

УДК 546.831 + 546.832

## ОЦЕНКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС НЕКОВАЛЕНТНЫХ КОЛОНЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ АГРЕГАЦИИ ИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ С ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ

И.Н. Топчиева, И.Г. Панова, В.В. Спиридонов, Е.В. Матухина\*, Б.И. Курганов\*\*

(кафедра высокомолекулярных соединений; e-mail: kurganov@gagarinclub.ru)

Нековалентные колончатые полимеры (НКП) на основе циклодекстринов (ЦД) представляют собой полимерные ансамбли молекул, обладающие протяженными полыми каналами, ширина которых определяется диаметром полости исходных ЦД. Повторяющимся звеном в НКП является молекула ЦД. Для НКП, полученных методом эксклюзии стержневой макромолекулы из соответствующих комплексов включения (КВ) на основе  $\beta$ -циклодекстрина (НКП<sub>экс</sub>), длина полимерной цепи, выражаемая числом макроциклов, входящих в единичную цепь ( $n$ ), определяется размерами включенного лиганда – полипропиленгликоля (ППГ), и равна степени полимеризации ППГ, деленной на два. Определение молекулярной массы НКП, полученных методом осаждения (НКП<sub>ос</sub>), представляет значительные трудности, поскольку в растворе они находятся не в форме изолированных макромолекул, а в агрегированном состоянии. Для оценки молекулярной массы НКП<sub>ос</sub> использован косвенный метод, основанный на определении скорости агрегации КВ, образующихся при взаимодействии НКП с полипропиленгликолем фиксированной молекулярной массы (ММ), в данном случае ППГ 1000. Сопоставление скоростей агрегации комплексов включения между НКП<sub>экс</sub>, при синтезе которых использовали ППГ с различными молекулярными массами, и ППГ 1000 со скоростью агрегации комплекса включения на основе НКП<sub>ос</sub>, позволило оценить ММ единичных полимерных цепей. При построении калибровочной кривой принят во внимание тот факт, что образцы НКП<sub>ос</sub> содержат в своем составе ~30% мономерного  $\beta$ -ЦД. Показано, что ММ полипропиленгликоля, соответствующего НКП<sub>ос</sub>, равна 1320 Да. Это означает, что в состав единичных цепей НКП<sub>ос</sub> входит ~11–12 молекул  $\beta$ -ЦД.

**Ключевые слова:** циклодекстрины, нековалентные колончатые полимеры, полипропиленоксид, кинетика агрегации, комплексы включения.

### Введение

Нековалентные колончатые полимеры (НКП) на основе циклодекстринов (ЦД) [1–3] – малоизученный класс супрамолекулярных наноразмерных структур, перспективных как макрорецепторы для связывания широкого круга лигандов, а также как сорбенты [4]. В работах [5, 6] мы впервые показали, что НКП существуют не только в твердой фазе, но и в водных растворах. Характерная особенность НКП состоит в том, что в растворе они находятся не в форме изолированных молекул, а в агрегированном состоянии. Важная характеристика НКП – длина полимерной цепи ( $n$ ), выражаемая числом молекул ЦД, входящих в единичную цепь. Известно, что стехиометрический состав комплексов включения (КВ) между  $\beta$ -ЦД и

полипропиленгликолем (ППГ) соответствует такому соотношению, при котором одна молекула  $\beta$ -ЦД приходится на два звена пропиленоксида [7], поэтому длина полимерной цепи НКП равна степени полимеризации ППГ ( $n$ ), деленной на два. Степень агрегации НКП на основе  $\beta$ -ЦД, полученных методом эксклюзии (НКП<sub>экс</sub>), определена как отношение молекулярной массы частиц НКП, вычисленной независимым методом, к молекулярной массе единичной цепи, содержащей  $n/2$  молекул ЦД. Величина степени агрегации оказалась равной ~40 [5].

Для установления молекулярной массы НКП, полученного методом осаждения (НКП<sub>ос</sub>), мы воспользовались двумя характерными свойствами этого поли-

\*Московский педагогический государственный университет, \*\* Институт биохимии им. А.Н. Баха, РАН.

мера: способностью образовывать КВ с комплементарными полимерными лигандами и тем, что процесс комплексобразования сопровождается агрегацией КВ. Естественно предположить, что скорость агрегации КВ должна зависеть от длины единичной цепи НКП. В таком случае сопоставление соответствующей скорости агрегации для комплексов включения полимеров с НКП<sub>экс</sub>, при синтезе которых были использованы ППГ с разной молекулярной массой, со скоростью агрегации комплекса включения с НКП<sub>ос</sub>, позволит оценить ММ единичных цепей этих частиц. Цель настоящей работы – использование описанного выше подхода для оценки молекулярной массы НКП<sub>ос</sub>.

## Экспериментальная часть

### Материалы

В работе использовали  $\beta$ -ЦД фирмы “ICN”, пропиленоксид (ППО) с  $M = 425, 1000, 1400$  и  $2000$  Да фирмы “Wako” (США), а также плуроники L31 и L61 фирмы “Serva” (Германия) без предварительной очистки. Органические растворители, ацетон и хлороформ, очищали путем перегонки, степень очистки контролировали по показателю преломления.

### Получение полимерных комплексов включения

Навеску ППО или плуроника (104 мг) растворяли в ледяной воде: 5 мл (ППО 425), 7,5 мл (ППО 1000, и плуроники L31 и L61), 10 мл (ППО 1400), 12,5 мл (ППО 2000). Затем добавляли 50 мл 2%-го раствора  $\beta$ -ЦД, охлажденного до  $5^\circ\text{C}$ . Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем выдерживали 6 ч при  $5^\circ\text{C}$ . Осадок центрифугировали, промывали 2 раза ледяной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

### Получение нековалентных колончатых полимеров на основе $\beta$ -циклодекстрина

**Способ 1. Получение НКП<sub>экс</sub>\***. Навеску кристаллического комплекса  $\beta$ -ЦД – ППО помещали в стеклянный бюкс, добавляли хлороформ и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре 3–4 сут в течение трех месяцев. Осадок периодически отделяли от растворителя с помощью фильтра Шотта и определяли в нем наличие ППО методом ТСХ на пластинах “Silufol” фирмы “Kavalier” (Чехия) в системе хлороформ:этанол:вода (36:12:1).

После удаления ППО осадок сушили в вакуумном эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Для очистки от включенного хлороформа полученные образцы сушили при  $100^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Степень чистоты определяли по отсутствию сигналов протона хлороформа и метильной группы ППО на спектрах ПМР в положении 8,29 и 1,047 ppm соответственно.

**Способ 2. Получение НКП<sub>ос</sub>**. 400 мг  $\beta$ -ЦД растворяли при нагревании в 20 мл дистиллированной воды, полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, затем выдерживали при перемешивании в течение 1 ч при  $5^\circ\text{C}$ . Прозрачный раствор  $\beta$ -ЦД выливали в 200 мл ацетона при комнатной температуре. Мгновенно образовавшийся белый осадок отделяли на стеклянном фильтре, промывали два раза ацетоном, сушили на воздухе при  $20^\circ\text{C}$  в течение суток, а затем при  $100^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

### $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали при  $30^\circ\text{C}$  на спектрометре “DXR500” (500 МГц) фирмы “Bruker” (Германия). Концентрация образцов в растворе ДМСО  $d_6$  составляла 20%.

### Рентгеноструктурный анализ

Дифрактограммы были получены на установке “ДРОН-3М” в режиме на прохождение, излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Для дифрактометрических измерений использовали схему фокусировки по Иоганну. Съемки осуществляли в режиме непрерывного сканирования. Время накопления в каждой точке составляло 5 и 10 с.

### Определение степени кристалличности

Интегральную интенсивность дифракционных кривых рассеяния колончатой формы  $\beta$ -ЦД, полученной высаживанием, разделяли на две части, соответствующие рассеянию аморфной и кристаллической составляющей компоненты. Степень кристалличности рассчитывали по соотношению между совокупностью значений интегральной интенсивности всех кристаллических пиков и суммарной интегральной интенсивностью рассеяния.

### Кинетика взаимодействия циклодекстринов и НКП с полимерами

Кинетику агрегации частиц полимерных комплексов включения на основе НКП с ППО и плуро-

\*Синтез проводился канд. хим. наук Ф.А. Калашниковым.

никами исследовали методом динамического светорассеяния (ДСР) при помощи фотометра рассеянного лазерного света "ALV5" фирмы "ALV" (Германия). Прибор снабжен He-Ne-лазером мощностью 25 мВт с длиной волны  $\lambda = 632,8$  нм. Растворы исходных компонентов обеспыливали трехкратным фильтрованием через мембранные фильтры "Millipore" со средним размером пор 1,2 мкм. Для математической обработки экспериментально регистрируемых автокорреляционных функций рассеянного света  $g^{(2)}$  использовали пакет программ DynaLS ("Alango", Израиль). Из измеряемой корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света находили величину поступательного коэффициента диффузии частиц. Гидродинамические радиусы ( $R_h$ ) вычисляли по формуле Стокса и строили зависимость  $R_h$  от времени. Измерение автокорреляционной функции проводили каждые 30 с.

## Результаты и их обсуждение

### Структурные характеристики различных типов НКП

С использованием метода РСА проведено сравнение структурных характеристик НКП<sub>ос</sub> и НКП<sub>экс</sub>. На рис. 1 приведена типичная порошковая дифрактограмма

ма НКП<sub>экс</sub> (кривая 1). Отсутствие рассеяния аморфной фазы указывает на высокую (более 90%) степень кристалличности всех полученных в работе образцов НКП<sub>экс</sub>. Для НКП<sub>ос</sub>, наблюдаемая картина дифракции представляет собой совокупность рефлексов на фоне широкого аморфного гало (рис. 1, кривая 2). Это свидетельствует о том, что часть молекул ЦД находится в неупорядоченном состоянии. Таким образом, со структурной точки зрения образец НКП<sub>ос</sub> является частично кристаллическим. Аморфное рассеяние характеризуется малой интенсивностью, распределение которой имеет сложную форму. Это не позволило нам точно определить степень кристалличности ( $\delta$ ) методом РСА. По приблизительной оценке значение  $\delta$  составило около 70%.

Угловые положения рефлексов на обеих дифрактограммах практически совпадают друг с другом и соответствуют положению сигналов, присутствующих на дифрактограмме (рис. 1, кривая 3) полимерного комплекса включения с колончатой расположением макроциклов в мезоморфной структуре, подробно описанной нами ранее [8]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы НКП, синтезированные обоими способами, имеют одинаковое расположение макроциклов в колончатой

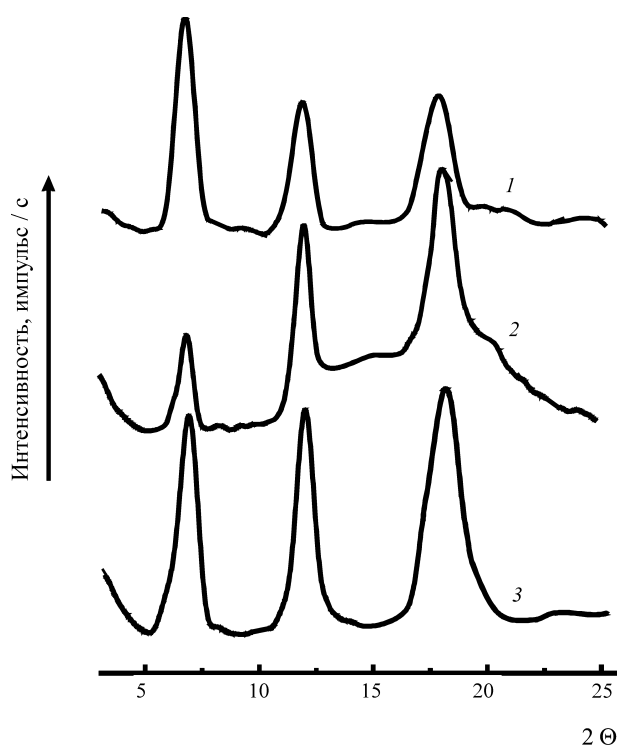


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы НКП<sub>экс</sub>, полученного эксклюзией ППГ 1000 (1), НКП<sub>ос</sub> (2), комплекса включения  $\beta$ -ЦД-ППГ, характеризующегося колончатой мезоморфной структурой (3)

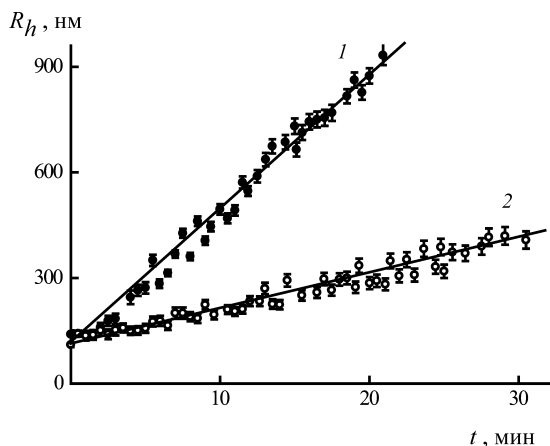


Рис. 2. Кинетические кривые роста гидродинамического радиуса частиц ( $R_h$ ) для систем НКП<sub>экс</sub>-ППГ 1000, полученных с использованием ППГ 400 (1) и ППГ 2000 (2). Концентрация циклодекстрина 0,9%, соотношение компонентов: одна молекула ЦД на два звена пропиленоксида, температура 20°C

фазе, при этом НКП<sub>ос</sub>, в отличие от НКП<sub>экс</sub>, содержит около 30% аморфизованного ЦД.

**Кинетика агрегации КВ на основе ППГ 1000 и НКП<sub>экс</sub>, полученных эксклюзией ППГ различных ММ**

При смешивании НКП и ППГ раствор мутнеет, что в конечном счете приводит к выпадению кристаллического осадка КВ. Для изучения кинетики агрегации КВ использовали метод ДСР. На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые агрегации – зависимость гидродинамического радиуса ( $R_h$ ) исходного НКП<sub>экс</sub> от времени для КВ между ППГ 1000 и НКП<sub>экс</sub>, синтезированными с использованием ППГ 400 (кривая 1) и ППГ 2000 (кривая 2). Начальный линейный участок кривых описывается уравнением (1) [6]:

$$R_h = R_{h,0} \frac{t}{t_{2R}}, \tag{1}$$

где  $R_{h,0}$  – начальное значение гидродинамического радиуса,  $t_{2R}$  – интервал времени, на протяжении которого величина  $R_h$  возрастает от  $R_{h,0}$  до  $2R_{h,0}$ . Величину  $1/t_{2R}$  можно рассматривать как параметр, характеризующий скорость агрегации. Как видно на рис. 2, величина  $1/t_{2R}$  зависит от молекулярной массы ППГ, использованного при синтезе соответствующего НКП<sub>экс</sub>, причем при увеличении молекулярной массы (ММ) полимерного лиганда скорость агрегации уменьшается. На рис. 3 (кривая 1) представлена зависимость скорости агрегации  $1/t_{2R}$  для КВ на основе НКП<sub>экс</sub> и ППГ 1000 от молекулярной массы ППГ,

соответствующего данному  $\beta$ -НКП<sub>экс</sub>. Видно, что в интервале ММ от 425 до 3000 она описывается экспоненциальной зависимостью:

$$1/t_{2R} = (1/t_{2R})_0 \exp(-K \cdot \text{ММ}_{\text{ППГ}_{\text{экс}}}). \tag{2}$$

Уравнение содержит два параметра:  $(1/t_{2R})_0$  – предельное значение  $1/t_{2R}$  при  $\text{ММ}_{\text{ППГ}_{\text{экс}}} \rightarrow 0$  и константу  $K$ . Определены следующие значения параметров:  $(1/t_{2R})_0 = 0,63 \pm 0,02 \text{ мин}^{-1}$  и  $K = (8,5 \pm 0,4) \times 10^{-4} (\text{Да})^{-1}$ .

**Влияние добавок  $\beta$ -ЦД на агрегационные свойства комплексов включения между НКП<sub>экс</sub> и ППГ**

В работе [5] мы показали, что введение добавок  $\beta$ -ЦД в раствор, содержащий НКП<sub>ос</sub>, существенно уменьшает скорость агрегации КВ с ППГ в данной системе. Поэтому при построении калибровочной кривой для определения молекулярной массы единичных цепей НКП<sub>ос</sub> необходимо учитывать наличие примесей  $\beta$ -ЦД. С этой целью при построении калибровочной кривой в систему вводили смеси НКП<sub>экс</sub> и  $\beta$ -ЦД в соотношении 70:30. Затем мы построили зависимость скорости агрегации КВ, между ППГ 1000 и  $\beta$ -НКП<sub>экс</sub>, полученными эксклюзией ППГ с разными значениями ММ и содержащими добавки  $\beta$ -ЦД, от ММ полимерного лиганда, использованного при синтезе соответствующего НКП<sub>экс</sub> (рис. 3, кривая 2). Специальными опытами показано, что в системе  $\beta$ -ЦД-ППГ при концентрации  $\beta$ -ЦД, соответствующей концентрации добавки к НКП<sub>экс</sub>, методом ДСР не зафиксировано протекания агрегации. Поэтому различия

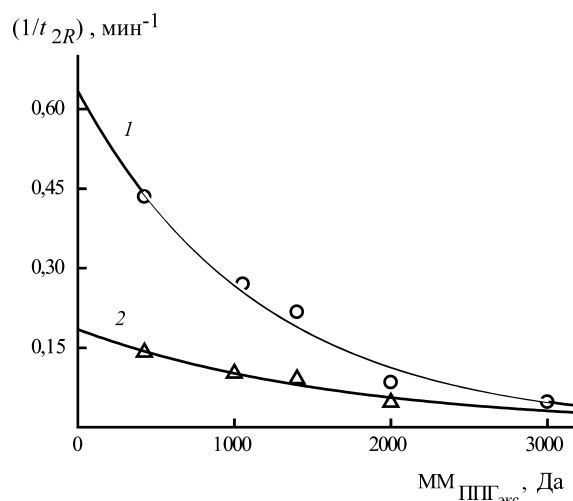


Рис. 3. Зависимость скорости агрегации ( $1/t_{2R}$ ) комплексов включения между ППГ 1000 и НКП<sub>экс</sub>, полученных на основе ППГ с разной молекулярной массой, от величины  $\text{ММ}_{\text{ППГ}_{\text{экс}}}$  в системе, содержащей 100% НКП (1); в системе, содержащей 70%  $\beta$ -НКП и 30%  $\beta$ -ЦД (2)

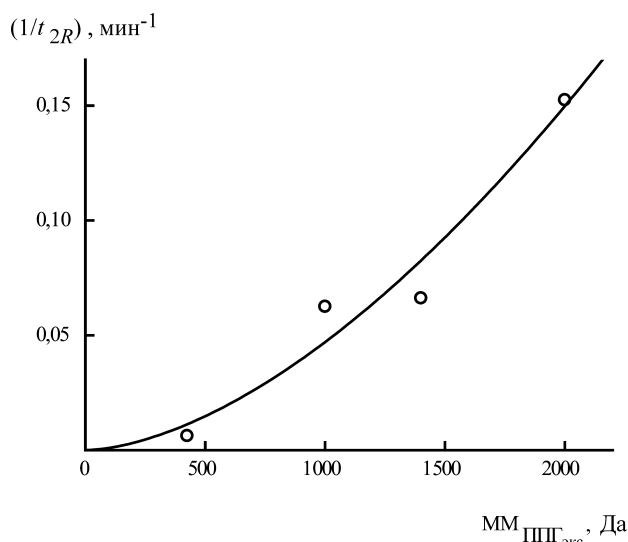


Рис. 4. Зависимость скорости агрегации ( $1/t_{2R}$ ) комплексов включения между НКП<sub>ос</sub> и ППГ с разной молекулярной массой ( $MM_{ППГ}$ ) от  $MM_{ППГ_экс}$

в поведении систем (рис. 3, кривые 1, 2), могут быть обусловлены только образованием новых структур, возникающих в результате связывания мономерных  $\beta$ -ЦД на поверхности НКП<sub>экс</sub>. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает, что значения величины  $1/t_{2R}$  во всем интервале  $MM$  для кривой 2 ниже, чем для кривой 1. Зависимость величины  $1/t_{2R}$  от  $MM$ , представленная кривой 2, была использована в качестве калибровочной кривой для оценки размеров НКП<sub>ос</sub>. Эта зависимость описывается уравнением (2) с параметрами:  $(1/t_{2R})_0 = 0,18 \pm 0,01 \text{ мин}^{-1}$  и  $K = (5,9 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ Да}^{-1}$ . Все кинетические измерения проводили в одинаковых условиях, т.е. при одинаковых концентрациях ЦД и ППГ 1000, а также при одной и той же температуре (25°C). Далее была определена скорость агрегации КВ на основе НКП<sub>ос</sub>, которая оказалась равной  $0,083 \pm 0,001 \text{ мин}^{-1}$ , и по калибровочной кривой 2 определена молекулярная масса ППГ, соответствующая НКП<sub>экс</sub>, которая оказалась равной  $1320 \pm 100 \text{ Да}$ . Отсюда следует, что единичная цепь НКП<sub>ос</sub> состоит в среднем из 11–12 молекул  $\beta$ -ЦД.

#### Зависимость скорости агрегации КВ на основе НКП<sub>ос</sub> и ППГ от молекулярной массы ППГ

Выше мы установили закономерности изменения скорости агрегации системы, состоящей из двух макромолекулярных компонентов ( $\beta$ -НКП<sub>экс</sub> и ППГ), участвующих в образовании КВ (система I) в зависимости от  $MM$  полимерного лиганда, соответствующего данному НКП<sub>экс</sub>. Представляло интерес рассмотреть обратную ситуацию и изучить зависимость скорости агрегации КВ, образующихся при

взаимодействии НКП<sub>ос</sub> с ППГ различных  $MM$ , от молекулярной массы ППГ (система II). Результаты этого эксперимента представлены на рис. 4. Видно, что с увеличением  $MM$  полимерного лиганда скорость агрегации растет. Сравнение кривой 2 на рис. 3 и кривой, представленной на рис. 4, показывает, что в системе I увеличение  $MM$  полимерного лиганда приводит к снижению скорости агрегации КВ, в то время как в системе II увеличение  $MM$  полимерного лиганда при фиксированном значении молекулярной массы НКП дает обратный эффект – рост скорости агрегации КВ. Для объяснения этого эффекта рассмотрим, как зависит скорость агрегации КВ от соотношения молекулярных масс молекулы “гостя” и “хозяина”,  $MM_{ППГ_экс}/MM_{ППГ}$ , где  $MM_{ППГ_экс}$  – молекулярная масса НКП, выраженная через молекулярную массу ППГ, использованного для синтеза НКП<sub>экс</sub>, а  $MM_{ППГ}$  – молекулярная масса ППГ, участвующего в образовании комплексов включения с НКП. Для характеристики молекулярной массы НКП<sub>ос</sub> было использовано значение  $MM_{ППГ_экс}$ , определенное нами по уравнению 2 и равное 1320. Обе зависимости, ранее представленные на рис. 2 (кривая 1) и на рис. 4 в координатах  $\{1/t_{2R} \text{ от } MM_{ППГ_экс}/MM_{ППГ}\}$ , описываются одной нисходящей кривой (рис. 5), которая может быть выражена экспоненциальной зависимостью:

$$1/t_{2R} = (1/t_{2R})_0 \times \exp[-K \cdot MM_{ППГ_экс}/MM_{ППГ}]. \quad (3)$$

Определены следующие параметры этого уравнения:  $(1/t_{2R})_0 = 0,213 \pm 0,016 \text{ мин}^{-1}$  и  $K = 0,80 \pm 0,08$ . По-видимому, в тех случаях, когда молекула ППГ

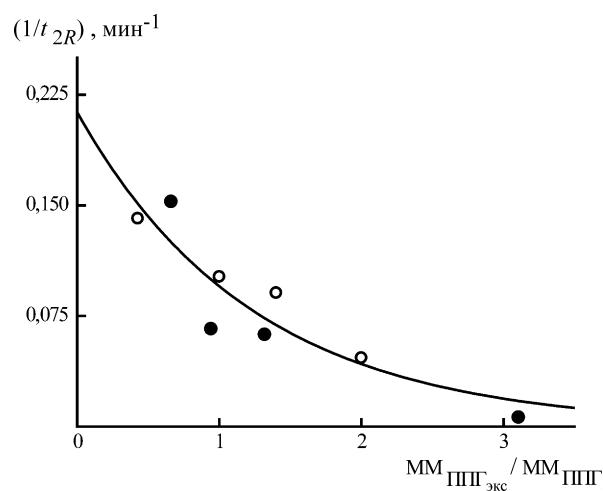


Рис. 5. Зависимость скорости агрегации ( $1/t_{2R}$ ) комплексов включения между ППГ и НКП<sub>экс</sub>, полученного с использованием ППО 425 (светлые кружки), а также НКП<sub>ос</sub> (темные кружки), от соотношения  $MM_{ППГ_экс}/MM_{ППГ}$

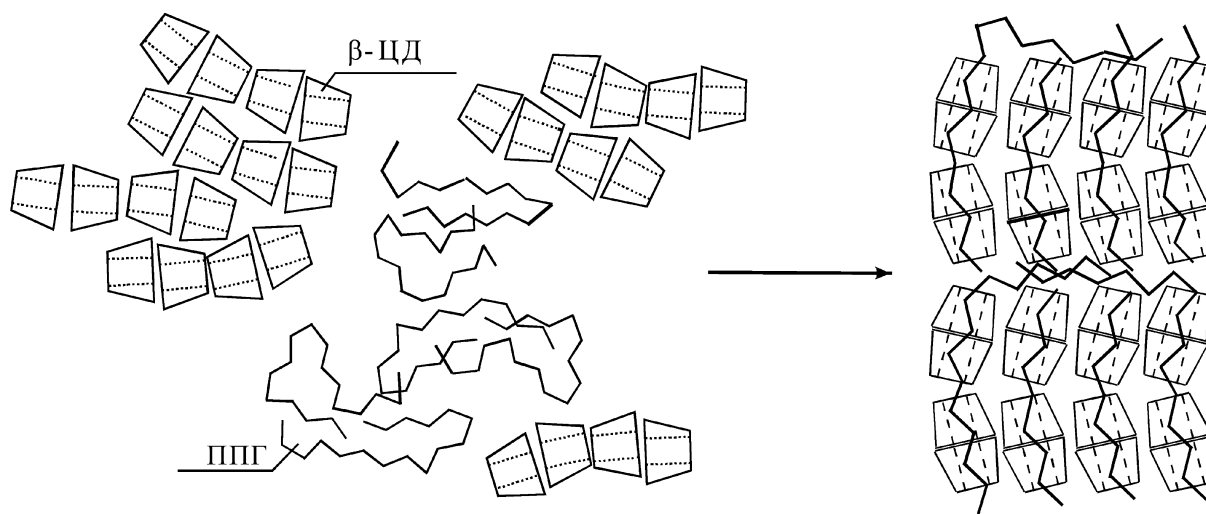


Рис. 6. Схематическое изображение взаимодействия НКП с ППГ при неполном включении полимера

не полностью включается в полость НКП, наряду с появлением ассоциатов между КВ возникают также ассоциаты другого типа, в которых “свободный” участок ППГ образует “внешние” межмолекулярные комплексы с НКП. Взаимодействия такого типа в системе β-ЦД–ППГ были изучены нами ранее [9]. Этот процесс схематически представлен на рис. 6.

Способность к образованию внешних комплексов проявляется тем ярче, чем выше ММ полимерного лиганда. Таким образом, скорость агрегации КВ между НКП и комплементарным полимерным лигандом является параметром, чувствительным не только к ММ компонентов, но и к соотношению молекулярных масс молекул “гостя” и “хозяина”.

#### **Влияние природы полимерного “гостя” на скорость агрегации КВ на основе НКП<sub>ос</sub>**

Важный фактор, влияющий на способность КВ к агрегации – химическая природа полимерного лиганда. Ранее на примере КВ, образующихся при взаимодействии β-ЦД с полиэтиленоксид-полипропиленоксидными (ПЭО-ППО) блок-сополимерами (сополимерами типа ЕРЕ), нами было показано, что переход от гомополимеров ППГ к ПЭО-ППО блок-сополимерам приводит к увеличению растворимости КВ в воде [10]. Это обусловлено тем, что гидрофильный ПЭО-блок, не участвующий в образовании КВ с β-ЦД и расположенный на периферии КВ, способствует повышению растворимости частиц КВ в воде. Для количественной характеристики этого процесса

мы провели сравнение кинетики агрегации КВ между НКП и полимерными лигандами, один из которых является гомополимером (ППГ), а другой – блок-сополимером типа ЕРЕ. С этой целью был использован плюроник L31. Молекулярная масса ППО-блока составляет 870 Да, общая масса полимера 960 Да, что приблизительно соответствует ММ использованного нами в качестве полимерного лиганда ППГ (ППГ 1000). На обоих концах ППО-блока расположено по одному звену оксида этилена. Было показано, что агрегация КВ на основе НКП<sub>ос</sub> и ППГ происходит существенно быстрее (величина  $1/t_{2R}$  равна  $0,083 \pm 0,001 \text{ мин}^{-1}$ ), а соответствующая скорость для системы НКП<sub>ос</sub>–плюроник L31 составляет  $0,046 \pm 0,001 \text{ мин}^{-1}$ . Этот результат является яркой демонстрацией того, что даже такие незначительные изменения в структуре полимерного лиганда, как введение одного остатка гидрофильного оксида этилена на концы полимерной цепи, приводят к заметно уменьшению скорости агрегации КВ. Таким образом, скорость агрегации КВ между НКП и полимерным лигандом является параметром, чувствительным к изменению молекулярной массы единичных цепей НКП, а также к изменению доли молекул ЦД, участвующих в комплексообразовании с ППГ.

Авторы выражают благодарность канд. хим.наук Ф.А. Калашникову за помощь в проведении синтеза нековалентных колончатых полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-04-00666-а, № 08-03-00617-а) и гранта для ведущих школ (№ НШ 168.2008.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топчиева И.Н., Панова И.Г., Попова Е.И., Матухина Е.В., Гроховская Т.Е., Спиридонов В.В., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. **44**. С. 5882.
2. Rusa C.C., Bullions T.A., Fox J., Porbeni F.E., Wang X., Tonelli A.E. // Langmuir. 2002. **18**. С. 10016.
3. Panova I.G., Matuchina E.V., Topchieva I.N. // Polymer Bull. 2007. **58**. Р. 737.
4. Kida T., Nakano T., Fujino Y., Matsumura C., Miyawaki K., Kato E., Akashi M. // Anal. Chem. 2008. **80**. Р. 317.
5. Топчиева И.Н., Панова И.Г., Курганов Б.И., Спиридонов В.В., Матухина Е.В., Филиппов С.К., Лезов А.В. // Коллоид. журн. 2008. **70**. С. 392.
6. Топчиева И.Н., Панова И.Г., Спиридонов В.В., Матухина Е.В., Курганов Б.И. // Коллоидный журнал. 2009. **71**. С. 544.
7. Harada A., Okada M., Li J., Kamachi M. // Macromolecules. 1995. **28**. Р. 8406.
8. Попова Е.И., Топчиева И.Н., Жаворонкова Е.В., Панова И.Г., Матухина Е.В., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. **44**. С. 85.
9. Попова Е.И., Казарин Л.А., Топчиева И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 125.
10. Топчиева И.Н., Блюменфельд А.Л., Клямкин А.А. Коломникова Е.Л., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. **36**. С. 271.

Поступила в редакцию 19.03.09

## THE EVALUATION OF MOLECULAR MASS OF NON-COVALENT COLUMNAR POLYMERS BASED ON $\beta$ -CYCLODEXTRIN USING THE DETERMINATION OF THEIR POLYMER INCLUSION COMPLEXES AGGREGATION RATE WITH POLYPROPYLENE GLYCOL

I.N. Topchieva, I.G. Panova, V.V. Spiridonov, Ye.V. Matukhina, B.I. Kurganov

(Department of Chemistry, Moscow Pedagogical State University, Bach Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences)

Non-covalent columnar polymers (NCP) based on cyclodextrins (CD) are polymer assemblies of molecules with prolonged waste channels, their width being determined by the diameter of the cavity of parent CDs. The repeating chain of NCP is a molecule of CD. For NCP generated by method of exclusion of polymer ligand from corresponding inclusion complexes (IC) of  $\beta$ -CD, (NCP<sub>ex</sub>), the length of polymer chain is expressed by the number of CD molecules in the single polymer chain,  $n$ , is determined by the dimensions of polymer ligand, polypropylene glycol (PPG), and equals to the polymerization degree divided by two. The determination of the molecular mass of NCP, synthesized by method of precipitation (NCP<sub>pr</sub>) is made difficult by the fact that in solution they exist not as single molecules but as aggregates. In the present paper for the evaluation of NCP<sub>pr</sub> molecular mass (MM) we used indirect method based on the determination of the aggregation rate of IC, formed due to the interaction of NCP with PPG of fixed MM, in this case PPG 1000. The comparison of the aggregation rate of IC including NCP<sub>ex</sub>, that were synthesized using PPG of various MM, with PPG 1000 with the rate of aggregation of IC based on NCP<sub>pr</sub> offers the possibility to evaluate MM of single polymer chains. Plotting the calibration curve was performed based on the fact that samples of NCP<sub>pr</sub> contain ~30% of monomer  $\beta$ -CD. It was shown that MM of PPG corresponding to NCP<sub>pr</sub> is 1320 Da. It means that a single chain of NCP<sub>pr</sub> includes 11-12 molecules of  $\beta$ -CD.

**Key words:** Cyclodextrins, noncovalent column polymers, aggregation kinetics, polypropylene oxide, inclusion complexes.

**Сведения об авторах:** Топчиева Ирина Николаевна – вед. науч. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, докт. хим. наук (kurganov@gagarinclub.ru); Панова Ирина Геннадьевна – ст. науч. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, канд. хим. наук (igran@mail.ru); Спиридонов Василий Владимирович – ст. преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, канд. хим. наук (vasya\_spiridonov@mail.ru); Матухина Елена Владимировна – руководитель научного центра Московского педагогического государственного университета (lmatukh@mail.ru); Курганов Борис Иванович – профессор Института биохимии им. А.Н. Баха РАН, докт. хим. наук (kurganov@gagarinclub.ru).