

Циклодекстринвмісні полімери: синтез і використання

С.В. Рябов, В.В. Бойко, Л.В. Кобріна

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Викладено основні методи отримання полімерів і полімерних систем різноманітної будови на основі або з використанням циклодекстринів (ЦД). Такі системи цікаві тим, що, з одного боку, можливий процес включення у порожнину ЦД молекули-„гостя”, а з другого – утримання субстрату власне полімерною сіткою, утвореною макроциклами ЦД. Завдяки таким властивостям циклодекстринвмісні полімери представляють інтерес як з наукової (вивчення різних модельних взаємодій), так і з практичної точок зору. Наведено приклади використання ЦД та їх похідних як форполімерів для розробки широкого діапазону полімерних сіток і комплексів, від хроматографічних сорбентів (для розділення рацематів) до міметиків ензимів. Показано, що такі полімери можуть знайти використання в сенсорних технологіях і в електронних пристроях, а також як сорбенти та каталізатори.

Ключові слова: циклодекстрини (ЦД), комплекс-включення, полімери, сорбенти, каталізатори.

Вступ.

Перспективним напрямом досліджень у хімії високомолекулярних сполук є створення полімерів і функціональних матеріалів на основі макроциклів природного (циклодекстрини) та синтетичного походження (краун-етери, каліксарени та ін.). Такі макроциклічні молекули завдяки своїй структурі мають унікальну властивість утворювати комплекси включення типу «гість-хазяїн» з багатьма органічними сполуками, а також супрамолекулярні структури різної ієрархії, що робить їх цікавими об'єктами для наукових досліджень і перспективними системами для практичного застосування у фармацевтичній та медико-біологічній галузях, у харчовій промисловості та сільському господарстві [1–5].

Особливе місце серед усіх макроциклів займають циклодекстрини (ЦД) – циклічні олігомери *D*-глюкози, які є продуктами ферментативного гідролізу крохмалю (другого за поширеністю полісахариду в природі). Спочатку ЦД були надзвичайно дорогими, але у 1970-х роках шляхом генної інженерії були виділені високоспецифічні ферменти — глюкозилтрансферази (Cyclomalto-dextrin glucanotransferase), які виявились придатними до майже селективного отримання ЦД із

крохмалю, що привело до значного зниження їх ціни і зробило нативні ЦД доступними і багатоннажними продуктами [6].

Циклодекстрини складаються з глюкопіранозних фрагментів (рис. 1) і можуть містити від шести до тринадцяти таких одиниць: α -ЦД має шість, β -ЦД містить сім і γ -ЦД – вісім глюкозних фрагментів. ЦД з кількістю меншою, ніж шість глюкозних залишків, не можуть існувати через стеричні ускладнення [7].

Глюкопіранозні одиниці ЦД найчастіше перебувають у конформації 4C_1 .

D-глюкопіранозні фрагменти у ЦД з'єднані α -1,4-глюкозидними зв'язками і в результаті такого способу зв'язку утворюється конусоподібна форма молекули, яка має (для *n* глюкозних залишків) одне кільце, побудоване з *n* первинних гідроксильних груп, інше кільце побудоване з 2*n* вторинних ОН-груп, а внутрішня порожнина містить ряд СН-груп (С-3 карбони), етерні кисні та ряд СН-груп у положенні С-5. Часто молекулу

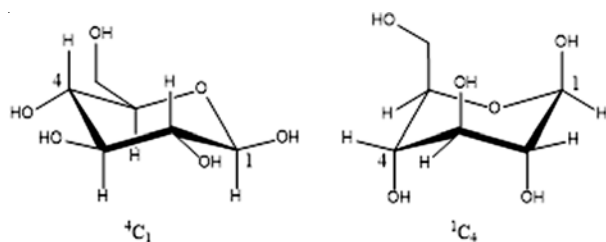


Рис. 1 Конформації глюкопіранози

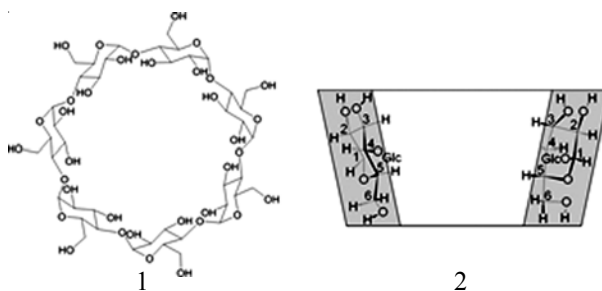


Рис. 2 Хімічна структура (1) і просторова модель молекули β -ЦД (2)

ЦД відображають як усічений конус (рис. 2), на верхньому вінці (більш широкому) якого розташовані вторинні гідроксильні групи, а на нижньому (вузькому) – первинні (в деяких випадках така форма може значно відхилятися від ідеальної симетрії).

Здатність ЦД до утворення комплексів включення за рахунок гідрофобних молекулярних порожнин зумовлює їх використання при розробці функціональних полімерів. У результаті хімічного зшивання ЦД та їхніх похідних біфункціональними агентами (ароматичні та аліфатичні діізоціанати, діангідриди карбонових кислот, епіхлоргідрин тощо) утворюються олігомери та полімери різноманітної будови: лінійні, розгалужені, слабо або сильно зшиті, які можуть бути розчинними або нерозчинними у воді [8]. Такі системи цікаві тим, що, з одного боку, можливий процес включення у порожнину ЦД молекули-„гостя”, а з другого – утримання субстрату власне полімерною сіткою, що утворена макроциклами ЦД.

Водонерозчинні полімери на основі β -ЦД отримують двома шляхами [9]: перший з них полягає у ковалентному зв'язуванні макроциклів ЦД з нерозчинною полімерною матрицею (як правило неорганічної природи, наприклад силікагель) (рис. 3А). Другий передбачає реакцію між гідроксильними групами молекул ЦД з реакційними групами полімерного ланцюга (рис. 3В) або зшиваючого агента (рис. 3С), у результаті чого можуть утворюватися як олігомери, так і нерозчинні зшиті гелеподібні системи, розчинні полімери та кополімери.

Імобілізація циклодекстринів на полімерних носіях.

Зв'язування молекул ЦД на нерозчинному носії, який формує матрицю (рис. 3А), відбувається таким чином, що ЦД може вільно включати молекули речовин із розчинів у свої порожнини. Ці матеріали також

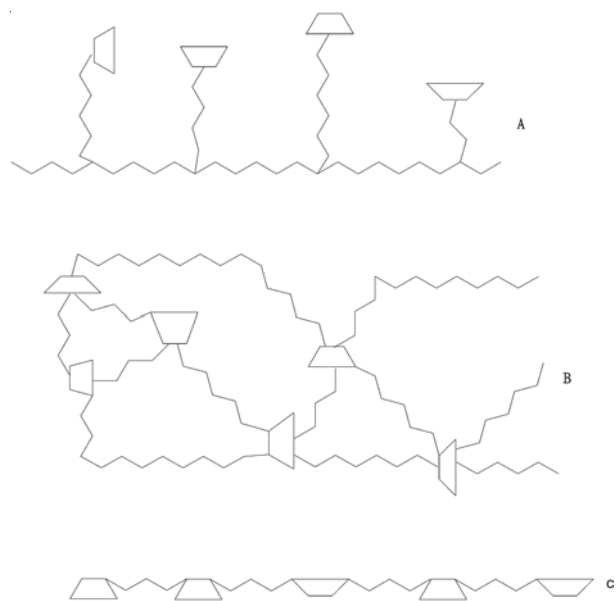


Рис. 3. Схематичне зображення видів циклодекстринвмісних полімерів

називають іммобілізованими циклодекстриновими смолами. Носіями можуть бути сефароза (sepharose), агароза (agarose), целюлоза, полігліцидилметакрилат, поліакриламід, полістирол, поліаміни.

Опубліковано велику кількість робіт, де описана іммобілізація ЦД на пористий силікагель [10–14]. Одним з методів отримання таких матеріалів є покриття пористих гранул силікагелю ЦД-вмісними полімерами або метильованими чи ацетильованими похідними ЦД. Наприклад, полімер було синтезовано реакцією ЦД з епіхлоргідрином (ЕХГ), на другій стадії його модифікували 2,3-епоксипропілтриметиламоній хлоридом з метою введення катіонних груп для посилення адсорбції на поверхні силікагелю [10].

Коли ЦД приєднані до поверхні матриці через одну ОН-групу, це дає можливість для більш ефективних взаємодій при утворенні комплексів «гість-хазяїн» і сприяє розділенню енантіомерів. Матеріал з високоселективними властивостями було отримано покриттям силікагелевих гранул водорозчинним лінійним полімером, який сильно адсорбується на поверхні, наприклад поліетиленіміном, з наступною його реакцією з монотозил-6- β -ЦД [11]. Ця система здатна до розділення орто-, мета- та пара-ізомерів деяких похідних бензену і має прийнятну стабільність. Такий підхід був використаний і в обернено-фазовій рідинній хроматографії для розділення енантіомерів. Зі збільшенням кількості ЦД зростає розділення, це свідчить про те, що включення молекул аналітів у порожнину ЦД відіграє головну роль у розділенні. До інших факторів, які впливають на утримання, належать кислотно-основні взаємодії між субстратом і шаром полімеру та гідрофобні взаємодії.

Також було отримано аддукт реакцією поліаліламіну з монотозил-6- β -ЦД, після чого ним покривали силікагелеві гранули і проводили поперечне зшивання епіхлоргідрином до отримання матеріалу з гарною стабільністю і здатністю до розділення ізомерних фенольних сполук [12].

Корпорація Sigma-Aldrich пропонує ряд комерційних сорбентів для рідинної хроматографії під торговою маркою Cyclobond I і Cyclobond II, які складаються з силікагелю, покритого β -ЦД і γ -ЦД відповідно. ОН-групи прищепленого β -ЦД у цих сорбентах можуть бути заміщені на метильну, ацетильну, 2,6-динітро-4-трифлуорометил фенілетерну групи, гідроксипропіл етерну, нафтилетиленкарбаматну, з яких дві останні мають оптично активний атом вуглецю. До механізмів розділення на цих сорбентах відносять як утворення комплексів включення, так і взаємодію з поверхнею ЦД [13]. Існує значна кількість публікацій з використанням сорбентів Cyclobond для розділення енантіомерів з метою виділення фізіологічно активних форм [15]. Більш вузьке використання ЦД мають у газовій хроматографії. Фірма Supelco пропонує капілярні кварцеві колонки з фенілвмісним полісилоксаном, покритим метильованими α -, β - і γ -ЦД, торгових марок α -DEX, β -DEX, і

γ -DEX відповідно для розділення оптичних ізомерів кислот, амінів, спиртів, діолів, силанів, терпінеолів тощо. Використання в газовій хроматографії цих сорбентів обмежене температурною стабільністю ЦД і їх здатністю до окиснення за підвищених температур. Так, максимально допустима температура використання сорбентів на основі α -, β - і γ -ЦД становить 220, 170 і 120 °C відповідно [13].

Відомо використання силікагелю, обробленого α -ЦД (нативним, позитивно зарядженим і карбоксиметильованим), для контрольованого вивільнення антибіотиків метронідазолу та клофазиміну [14]. Монозаміщені амінопохідні α - і β -ЦД були іммобілізовані на поліакриламіді (Біогель), а після його активації сукцинілгідрозидом отримано стаціонарні фази для розділення похідних бензену [16]. Отримано полікапролактонові нановолокна, покриті β -ЦД, досліджено їх антиоксидантну активність і фотостабільність щодо кверцетину та α -токоферолу [17, 18].

Присаднання ЦД до полімерного ланцюга.

ЦД-вмісні полімери отримують шляхом приєднання ЦД до полімерного ланцюга, що містить численні реакційноздатні групи, або навпаки, шляхом приєднання функціоналізованих реакційноздатних ЦД до полімерної основи (рис. 3В). У багатьох випадках таке приєднання знижує рухливість ЦД і їх доступність для гостей молекул. Для подолання цього недоліку синтезують монофункціоналізовані ЦД [19]. Наприклад були отримані моновінілзаміщені похідні реакцією моно-6-тозил-ЦД з етилендіаміном з подальшою реакцією з гліцидилметакрилатом [20]. Кополімеризацією цих похідних з гідроксіетилакрилатом, ініційованою амоній персульфатом або натрій бісульфітом, були отримані гідрогелі з «підвішеними» ЦД, які значно сповільнювали вивільнення інкапсульованого мелатоніну [21].

Моно-6-тозил-ЦД було кополімеризовано з полівініламіном і отримано лінійний полімер з бічними групами ЦД, який використовували як каталізатор гідролізу *n*-нітрофенілацетату. Показано кооперативний ефект ЦД залишків і NH_2 -груп, вищу швидкість гідролізу в системах, що містять більшу кількість аміногруп [22]. Реакцією поліаліламіну з монотозил- β -ЦД отримано полімери з підвішеними ЦД-фрагментами (у бічних відгалуженнях), які здатні до утворення супрамолекулярних структур хелатного типу з піреном. Константа асоціації таких хелатів була вища, ніж для вихідного β -ЦД і залежала від ступеня заміщення та pH [23].

Серію катіонних лінійних поліелектролітів було синтезовано кополімеризацією 6-О-(3-хлоро-2-гідроксипропіл)-ЦД із полі(1-вінілімідазолом). Показано, що такі полімери можуть бути використані в сенсорних технологіях і в електронних пристроях [24].

Вихідний гідрофільний органічний гель типу G3000 PW був активований епіхлоргідринном з наступною реакцією з β -ЦД або моноазидом β -ЦД з метою

отримання матеріалу, придатного для розділення ароматичних сполук з карбоксильними групами в ексклюзійній хроматографії. Зростання часу утримування було пояснене гідрофобними та іонними взаємодіями між аміноциклодекстрином і гостьовою молекулою. Така взаємодія (за принципом «хазяїн-гість») є одним з цікавих моментів у хроматографії, при якій розділення йде за двома видами взаємодій: іонних і утворення комплексів включення [25].

Зшиванням ЦД за допомогою ЕПХ за наявності полівінілового спирту (ПВС) можна отримувати гранули, пластинки або волокна. Такий полімер був використаний для фільтрування цигаркового диму, адсорбції фосфорорганічних сполук з водного середовища, розділення амінокислот у колоночній хроматографії [26]. ПВС у таких системах підвищував механічні властивості кополімерів. Кополімеризацією ПВС, ГМДІ і α -ЦД були отримані мембрани, проникність яких, зокрема для толуену, підвищувалась при заміні ЦД на поліортаксани [27].

Отримання зшитих ЦД можливе також і шляхом взаємодії з полімерами, які містять реакційноздатні групи. Інтенсивно вивчалася модифікація поліетиленгліколю (ПЕГ) для наступного зшивання ЦД, оскільки ПЕГ біологічно сумісний неімуногенний матеріал, за певних умов здатний до біодеградації. Описано синтез ЦД-ПЕГ гідрогелів, отриманих шляхом реакції амінофункціоналізованого ПЕГ з активованими гексаметилендіізоціанатом (ГМДІ) ЦД (дві ізоціанатні групи на 1 молекулу ЦД) [28].

При переході від співвідношення ЦД-ПЕГ з 1:4 до 2:1 були отримані гелі з меншим ступенем набухання внаслідок підвищення частоти зшивання. До гелю було введено три компоненти: лізозим, естрадіол і хінін шляхом його занурення на певний час у розчин відповідного компонента. Вивчено вивільнення цих речовин залежно від складу гелю. В той час як поглинання і вивільнення лізозиму залежало від густоти сітки, поглинання і вивільнення гідрофобних низькомолекулярних естрадіолу і хініну більш залежало від їх взаємодії з циклодекстриновими фрагментами гелю. Гідрогель з уретановими зв'язками було отримано після реакції ПЕГу, який містив на кінцях ізоціанатні групи з ЦД. При підвищенні молекулярної маси ПЕГ і збільшенні вмісту ЦД зростала інтенсивність набухання гелю [29].

Крім модифікації ізоціанатами ПЕГ було функціоналізовано акрилоїлхлоридом і використано для зшивання ЦД. На відміну від уретанвмісних гелів, гелі з естерними зв'язками здатні до гідролітичного розкладання і біодеградації в середовищі організму людини. Швидкість деградації за фізіологічних умов залежала від складу гелю і становила максимум 6 днів. Також ці гелі були досліджені на можливість акумулювання та вивільнення 1-нафтолу як модельної сполуки [30].

ПЕГ з епоксидними групами використовували для отримання полімерів на основі β -ЦД з метою адсорбції

бісфенолу А з водного середовища [31]. Показано, що полімери з низьким ступенем зшивання більш ефективно сорбують бісфенол А, ніж високозшиті зразки.

Полімер β -ЦД з ПЕГ був досліджений як інгібітор для запобігання накопичення карбонату кальцію з метою опріснення і повернення води в технологічний процес при видобутку сланцевого газу, що доцільно як з економічної, так і екологічної точок зору [32].

Отримання полімерів зшиванням ЦД.

Водонерозчинні зшиті циклодекстринвмісні полімери і кополімери отримують реакцією поліконденсації (завдяки реакційноздатним гідроксильним групам у положеннях 2, 3 або 6 в глюкопіранозних фрагментах ЦД), використовуючи деякі ді- та поліфункціональні зшиваючі агенти такі як, альдегіди, кетони, ізоціанати або епоксиди (епіхлоргідрин, діпоксипропіловий етер етиленгліколю) (рис. 3С) [33–37].

Перші зшиті ЦД були отримані шляхом їх реакції з епіхлоргідрином (ЕХГ), який містить дві реакційноздатні групи, і може реагувати з ЦД молекулами (стадія зшивання) та/або з власними молекулами (стадія поліконденсації) [38].

Отриманий продукт складається з ЦД одиниць, з'єднаних гліцерильними ланцюгами, кільця ЦД при цьому взаємопов'язані між собою і формують тривимірну сітку. Природа сітки високогідрофільна, отже полімер набухає у водних розчинах, але не розчиняється в органічних розчинниках. Нерозчинні полімери можна отримати як часточки неправильної форми або у вигляді бісеру правильної форми. Розчинні, так само як і нерозчинні, отримують за допомогою епіхлоргідрину, дотримуючись різних експериментальних умов. Такі полімери показали сильні адсорбційні властивості і здатність утворювати комплекси включення з бензальдегідом, аніліном, нітрофенолом, піридином та йодом і, відповідно, здатні сорбувати з води ці токсичні ароматичні сполуки [39].

Для отримання сорбенту, який можна застосовувати в хроматографічних колонках, синтезують дрібнодисперсний полімер з регулярним розміром часток. Процедура синтезу полягає в тому, що розчин ЦД у полярному розчиннику (вода, ДМСО, ДМФА) диспергують у неполярному

(*o*-ксілол, метил-ізобутилкетон), які містять ПАР і зшиваючий агент [40]. Як дисперсійне середовище також може бути використане вазелінове масло (за $T=40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$) [41].

В огляді [42] детально розглядаються механізми сорбції шкідливих речовин, зокрема летких органічних речовин, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, нестероїдних протизапальних препаратів, ЦД-ЕХГ полімерами у рідинно-твердофазній екстракції. ЦД-ЕХГ полімери використовуються в хроматографії, де завдяки здатності до утворення комплексів включення, проявляють значно кращу селективність, порівняно з аналогами, нездатними до комплексоутворення. Також

описана можливість застосування цих полімерів як селективних адсорбентів для видалення органічних забруднювачів з водних розчинів [43, 44], а також іонів, зокрема міді [45] та інших важких металів [46].

У 1980-х роках було вперше запропоновано фармацевтичне застосування ЦД-вмісних полімерів. Водний розчин форполімеру, отриманого при зшиванні ЦД з ЕХГ, нагрівали протягом години разом з розчином полікарбоксихислоти за $T=50\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані безбарвні мікрочастки утворювали комплекс включення з крововідновлюючим препаратом нарингіном [47]. Полімерний гель, отриманий зшиванням ЕХГ у водному розчині NaOH, за наявності спиртів, гліколів та органічних розчинників здатний швидко і сильно набухати у воді (6 г/хв.). Такі гідрогелі утворюють комплекси з низькомолекулярними малорозчинними фармацевтичними препаратами (бутилпарабен, гідрокортизон, цинаризин, фуросемід), підвищуючи їх біодоступність. Це важливо, особливо при використанні таких полімерів у твердих лікарських формах.

Для покращення набухання, зниження токсичності (наприклад, руйнівного впливу на мембрани) і підвищення ефективності зшивання ЕХГ також проводять у середовищі катіонних і аніонних сполук. Позитивно заряджені ЦД-ЕХГ полімери були отримані зшиванням за наявності холін хлориду [48].

Описано синтез негативно зарядженого ЦД-ЕХГ полімеру з карбоксиметильними групами, який може бути використаний в порошках для присипки ран, а також у рецептурах жувальних гумок для лікування захворювань горла і слизових оболонок. Ці полімери були поєднані з катіонними препаратами, включаючи такі дезінфектанти як етакридин лактат, цетилпіримідин хлорид, метиленовий блакитний. Швидкість вивільнення цих компонентів залежала від синергізму іонних взаємодій і стійкості комплексів включення ЦД-препарат [49].

Шляхом зшивання ЕХГ з α -, β -, γ -ЦД синтезовані розчинні високомолекулярні сполуки з молекулярною масою (ММ), вищою за 10000; визначена залежність між умовами реакції та молекулярно-масовим розподілом у цих полімерах [50].

Досліджена твердофазна екстракція ЦД-вмісними полімерами, зшитими ЕХГ, стероїдних препаратів [51], у тому числі стероїдних гормонів [52].

Крім β -ЦД при синтезі з ЕХГ були використані похідні циклодекстрину, такі як метил- β -ЦД (Ме- β -ЦД), гідроксипропіл- β -ЦД (ГП- β -ЦД) і сульфобутиловий етер- β -ЦД (СБЕ- β -ЦД), отримано сітчасті полімери, здатні до адсорбції значних кількостей води (до 10 ч. на 1 ч. сухої речовини). Гідрогелі, до яких входили Ме- β -ЦД, ГП- β -ЦД і водна суспензія естрадіолу (стероїдний гормон, важкорозчинний у воді), збільшували засвоєння останнього в 500 разів [53].

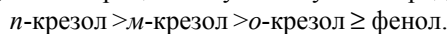
Методом нафталенових або піренових флуоресцентних проб було вивчено місця зв'язування ЦД-ЕХГ

полімерів. Було показано, що флуорофор може бути невиключеним у порожнину ЦД, включеним або комбінованим, залежно від співвідношення зшиваючого агента та ЦД, а також природи флуорофору [54].

В інших роботах, де описано отримання β -ЦД, зшитих ЕХГ, реакція зшивання зупинялася перед утворенням гелю для отримання водорозчинних полімерів. Незважаючи на те, що зшивання є статистичним процесом, додавання толуену перед зшиванням привело до утворення лінійної структури внаслідок утворення комплексів включення толуен – ЦД [55].

У роботах [56–59] здійснено поліконденсацію за різних умов, використовуючи епіхлоргідрин і етиленгліколь, біс-епоксипропіловий етер або бутиленгліколь біс-епоксипропіловий етер та ін. як суміш зшиваючих агентів для отримання ЦД-вмісних полімерів з більш рихлою полімерною структурою. Ці полімери можуть утримувати значну кількість води, вони мають покращені механічні властивості, їх можна отримати у формі гелю, бісеру, фольги, тонкої плівки, волокна. Вони використовуються як адсорбенти та стаціонарні фази для рідинної хроматографії.

У свою чергу, епіхлоргідрин і 2,4-толуїлендіізоціанат (2,4-ТДІ) як зшиваючі агенти випробовували для створення полімерних сорбентів щодо похідних фенолу, а також як сенсори для детекції їхніх слідів [60–63]. Слід відмітити, що феноли переважно використовують для виробництва фенол-формальдегідних смол, які потрібні для меблевої та автомобільної промисловості, приладобудування, а також виробництва капролактаму і бісфенолу А, проміжних продуктів найлону та епоксидних полімерів. Інший напрям використання – дезінфекція та медичні препарати. Більшість крезолів отримують з нафти та вугільної кислоти фракції дьогтю. Крезолі використовують для виробництва фенолформальдегідних смол та як дезінфікуючі засоби (disinfectants), антиоксиданти. Внаслідок такого широкого застосування ці сполуки інтенсивно забруднюють стічні води. Тому видалення цих речовин з навколишнього середовища є досить актуальним завданням. Отже, в результаті досліджень виявлено [60], що *n*-крезол сорбується краще, ніж фенол та інші крезолі. Цей сорбат утворює більш стабільний комплекс з ЦД ніж фенол, тобто сорбція сполук знижується в ряду:



Було встановлено, що в більш полярних сітках, таких як β -ЦД-ЕХГ, циклодекстринові фрагменти поглинають сорбат, а в менш полярних, утворених β -ЦД і ГМДІ, молекули сорбату утримуються як за рахунок порожнини ЦД, так і структурними (уретановими) фрагментами сітки.

Зшиті полімери отримували реакцією поліконденсації ОН-груп β -ЦД з НСО-групами ГМДІ та 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) за різних мольних співвідношень (від 1:2 до 1:8) [64].

Реакцію проводили в розчині ДМФА при постійно-

му перемішуванні та нагріванні. Продукти реакції були виділені у вигляді білих порошків, нерозчинних у воді.

Синтезовані β -ЦД-уретани досліджували як сорбенти щодо *n*-нітрофенолу та інших похідних фенолу, іонів металів, феноксаміну, а також двох типів ПАВ: сульфенолу (комерційний продукт фірми «Albricht&Wilson») та аніоноактивного олігоуретансечовинокарбоксилату (ОУСК). Синтез, ідентифікація та властивості останнього описані в [65]. Для порівняння як сорбент використовували полімер, отриманий шляхом зшивання β -ЦД 1-хлоро-2,3-епокси пропаном – (комерційний продукт СУ-2011 фірми “Cyclolab” Угорщина).

Встановлено, що найкраще синтезованими сорбентами поглинається *n*-хлорфенол (ступінь сорбції 76 %, 0,6 ммоль/г), найгірше – фенол (ступінь сорбції 34–40 %, 0,22–0,26 ммоль/г), а *o*-хлорфенол (64–67%, 0,51–0,54 ммоль/г) займає проміжне положення. Якщо порівнювати сорбенти між собою, то їх здатність до сорбції фенолів різниться лише на 2–6 %. Згідно з літературними даними, стабільність комплексів ЦД і похідних фенолу залежить від положення замісників у бензольному кільці і підпорядковується здатності похідних фенолу утворювати комплекси: *n*-заміщений фенол > *o*-заміщений фенол \geq фенол [66].

При порівнянні сорбційної властивості синтезованих полімерів щодо *n*-нітрофенолу з комерційним сорбентом СУ-2011 було встановлено, що їх здатність до сорбції у водному середовищі (рН 6,0) вища. Так, для СУ-2011 ступінь сорбції нітрофенолу становить 52 % (сорбційна ємність, $A = 0,42$ ммоль/г), а для β -ЦД-уретанів – 65–72 % (0,45–0,52 ммоль/г) [64].

Дослідження сорбційних характеристик ЦД-вмісних полімерів щодо ПАР різного типу показало, що найбільша сорбційна ємність і ступінь сорбції β -ЦД-полімеру (СУ-2011) проявляються щодо сульфенолу і вони вищі майже в 4,3 і 2,3 рази відповідно, ніж для ОУСК, що пояснюється тим, що внутрішня порожнина ЦД має більш вищу спорідненість з молекулами ароматичного ряду.

ЦД, зшиті діізоціанатами, утворюють поліуретанові полімери, які адсорбують специфічні компоненти з водних розчинів чи з газу [67].

β -ЦД полімери для сорбції *n*-нітрофенолу, фенолфталеїну та нафтенатів з водних розчинів були отримані шляхом взаємодії β -ЦД з ГМДІ та 4,4'-дициклогексил діізоціанатом [68, 69].

Зшиваючи диметилзаміщений ЦД, можна отримати ліпофільний полімер, здатний до комплексоутворення з фармакологічно активними сполуками [70].

Використання біфункціональних реагентів з великою відстанню між двома реакційними групами приводить до утворення більш поруватих полімерів з гнучкою структурою. В таких матеріалах зростає дифузія малих молекул, а об'єми можуть затримуватись. Описаний синтез зшитих ЦД з використанням ряду зшиваючих реагентів, таких як диалогеніди дикарбоксі-

кислот, дикислоти, діестери, дигаловуглеводні. Такі продукти були використані як селективні фільтри (наприклад для цигарок), агенти для концентрування ароматизаторів у харчовій промисловості [71]. При реакції ЦД і дигалогенідів дикарбонових кислот, за наявності NaHCO_3 як пороутворювача, утворюються пінисті смоли з підвищеною поруватістю, які поглинають 86 % фенолу за концентрації 200 ppm з водних розчинів [72]. Низькомолекулярні α -, β -, γ -ЦД-вмісні полімери після зшивання глутаровим альдегідом утворювали нерозчинні полімерні плівки [73]. Реакцією хлорацетилхлориду з ЦД отримували гранули, які по-різному затримують воду і успішно використовуються в колоночній хроматографії [74].

В роботі [75] наведено синтез полімерів на основі ЦД, кислот і їх ангідридів різноманітної будови. Зокрема показано, що конденсація між β -ЦД та лимонною кислотою може здійснюватися за температури, нижчої за 200 °С, без будь-якого органічного розчинника або шкідливих добавок, хоча її реакційна здатність нижча, ніж у епіхлоргідрину та дізоціанатів.

Полімери на основі α -, β - і γ -циклодекстринів ($P\text{-}\alpha\text{-}\gamma\text{-CD}$; $P\text{-}\alpha\text{-CD}$; $P\text{-}\gamma\text{-CD}$; $P\text{-}\beta\text{-CD}$; $P\text{-}\alpha\text{-}\gamma\text{-}\beta\text{-CD}$) були отримані шляхом зшивання лимонною кислотою за методом, наведеним у [76]. Досліджена адсорбція лікарського препарату ібупрофену з водних розчинів і показано, що всі ЦД-вмісні полімери мають високі адсорбційні властивості до ібупрофену. За часом утримання на екстракційній колонці синтезовані полімери розташовуються в ряд: $P\text{-}\alpha\text{-}\gamma\text{-CD} > P\text{-}\alpha\text{-CD} > P\text{-}\gamma\text{-CD} > P\text{-}\beta\text{-CD} > P\text{-}\alpha\text{-}\gamma\text{-}\beta\text{-CD}$ [77].

У роботі [78] описано синтез водонерозчинного полімеру з використанням β -ЦД, моногідрату лимонної кислоти як зшиваючого агента, поліетиленгліколю ММ 400 як модифікатора та натрію дигідрогенфосфату як каталізатора. Полімер випробовували як сорбент щодо аніліну.

У роботі [75] описаний метод отримання полімеру на основі ЦД і хлорангідридів кислот. Цей метод передбачає двостадійний синтез полімеру в інертній атмосфері (атмосфера азоту) в ДМФА через стадію утворення оксаніону, до якого приєднується на другій стадії біфункціональний агент. Протони в положенні $\text{C}_2\text{-OH}$ гідроксильних груп, як відомо, більш кислотні, ніж у положенні $\text{C}_6\text{-OH}$. Цю особливість використали для здійснення депротонування гідроксильних груп у положенні 2 гідридом натрію з подальшою поліконденсацією (реакцію проводили за безводних умов, щоб уникнути протонування оксаніону). За цим методом отримано цілий ряд полімерів з такими зшиваючими агентами: глутарил хлорид, діангідрид хлориди адипінової і терефталевої кислот, малеїновий і фталевий ангідриди та ін.

Вивчення умов реакцій ЦД з діангідридами описано в статтях [79–82], де автори використовували піромелітовий і 1,4,5,8-нафталін діангідриди та вивчали

сорбційні властивості отриманих зшитих полімерів щодо важких металів.

Досліджено реакції β -ЦД з хлоридом тримелітового ангідриду (ХТМА) та піромелітовим діангідридом (ПМДА). Синтезовано нові карбоксилвмісні полімери за різних мольних співвідношень вихідних компонентів, вивчено їхні структурні особливості та сорбційні характеристики щодо іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} і Cd^{2+} . Показано, що найбільшу стійкість мають комплекси полімерів з іонами Pb^{2+} , а сорбційна ємність полімерних сорбентів для цих іонів становить від 0,85 до 1,72 ммоль/г [83, 84].

На основі β -ЦД, ГП- β -ЦД і біфункціональних ароматичних діангідридів (у тому числі ХТМА та ПМДА) або дізоціанатів синтезовано зшиті (розгалужені) водорозчинні полімери та досліджена можливість їх використання у біфазному органометалічному каталізі (ще одна з порівняно нових областей застосування ЦД) [85].

Суть біфазного каталізу полягає у використанні водно-органічного середовища, де субстрат міститься в органічному шарі, який не змішується з водою, а каталізатор іммобілізований на ліганді, розчиненому у воді. При інтенсивному перемішуванні відбувається контакт субстрату у водному або міжфазному середовищі з каталізатором. Масоперенос гідрофобного субстрату значно підвищується за рахунок участі ЦД (рис. 4).

Синтез полімерів β -ЦД-ХТМА, які використовували у подальшому в біфазному каталізі, проводили за такою методикою: до розчину β -ЦД у ДМФА при інтенсивному перемішуванні додавали ХТМА (мольне співвідношення компонентів від 1,0:0,5 до 1:4) та N-етилдіізопропіламін ЕДА, який використовували як каталізатор і для зв'язування HCl , яка утворюється в процесі реакції. Реакцію проводили в атмосфері азоту за $T=70$ °С протягом 5 год. Вихід синтезованих сполук досягав 90 %.

Хімічну структуру полімерів, синтезованих за різних мольних співвідношень β -ЦД і хлориду тримелітового ангідриду, визначали за методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який дає змогу оцінити структурні особливості полімерних молекул за складом продуктів

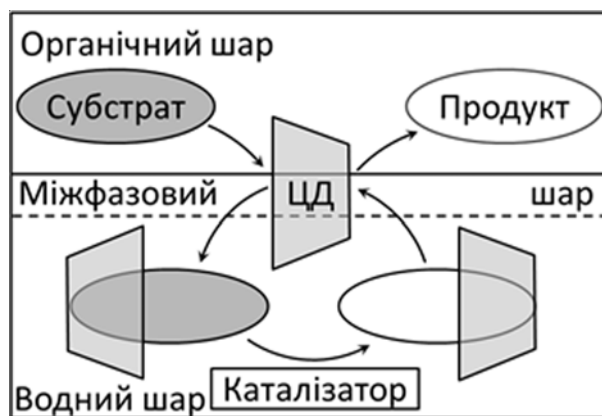


Рис. 4. Схема біфазного каталізу за участі ЦД

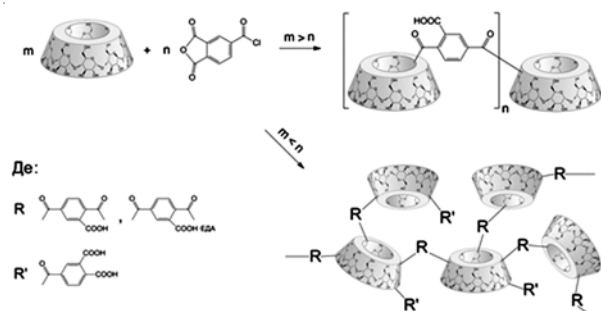


Рис. 5. Схема реакції між β -ЦД і хлоридом тримелітового ангідриду

їх термодеструкції під впливом підвищених температур [86].

Встановлено, що за мольних співвідношень β -ЦД : ХТМА ($m:n$) від 1,0:0,5 до 1:4 полімери водорозчинні. Методом ПМС підтверджено, що при мольному надлишку β -ЦД ($m > n$) утворюються лінійні та слабкорозгалужені полімери, при мольному надлишку ХТМА ($m < n$) навпаки – сильнорозгалужені. Вірогідна схема реакції β -ЦД з ХТМА залежно від співвідношення вихідних компонентів показана на рис. 5. Отримані полімери мають меншу температуру терморозкладання у порівнянні з вихідним β -ЦД [87].

Показано, що отримані водорозчинні полімери на основі β -ЦД впливають на швидкість реакції декарбоксілювання гідрофобного субстрату (алілундецилкарбонату) у водно-гептановому середовищі з палладієвим водорозчинним каталізатором. Встановлено, що швидкість реакції за наявності отриманих полімерів у 1,4 раза вища порівняно з ГП- β -ЦД, що свідчить про солубілізацію субстрату за рахунок циклодекстринових фрагментів полімерного ланцюга.

Полімери з використанням ЦД як зшиваючих агентів.

Відома значна кількість ЦД-вмісних полімерів, в яких ЦД виступає як зшиваючий агент.

Так, β -ЦД використовували як подовжувач ланцюга та зшиваючий агент при формуванні ЦД-вмісних поліуретанів на основі аліфатичного ізоціанатного форполімеру [88]. Встановлено, що структура таких композитів відрізняється більшою упорядкованістю, а також стійкістю до комплексного впливу тепла, вологи та мікроорганізмів ґрунту, а також підвищеною стійкістю до термоокиснення [89, 90].

Відомо, що зшиті полімери можна синтезувати і при нагріванні поліакрилової кислоти разом з β -ЦД за $T=90-120$ °С з утворенням естерних зв'язків між ОН-групами ЦД і ангідридними групами, що виникають внаслідок дегідратації карбоксильних груп поліакрилової кислоти. Так у водно-масляній емульсії було отримано мікросфери, які були вивчені на здатність вивільнення фенолфталеїну і родаміну Б [91]. Наявність ЦД у цьому випадку незначно впливає на вивільнення гідрофобних барвників, що було пояснено низькою густиною

зшивання, що приводить до швидкого набухання. Крім того, залишки розчинника і стеричні бар'єри перешкоджають утворенню комплексу органічна сполука/ЦД.

Полі-N-ізопропілакриламід (ППАА) з карбоксильними групами на кінцях було введено в реакцію з амінофункціональним ЕХГ- β -ЦД полімером і в результаті отримано гель, який зменшується в об'ємі при підвищенні температури від 10 до 60 °С внаслідок здатності ланцюгів ППАА до агрегації за температури, нижчої за температуру критичного розчинення (32 °С). Такі агреговані ланцюги блокують порожнину ЦД, що перешкоджає комплексоутворенню ЦД з гідрофобним флуоресцентним барвником 1-аніліно-8-нафтаген сульфонатом, маючи при цьому температурно залежну константу асоціації барвник/ЦД [92].

Використовуючи реакцію гідроамінування, було проведено зшивання хітозану з окисненим ЦД (з альдегідними групами) та отримано гель, в який інкорпоровано іони Cu(II) та досліджено його біокаталітичні властивості [93]. Описано також отримання гелю шляхом зшивання алкінмодифікованого ЦД і азидфункціоналізованого кополімеру – полі(N-ізопропілакриламідко-гідроксіетилметакрилату з використанням високо-селективного Cu(I) каталізатора, що прискорює 1,3-ди-полярну циклізацію. Ця реакція має деякі переваги перед іншими методами зшивання, включаючи відносно м'які умови реакції і контроль інтенсивності гелеутворення [94].

Досить поширена стратегія отримання полімерів на основі ЦД з використанням кополімеризації вініл- або акрилоїлмодифікованих ЦД й іншими вініловими мономерами, такими як акрилова кислота, 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА), діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА) тощо. Так, Харада та ін. отримали акрилоїл- і N-акрилоїл-6-амінокапроїл- мономери α - і β -ЦД реакцією обміну з відповідними o-нітрофеніловими естерами. Реакція обміну має перевагу перед прямим ацилюванням ЦД, оскільки в такому випадку утворюються ЦД, функціоналізовані тільки по нижньому вінцю, і вони мають вужчий розподіл за кількістю приєднаних функціональних груп. Шляхом препаративної хроматографії були відділені монофункціоналізовані ЦД-мономери і водорозчинні ЦД-вмісні поліакрилати з $\text{MM } 10^4-10^5$ [19].

Особливість таких полімерів полягає в тому, що макроцикли ЦД були приєднані до основного вуглецевого ланцюга тільки через одну ОН-групу і це не перешкоджало утворенню комплексів включення. Поліакрилоїл-ЦД проявляли каталітичний ефект при гідролізі n-нітрофенілових естерів, який був вищим порівняно з мономерними аналогами, що пояснюється «кооперативним ефектом» двох розташованих поряд ЦД у полімерному ланцюзі [19].

Шляхом фотохімічного синтезу були отримані кополімери на основі бутілметакрилату або акриламідів з функціоналізованими похідними β -ЦД, що містять

реакційноздатні метакрилатні групи, вивчено кінетичні параметри кополімеризації та структурні характеристики цих кополімерів [95–97]. Показано, що такі кополімери представляють інтерес як носії лікарських препаратів і систем з контрольованим виходом ліків, а також як сорбенти для вилучення похідних фенолів з водних середовищ.

Водонабухаючі полімерні гранули з високою стійкістю до тиску були синтезовані шляхом радикальної кополімеризації різних мономерів з акриловими мономерами ЦД, отриманими з α -, β -ЦД або їх гідроксипропільних аналогів реакцією з ангідридом метакрилової кислоти або гліцидилметакрилатом [98]. Кополімеризацією 2-гідроксietилметакрилату з 2-гідроксietакрилоїлпропіл-ЦД були отримані гідрофільні нерозчинні полімери [99], які показали хороші сорбційні властивості для заміщених бензенових похідних [100].

Алільні похідні ЦД (отримані нагріванням натрієвої солі ЦД з аліл-3-хлоро-2-гідроксипропіл етером у ДМФА за $T=70$ °С) були полімеризовані за наявності азобісізобутилонітрилу з вінілацетатом або метилакрилатом і таким чином синтезовано кополімер, з якого можна формувати плівки або мембрани [101].

Інтенсивно досліджуються гелі, отримані на основі акрилових полімерів. Гідрогель, отриманий на основі функціоналізованого ЦД шляхом радикальної кополімеризації з гексаетиленметакрилатом, запропонований як фіксатор контактних лінз, який може вивільняти медичні препарати [99].

Описано і синтез гідрогелю із використанням вільнорадикальної полімеризації натрію акрилату, акриламід у етил- γ -ЦД і N,N' -метиленбісакриламід у як зшивача. Набухання гелю залежить від рН завдяки наявності карбоксильних груп, причому для γ -ЦД-вмісного полімеру це не проявляється, проте наявність γ -ЦД підвищувала здатність полімеру до набухання в водно-етанольній суміші. Було порівняно вивільнення гідрофобного триамцінолону ацетоніду і гідрофільного пропанолу з ЦД-вмісного і безциклодекстринового гелю. Вивільнення гідрофільного пропанолу тривало 2 год. і мало залежало від наявності γ -ЦД у гелі, час вивільнення гідрофобного триамцінолону ацетоніду, навпаки, зростав у 3 рази за наявності γ -ЦД у гелі і його вивільнення залежало від рН. Така залежність пояснюється малою спорідненістю пропанолу з гідрофобною порожниною ЦД у поєднанні з електростатичними взаємодіями із кислотними групами, а також комплексоутворенням триамцінолону і γ -ЦД [102].

Були синтезовані гідрогелі кополімеризацією модифікованого малеїновим ангідридом ν -ЦД і N -ізопропіл-акриламід у (ПНАА). Набухання отриманого гелю залежало від температури і рН внаслідок згортання ланцюгів ПНАА за високої температури та іонізації (при значенні рН нижче 5) карбоксильних груп, утворених внаслідок приєднання малеїнового ангідриду до ЦД.

Протираковий препарат хлорамбуцил був інкорпорований у гідрогель і його вивільнення було вивчене за рН 7,4 з інкубаційним періодом за рН 1,4 і температури 37 °С. Встановлено, що зі зростанням вмісту ЦД ступінь вивільнення препарату зростає. Зміна рН від 1,4 до 7,4 приводить до стрімкого вивільнення препарату, що пов'язано з іонізацією функціональних груп сітки і набуханням гелю. Швидше вивільнення хлорамбуцилу із ЦД-вмісного гелю порівняно з безциклодекстриновим було пояснено гідрофобними взаємодіями між цим препаратом і ланцюгами полі-ПНАА, які частково перешкоджали утворенню комплексу включення хлорамбуцил-ЦД [103].

Шляхом взаємодії малеїнатних, акрилатних і метакрилатних похідних β -ЦД з метакрилатними мономерами синтезовано ряд зшитих кополімерів, які досліджували у процесі фотодеградації барвника метилоранжу за наявності TiO_2 [104, 105], а також перевірена ефективність впливу кополімерів на фотодеструкцію інших барвників, а саме: крезолового червоного, фенолфталеїну та метиленового синього [106]. Досліджено сорбційні властивості отриманих кополімерів і можливість їх багаторазового використання для деколоризації барвника. Встановлено, що β -ЦД-вмісні кополімери характеризуються високою сорбційною здатністю щодо досліджуваних забруднювачів довкілля. Показано, що при використанні синтезованих кополімерів концентрації досліджуваних барвників у розчинах впродовж доби знижуються більше ніж на 80 %.

Полімери на основі кремнійорганічних похідних β -ЦД з метакрилатними мономерами були синтезовані на поверхні TiO_2 [107–109]. Виявлено, що модифікація поверхні TiO_2 кополімерами на основі β -ЦД підвищує фотокаталітичну активність останнього у 2–3 рази, порівняно з вихідним TiO_2 у процесі фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що зразки модифікованого TiO_2 , які містять у складі апретного шару β -ЦД, є вдвічі ефективнішими сорбентами, а також характеризуються в 1,5 рази вищою фотокаталітичною активністю, ніж зразки, до складу апрету яких β -ЦД не входить. Показано, що розроблені модифіковані фотокаталізатори можуть бути ефективними в процесах очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів.

Висновки.

Слід зазначити, що дослідження у напрямі синтезу, характеристики та використання циклодекстринвмісних полімерів і надалі продовжує цікавити наукову спільноту, що ілюструється численними публікаціями, які з'являються останнім часом в наукових журналах [110–125].

Отже, представлений нами огляд літератури стосовно особливостей синтезу полімерних матеріалів на основі циклодекстринів дає можливість констатувати, що цей напрям сучасної хімії динамічно розвивається і має великі перспективи для вирішення різноманітних прикладних завдань.

Література

1. Lenn J.-M. Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives. Novosibirsk: Science, 1998: 334. ISBN5-02-031603-2.
2. Atwood J.L., Gokel G.W., Barbour L.J., editors. Comprehensive Supramolecular chemistry. Vol.1. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2017:495. ISBN978-0-12-803198-8.
3. Schneider H.J. Applications of supramolecular chemistry. Boca Raton: CRC Press, 2012: 454. ISBN 978-1-4398-4014-6.
4. Kurkov S.V., Loftsson T. Cyclodextrins. Int J Pharm. 2013, **453**: 167–180.
5. Huang W.Z., Zhan T.G., Lin F., Zhao X. Recent progress in the construction and regulation of supramolecular polymers based on host-guest interactions. Prog Chem. 2016; 2-3: 165–83.
6. Dodziuk H. Cyclodextrins and their Complexes. Chemistry, Analytical Methods, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co KGaA; 2006: 507. ISBN-13: 978-3-527-31280-1.
7. Connors A. Kenneth. The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution. Chem. Rev., 1997, **97**: 1325–1357.
8. Wenz G. Cyclodextrins as building blocks for supramolecular structures and functional units. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, **33**: 803–822.
9. Li J. -M., Meng X.-G., Hu C.-W., Du J. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenil onto functional chitosan. Bioresource Technology, 2009, 100: 1168–1173.
10. Sebille B., Guillaume M., Vidal-Madjar C., Thuaud N. Retention and enantioselectivity properties of β -cyclodextrin polymers and derivatives on porous silica for reverse-phase liquid chromatographic separation of enantiomers. Chromatographia, 1997, **45**, no. 1: 383–389.
11. Crini G. Lekchiri Y., Morcellet M. Separation of structural isomers using cyclodextrin-polymers coated on silica beads. Chromatographia, 1995, **40**, no. 5–6: 296–302.
12. Crini G., Torri G., Lekchiri Y., Martel B., Janus L., Morcellet M. High performance liquid chromatography of structural isomers using a cyclodextrin-poly(allylamine) coated silica column. Chromatographia, 1995, **41**, no. 7–8: 424–429.
13. Beesley T. E., Scott Raymond P.W. Chiral Chromatography. Chichester.: John Wiley & Sons Ltd, 1998: 507. ISBN 9780471974277, 0-471-97427-7.
14. Stjern L., Voittoonen S., Weldemichel R., Thuresson S., Agnes M., Benkovic G., Fenyvesi E., Malanga M., Yannakopoulou K., Feiler A. Valetti S. Cyclodextrin-mesoporous silica particle composites for controlled antibiotic release. A proof of concept toward colon targeting. Int. J. of Pharm., 2017, **531**, no. 2: 595–605.
15. Walker T. A. Separation of Beraprost sodium isomers using different cyclodextrin stationary phases. J. of Chromatography Part A, 1993, **633**, no. 1-2: 97–103.
16. Tanaka M., Kawaguchi Y., Nakae M., Mizobuchi Y., Shono T. Separation of disubstituted benzene isomers on chemically bonded cyclodextrin stationary phases. J. of Chromatography Part A, 1982, **246**, no. 2: 207–214.
17. Aytac Z., Kusku S.I., Durgun E., Uyar T. Quercetin/ β -cyclodextrin inclusion complex embedded nanofibres: Slow release and high solubility. Food chemistry, 2016, **197**: 864–871.
18. Aytac Z., Uyar T. Antioxidant activity and photostability of α -tocopherol/ β -cyclodextrin inclusion complex encapsulated electrospun polycaprolactone nanofibers. Eur. Polym. J., 2016, **79**: 140–149.
19. Harada A., Furue M., Nozakura S. Cyclodextrin-Containing Polymers. 1. Preparation of Polymers. Macromolecules. 1976, **9**, no. 5: 701–704.
20. Khan A. R., Forgo P., Stine K. J., D'Souza V. T. Methods for Selective Modifications of Cyclodextrins. Chem. Reviews, 1998, **98**, no. 5: 1977–1996.
21. Liu. Y-Y., Fan X.-D. Synthesis, properties and controlled release behaviors of hydrogel networks using cyclodextrin as pendant groups. Biomaterials, 2005, **26**, no. 32: 6367–6374.
22. Martel B., Morcellet M. Cyclodextrin-poly(vinylamine) systems – II. Catalytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate. Eur. Polymer J., 1995, **31**, no. 11: 1089–1093.
23. Chung M. A., Adams J. Complexation of Pyrene by Poly(allylamine) with Pendant β -Cyclodextrin Side Groups. Hollas. The J. of Phys. Chem. Part B. 1998, **102**, no. 16: 2947–2953.
24. Deratani A., Popping B., Muller G. Linear cyclodextrin-containing polyelectrolytes, 1. Synthesis of poly(1-vinylimidazole)-supported β -cyclodextrin. Effect of pH and ionic strength on the solution behavior. Macromol. Chem. and Physics, 1995, **196**, no. 1: 343–352.
25. Hattori K., Takahashi K., Mikami M. Novel high-performance liquid chromatographic adsorbents prepared by immobilization of modified cyclodextrins. J. of Chromatography. Part A, 1986, 355: 383–391.
26. Pat. 4 274 985 USA, IC C08L 5/16 (20060101); C08L 5/00 (20060101). Cyclodextrin-polyvinyl alcohol polymers and a process for the preparation thereof in a pearl, foil, fiber or block form. J. Szejtli, E. Fenyvesi, S. Zoltan, B. Zsardon, F. Tudos. Publ. 23.06.1981.
27. Sreenivasan K. Synthesis and Evaluation of β -Cyclodextrin-2-Hydroxyethyl Methacrylate Copolymer as a Novel Adsorbent. Polym. International, 1997, **42**, no. 1: 22–24.
28. Salmasso S., Semenzato A., Bersani S., Matricardi P., Rossi F., Caliceti P. Cyclodextrin/PEG based hydrogels for multi-drug delivery. Int. J. of Pharm., 2007, **345**, no. 1–2: 42–50.
29. Cesteros L. C., Ramirez C. A., Pecina A., Katime I. Synthesis and Properties of Hydrophilic Networks Based on Poly(ethylene glycol) and β -Cyclodextrin. Macromol.

- Chem. and Physics, 2007, **208**, no. 16: 1764–1772.
30. *Cesteros L. C., Gonzalez-Teresa R., Katime I.* Hydrogels of β -cyclodextrin crosslinked by acylated poly(ethylene glycol): Synthesis and properties. *Europ. Polym. J.*, 2009, **45**, no. 3: 674–679.
31. *Kono H., Nakamura T., Hashimoto H., Shimizu Y.* Characterization, molecular dynamics, and encapsulation ability of β -cyclodextrin polymers crosslinked by polyethylene glycol. *Carbohydr. Polym.* 2015, **128**: 11–23.
32. *Liu, Y., Zou, C., Li, C., Lin, L., Chen, W.* Evaluation of β -cyclodextrin–polyethylene glycol as green scale inhibitors for produced-water in shale gas well. *Desalination*, 2016, **377**, no. 1: 28–33.
33. *Morin-Crini N., Crini G.* Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2013, **38**: 344–368.
34. *Gidwani B., Vyas A.* Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin-cyclodextrin polymer. *Colloids Surf. Part B.* 2014, **114**: 130–137.
35. *Gu T., Tsai G.J., Tsao G.T.* Synthesis of Rigid Cyclodextrin-Containing Polymeric Resins for Adsorption. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2006, **56**: 375–9.
36. *Binello A., Robaldo B., Barge A., Cavalli R., Cravotto G.* Synthesis of cyclodextrin-based polymers and their use as debittering agents. *J Appl Polym Sci.* 2008, **107**: 2549–2557.
37. *Van de Manakker F., Vermonden T., Van Nostrum C.F., Hennink W.E.* Cyclodextrin-based polymeric materials: Synthesis, properties, and pharmaceutical/biomedical applications. *Biomacromolecules.* 2009, **10**: 3157–3175.
38. *Solms V.J., Egli R.H.* Harze mit Einschlu shohlr umen von Cyclodextrin-Struktur. *Helvetica Chimica Acta.* 1965, **48**, no. 6: 1225–1228.
39. *Yua J. C., Jianga Z.-T., Liua H.-Y., Lizhi Zhanga J. Y.* β -Cyclodextrin epichlorohydrin copolymer as a solid-phase extraction adsorbent for aromatic compounds in water samples. *Analyt. Chim. Acta.* 2003, **477**: 93–101.
40. *Wiedenhof N.* Properties of Cyclodextrins Part IV: Features and Use of Insoluble Cyclodextrin-Epichlorohydrin-Resins. *Die Starke*, 1969, **21**: 163–166.
41. Pat. 58-171404 Japan, IC C08 B 37/16, C 08 G 59/02. Production of polycyclodextrin beads. H. Kazuaki, M. Satoshi. Publ. 08.10.1983.
42. *Morin-Crini N., Winterton P., Fourmentin S., Wilson L., Fenyvesi E., Crini G.* Water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Progress in Polymer Science*, 2018, **78**: 1–23.
43. *Crini G., Bertini S., Torri G., Naggi A., Storzini D., Vecchi C.* Sorption of aromatic compounds in water using insoluble cyclodextrin polymers. *J. of Applied Polym. Sci.* 1998, **68**: 1973–1978.
44. *Yu J.C., Jiang Z.T., Liu H.Y., Yu J., Zhang Z.* β -cyclodextrin epichlorohydrin copolymer as a solid-phase extraction adsorbent for aromatic compounds in water samples. *Anal. Chim. Acta.* 2003, **477**: 93–101.
45. *Prochowicz D., Kornowicz A., Justyniak I., Lewinski J.* Metal complexes based on cyclodextrins: Synthesis and structural diversity. *Coord. Chem. Rev.* 2016, **306**: 331–45.
46. *Vandenbossche M., Jimenez M., Casetta M., Traisnel M.* Remediation of Heavy Metals in wastewaters by Biomolecules - A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2015, **45**: 1644–704.
47. Pat. 4 547 572 USA, IC A61K 9/20; C08B 37/00; C08B 37/16. Cyclodextrin polymers swelling quickly and to a great extent in water and process for the preparation thereof. E. Fenyvesi, J. Szejtli, B. Zsador, B. Antal, P. Wagner. Publ. 15.10.1985.
48. *Li J., Xiao H., Li J., Zhong Y.* Drug carrier systems based on water-soluble cationic β -cyclodextrin polymers. *Inter. J. of Pharma*, 2004, **278**: 329–342.
49. *Fenyvesi E., Ujhazy A., Szejtli J., Putter S., Gan T.G.* Controlled release of drugs from CD polymers substituted with ionic groups. *J. of inclusion phenomena and molecular recognition in chem.* 1996, **25**: 185–189.
50. Pat. 4 535 152 USA, ICC08B 37/00; C08B 37/16. Water soluble cyclodextrin polymers substituted by ionic groups and process for the preparation thereof. J. Szejtli, B. Zsador, E. Fenyvesi, M. Szilasi, F. Tudos. Publ. 13.08.1985.
51. *Moon J.Y., Jung H.J., Moon M.H., Chung B.C., Choi M.H.* Inclusion complex-based solid phase extraction of steroidal compounds with entrapped β -cyclodextrin polymer. *Steroids*, 2008, **73**: 1090–1097.
52. Pat. 7951890 USA, IC B2. M.H. Choi, H.K. Dong, B.C. Chung, J.Y. Moon. Solid phase extraction method of steroid hormones by entrapped beta-cyclodextrin polymers. Publ. 31.05.2011.
53. *Rodriguez-Tenreiro C., Alvarez-Lorenzo C., Rodriguez-Perez A., Concheiro A., Torres-Labandeira J.J.* Estradiol sustained release from high affinity cyclodextrin hydrogels. *Europ. J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, **66**, no. 1: 55–62.
54. *Werner T.C., Colwell K., Agbaria R., Warner I.M.* Binding of Pyrene to Cyclodextrin Polymers. *Applied Spectroscopy.* 1996, **50**: 511–516.
55. *Koopmans C., Ritter H.* Formation of Physical Hydrogels via Host-Guest Interactions of β -Cyclodextrin Polymers and Copolymers Bearing Adamantyl Groups. *Macromolecules.* 2008, **41**: 7418–7422.
56. *Crini G., Morcellet M.* Synthesis and application of adsorbents containing cyclodextrins. *J. Sep. Sci.* 2002, **25**: 789–813.
57. *Crini G.* Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. *Bioresource Technology.* 2003, **90**, no. 2: 193–198.
58. *Amiel C., Seville B.* Association between amphiphilic poly(ethylene oxide) and β -cyclodextrin polymers: aggregation and phase separation. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 1999, **79**, no. 2–3: 105–122.

59. *Amira El Shafei, Shaarawy S., Hebeish A.* Application of reactiv cyclodextrin poly butyl acrylate preformed polymers containing nano-ZnO to cotton fabrics and their impact on fabric performance. *Carbohydrate*. 2010, **79**, no. 4: 852–857.
60. *Romo A., Penas F. J., Isasi J.R., Garcia-Zubiri I.X., Gonzales-Guitano G.* Extraction of phenols from aqueous solutions by β -cyclodextrins polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents. *Reactive and functional polymers*. 2008, **68**, no. 1: 406–413.
61. *Wang X., Zeng H., Wei Y., Lin J.-M.* A reversible fluorescence sensor based on insoluble β -cyclodextrin polymer for direct determination of bisphenol A (BPA). *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, **114**, no. 2: 565–572.
62. *Garcia-Zubiri I.X., Gonzalez-Gaitano G., Isasi J.R.* Isothermic heats of sorption of 1-naphthol and phenol from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. *J. of Colloid and Interface Sci.* 2007, **307**, no. 1: 64–70.
63. *Ju J.-F., Syu M.-J., Teng H.-S., Chou S.-K., Chang Y.-S.* Preparation and identification of β -cyclodextrin polymer thin film for quartz crystal microbalance sensing of benzene, toluene, and p-xylene. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, **132**, no. 1: 319–326.
64. *Riabov S.V., Kerch Yu.Yu., Kobrina L.V., Kobylinsky S.N., Laptiy S.V.* Synthesis and sorption characteristics of cyclodextrin-containing polymers *Polym. J.* 2006, **28**, no. 1: 47–52.
65. *Riabov S.V., Shevchenko V.V., Protasova N.V., Semenovich G.M.* *Compos. Polym. Materials*. 2000, **22**, no. 1: 9–12.
66. *Ostashko V.V.* Cyclodextrin-containing polymers and their inclusion complexes. Thesis. for scientific degree of Ph.D. Kyiv. 2011: 156.
67. *Mizobuchi Y., Tanaka M., Shono T.* Preparation and sorption behaviour of cyclodextrinpolyurethane resins. *J. of Chromatography. Part A*. 1980, **194**: 153–161.
68. *Mohamed M.H., Wilson L.D., Headley J.V.* Investigation of the sorption properties of β -cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates. *J. Colloid. Interface Sci.* 2011, **356**: 217–26.
69. *Mohamed M.H., Wilson L.D., Headley J.V.* Tuning the physicochemical properties of β -cyclodextrin-based polyurethanes via cross-linking conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, **214**: 23–31.
70. Pat. 0575978 (A2) Europe, ICC08B37/16. Lipophilic cyclodextrin polymers *J. Szejtli, S. Puetter*. Publ. 29.12.1993.
71. Pat. 3 472 835 USA, IC C07b 21/00; C08b 28/00 Schardinger dextrins *S. Buckler, R. Martel, R.J. Moshy*. Publ. 14.10.1969.
72. Pat. 4 958 015 USA, ICB01J 20/26 (20060101); B01J 20/22 (20060101). Preparation of crosslinked cyclodextrin resins with enhanced porosity. *H. Zemel, M. Koch*. Publ. 18.09.1990.
73. *Kutner W., Storck W., Doblhofer K.* Preparation and properties of insoluble films of cyclodextrin condensationpolymers. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*. 1992, **13**, no. 3: 257–265.
74. *Carpov A., Mocanu G., Vizitiu D.* Functional cyclodextrins. 1. Chloroacetylated cyclodextrins. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1998, **256**, no. 1: 75–79.
75. *Mokae F.B.* Synthesis, characterisation and application of nanoporous cyclodextrin polymers: dissertation submitted in fulfillment of requirement for the degree of Master of technology in chemistry in Faculty of Science. Department of Chemical Technology of University of Johannesburg, 2007: 71.
76. Pat. 20130012613USA, IC A1. Method for synthesizing calixaren and/or cyclodextrin copolymers, terpolymers and tetrapolymers. *M. Skiba*. Publ. 01.10.2013.
77. *Moulahecene L., Kebiche-Senhadji O., Skiba M., Lahiani-Skiba M., Oughlis-Hammache F., Benamor M.* Cyclodextrin polymers for ibuprofen extraction in aqueous solution: Recovery, separation, and characterization. *Desalination Water Treat.* 2016, **57**: 11392–402.
78. *Zhao D., Zhu C., Tian Z., Shon X.* Synthesis and properties of water-insoluble β -cyclodextrin polymer cross linked by citric acid with PEG-400 as modifier. *Carbohydrate Polymers*. 2009, **78**, no. 1: 125–130.
79. *Li F., Sun X., Zhang H., Li B., Gan F.* Pyromellitic dianhydride-modified β -cyclodextrin microspheres for Pb(II) and Cd(II) adsorption. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**: 3418–3425.
80. *Flores J., Jimenez V., Belmar J., Mansilla H.D., Alderete J.B.* Inclusion Complexation of Phenol Derivatives with a β -Cyclodextrin Based Polymer. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2005, **53**, no. 1–2: 63–68.
81. *Berto S., Bruzzoniti M. C., Cavalli R., Perrachon D., Prenesti E., Sarzanini C., Trotta F., Tumiatti W.* Synthesis of new ionic β -cyclodextrin polymers and characterization of their heavy metals retention. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2007, **57**, no. 1–4: 631–636.
82. *Berto S., Bruzzoniti M. C., Cavalli R., Perrachon D., Prenesti E., Sarzanini C., Trotta F., Tumiatti W.* Highly cross-linked ionic β -cyclodextrin polymers and their interaction with heavy metals. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2007, **57**, no. 1–4: 637–643.
83. *Riabov S.V., Kobylinsky S.N., Ostashko V.V., Kercha Yu.Yu.* Synthesis of novel carboxylic polymers based on β -cyclodextrin and their sorption properties. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2010, no. 4.: 150–155.
84. *Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Kobylinsky S.N., Ostashko V.V., Kercha Yu.Yu.* Structure peculiarities of derivatives based on β -cyclodextrin and trimellitic anhydride chloride *Ukr. Chem. J.* 2011, **77**, no. 3: 48–53.
85. *Babich I.V.* Synthesis, structure and properties of polymers based on cyclodextrin and its derivatives. Thesis.

for scientific degree of Ph.D. Kyiv. 2013: 130.

86. *Khmelnitsky R.A., Lukashenko I.M., Brodsky E.S.* Pyrolytic mass spectrometry of high molecular compounds. M.: Chemistry, 1980: 280.

87. *Boyko V.V., Riabov S.V., Sinelnikov S.I., Babych I.V., Dmitrieva T.V., Laptiy S.V., Bortnitskiy V.I., Komliakova O.M., Kercha Yu.Yu.* Synthesis and investigation of water-soluble β -cyclodextrin based polymers. *Polym. j.* 2012, **34**, no. 1: 81–85.

88. *Riabov S.V., Shtompel V.I., Kercha Yu.Yu., Lebedev A.F.* Chemical formation and structure of urethane-containing polymers based on β -cyclodextrin. *Polym. j.* 2005, **27**, no. 1: 40–44.

89. *Riabov S.V., Boyko V.V., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V., Bortnitskiy V.I., Laptiy S.V., Kercha Yu.Yu.* Studying of urethane-containing composites by β -cyclodextrin. *Polym. j.* 2006, **28**, no. 3: 187–194.

90. *Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V., Kercha Yu.Yu.* Heat oxygen ageing of polyurethane composites functionalized by β -cyclodextrin. *Polym. j.* 2007, **29**, no. 3: 186–190.

91. *Bibby D. C., Davies N. M., Tucker I.G.* Poly(acrylic acid) microspheres containing β -cyclodextrin: loading and in vitro release of two dyes. *International J. of Pharmaceutics.* 1999, **187**, no. 2: 243–250.

92. *Nozaki T., Maeda Y., Kitano H.* Cyclodextrin gels which have a temperature responsiveness. *J. of Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 1997, **35**, no. 8: 1535–1541.

93. *Paradossi G., Chiessi E., Cavaliere F., Moscone D., Crescenza V.* Networks based on chitosan and oxidized cyclodextrin – II. Structural and catalytic features of a copper (II)-loaded network. *Polymer Gels and Networks.* 1997, **5**, no. 6: 525–540.

94. *Van Dijk M., Rijkers D. T. S., Liskamp R. M. J., Van Nostrum C.F., Hennink W.E.* Synthesis and Applications of Biomedical and Pharmaceutical Polymers via Click Chemistry Methodologies. *Bioconjugate Chemistry.* 2009, **20**, no. 11: 2001–2016.

95. *Ryabov S.V., Shtompel V.I., Maslyuk A.F., Kercha Yu.Yu., Laptiy S.V.* Synthesis and structure of copolymers based on butyl methacrylate and β -cyclodextrin. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2005, № 5: 107–112.

96. *Ryabov S.V., Kercha Yu.Yu., Laptiy S.V., Maslyuk A.F., Kercha S.F., de Namor A.D.* Photochemical synthesis of β -cyclodextrin-based copolymers. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2005, no. 9: 159–165.

97. *Ryabov S.V., Shtompel V.I., Maslyuk A.F., Kercha Yu.Yu., de Namor A.D.* Copolymers based on butyl methacrylate and β -cyclodextrin: Synthesis and structure. *Polym. Sci. Series A.* 2006, **48**, no. 4: 589–599.

98. Pat. 5 357 012 USA, ICC08F 251/00 (20060101); B01J 20/26 (20060101). Water-insoluble cyclodextrin polymers and processes for their preparation. P. Nussstein, G. Staudinger, F.-H. Kreuzer, W. Schmitt-Sody. Publ. 18.10.1994.

99. *Janus L., Crini G., El-Rezzi V., Morcellita M., Cambiaghini A., Torri G., Naggi A., Vecchi C.* New sorbents

containing beta-cyclodextrin. Synthesis, characterization, and sorption properties. *Reactive & Functional Polymers.* 1999, **42**, no. 3: 173–180.

100. Pat. 10 259 202 Japan, ICIC08B 37/16. Production of (meth) acrylic ester of cyclodextrin and (meth) acrylic ester of cyclodextrin. M. Masayuki, U. Misao. Publ. 29.09.1998.

101. Pat. 03-221502 Japan, IC C08B 37/16. Synthesis of cyclodextrin polymer and production of cyclodextrin film. Y. Masanobu. Publ. 30.09.1991.

102. *Siemoneit U., Schmitt C., Alvarez-Lorenzo C., Luzardo A., Otero-Espinar F., Concheiro A., Blanco-Mendez J.* Acrylic cyclodextrin hydrogels with enhanced drug loading and sustained release capability. *International J. of Pharmaceutics.* 2006, **312**, no. 1–2: 66–74.

103. *Liu Y.-Y., Fan X.-D., Hu H., Tang Z.-H.* Release of Chlorambucil from Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels with β -Cyclodextrin Moieties. *Macromolecular Bioscience.* 2004, **4**, no. 8: 729–736.

104. *Opanasenko O.A., Riabov S.V., Sinelnikov S.I.* Synthesis and properties of stitched β -cyclodextrin-containing polymers and application to photocatalysis processes. *Ukr. Chem. J.* 2014, **80**, no. 5–6: 58–63.

105. *Opanasenko O.A., Riabov S.V., Sinelnikov S.I., Kercha Yu.Yu.* Cyclodextrin-containing copolymers-synthesis, properties and applications to photocatalysis processes. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2014, no. 8: 103–108.

106. *Radchenko O. A.* Synthesis and properties of cyclodextrin-containing oligomers and polymers and their impact on processes of environmental pollutants photocatalytic degradation. Thesis for scientific degree of Ph.D. Kyiv, 2015. Manuscript.

107. *Opanasenko O.A., Riabov S.V., Sinelnikov S.I.* Synthesis and properties titanium dioxide by the β -cyclodextrin-containing polymers. *Ukr. chem. J.* 2015, **81**, no. 7: 68–73.

108. *Opanasenko O.A., Riabov S.V., Sinelnikov S.I., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I.* Synthesis and properties titanium dioxide by the β -cyclodextrin-containing polymers applying pyrolysis mass spectrometry. *Polym. J.* 2015, **37**, no. 1: 54–59.

109. *Opanasenko O.A., Boyko V.V., Sinelnikov S.I., Riabov S.V.* The effect of UV-radiation on chemical transformations of β -cyclodextrin in the presence of titanium dioxide. *Polym. J.* 2014, **36**, no. 1: 98–101.

110. *Kawano S., Kida T., Miyawaki K., Noguchi Y., Kato E., Nakano T., Akashi M.* Cyclodextrin polymers as highly effective adsorbents for removal and recovery of polychlorobiphenyl (PCB) contaminants in insulating oil. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, no. 14: 8094–8100.

111. *Harada A., Takashima Y., Nakahata M.* Supramolecular polymeric materials via cyclodextrin-guest interactions. *Acc. Chem. Res.* 2014, **47**, no. 7: 2128–2140.

112. *Simoesa S.M.N., Veiga F., Ribeiro A.C.F., Figueiras A.R.,*

- Taboada P., Concheiro A., Alvarez-Lorenzoc C. Supramolecular gels of poly- α -cyclodextrin and PEO-based copolymers for controlled drug release. *Europ. J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2014, **87**, no. 3: 579–588.
113. Moulahcene L., Skiba M., Senhadji O., Milon N., Benamor M., Lahiani-Skiba M. Inclusion and removal of pharmaceutical residues from aqueous solution using water-insoluble cyclodextrin polymers. *Chem. Engineering Res. and Design*. 2015, **97**: 145–158.
114. Wintgens V., Lorthioir C., Dubot P., Sebille B., Amiel C. Cyclodextrin/dextran based hydrogels prepared by cross-linking with sodium trimetaphosphate. *Carbohydrate Polymers*. 2015, **132**: 80–88.
115. Peng K., Chen C., Pan W., Liu W., Wang Z., Zhu L. Preparation and properties of β -cyclodextrin/4,4'-diphenylmethane diisocyanate/polyethylene glycol (β -CD/MDI/PEG) crosslinking copolymers as polymeric solid–solid phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016, **145**, no. 3: 238–247.
116. Euvrard E., Morin-Crini N., Druart C., Bugnet J., Martel B., Cosentino C., Moutarlier V., Crini G. Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters. *Beilstein J. Org. Chem*. 2016; **12**: 1826–1838.
117. Alsbaiee A., Smith B. J., Xiao L., Ling Y., Helbling D.E., Dichtel W.R. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -Cyclodextrin polymer. *Nature*. 2016, **529**: 190–194.
118. Tabary N., Garcia-Fernandez M. J., Danede F., Descamps M., Martel B., Willart J.-F. Determination of the glass transition temperature of cyclodextrin polymers. *Carbohydrate Polymers*. 2016, **148**: 172–180.
119. Gonzalez-Gaitano G., Ramon Isasi J., Velaz I., Zornoza A. Drug carrier systems based on cyclodextrin supramolecular assemblies and polymers: present and perspectives. *Current Pharmaceutical Design*. 2017, **23**, no. 3: 411–432.
120. Jiang Y., Liu B., Xu J., Pan K., Hou H., Hu J., Yang J. Cross-linked chitosan/ β -cyclodextrin composite for selective of methyl orange: Adsorption performance and mechanism. *Carbohydrate Polymers*. 2018, **182**: 106–114.
121. Shen P., Qiu L. Dual-responsive recurrent self-assembly of a supramolecular polymer based on the host–guest complexation interaction between β -cyclodextrin and azobenzene. *New J. Chem*. 2018, **42**: 3593–3601.
122. Zhou Y., Hu Y., Huang W., Cheng G., Cui C., Lu J. A novel amphoteric β -cyclodextrin-based adsorbent for simultaneous removal of cationic/anionic dyes and bisphenol A. *Chem. Engineering J*. 2018, **341**: 47–57.
123. Fang Y., Yang Z., Zhang X., Ji H. Synergistic catalytic oxidation of cinnamaldehydes by poly(vinyl alcohol) functionalized β -cyclodextrin polymer in $\text{CaO}_2/\text{HCO}_3^-$ -system. *Supramolecular Chemistry*. 2018, **30**, no. 2: 134–145.
124. Karpkird T., Khunsakorn R., Noptheeranuphap C., Midpanon S. Inclusion complexes and photostability of UV filters and curcumin with β -cyclodextrin polymers: effect on cross-linkers. *J. of Inclusion Phenomena and Macroscopic Chemistry*. 2018. **90**: 1–9.
125. Li Y., Zhen W. Preparation and Performance of Poly(Lactic Acid)- γ -Cyclodextrin Inclusion Complex-Poly(Lactic Acid) Multibranched Polymers by the Extrusion Process. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2018, **57**, no. 9: 836–849.

Надійшла до редакції 20 травня 2018 р.

Циклодекстринсодержащие полимеры: синтез и использование

С.В. Рябов, В.В. Бойко, Л.В. Кобріна

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Изложены основные методы получения полимеров и полимерных систем разнообразного строения на основе или с использованием циклодекстринов (ЦД). Такие системы интересны тем, что, с одной стороны возможен процесс включения в полость ЦД молекулы - "гостя", а с другой - удержание субстрата собственно полимерной сеткой, образованной макроциклами ЦД. Благодаря таким свойствам циклодекстринсодержащие полимеры представляют интерес как с научной (изучение различных модельных взаимодействий), так и с практической точек зрения. В обзоре приведены примеры использования ЦД и их производных как форполимеров для разработки широкого диапазона полимерных сеток и комплексов, от хроматографических сорбентов (для разделения рацематов) до миметиков энзимов. Показано, что такие полимеры могут найти применение в сенсорных технологиях и в электронных устройствах, а также в качестве сорбентов и катализаторов.

Ключевые слова: циклодекстрины (ЦД), комплекс-включения, полимеры, сорбенты, катализаторы.

Cyclodextrin-containing polymers: synthesis and use

S.V. Riabov, V.V. Boyko, L.V. Kobrina

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Science of Ukraine
48, Kharkivske schose, 02160 Kyiv, Ukraine

A review of the main methods for obtaining polymers and polymer systems of various structures based on or using cyclodextrins (CDs) has been given. Unique structural features of CDs, namely the separation of hydrophilic and hydrophobic groups, cause unusual physical and chemical properties of these molecules. The most important property of natural or chemically modified CDs is the ability to reversibly and selectively bind organic, inorganic, and biological molecules, forming inclusion complexes (ICs) of the "guest-host" type. Such systems are interesting in that, on the one hand, a process of incorporation into the CDs cavity of the molecule - the "guest", and on the other hand - the retention of the substrate by the proper polymer network formed by the macrocycles of the CD is possible. Due to such properties, cyclodextrin-containing polymers are of interest both from the scientific (the study of various model interactions) and from the practical points of view. The most interesting examples of the application of ICs with CDs in pharmaceutical, food, and chemical industry, spectrometric analysis, separation technologies, of the use of CDs as models for molecular recognition in biology are given in the review. The mechanism and methods of the formation of ICs, their properties and the methods of analysis have been described. Particular attention has been paid to cyclodextrin-containing polymers. The review gives examples of the use of CDs and their derivatives as prepolymers for the development of a wide range of polymer networks and complexes. One of the new promising directions of the application of CDs, namely, the preparation of nanosized materials, has been considered.

Key words: cyclodextrins (CD), complex, polymers, sorbents, catalysts.