

УДК 541.64.543.422.4

## ПРЯМОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ИНКЛЮЗИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(ПРОПИЛЕНОКСИДА) И $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Е. И. Попова, Л. А. Казарин, И. Н. Топчиева

*(кафедра высокомолекулярных соединений)*

**В настоящей работе предложен подход к полному определению состава комплексов включения на примере системы  $\beta$ -циклодекстрин–поли(пропиленоксид)–вода. Содержание каждого из компонентов оценивали независимым методом: содержание циклодекстрина определяли поляриметрически; полимера – методом ИК-спектроскопии; воды – термогравиметрическим анализом.**

Широко известны комплексы включения (КВ) циклодекстринов (ЦД) и поли(алкиленоксидов) (молекулярные ожерелья, МО), представляющие собой структуры, в которых десятки макроциклов нанизаны на полимерную цепь [1]. Такие комплексы образуются, как правило, при смешении водных растворов компонентов, при этом продукты выделяются в твердую фазу. Анализ твердых КВ показал, что в их состав входит вода. Молекулы воды выполняют роль агента, обеспечивающего контакт между расположенными вдоль цепи ЦД за счет образования межмолекулярных водородных связей.

По мнению специалистов, работающих в области супрамолекулярной химии, определение состава КВ является одной из наиболее трудных задач [2]. В литературе описано несколько *прямых* и *косвенных* методов определения состава КВ. К числу *прямых* методов относятся поляриметрический, позволяющий оценить содержание оптически активных ЦД в составе КВ [3]; использование изотопно-меченых полимеров [4] и термогравиметрический анализ (по потере массы образца комплекса в ходе низкотемпературного отжига судят о содержании воды) [5]. К числу *косвенных методов*, позволяющих определить молярное соотношение компонентов в КВ, относится метод, использованный в работах А. Харада. Он состоит в изучении зависимости массы выделенного комплекса от количества добавленного полимера [1, 6]. Другой *косвенный* метод, представленный этой же группой ученых, основывается на данных ПМР-спектроскопии. Соотношение «гость» – «хозяин» определяли, сравнивая интенсивность пиков  $\beta$ -циклодекстрина (1H) и метильных групп поли(пропиленоксида) (ППО).

Чаще всего выводы о составе МО делаются на основании данных по содержанию только одного из компонентов (как правило, ЦД). В лучшем случае определяется соотношение ЦД – полимер. Наиболее объективная характеристика состава МО включает определение содержания всех трех компонентов (циклодекстрина, полимера и воды) независимыми методами. В настоящей работе на примере системы  $\beta$ -ЦД – ППО – вода проведена полная характеристика состава комплексов включения; впервые предложен простой и быстрый способ определения содержания в комплексах ППО методом ИК-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

В работе использовали  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД) фирмы «Cyclolab», ППО фирмы «Aldrich» ММ = 3500; образцы ППО фирмы «Wako» (значения ММ соответствуют 1000, 2000 и 3000), любезно предоставленные проф. Й. Иное, без дополнительной очистки. ДМФА и четыреххлористый углерод марки «ч.д.а.» и NaOH фирмы «Chemapol» (Чехословакия) использовали без очистки.

Синтез комплексов  $\beta$ -ЦД–ППО проводили следующим образом: навеску ППО массой 20,4 мг растворяли в ледяной воде (1,5; 2,5; 3,5 и 4 мл для ППО–1000, ППО–2000, ППО–3000 и ППО–3500 соответственно). После полного растворения полимера к полученной системе добавляли 10 мл охлажденного 2%-го раствора  $\beta$ -ЦД. Смесь выдерживали на холоду не менее 12 ч. Образовавшийся осадок выделяли центрифугированием, промывали 2 раза холодной водой (3 мл) и сушили в вакуумном эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  до постоянной массы. Отжиг комплексов проводили в сушильном шкафу при температуре 90° в течение 4 ч.

Оптическую активность комплексов измеряли на поляриметре «ВНИЭКИПРОДМАШ» А1-ЕПО в кювете длиной 0,25 дм.

*Построение калибровочной прямой.* Готовили серию растворов  $\beta$ -ЦД в ДМФА (0,14; 0,25; 0,35; 0,46; 0,56 и 0,66%), объем каждого образца составлял 3 мл.

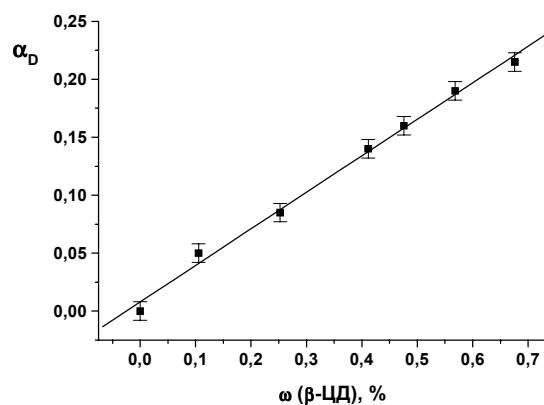


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения содержания  $\beta$ -ЦД поляриметрическим методом

Полученные растворы выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре. Измеряли угол вращения плоскости поляризации  $\alpha_D$  растворов. Экспериментальные данные наносили на график в координатах « $\alpha_D$  – концентрация  $\beta$ -ЦД». Калибровочную прямую проводили по методу наименьших квадратов (МНК) (рис. 1)

$$y = k \cdot x + b; k = 0,0110 \pm 0,0004; b = 0,008 \pm 0,005.$$

**Определение содержания  $\beta$ -ЦД в составе образцов.** Навеску комплекса массой ~15 мг растворяли в 3 мл ДМФА, выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре и измеряли  $\alpha_D$  полученного раствора. По калибровочной кривой определяли концентрацию ЦД в растворе и рассчитывали массовую долю  $\beta$ -ЦД в составе комплекса,  $\omega_{\text{компл}}$  ( $\beta$ -ЦД).

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре «Specord M-80» фирмы «Carl Zeiss» (Германия). Исследуемый раствор помещали в микрокювету из флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) толщиной  $d = 110$  мкм и снимали на пропускание против воздуха.

**Построение калибровочной прямой.** Готовили серию растворов ППО в четыреххлористом углероде (2,18; 1,60; 1,25; 0,95; 0,64 и 0,32 мас.%), объем каждого образца составлял 500 мкл. Регистрировали ИК-спектры растворов в диапазоне волновых чисел  $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ . По спектру оценивали интенсивность полосы поглощения при  $2972 \text{ см}^{-1}$  ( $I$ ); рассчитывали оптическую плотность ( $D$ )

$$D = -\log \frac{100 - I}{100}.$$

Экспериментальные данные наносили на график в координатах  $D$  – массовая доля ППО в растворе  $\text{CCl}_4$  ( $\omega_{\text{раствор}}$  (ППО)). Калибровочную прямую проводили по методу наименьших квадратов (МНК) (рис. 2.):

$$y = k \cdot x + b; k = 0,181 \pm 0,008; b = 0,018 \pm 0,009.$$

**Определение содержания ППО в составе образцов.** Навеску комплекса массой ~50 мг растворяли в 1,5 мл NaOH (0,2 N) и экстрагировали 500 мкл  $\text{CCl}_4$ . Органический слой отделяли и помещали в кювету. ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне  $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$  и рассчитывали значение  $D$  при  $2972 \text{ см}^{-1}$ . По калибровочной кривой определяли массовую долю ППО в растворе  $\text{CCl}_4$ . Рассчитывали содержание ППО в составе комплекса по формуле

$$\omega_{\text{компл}} (\text{ППО}), \% = \frac{797,5 \text{ мг} \cdot \omega_{\text{раствор}} (\text{ППО}), \% \cdot 100\%}{m_{\text{компл}}, \text{ мг} \cdot (100 - \omega_{\text{раствор}} (\text{ППО}), \%)}.$$

Приведенная формула не учитывает степень экстракции полимера из водного раствора в органическую фазу. Специальными опытами было показано, что для образцов ППО с молекулярными массами от 1000 до 3500 она составляет 95–100%.

### Обсуждение результатов

Анализ состава КВ включает определение содержания каждого из компонентов независимым методом. В настоящей работе проведен анализ комплексов включения между  $\beta$ -ЦД и ППО различных молекулярных масс.

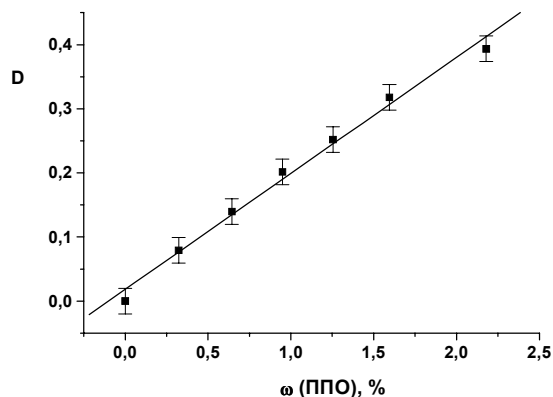


Рис. 2. Калибровочная кривая для определения содержания поли(пропиленоксида) методом ИК-спектроскопии

Содержание ЦД определяли с использованием поляриметрического метода. Этот метод впервые предложен в работе [3] для определения содержания  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ЦД в составе КВ с трехблочными сополимерами поли(этиленоксид) – ППО. Известно, что ЦД, представляющие собой циклические олигосахариды, проявляют оптическую активность (каждое звено ЦД содержит 5 асимметричных атомов углерода). В то же время поли(алкиленоксиды), обычно используемые для получения КВ, оптически неактивны. Измерение оптической активности проводили в растворах комплексов с концентрацией ЦД не менее 0,15 вес.%. В настоящей работе в качестве растворителя для комплексов  $\beta$ -ЦД–ППО был выбран ДМФА.

Универсальным подходом к определению содержания полимера в составе КВ является разрушение комплекса щелочью в водной среде и экстракция полимера в органическую фазу. В настоящей работе применимость этого метода была показана на примере системы  $\beta$ -ЦД–ППО. Определение содержания поли(пропиленоксида) проводили методом ИК-спектроскопии. Удобной репортерской группой в макромолекуле поли(пропиленоксида) является метильная группировка. Валентные колебания метильной группы проявляются в диапазоне волновых чисел  $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания – в области  $1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 3 представлен спектр раствора ППО с  $M_n = 3500$  в четыреххлористом углероде. Как видно из рис. 3, наиболее интенсивной является полоса с максимумом

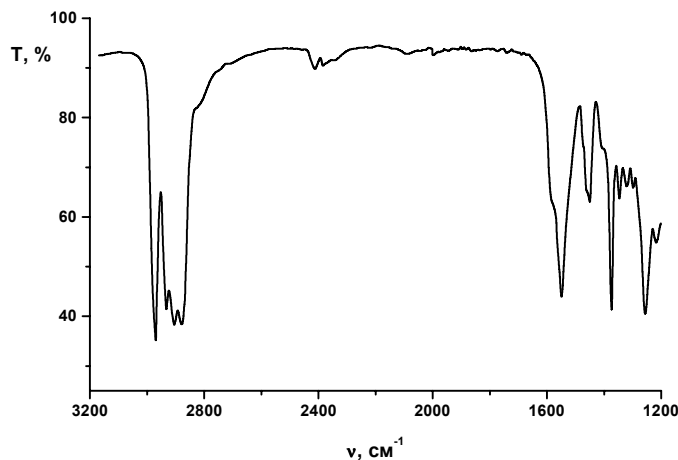


Рис. 3. ИК-спектр раствора поли(пропиленоксида)  $M_n = 3500$  в четыреххлористом углероде ( $\omega_{\text{ППО}} = 2,15 \text{ вес.}\%$ )

мом при 2972 см<sup>-1</sup>, соответствующая асимметричным валентным колебаниям метильной группы полимера. Она и была выбрана нами для количественных измерений.

Поскольку ЦД не содержат метильные группировки, принципиально возможно определение содержания ППО без разделения комплекса на компоненты. Для проверки этой возможности регистрировали спектры твердых КВ в таблетках КВг. Оказалось, что ИК-спектры твердых комплексов проявляют существенные отличия от спектров свободного ППО в области 2700–3100 см<sup>-1</sup>. Изменение формы спектра вызвано, по-видимому, изменением конформационного состояния полимера, имеющим место при включении ЦД, а именно переходом в предельно вытянутую конформацию «плоского зигзага» [7]. В связи с этим калибровочная кривая с использованием свободного ППО не применима для оценки содержания полимера, включенного в КВ. Поэтому для достоверного определения полимера необходимо проводить разложение комплекса. С этой целью комплекс обрабатывали щелочью в водной среде и экстрагировали полимер в органическую фазу. В качестве органического растворителя был выбран четыреххлористый углерод.

Для определения интенсивности поглощения при 2972 см<sup>-1</sup> область спектра 2700–3100 см<sup>-1</sup> обрабатывали следующим образом: вычитали базовую линию; спектр аппроксимировали 5 Гауссовыми кривыми с максимумами при 2800±8 см<sup>-1</sup>, 2860 ± 8 см<sup>-1</sup>, 2905±6 см<sup>-1</sup>, 2935±3 см<sup>-1</sup> и 2972±2 см<sup>-1</sup> (рис. 4.); выделяли полосу при 2972 см<sup>-1</sup> и рассчитывали D.

В предварительных экспериментах было показано, что содержание ППО в комплексах зависит от ММ полимера: с ростом молекулярной массы «гостя» мы наблюдали увеличение его содержания. Однако в ходе очистки продуктов путем обработки водой при температуре ~5° наблюдалось уменьшение массовой доли полимера в составе КВ. По-видимому, это связано с наличием избыточного количества ППО, адсорбированного на поверхности твердой фазы, формируемой комплексом. Данные, соответствующие содержанию полимера, включенного в полости ЦД, и не меняющиеся в ходе дальнейшей очистки комплекса, приведены в таблице.

Как упоминалось выше, вода является важной составляющей комплексов, выполняя роль мостиков при

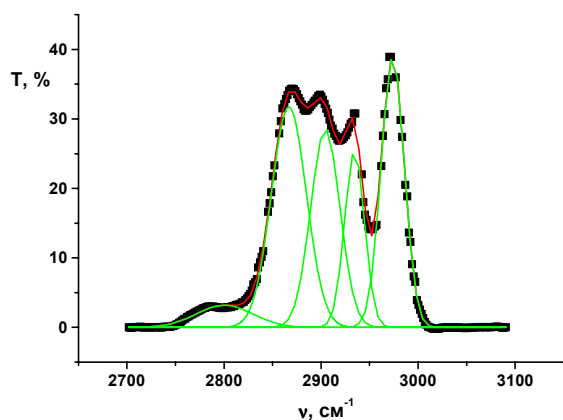


Рис. 4. ИК-спектр раствора поли(пропиленоксида) ММ = 3500 в четыреххлористом углероде, разложенный на индивидуальные полосы ( $\omega_{\text{ппо}} = 1,08$  вес.%)

**Состав комплексов включения β-ЦД и ППО различных ММ**

ММ (ППО)	$\omega$ (β-ЦД), %	$\omega$ (ППО), %	$\omega$ (H <sub>2</sub> O), %	$\Sigma$ , %
1000	86 – 5	8,5 – 0,5	7,5 – 0,5	102,0
2000	82 – 5	9,0 – 0,5	8,0 – 0,5	99,0
3000	84 – 5	9,2 – 0,5	8,7 – 0,5	101,9
3500	85 – 5	9,0 – 0,5	8,3 – 0,5	102,3

формировании системы водородных связей между ЦД вдоль молекулярных ожерелий. Без участия воды невозможен синтез этих сложных молекулярных ансамблей. В работе [8] нами показано, что в ходе дегидратации комплекс претерпевает структурные превращения: кристаллиты, формируемые гидратированным комплексом, относятся к моноклинной сингонии; полностью дегидратированный комплекс находится в мезоморфном состоянии. Поэтому содержание воды является важной характеристикой КВ. Количество воды в составе комплексов β-ЦД–ППО оценивали по потере массы образцов в ходе отжига.

Из таблицы видно, что данные по составу комплексов, полученные разными методами, удовлетворительно совпадают между собой (суммарный состав дает величину, близкую к 100%). Соотношение «гость»–«хозяин» (~1 молекула ЦД на 2 звена полимера) не зависит от длины полимерной цепи во всем исследованном интервале молекулярных масс.

Таким образом, в настоящей работе впервые определен полный состав КВ на примере системы β-ЦД–ППО–вода. Показано, что если для определения содержания ЦД и воды не требуется предварительное разрушение комплекса, то надежное определение содержания полимерного компонента может быть проведено только после разделения КВ на исходные компоненты. Предложенный в настоящей работе подход является универсальным и может быть использован для определения состава КВ на основе других полимеров и ЦД.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 00-03-32770).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Harada A., Li J., Katachi M. // *Macromolecules*. 1993. **26**. P. 5698.
2. Huang L., Tonelli A. // *J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1998. **С 38**. С. 781.
3. Панова И.Г., Герасимов В.И., Гроховская Т.Е., Топчиева И.Н. // *ДАН*. 1996. **347**. С. 61.
4. Топчиева И.Н., Попова Е.И., Калашиников Ф.А. и др. // *ДАН*. 1997. **357**. С. 648.
5. Панова И.Г., Герасимов В.И., Ф. А. Калашиников Ф.А., Топчиева И.Н. // *ВМС*. 1998. **40**. С. 2077.
6. Harada A., Okada M., Li J., Katachi M. // *Macromolecules*. 1995. **28**. P. 8406.
7. Pozuelo J., Mendicuti F., Mattice W. L. // *Polymer Journal*. 1998. **30**. P. 479.
8. Панова И.Г., Е. В. Матухина, Попова Е.И., Герасимов В.И., Топчиева И.Н. // *ВМС* (в печати).