонке высотой  $450$  и диаметром  $16$  мм с перистальтическим насосом и УФ-детектором. Носителем служил гель Sephadex G-50 (coarse) фирмы "Pharmacia", а элюентом – дистиллированная вода.

### *Методы исследования*

Вязкость растворов  $\beta$ -трубок измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда при  $294$  К. Опыты по изотермической диффузии проводили на поляризационном интерферометре [8] в кюветах длиной  $1$  см по ходу луча при  $298$  К и концентрации растворов  $0.1$  г/дл. Инкремент показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  образца трубок рассчитывали из площади под интерференционным пиком при длине волны  $\lambda = 546$  нм.

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на фотометре AVL-5 фирмы AVL (Германия), снабженном Не-Не-лазером мощностью  $25$  мВт,  $\lambda = 630$  нм, в диапазоне углов рассеяния  $45^\circ$ – $135^\circ$ . Автокорреляционные функции флюктуаций интенсивности рассеянного света измеряли с помощью 280-канального логического коррелометра "ФотоКорр-М". Результаты измерений обрабатывали методом кумулянтов и

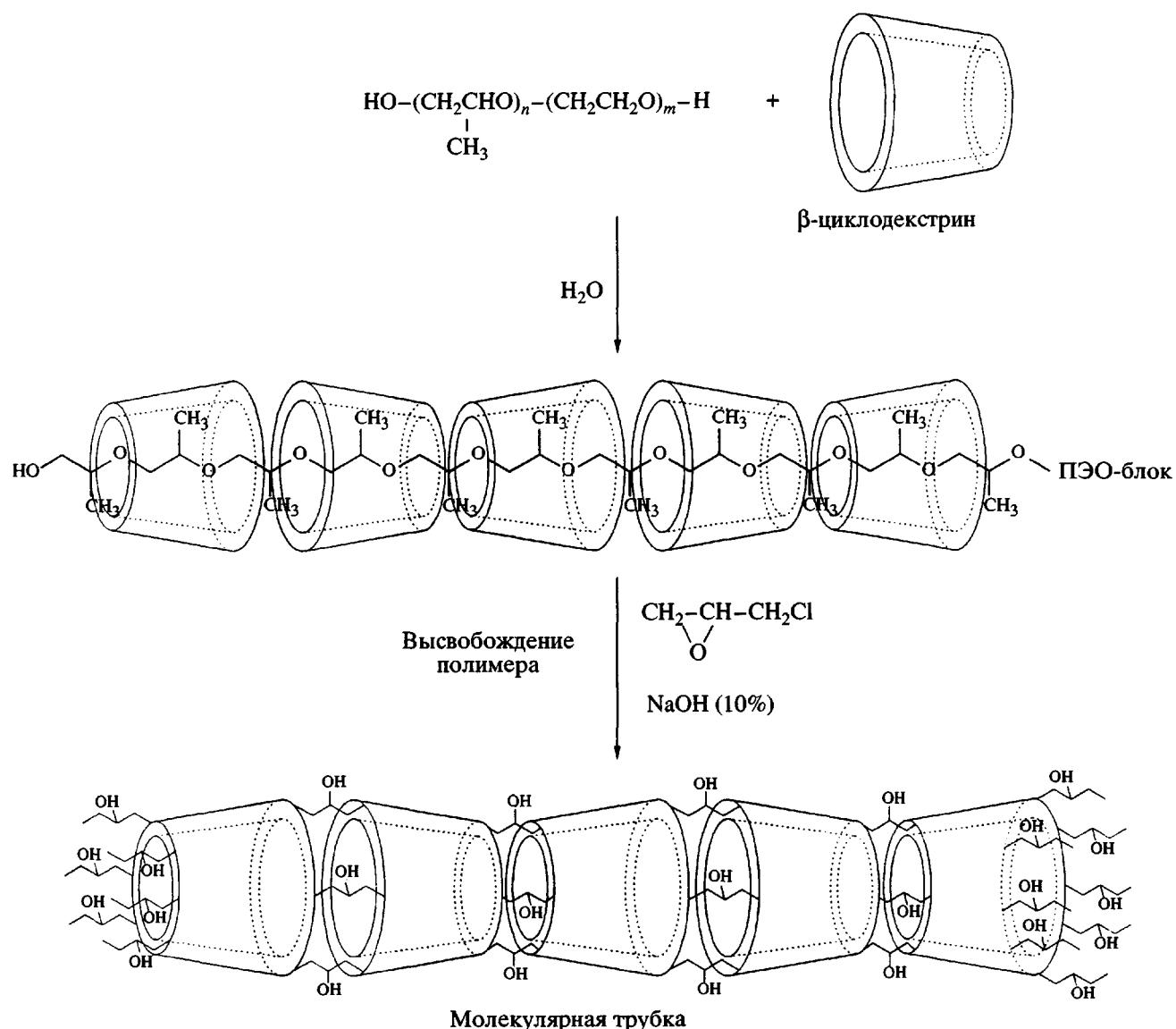


Рис. 1. Схема модифицированного синтеза ЦД-трубок.

методом регуляризации по Тихонову [9]. Величину радиусов эквивалентных гидродинамических сфер рассчитывали по уравнению Стокса. Перед измерениями образцы обеспыливали 4–5-кратным пропусканием через мембранные фильтры “Millipore” со средним размером пор 0.45 мкм.

Спектрометрические измерения выполняли на спектрофотометре “Ultrospec 4050” фирмы LKB с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см. Титрование фенолфталеином проводили в 0.01 М растворе тетрабората натрия (рН 9.2), при  $\lambda = 553$  нм, а метилоранжем – в 0.05 М фосфатном буфере (рН 2.67) при  $\lambda = 505$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез и молекулярно-массовые характеристики трубок*

В представленной работе осуществлен синтез трубок на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД ( $\alpha$ - и  $\beta$ -трубок), приведены их характеристики и комплексообразующие свойства. Рассмотрим модифицированный метод синтеза ЦД-трубок на примере  $\beta$ -трубок. Первая стадия синтеза заключается в формировании не растворимого в воде комплекса на основе двублочного сополимера ПЭО-ППО (проксанола Б-305) и  $\beta$ -ЦД. Вторую стадию, химическое сшивание молекул ЦД, нанизанных на полимерную цепь, эпихлоргидрином проводили в услови-

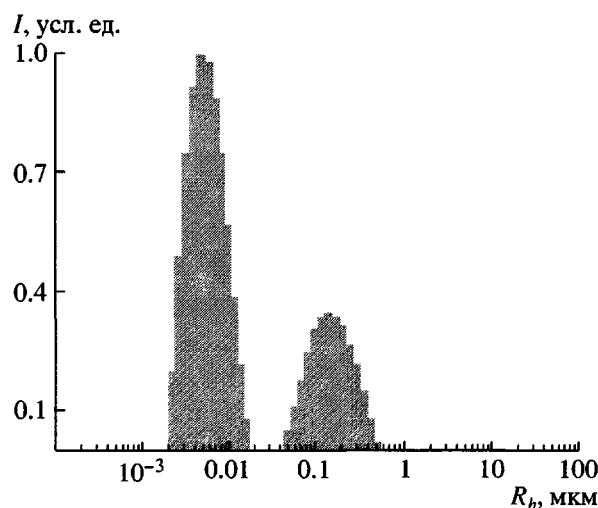


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам гидродинамического радиуса  $R_h$ .

ях, в которых полимерный комплекс находится в виде суспензии в растворе щелочи. Одновременно с процессом сшивания в щелочной среде происходит высвобождение полимера из полости трубки. Схема синтеза  $\beta$ -трубок представлена на рис. 1. Суспензионный метод, обладая указанными выше преимуществами, приводит к образованию конечного продукта с более высоким выходом по сравнению с описанным в литературе. Следует отметить, что увеличение соотношения ЭХГ : ЦД позволяет существенно увеличить выход трубок.

После проведения синтеза образцы  $\beta$ -ЦД выделяли из реакционной среды методом ГПХ. Молекулярную массу оценивали по вискозиметрическим и диффузионным данным; ее рассчитывали по формуле

$$M_{D\eta} = \frac{(A_0 T / \eta_0 D_0)^3}{[\eta]},$$

где  $\eta_0$  – вязкость растворителя (воды);  $A_0$  – гидродинамический инвариант, который принимали равным  $3.8 \times 10^{-10}$  или  $4 \times 10^{-10}$  эрг/моль $^{1/3}$  К,  $T$  – температура ( $24.5^\circ\text{C}$ ),  $D_0$  – коэффициент диффузии,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость образца. Характеристическая вязкость разных образцов была  $0.09$ – $0.10$  дL/g, а коэффициент диффузии равен  $(15 \pm 1) \times 10^{-7}$  см $^2$ /с. Характерно, что независимо от условий проведения реакции молекулярная

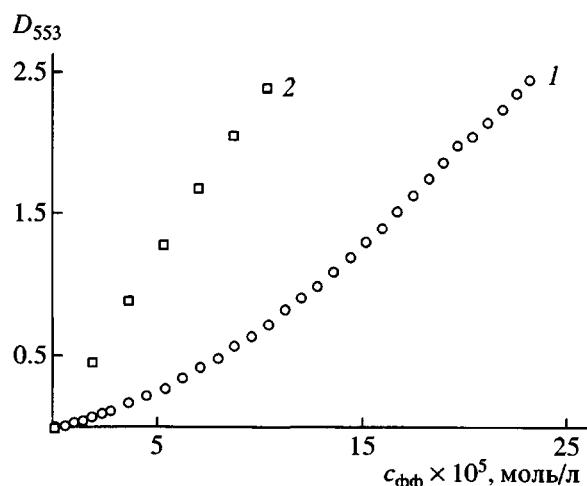


Рис. 3. Кривая титрования  $\beta$ -трубки ФФ (1) ( $c = 1.6 \times 10^{-3}$  осново- моль/л), 2 – оптическая плотность чистого ФФ.

масса  $\beta$ -трубок составляет  $\sim (4\text{--}5) \times 10^3$ , что соответствует образованию в среднем тетрамера.

По данным динамического светорассеяния, полученные трубы содержали две фракции: размеры частиц первой фракции 3.7–5.0 нм, а второй – 100–200 нм (рис. 2). Высокомолекулярная фракция была отчетливо видна только при малых значениях углов. Интенсивность рассеяния фракции превышала интенсивность рассеяния первой фракции только под углами меньше  $60^\circ$ , из чего следует, что содержание высокомолекулярной фракции незначительно. С другой стороны, при трехкратном разбавлении раствора не наблюдалось изменений в размерах частиц. Это позволяет предположить, что вторая фракция не является ассоциатом, а скорее всего представляет собой продукт межмолекулярного сшивания. Определенные указанным методом размеры частиц первой фракции хорошо согласуются с данными, полученными из диффузионно-вязкостных измерений.

#### Комплексообразующие свойства

**Системы трубка–краситель.** Одним из наиболее важных свойств молекулярных трубок является их способность к включению лигандов с образованием инклюзионных комплексов. Включение лигандов происходит за счет их связывания с доступными концевыми группами полимерных трубок, поэтому использование лигандов, обладающих высоким сродством к ЦД-трубкам, поз-

воляет определить число связывающих центров в образцах. Лигандом служил кислотно-основной индикатор фенолфталеин (ФФ), образующий прочные эквимольные комплексы включения с  $\beta$ -ЦД [10]. Количественное изучение этого процесса с использованием метода нелинейного регрессионного анализа позволяет определить два важных параметра: константу диссоциации  $K$  комплекса молекулярная трубка–краситель и долю ЦД-звеньев в трубках  $N$ , выполняющих роль связывающих центров.

Поскольку комплексообразование сопровождается существенным изменением УФ-спектра

ФФ, для наблюдения за процессом связывания был использован спектрофотометрический метод. Коэффициент экстинкции комплекса  $\epsilon$  при длине волны  $\lambda = 553$  нм, соответствующей максимуму поглощения свободного ФФ в видимой области спектра, близок к нулю.

Количественное определение связывания проводили путем титрования ЦД-трубок ФФ (прямое титрование) или фенолфталеина ЦД-трубками (обратное титрование). Кривая прямого титрования трубок ФФ представлена на рис. 3. Параметры связывания при прямом титровании рассчитывали по формуле

$$\Delta D = E \frac{c_{\text{титр.}} + NL_0 + K - \sqrt{(c_{\text{титр.}} + NL_0 + K)^2 - 4c_{\text{титр.}}NL_0}}{2},$$

где  $\Delta D = D(\Phi\Phi_{\text{исх}}) - D(\Phi\Phi_{\text{тек}})$ ,  $E$  – коэффициент экстинкции комплекса,  $c_{\text{титр.}}$  – концентрация титранта,  $N$  – доля связывающих центров,  $K$  – константа диссоциации,  $L_0$  – исходная концентрация лиганда ( $\beta$ -трубки в мономерных звеньях<sup>3</sup>).

Вычисленные параметры связывания приведены в табл. 1. Отметим, что полученные значения  $K$  и  $N$  для всех изученных систем не зависят от порядка прибавления реагентов. Здесь же для сравнения приведены константы диссоциации комплексов  $\beta$ -ЦД–ФФ. Как следует из химической структуры трубок, мономерное звено представляет собой  $\beta$ -ЦД, модифицированный остатками глицерина. Поэтому более строго было бы сравнивать константы диссоциации комплексов ФФ с ЦД-трубками и с замещенными  $\beta$ -ЦД. В качестве модели мы выбрали гидроксипропилзамещенные  $\beta$ -ЦД (ГП- $\beta$ -ЦД), представляющие собой статистическую смесь изомеров. Определение константы диссоциации комплексов ФФ с двумя образцами ГП- $\beta$ -ЦД, отличающимися степенями замещения, показало, что  $K$  комплексов не зависит от степени замещения и составляют  $6 \times 10^{-5}$  моль/л, т.е. близки к величине  $K$  для исходного  $\beta$ -ЦД. Сопоставление величин  $K$  для  $\beta$ -трубок и модельных ЦД показывает, что это величины одного порядка. Следовательно, сродство ФФ к  $\beta$ -ЦД и к концевым группам ЦД-трубок практически одинаково.

<sup>3</sup> В качестве мономерного звена  $\beta$ -трубки использовались фрагменты  $\beta$ -ЦД, содержащего три мостиковых заместителя. Молекулярная масса мономерного звена составляет  $\sim 1.3 \times 10^3$ .

во. Второй важный параметр, характеризующий комплексообразующие свойства трубчатых полимеров – доля связывающих центров. Как видно из табл. 1, эти значения для образцов  $\beta$ -трубок находятся в интервале 0.10–0.13. Сопоставляя полученные значения с вычисленными, исходя из ММ трубок (тетрамера), легко видеть, что экспериментально полученные величины оказались существенно ниже. Это позволяет предположить, что в результате присоединения 1,2-диоксипропильных фрагментов ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ ) к концевым группам трубок происходит экранирование внутренней полости концевых групп трубок, т.е. уменьшение их эффективного диаметра. Вычисленные значения  $N$  указывают на неоднородность образцов по степени замещения гидроксильных групп концевых ЦД, а также на то, что лишь часть олигомеров обладает способностью к связыванию с лигандами.

Таблица 1. Параметры связывания  $\beta$ -ЦД и  $\beta$ -трубок с фенолфталеином

Образцы	$K \times 10^5$ , моль/л	Доля связывающих центров $N$
$\beta$ -ЦД	$3.8 \pm 0.3$	1
ГП- $\beta$ -ЦД ( $M_w = 1338$ )	$6.0 \pm 0.8$	1
ГП- $\beta$ -ЦД ( $M_w = 1500$ )	$6 \pm 1$	1
$\beta$ -Трубка (образец 1)	$6.0 \pm 0.2$	$0.11 \pm 0.002$
$\beta$ -Трубка (образец 2)	$6.4 \pm 0.6$	$0.1 \pm 0.009$
$\beta$ -Трубка (образец 3)	$3.2 \pm 0.4$	$0.13 \pm 0.006$

**Таблица 2.** Параметры связывания ЦД и молекулярных трубок с метилоранжем

Образцы	$K$ , моль/л	Доля связывающих центров $N$
$\beta$ -ЦД	$(1.3 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	1
ГП- $\beta$ -ЦД ( $M_w = 1338$ )	$(1.25 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	1
$\alpha$ -ЦД	$(3.5 \pm 0.08) \times 10^{-4}$	1
$\beta$ -Трубка (образец 1)	$(5.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$0.13 \pm 0.01$
$\beta$ -Трубка (образец 4)	$(9.0 \pm 0.09) \times 10^{-6}$	$(4.4 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
$\beta$ -Трубка (образец 5)	$(1.8 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	$(7.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
$\alpha$ -Трубка (образец 6)	$(1.0 \pm 0.02) \times 10^{-5}$	$0.02 \pm 0.01$

Образцы 4 и 5 из табл. 2, полученные при большом избытке ЭХГ, вообще не образуют комплексов с ФФ. Однако они связывают меньший по размеру краситель, метилоранж. Одновременно увеличивается сродство лиганда к концевой группе трубы, что проявляется в уменьшении констант диссоциации  $K$  комплекса  $\beta$ -трубка + метилоранж на 2 порядка ниже соответствующего комплекса с модельными ЦД. Это является следствием более высокой лигандной специфичности метилоранжа по сравнению с ФФ (сродство последнего к концевой группе трубы и  $\beta$ -ЦД одинаково). Сравнение параметров, характеризующих связывание трубок, имеющих различный эффективный диаметр внутренней полости при одинаковой длине трубы (табл. 2, образцы 1, 4 и 5), показывает, что увеличение сродства

происходит антибатно с уменьшением доли связывающих центров. Как и следовало ожидать,  $\alpha$ -трубки связывают метилоранж, причем сродство концевых групп  $\alpha$ -трубки к лиганду несколько выше по сравнению с  $\alpha$ -ЦД.

**Системы трубка–краситель–третий компонент.** Учитывая особенности строения концевых групп молекулярных трубок, можно ожидать, что наиболее эффективными лигандами будут линейные алифатические соединения, характеризующиеся малым диаметром поперечного сечения, например ПАВ. Использование метода конкурентного ингибиования, а именно спектрофотометрического титрования трубок красителем в присутствии ПАВ, позволяет оценить его сродство к концевым группам и определить долю концевых групп, связывающих ПАВ.

С этой целью в качестве лиганда нами был использован додецилсульфат натрия (ДСН). Известно, что он образует комплексы с концевыми группами  $\alpha$ -трубки, т.е. одна молекула олигомера связывает две молекулы ДСН [11]. Нами было проведено титрование трубы в смеси с ДСН красителем (прямое титрование) и титрование трубы в смеси с красителем додецилсульфатом (обратное титрование).

Кривая титрования трубок фенолфталеином в присутствии ДСН по форме существенно отличается от аналогичной кривой, полученной в отсутствие ПАВ, и имеет сложный характер (рис. 4). На этой кривой можно выделить два участка: нелинейный, обусловленный связыванием ФФ трубками, и линейный, экстраполирующийся в начало координат и имеющий наклон, равный коэффициенту экстинкции свободного ФФ. Анализ кривых, полученных при различных концентрациях ДСН, свидетельствует об образования трой-

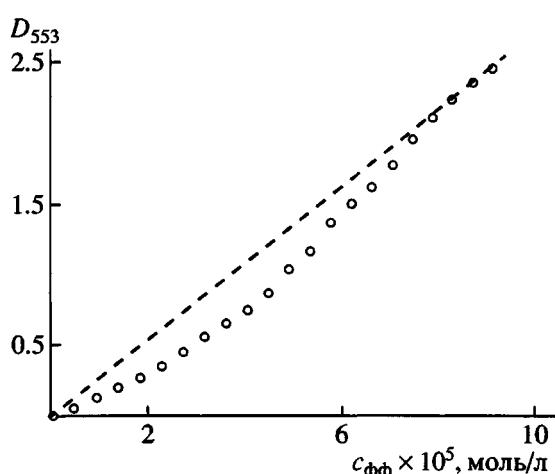


Рис. 4. Кривая титрования смеси  $\beta$ -трубка + ДСН фенолфталеином. Растворитель – 0.01 М раствор тетрабората натрия (рН 9.2). Штриховая линия – оптическая плотность чистого ФФ. Концентрация трубы  $0.5 \times 10^{-3}$  осново-моль/л;  $[ДСН] = 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л. Коэффициент экстинкции ФФ равен 27000 л/моль см.

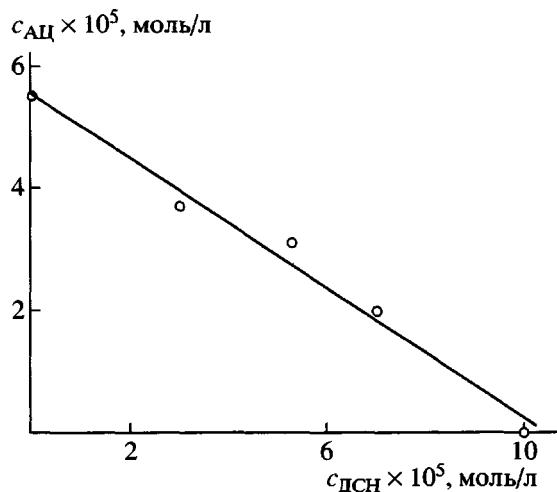


Рис. 5. Зависимость концентрации свободных активных центров трубки  $c_{\text{АЦ}}$  от концентрации добавленного ДСН

ных комплексов, когда в концевую группу трубки (по-видимому, в широкий конец ЦД) включаются оба лиганды. В таких комплексах молекула ФФ частично выталкивается из полости ЦД, благодаря чему изменяется ее коэффициент экстинкции, который становится равным коэффициенту экстинкции свободного ФФ.

Зависимость числа активных центров, полученных в результате обсчета нелинейных участков кривых, от концентрации ДСН представляет собой прямую линию, отсекающую на оси абсцисс величину, равную концентрации ДСН, при которой все концевые группы  $\beta$ -трубок заполнены молекулами ПАВ (рис. 5). Отношение этой величины к концентрации активных центров в  $\beta$ -трубках равно двум. Таким образом, было определено число активных центров в трубке, включающих молекулы ДСН; это число оказалось вдвое больше соответствующей величины, характеризующей включение молекул красителя.

О сложном характере процессов, протекающих в тройных системах, свидетельствуют также данные обратного титрования, т.е. изучение зависимости оптической плотности  $D$  раствора, содержащего комплекс  $\beta$ -трубка–ФФ от концентрации ДСН. Увеличение  $D$  с ростом концентрации ДСН представляет собой кривую с насыщением (рис. 6, кривая 1), причем оптическая плотность раствора на участке кривой, соответствующем насыщению, оказывается существенно

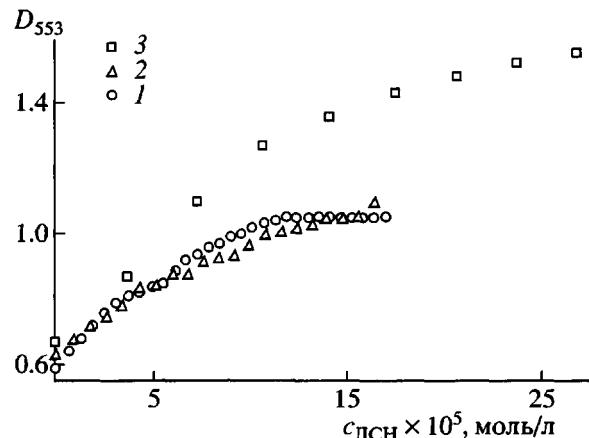


Рис. 6. Кривые титрования смеси  $\beta$ -трубка + ФФ додецилсульфатом натрия. Растворитель – 0.01 М раствор тетрабората натрия (рН 9.2). Титрант добавляли порциями по 5 (1), 7 (2) и 30 мкл (3). Концентрация трубки  $5 \times 10^{-4}$  осново-моль/л,  $[\text{ФФ}] = 9 \times 10^{-5}$  моль/л.

ниже значения  $D$ , отвечающего поглощению свободного красителя. Так, для системы, содержащей  $c_{\text{трубок}} = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $c_{\text{ФФ}} = 9 \times 10^{-5}$  моль/л,  $c_{\text{ДСН}} = 2.5 \times 10^{-4}$  моль/л в случае прямого титрования измеренная оптическая плотность составляет 2.4, а при обратном титровании  $D = 0.8$ . Следовательно, значение предельной оптической плотности, характеризующее те или иные продукты реакции, зависит от предыстории приготовления реакционной смеси. Это в свою очередь указывает на то, что процесс комплексообразования в тройной системе  $\beta$ -трубка–ДСН–ФФ подчиняется скорее кинетическому, чем термодинамическому контролю. Об этом же свидетельствует и то, что вид кривых титрования смеси  $\beta$ -трубка + ФФ додецилсульфатом натрия зависит от того, с какой скоростью (или какими порциями) добавляли ДСН к смеси (рис. 6).

Излом на кривой титрования 1 (рис. 6) соответствует предельной концентрации молекул ДСН, включающихся в трубки в присутствии ФФ. Сравнение этой величины с концентрацией активных концевых групп в  $\beta$ -трубке, показывает, что на один активный центр трубки (определенный титрованием с ФФ) приходятся две молекулы ДСН. Отсюда следует, что в широкой части трубки формируется тройной комплекс, содержащий одну молекулу ФФ и одну молекулу ДСН. В узкую концевую группу включена вторая молекула ДСН. Сравнение данных прямого и обратного ти-

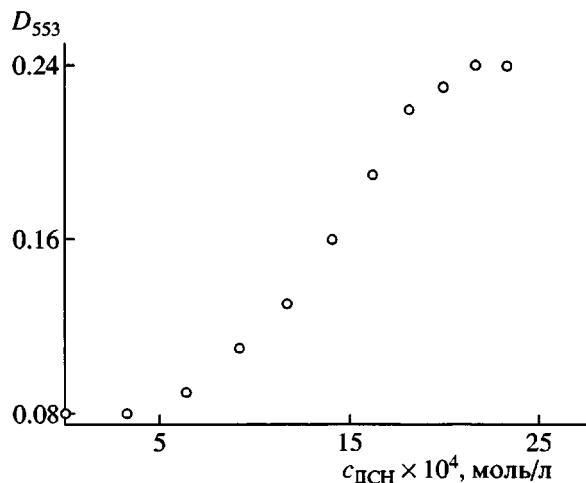


Рис. 7. Кривая титрования системы ГП-β-ЦД ( $1.5 \times 10^{-3}$  моль/л) + ФФ ( $2 \times 10^{-5}$  моль/л) додецилсульфатом натрия.

трования указывает на идентичность процессов, приводящих к образованию тройных комплексов. Различия в значениях оптических плотностей, регистрируемых при одинаковых концентрациях всех трех компонентов, обусловлены различиями в коэффициентах экстинкции ФФ, входящего в состав тройных комплексов. Это в свою очередь связано с различной глубиной погружения ФФ во внутреннюю полость концевых групп. Следует отметить, что аналогичные эффекты несовпадения результатов прямого и обратного титрования наблюдаются и при изучении тройных систем β-трубки–метилоранж–ДСН.

Таким образом, анализ кривых титрования полимерных трубок в системах, содержащих ПАВ и краситель, позволил обнаружить образование тройных комплексов. Это согласуется с примерами получения тройных комплексов в условиях, когда формирование полимерных инклюзионных комплексов происходит в присутствии низкомолекулярных ароматических соединений [12]. В работе [13] продемонстрировано также образование тройных комплексов, включающих β-ЦД, ПАВ и такие объемистые лиганды, как нафталин и пиран.

Представляло интерес выяснить, связаны ли описанные выше особенности поведения трубок в процессе комплексообразования с двумя лигандами с колончатой структурой молекулы “хозяина”? С этой целью нами было изучено связывание тех же лигандов с ГП-β-ЦД (рис. 7). Было по-

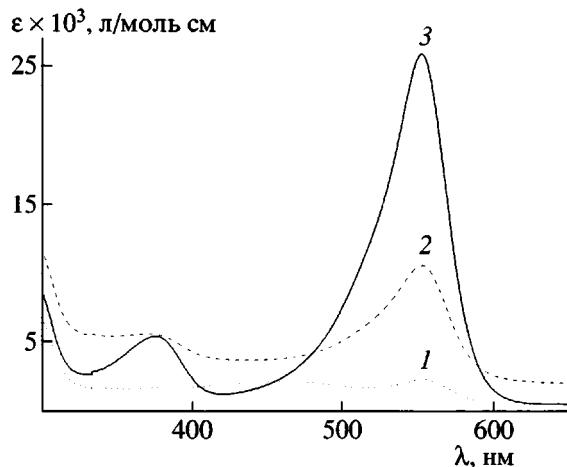


Рис. 8. Спектры ФФ в присутствии ГП-β-ЦД (1) и ГП-β-ЦД + ДСН (2); 3 – спектр чистого фенолфталеина.

казано, что введение ДСН существенно влияет на форму кривых титрования ГП-β-ЦД фенолфталеином; измеряемые оптические плотности в тройных системах не зависят от порядка смешения реагентов; титрование системы ГП-β-ЦД–ФФ додецилсульфатом натрия описывается кривой с насыщением, причем предельное значение оптической плотности существенно ниже значения оптической плотности, соответствующего свободному ФФ.

На рис. 8 приведены УФ-спектры ФФ в присутствии ГП-β-ЦД (кривая 1) и в тройной системе, содержащей ГП-β-ЦД и ДСН (кривая 2). Видно, что коэффициент экстинкции ФФ в тройной системе находится в промежутке между  $\epsilon$  свободного ФФ (кривая 3) и бинарного комплекса ФФ–ГП-β-ЦД (кривая 1). Это подтверждает предположение об образовании тройного комплекса ФФ–ГП-β-ЦД–ДСН. Совокупность полученных данных указывает на то, что в системе ГП-β-ЦД–ФФ–ДСН формирование тройных комплексов происходит обратимо. Сравнивая комплексообразующие свойства ЦД-трубок и ГП-β-ЦД с двумя лигандами, можно сделать вывод, что колончатая структура ЦД-трубок существенно влияет на процесс комплексообразования, по-видимому, обеспечивая более прочное связывание гидрофобного фрагмента каждого из лигандов. Это в конечном счете и приводит к кинетическим затруднениям в процессе диссоциации комплекса.

Таким образом, как показано в нашей работе, процессы связывания красителей трубками происходят обратимо. К такому же выводу пришли авторы работы [11], изучая взаимодействие  $\alpha$ -трубок с ДСН. Напротив, в тройных системах, где в качестве лигандов одновременно выступают краситель и ДСН, стадии комплексообразования и диссоциации комплекса существенно замедляются, что затрудняет достижение равновесия в наблюдаемые интервалы времени, поэтому процессы связывания становятся необратимыми. Схематически процессы, протекающие в тройной системе трубка–краситель–третий компонент, представлены на рис. 9.

С помощью спектрофотометрического метода изучено взаимодействие трубок с двумя другими ионными и неионными ПАВ (Brij-35 и додецилтриметиламмоний бромидом), содержащими одинаковые по длине алифатические гидрофобные хвосты, размер которых совпадает с длиной гидрофобной части ДСН. В качестве критерия, используемого для сравнения эффективности связывания ПАВ с трубками, была изучена способность ПАВ вытеснять краситель из полости трубы. Для этого определяли концентрацию ПАВ, при которой кривая прямого титрования трансформируется в прямую линию с наклоном, равным коэффициенту экстинкции свободного красителя. Такие эксперименты были проведены в системе трубка (табл. 2, образец 4)–метилоранж–ПАВ. Показано, что ДСН и Brij-35 обладают примерно одинаковым средством к  $\beta$ -трубкам. Взаимодействие катионного додецилтриметиламмоний бромида не может быть изучено методом конкурентного ингибиования, поскольку он предпочтительно образует смешанные структуры с метилоранжем, что, по-видимому, обусловлено электростатическими взаимодействиями между полярной группой ПАВ и сульфогруппой метилоранжа.

Наряду с ПАВ в качестве третьего компонента нами были использованы полимеры ПЭО и ППО. Оказалось, что ППО не влияет на ход кривой титрования ЦД-трубок красителем. В то же время введение добавок ПЭО молекулярной массы  $1 \times 10^3$  приводит к полному вытеснению ФФ из полости трубы лишь при очень большом избытке, составляющем порядка 300 звеньев окиси этилена на мономерное звено ЦД-трубки. Сравнивая комплексообразующие свойства ПЭО и ПАВ,

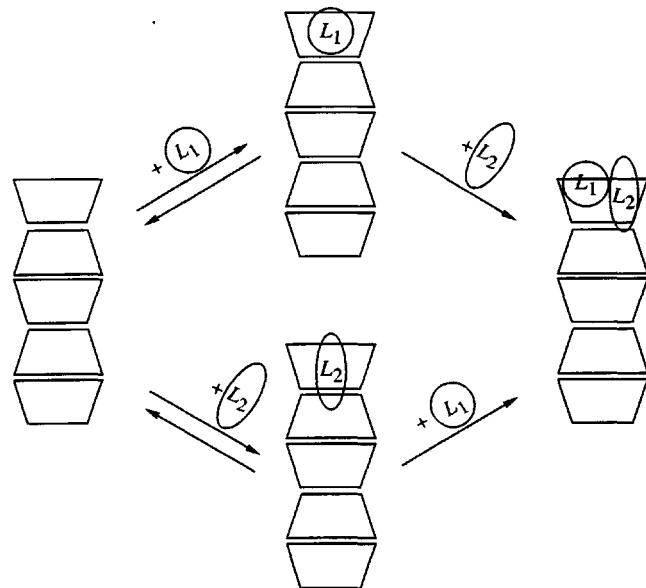


Рис. 9. Схема образования комплексов в системе  $\beta$ -трубка–краситель–третий компонент.

молекулы которых имеют одинаковые диаметры поперечного сечения, видно, что гидрофобный хвост ПАВ обладает гораздо большим средством к внутренней полости трубы, чем ПЭО. Это хорошо согласуется с известными представлениями о существенном вкладе гидрофобных взаимодействий в комплексообразование с ЦД [14]. Специальными опытами было показано, что оптическая плотность раствора ФФ, содержащего ЦД-трубки и ПЭО, зависит от порядка добавления лигандов к ЦД-трубке, что указывает на необратимый характер формирования тройных комплексов. Добавки ППО не оказывают влияния на связывание красителя, по-видимому, из-за большего диаметра поперечного сечения полимерной цепи. В этом случае включение ППО в состав трубы кинетически затруднено и тройной комплекс не образуется.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря разработанному методу синтеза нанотрубки на основе циклодекстринов становятся доступными и могут быть использованы как комплексообразователи нового поколения. Изучение комплексообразующих свойств  $\beta$ -трубок в присутствии двух лигандов позволило выяснить специфику колончатых структур. Оказалось, что в отличие от исходных циклодекстринов, также образующих тройные комплексы, комплексооб-

разование с участием  $\beta$ -трубок происходит необратимо. Это обусловлено тем, что колончатые структуры обеспечивают более прочные контакты с лигандами. Обнаруженные свойства таких структур могут послужить основой для их дальнейшего практического применения.

Авторы выражают благодарность В.А. Кабанову за плодотворное обсуждение результатов, А.Б. Мельникову, Г.Е. Полушкиной и А.В. Лезову за помощь в определении ММ трубы, а также Б.И. Курганову и С.М. Хомутову за интерес к работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // *Nature*. 1991. V. 354. № 6348. P. 56.
2. *Hishiya T., Asanuma A., Komiya M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 124. № 4. P. 570.
3. *Harada A., Li J., Kamachi M.* // *Nature*. 1993. V. 364. № 6437. P. 516.
4. *Ceccato M., Nostro P. L., Rossi C., Bonechi C., Donati A., Baglioni P.* // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. № 26. P. 5094.
5. *Ikeda E., Okumura Y., Shimomura T., Ito K., Hayakawa R.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 9. P. 4321.
6. *Панова И.Г., Герасимов В.И., Калашников Ф.А., Топчиеva И.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 12. С. 2077.
7. *Панова И.Г., Герасимов В.И., Ташлицкий В.Н., Топчиеva И.Н., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С.663.
8. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. *Eugene Stanley H.* // Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford: Oxford Univ. Press, 1971.
10. *Makela M., Korpela T., Laakso S.* // Biochem. Biophys. Methods. 1987. V. 14. № 2. P. 85.
11. *Ikeda T., Ooya T., Yui N.* // Polym. Adv. Technol. 2000. V. 11. № 12. P. 830.
12. *Топчиева 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.
13. *Hashimoto S., Thomas J.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 16. P. 4655.
14. *Connors K.A.* // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 5. P. 1325.

### Polymer Nanotubes Based on Cyclodextrins

**I. N. Topchieva, F. A. Kalashnikov, V. V. Spiridonov, and Yu. A. Zakharova**

*Faculty of Chemistry, Moscow State University  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

**Abstract**—A modified universal two-stage method for the synthesis of molecular tubes based on cyclodextrins was developed. At the first stage, a cyclodextrin complex with a polymer was prepared, with commercial polymers and copolymers being used instead of telechelics usable in a previously described method. The second stage (crosslinking) was accomplished in a heterogeneous system with participation of a solid complex. The molecular mass of the tubes was determined from the entire body of viscometric and diffusion data and was estimated to be of the order of  $(4-5) \times 10^3$ . The ability of end groups of the tubes to form inclusion complexes was exemplified by the binding of dyes. Dissociation constants of the corresponding complexes and the fraction of binding centers in the tubes were determined by the nonlinear regressive analysis of spectrophotometric titration data. The binding of surfactants (sodium dodecyl sulfate and poly(ethylene oxide) dodecyl ether) with tubes was studied by the competitive inhibition method. In tube–sodium dodecyl sulfate–dye ternary systems, the binding was shown to be dependent on the order of reagent mixing and the rate of their addition, thereby indicating the irreversibility of the process. The data obtained provide evidence that tube–dye–surfactant ternary complexes are formed.