

# Использование фотофизически активных элементов ионных полипсевдоротакасанов для анализа супрамолекулярной структуры полимерного кольца

© А.В. Теньковцев, Т.Е. Суханова, М.Е. Компан\*, В.А. Лукошкин\*, А.Э. Бурсиан, М.П. Перминова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avt@hq.macro.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2008 г.  
В окончательной редакции 29 мая 2008 г.)

На примере ионного полипсевдоротакасана на основе поли(2-акриламидо-2-метил-пропансульфокислота-N,N-диметил-N'-(4-нитрофенил)-декан-1,10-диамин- $\alpha$ -циклодекстрина, содержащего фотофизически активные группы в боковых цепях, показана эффективность совместного применения рентгеноструктурного анализа, методов генерации второй гармоники и люминесценции в твердом теле для определения строения и надмолекулярного упорядочения полимерных комплексов, основанных на комбинации ионных и гидрофобно-гидрофильных взаимодействий.

PACS: 82.35.Ej, 42.65.Ky, 61.05.cf, 78.55.Mb

## 1. Введение

Физически связанные молекулярные структуры, в том числе супрамолекулярные полимерные системы, в частности полиротаксаны и катенаны, открывшие новую страницу в топологии макромолекул, являются предметом интенсивных исследований [1]. Комплексообразование линейных и гребнеобразных полимеров с циклическими олигомерами, такими как циклодекстрины (CD), краунэфиры, каликсарены, позволяет вследствие отсутствия ковалентных взаимодействий обратимо влиять на конформацию основной цепи, изменять аффинность полимера к растворителю и синтезировать наноструктурированные полимерные системы [2].

К настоящему времени синтезированы полиротаксаны различного типа, содержащие нековалентно связанные элементы как в основной, так и в боковой цепях [3]. При этом наиболее часто в качестве макроцикла используются олиго-D-глюкопиранозиды (циклодекстрины), содержащие от 6 ( $\alpha$ -CD) до 8 ( $\gamma$ -CD) остатков глюкозы в цикле. Движущей силой реакции комплексообразования в данном случае являются гидрофобные взаимодействия элементов цепи полимера и внутренних участков макроцикла. В том случае, если в структуре полимера отсутствуют концевые стерически нагруженные группы, препятствующие распаду комплекса, система полимер-CD носит динамический характер, что обеспечивает возможность внешнего (изменение концентрации, ионной силы, кислотности и т.п.) влияния на состав и, как следствие, на конформацию комплекса в растворе и твердой фазе. Супрамолекулярные структуры такого типа — полипсевдоротакасанов — представляют значительный практический интерес, поскольку на их основе возможно, в частности, создание термочувствительных

гелей, систем доставки лекарств и генной терапии [4–6], особенно в том случае, если исходный полимер представляет собой комплекс ионогенной макромолекулы с низкомолекулярным соединением.

Возможность образования „двухпалубного“ тройного комплекса ионогенный полимер-сурфактант-циклодекстрин была впервые продемонстрирована на примере системы поли(4-винилпиридин)-4-додецилбензолсульфокислота-циклодекстрин [7]. Как было показано [8], введение в состав низкомолекулярного амфифильного компонента фотофизически активной функциональной группы позволяет существенно расширить круг физико-химических методов анализа, которые можно использовать как для мониторинга процесса формирования полипсевдоротакасанов, так и для исследования надмолекулярного упорядочения системы, в частности самоорганизации ионно-связанных боковых групп в растворе. Авторами было проведено исследование тройного комплекса поли(2-акриламидо-2-метил-пропансульфокислота) (AMPS)-N,N-диметил-N'-(4-нитрофенил)-декан-1,10-диамин (NITRO10)- $\alpha$ -CD, содержащего нитроанилиновые функциональные группы, проявляющие люминесценцию, обладающие нелинейно-оптическими свойствами и интенсивно поглощающие в видимой области спектра. Изучение процесса формирования этого комплекса показало возможность эффективно наблюдать за процессом образования полипсевдоротакасана с использованием методов оптической спектроскопии, а также селективно исследовать ионный и гидрофильно-гидрофобный типы взаимодействия компонентов и их влияние на конформацию полимерной цепи в растворе.

Целью настоящей работы являлось исследование супрамолекулярной организации комплекса AMPS-NITRO10- $\alpha$ -CD традиционными методами

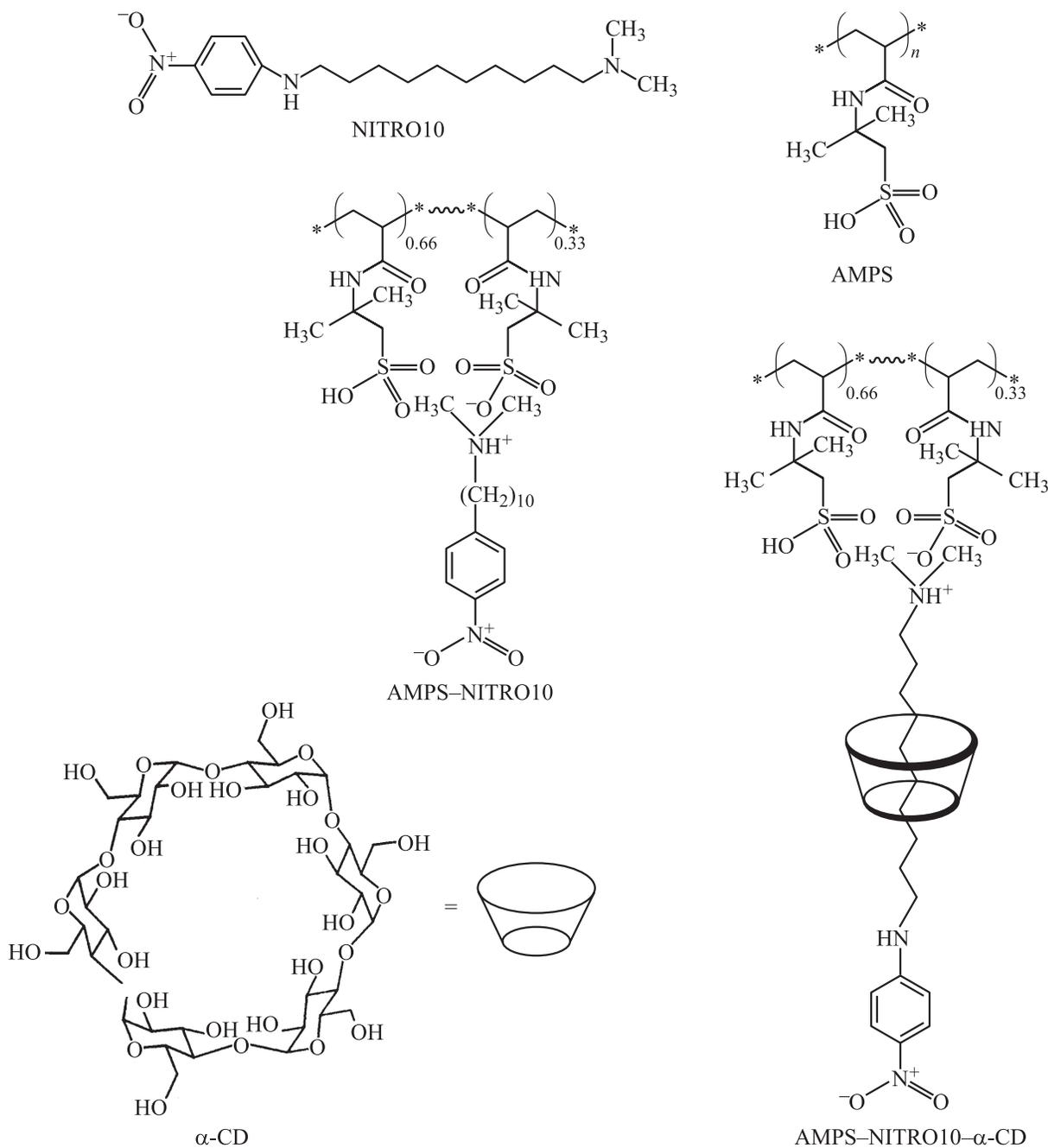


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений.

(рентгеноструктурный анализ), а также определение возможности использования спектроскопических подходов (люминесценция, генерация второй гармоники) для получения дополнительной информации о структуре полиротаксана.

## 2. Экспериментальная часть

Поли-(2-акриламидо-2-метил-пропансульфонокислота) была получена методом радикальной полимеризации в водном растворе с использованием

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-FeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_3$  в качестве иницирующей системы [9]. Для создания комплексов использовался образец с молекулярной массой  $M_w = 550\,000$  и индексом полидисперсности  $M_w/M_n = 2.4$ . N,N-диметил-N'-(4-нитрофенил)-декан-1,10-диамин был синтезирован по методике [8,10].

Комплекс AMPS-NITRO10 получен смешением метанольных растворов поликислоты и низкомолекулярного соединения в мольном соотношении (по функциональным группам) 3:1. Выбор данного соотношения был продиктован тем, что, как известно [11], емкость

полимера при ионном связывании низкомолекулярных соединений редко превышает 30%, что связано со стерическими препятствиями при диффузии молекул внутрь полимерного клубка.

Комплекс NITRO10- $\alpha$ -CD получен по стандартной методике [7] нагреванием водного раствора  $\alpha$ -CD и NITRO10 при 70°C до полного растворения с последующим охлаждением и отделением выпавшего ротаксана. Аналогичным образом был синтезирован и тройной комплекс AMPS-NITRO10- $\alpha$ -CD.

Состав комплекса NITRO10- $\alpha$ -CD определен методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии по соотношению интенсивностей сигналов ароматической части молекулы низкомолекулярного соединения (7.97, 7.95 ppm) и характерного синглета при 4.80 ppm (от ацетального протона  $\alpha$ -CD [12]), указывающему на эквимольное (1:1) соотношение компонентов. Структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре XRD 3003 TT (Zeifert, Германия) в области углов рассеяния  $2\theta = 2-30^\circ$  с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Ni-фильтра. Спектры люминесценции измерялись при возбуждении светом азотного лазера с длиной волны 337 nm, длительностью импульса 6–8 ns. Регистрация осуществлялась в течение времени послесвечения  $1 \mu\text{s}$  после импульса возбуждения при  $T = 77-300 \text{ K}$ . Для оценки нелинейной оптической восприимчивости второго порядка в поликристаллических молекулярных материалах был использован метод генерации второй гармоники в порошках, предложенный в работе [13]. Для возбуждения образцов применялся импульсный лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом ( $\text{YAG:Nd}^{3+}$ ), длина волны излучения составляла 1064 nm. Лазер работал в режиме модулированной добротности с длительностью импульса 15 ns. В качестве образца сравнения использовался порошок мочевины ( $\chi^{(2)} = 2.3 \text{ pm/V}$  при  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ).

### 3. Обсуждение результатов

Структурные особенности комплексов и исходных компонентов в конденсированной фазе изучали методами РСА. На рис. 2 приведены дифрактограммы использованных для получения комплексов NITRO10 (кривая 1),  $\alpha$ -CD (кривая 3), а также двойных комплексов AMPS-NITRO10 (кривая 2) и NITRO10- $\alpha$ -CD (кривая 4) и полипсевдоротаксана AMPS-NITRO10- $\alpha$ -CD (кривая 5). Как видно из рис. 2, на дифрактограммах исходных компонентов и комплексов NITRO10- $\alpha$ -CD и AMPS-NITRO10- $\alpha$ -CD присутствуют четкие интенсивные рефлексы, показывающие, что они являются кристаллическими веществами, различающимися типом кристаллической решетки. С другой стороны, на дифрактограмме ионного комплекса AMPS-NITRO10 (рис. 2, кривая 2) присутствует только один узкий малоинтенсивный рефлекс при  $2\theta = 19.9^\circ$ , наблюдающийся также

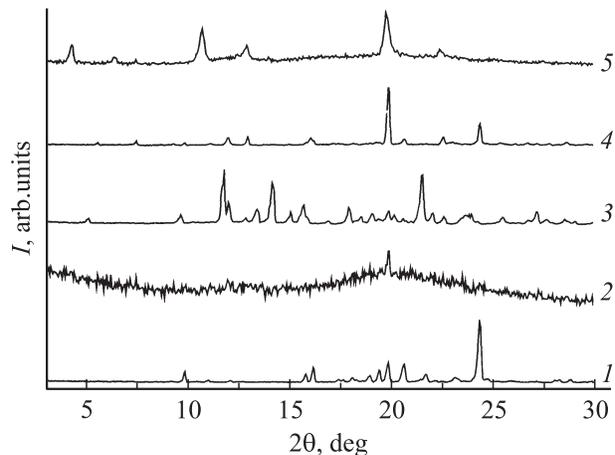


Рис. 2. Дифрактограммы NITRO10 (1), комплекса AMPS-NITRO10 (2),  $\alpha$ -CD (3), комплекса NITRO10- $\alpha$ -CD (4) и полипсевдоротаксана (AMPS-NITRO10- $\alpha$ -CD) (5).

и для кристаллов NITRO10, на фоне широкого диффузного гало. Такое разделение дифракционных линий рефлекса при  $2\theta = 19.9^\circ$  на относительно широкую и узкую компоненты может свидетельствовать о наличии в этом комплексе наноструктурированных образований, включающих кристаллические блоки с размерами менее 5 nm, когерентно расположенные по отношению друг к другу [14,15].

Как NITRO10, так и его комплексы проявляют способность к генерации второй гармоники. Величины квадратичной восприимчивости приведены в таблице. Хорошо известно [16], что проявление нелинейно-оптических свойств второго порядка связано с возникновением упорядоченных нецентросимметричных кристаллитов фотофизически активных фрагментов, в данном случае — остатков 4-нитроанилина. В связи с этим можно полагать, что рефлекс при  $2\theta = 19.9^\circ$  может быть отнесен к кристаллитам хромофорных групп нанометровых размеров.

Рефлексы на дифрактограмме комплекса NITRO10- $\alpha$ -CD (рис. 2, кривая 4) отличаются от рефлексов, характерных для исходного NITRO10 (рис. 2, кривая 1). При этом обращает на себя внимание антибатное изменение интенсивностей рефлексов при  $2\theta = 24.4$  и  $19.9^\circ$ . Как известно [17], появление интенсивного рефлекса при  $2\theta = 20^\circ$  свидетельствует о формировании комплекса включения  $\alpha$ -CD с низкомолекулярными соединениями колончатого типа, в то время как малоинтенсивный рефлекс при  $2\theta = 12^\circ$  может быть отнесен к наличию в комплексе клеточных структур, характерных для исходного  $\alpha$ -CD [18]. С учетом того что квадратичные восприимчивости NITRO10 и комплекса NITRO10- $\alpha$ -CD близки по величине, увеличение интенсивности рефлекса при  $2\theta = 19.9^\circ$  следует отнести к суперпозиции рефлексов кристаллитов 4-нитроанилиновых фрагментов и кристаллов комплекса включения, в которых макроцикл

Величины квадратичных восприимчивостей  $\chi^{(2)}$  исследованных соединений (в pm/V)

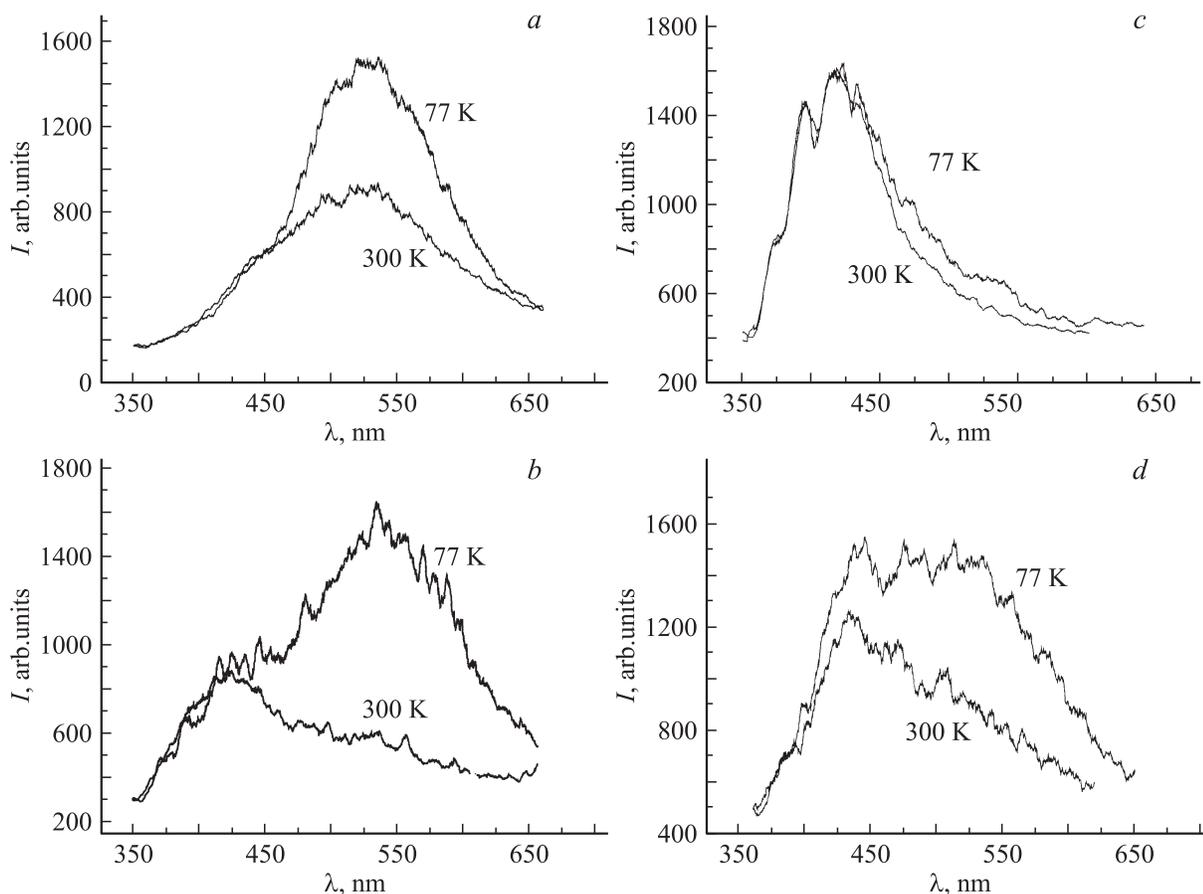
NITRO10	Комплекс		
	AMPS–NITRO10	NITRO10– $\alpha$ -CD	AMPS–NITRO10– $\alpha$ -CD
0.61	0.08	0.66	0.03

преимущественно расположен вокруг полиметиленовых фрагментов молекул NITRO10.

Как известно [19], комплексы включения, образованные линейными полимерами с циклодекстринами, обычно образуют структуры колончатого типа — „молекулярные ожерелья“. При образовании полипсевдоротахсана на дифрактограмме наблюдаются рефлексии при  $2\theta = 7.55, 13.04$  и  $20.0^\circ$ , положение которых совпадает с данными, полученными для комплекса включения поли- $\epsilon$ -лизина с  $\alpha$ -CD, образующего гексагональную кристаллическую решетку с латеральным размером  $a = 13.5 \text{ \AA}$ . Это дает основание полагать, что в данном случае происходит формирование полипсевдоротахсанов с колончатым типом надмолекулярного упорядочения, что соответствует распределению электронной плотности в макроцикле радиусом  $5 \text{ \AA}$  [20].

Величина квадратичной восприимчивости тройного комплекса AMPS–NITRO10– $\alpha$ -CD незначительно меньше активности комплекса AMPS–NITRO10, что указывает на сохранение упорядочения хромофорных групп и, как следствие, на преимущественное расположение остатка  $\alpha$ -циклодекстрина на алифатической части молекулы NITRO10.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции исследуемых соединений. Как видно из рисунка, в спектре испускания NITRO10 присутствует одна широкая полоса с максимумом в районе  $530 \text{ nm}$ , интенсивность которой уменьшается вдвое при повышении температуры с  $77$  до  $300 \text{ K}$ . Образование комплекса включения NITRO10– $\alpha$ -CD приводит к появлению в спектре новой полосы с максимумом  $430 \text{ nm}$ , интенсивность которой мало зависит от температуры, в то время как интенсивность длинноволновой полосы люминесценции



**Рис. 3.** Спектры люминесценции (испускания) NITRO10 (a), комплекса NITRO10– $\alpha$ -CD (b), комплекса NITRO10–AMPS (c) и полипсевдоротахсана (AMPS–NITRO10– $\alpha$ -CD) (d).

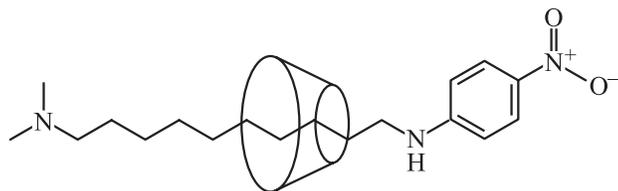


Рис. 4. Структура комплекса NITRO10– $\alpha$ -CD.

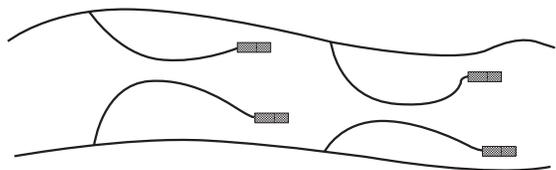


Рис. 5. Структура комплекса NITRO10–AMPS. Прямоугольники — остатки хромофора.

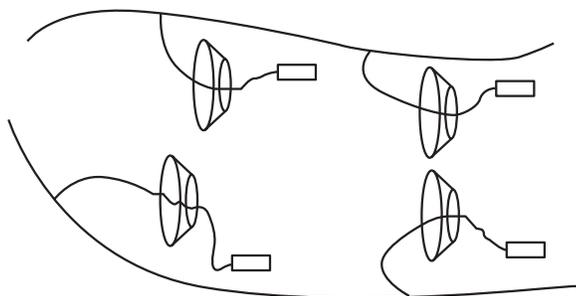


Рис. 6. Структура полипсевдоротаксана (AMPS–NITRO10– $\alpha$ -CD). Прямоугольники — остатки хромофора.

резко падает при нагревании. В случае ионного комплекса AMPS–NITRO10 в спектре наблюдается только коротковолновая полоса (430 nm) с хорошо разрешенной тонкой структурой, причем интенсивность люминесценции не зависит от температуры. Это позволяет предполагать, что при комплексообразовании NITRO10 как с циклодекстрином, так и с AMPS возникновение коротковолновой полосы испускания является следствием образования связей между компонентами, причем различия в спектрах, приведенных на рис. 3, *b, c*, могут быть отнесены к разнице в диполь-дипольных взаимодействиях OH-групп  $\alpha$ -CD и SO<sub>3</sub>H-групп AMPS с хромофорной группой. В спектре полипсевдоротаксана (рис. 3, *d*) присутствует широкая полоса, являющаяся, как видно из температурной зависимости спектра, суперпозицией длинноволновой (530 nm) и коротковолновой (430 nm) полос испускания. Это свидетельствует о существовании в структуре тройного комплекса как люминофорных фрагментов, представляющих собой комплексы 4-нитроанилина с AMPS и  $\alpha$ -CD, так и свободных от взаимодействия хромофорных групп.

Данные <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии показывают, что при взаимодействии AMPS с NITRO10 наблюдается не только образование диметиламмониевой группы, что следует из уширения сигнала метильных групп и их сдвига на 0.7 ppm (с 2.10 до 2.80 ppm), но и протонирование ароматической NH-группы, приводящее к смещению сигнала при 7.21 до 9.31 ppm и изменению мультиплетности сигнала ближайшей к ней группы CH<sub>2</sub>. В связи с этим можно утверждать, что в полимерных комплексах присутствуют значительные диполь-дипольные взаимодействия хромофора с сульфогруппами AMPS. Последнее предположение хорошо коррелирует с результатами спектроскопических исследований.

#### 4. Заключение

Представленные выше экспериментальные данные позволяют сделать некоторые заключения о супрамолекулярной структуре исследуемых соединений. Так, в комплексе включения NITRO10– $\alpha$ -CD макроцикл расположен вокруг алифатического фрагмента в непосредственной близости от ароматического звена (рис. 4). При формировании комплекса AMPS–NITRO10 в растворе наблюдаются сегрегация звеньев и образование мицеллоподобной структуры: нанокристаллическое ядро из агрегированных боковых цепей, окруженное оболочкой из гидрофильных остатков AMPS с существенными гидрофобными межцепными взаимодействиями. При этом протонирование ароматической аминогруппы и увеличение гидрофильности хромофора приводят к отдельной кристаллизации алифатической и ароматической частей NITRO10 (рис. 5). Наконец, образование полипсевдоротаксана приводит к исчезновению гидрофобных взаимодействий алифатических цепей и формированию структур, подобных изображенной на рис. 6.

#### Список литературы

- [1] F. Huang, H.W. Gibson. *Progr. Polym. Sci.* **30**, 10, 982 (2005).
- [2] R. Villalonga, R. Cao, A. Frago. *Chem. Rev.* **107**, 7, 3088 (2007).
- [3] F. Douhal. *Chem. Rev.* **104**, 1955 (2004).
- [4] V. Burckbuchler, V. Boutant, V. Wintgens, C. Amiel. *Biomacromolecules* **7**, 10, 2890 (2006).
- [5] A. Frago, J. Caballero, E. Almirall, R. Villalonga, R. Cao. *Langmuir* **18**, 13, 5051 (2002).
- [6] A. Ueminami, S. Kurumada, Y. Nomura. *Macromolecules* **33**, 18, 6752 (2000).
- [7] Hua Jiao, S.H. Goh, S. Valiyaveetil. *Macromolecules* **35**, 10, 3997 (2002).
- [8] А.В. Теньковцев, М.М. Дудкина, А.Е. Трофимов. *Высокомолекуляр. соединения*, в печати.
- [9] Zhen Tong, Yuhua Yi, Xinxing Liu. *Polym. Bull.* **35**, 5, 591 (1995).
- [10] М.В. Соловьев, А.П. Сколодников. *ЖОХ* **33**, 6, 1821 (1963).
- [11] Е.А. Бектуров, Р.Е. Легкунец. *Ассоциация полимеров с малыми молекулами*. Наука, Алма-Ата (1983). 246 с.

- [12] N. Jarroux, P. Gue'gan, H. Cheradame, L. Auvray. *J. Phys. Chem. B* **109**, 50, 23 816 (2005).
- [13] S.K. Kurtz, T.T. Perry. *J. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968).
- [14] S.V. Cherepanova, S.V. Tsybulya. *Z. Kristallogr. Suppl.* **23**, 155 (2006).
- [15] S.V. Tsybulya, S.V. Cherepanova, G.N. Kryukova. In: *Diffraction analysis of the microstructure of materials / Eds E.J. Mittemejer, P. Scardi. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2004). P. 93.*
- [16] R. Metivier, R. Amengual, I. Leray, V. Michelet, J.-P. Gene. *Org. Lett.* **6**, 5, 739 (2004).
- [17] C.C. Rusa, T.A. Bullions, J. Fox, F.E. Porbeni, X. Wang, A.E. Tonelli. *Langmuir* **18**, 10 016 (2002).
- [18] Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Terada, A. Kajiyama, I. Sasaki. *Chem. Pharm. Bull.* **34**, 2178 (1986).
- [19] G. Wenz, Bao-Hang Han, A. Miller. *Chem. Rev.* **106**, 782 817 (2006).
- [20] K.M. Huh, T. Ooya, S. Sasaki, N. Yui. *Macromolecules* **34**, 2404 (2001).