

УДК 541.64

## ГЕЛИ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**А.М. Супрун<sup>1</sup>, С.Д. Хижняк<sup>1</sup>, П.В. Комаров<sup>1,2</sup>, П.М. Пахомов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Тверской государственной университет  
кафедра физической химии  
<sup>2</sup>ИНЭОС, РАН, Москва

Рассмотрены особенности процессов гелеобразования в водных растворах низкомолекулярных веществ, формирующих разветвленные супрамолекулярные полимерные агрегаты.

**Ключевые слова:** супрамолекулярные полимеры, гели, гелеобразование.

Гели представляют собой микрогетерогенные дисперсные (коллоидные) системы. Как правило, гели формируются взаимодействием двух независимых фаз, которые выделяются вследствие особенностей протекания химической реакции или несовместимости отдельных компонент. Доминантная фаза представляет собой среду, в которой минорная фаза формирует пространственный скелетный каркас (гель-сетку, пену и др.), придающий системе механическую прочность. При этом жидкая компонента выступает как реакционная среда, поддерживающая каркас в постоянно набухшем состоянии.

По своему строению гелеобразные вещества проявляют свойства как твердых материалов, так и жидкости, что делает их уникальными. Гели позволяют связывать большие объемы жидкостей и удерживать их от растекания на различных поверхностях. Они могут использоваться как контейнеры с регулируемым выходом связанного вещества, что делает их удобными реакционными средами. В силу этих свойств гели нашли широкое применение в пищевой промышленности, медицине, разделительных технологиях, при разработке биоматериалов, смазок, косметики и т. д.

Для эффективного использования уникальных свойств гелеобразного состояния необходимо детальное изучение процессов, приводящих к формированию пространственной структуры гелей. При этом особо выделяют системы, в которых структурирование происходит при низком содержании дисперсной фазы, образуемой низкомолекулярными соединениями. Гелеобразование в таких случаях служит нетривиальным примером самоорганизации в растворах. Кажется парадоксальным тот факт, что малое количество растворенного вещества может структурировать растворитель, тысячекратно превосходящий вещество по массе. Для таких систем наряду с пластической формосохраняемостью часто наблюдается явление

обратимой тиксотропии. Ввиду того, что механизм гелеобразования низкомолекулярных соединений еще недостаточно изучен и нет теоретических подходов, которые позволяют предсказывать ход процессов в таких системах, необходим детальный анализ накопленных данных с целью выявления общих закономерностей и причин самоорганизации таких систем. Информация, дающая представление об этих закономерностях, необходима не только для практического применения (разработка новых гидрогелей с улучшенными свойствами), но и для построения теоретических моделей, способных предсказывать гелеобразующие свойства новых низкомолекулярных загустителей. В данном обзоре мы сделали попытку выявить общие закономерности формирования физических гелей на основе примеров различных супрамолекулярных систем (СМП).

Для полноты изложения введем классификацию гелеобразных состояний. Гели могут быть классифицированы по различным признакам, основанным на их структуре, типе перекрёстного связывания и среде формирования. В зависимости от способа получения, гели классифицируются на природные и искусственные (или синтетические). Гели, полученные из синтетических соединений, могут быть подразделены на классы по типу использованных молекул – макромолекулярные (полимерные) и низкомолекулярные гели.

Макромолекулярные гели могут быть сформированы как перекрёстным связыванием, так и посредством физических взаимодействий различных молекул. Когда гели формируются сильными химическими связями, они термически фиксированы и не могут быть приведены в исходное жидкое состояние в отличие от гелей, сформированных слабыми нековалентными взаимодействиями, которые являются реверсивными.

В зависимости от типа растворителя гели могут быть классифицированы на органогели и гидрогели. Соединения, формирующие гель в присутствии органического растворителя, называются органогелями, в то время как гели, сформированные в присутствии воды, называются гидрогелями. В зависимости от процесса сушки гели могут быть подразделены на аэрогели, криогели и ксерогели. Материалы, в которых типичные пористые структуры и сетки хорошо сохраняются, когда жидкость из пор геля замещается на воздух, называются аэрогелями. Однако не всегда понятно, насколько хорошо сохраняется структура. Аэрогели – это вещества из высокопористых твердых материалов с пониженными плотностями, открытыми порами и высокоспецифичными поверхностными областями. Такие интересные физические свойства, как пониженные теплопроводимость и звукопроводимость, проявляются у аэрогелей вместе с их высокой светопрозрачностью. Криогели получают, когда жидкость из пор убирается посредством замораживающего

высушивания. Ксерогели формируются посредством обычного высушивания мокрых гелей с повышением температуры или понижением давления с сопутствующей усадкой (или практически разрушением) изначальной гель-сетки. Усадка при высушивании мокрой гель-сетки представлена на рис. 1 и 2 [1].

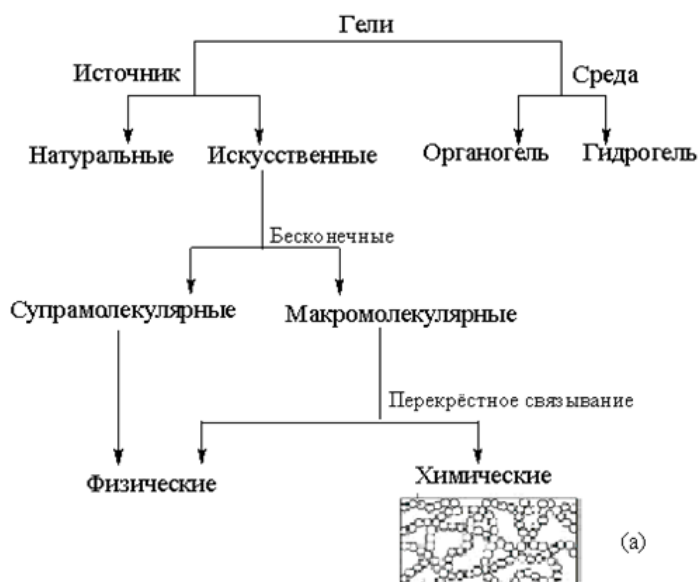


Рис. 1. Сжатие мокрого геля при высушивании с дальнейшим получением аэрогеля

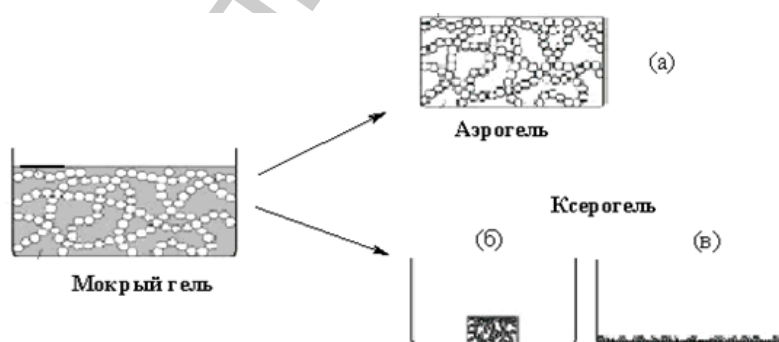


Рис. 2. Сжатие мокрого геля при высушивании с дальнейшим получением (а) аэрогеля и (б, в) ксерогеля

Особый класс гелей образуют СМП. К ним относят полимерные агрегаты/нити/сетки, состоящие из мономерных единиц, которые удерживаются вместе за счет обратимых и высоко ориентированных вторичных взаимодействий. В результате у мономерных единиц проявляются полимерные свойства, как в континуальной фазе, так и при их растворении. Заметим, что мономерные частицы

супрамолекулярных полимеров, в отдельности не являются повторяющимися химическими фрагментами. Направленность и сила супрамолекулярного связывания являются важными свойствами этих систем. Поэтому они могут быть рассмотрены как в контексте химии полимеров, так и в свете физической химии полимеров [2]. Такие вещества могут стать основой уникальных материалов, потому что они сочетают в себе множество полезных свойств, присущих полимерам вместе со свойствами, которые являются результатом обратимости связей между мономерными звеньями. Структурные и динамические параметры, которые определяют свойства полимера, такие, как степень полимеризации, долговечность и особенности морфологии, функционально зависимы от силы нековалентных взаимодействий, способных разрываться и рекомбинировать. Благодаря этому СМП могут реагировать на внешние воздействия так, как на это не способны обычные макромолекулярные соединения. При этом возможности комбинирования макромолекул, основанные на теоретических знаниях о СМП, несут в себе огромный потенциал для контролируемого видоизменения свойств материалов на их основе.

В 1980-1990-е гг. Рихейг и Хоффман опубликовали исследование вязкоупругих свойств водных растворов червеобразных мицелярных агрегатов, которые были известны тем, что формировали гель при низких концентрациях. [3; 4]. Нековалентные агрегаты из небольших амфифильных молекул проявляли механические свойства, обычно характерные для высокомолекулярных полимеров. Эти и другие работы позволили описать концепцию формирования главной цепи – скелетной цепи СМП (по схеме, изображенной на рис. 3) за счет межмолекулярного взаимодействия концевых групп молекул, играющих роль мономеров [5].

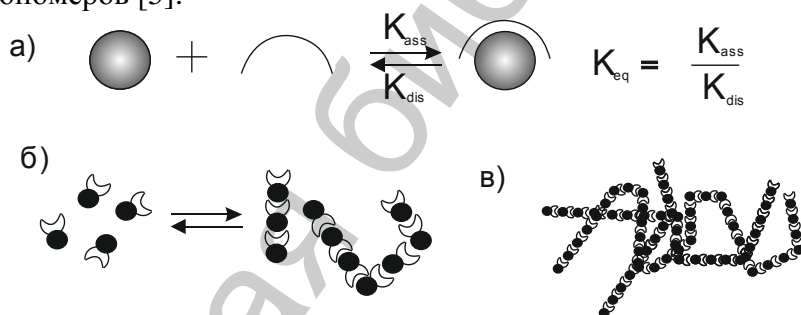


Рис. 3. Схематичное представление а) самоориентированного фрагмента его константы равновесия  $K_{eq}$  и кинетической скорости ориентирования  $K_{ass}$  ( $K_{dis}$  - константа диссоциации); б) линейных и в) сетчатых полимеров, сформированных из этого фрагмента

Используя ориентированную комплиментарную пару частиц (А-В) или самоориентированную частицу (А-А), можно описать все

известные структуры полимеров, включая линейные, гомо- и сополимеры, перекрёстно связанные сетки, и даже (гипер) разветвленные структуры в случае комплиментарных пар. В СМП, которые сформированы за счет обратимых ассоциаций бифункциональных мономеров, степень полимеризации (СП) определяется силой взаимодействия между концевыми группами мономеров. Очевидно, что степень полимеризации зависит от концентрации раствора и константы устойчивости формирования СМП. Теоретическое отношение этих факторов представлено на рис. 4 [2].

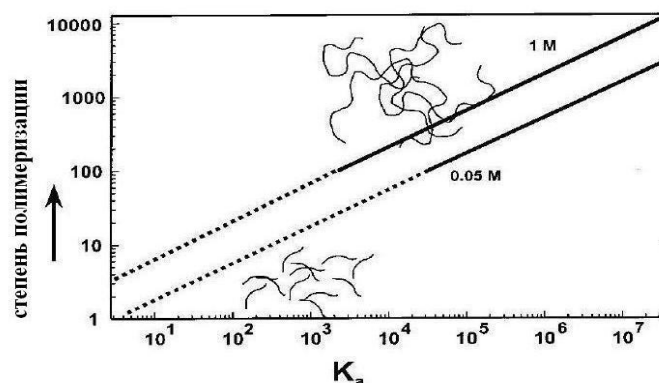


Рис. 4. Теоретическое отношение между константой устойчивости  $K_a$  и СП, с использованием простой изодесмической ассоциационной функции, или «многоуровневой открытой ассоциационной» модели [2]

Для формирования высокомолекулярных полимеров как предварительное условие необходима высокая константа взаимодействия между мономерными частицами. По аналогии с полимерами длина цепи СМП может быть изменена посредством добавления монофункциональных «мономеров». Получается, что на максимальную СП сильно повлияет загрязненность, потому что в процессе синтеза бифункциональных мономеров образуются небольшие области монофункциональной загрязненности. Отсюда следует, как и в случае традиционных полимерных синтезов, что очистка мономеров чрезвычайно важна для увеличения молекулярного веса.

Еще один тип СМП формируется за счет обратимого координационного взаимодействия металл – лиганд (координационные полимеры) [6]. Эти полимеры-ближайшие аналоги хорошо известных макромолекул, потому что в основе большинства из них лежат сильные взаимодействия, в которых обратимость может быть объяснена только с химической точки зрения. При этом правильный подбор металла и иона может вызвать формирование связей, идентичных связям, возникающим в других СМП, описанных выше. СП полимеров в случае координационных полимеров сходна с той, которая возникает в обычных полимерах.

Таким образом, СМП – это обратимые системы, которые могут быть разрушены и рекомбинируют за время эксперимента. Эта особенность была детально исследована Кэйтсом на примере физической модели, предсказывающей релаксацию напряжений и другие вязкоупругие свойства сложных «живущих полимеров» как функцию от силы взаимодействия концевых мономерных групп [7–9]. Модель этих процессов была разработана для случая цилиндрических мицелл, основанных на уреидопирамидоне. Многие свойства СМП такие же, как у хорошо известных традиционных полимеров, но их обратимость ведет к нетрадиционной зависимости материальных свойств от температуры [2].

В 1990 г. Фокуэй и другие [10–13] представили описание СМП и предложили рациональный дизайн новых СМП, отличительной чертой которых было наличие большого числа перекрестных межмономерных водородных связей. Эти работы вызвали большой интерес, и вскоре, в 1997 г. Сиджбесма и другие [14] представили СМП на основе частиц уреидопирамидона (УП), соединенных с концами коротких углеводородов, силоксанов и ПЭО/дифенилоксазоль сополимеров водородными связями (рис. 5).

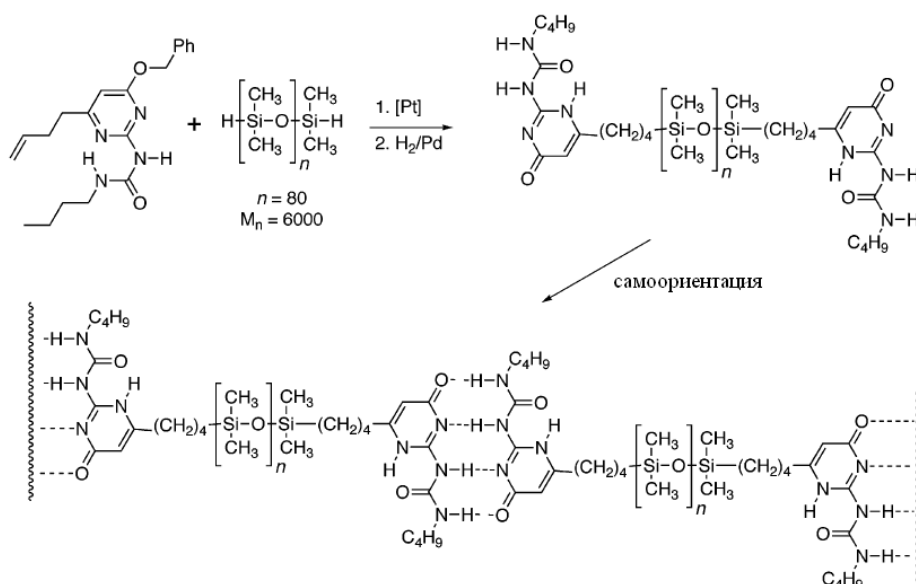


Рис. 5. Присоединение концевых групп УП к Ньютоновской жидкости (диметилсилоксана), создающих супрамолекулярный полимер с резко выраженным термопластическим характером [5]

Частицы УП проявляют склонность к самодимеризации ( $K_{\text{равн}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$  в апротонном растворителе), что оказывает сильное воздействие на свойства формируемого материала. Например, если УП группы присоединены к концам мономерного звена, они переводят олигомерные силоксаны из густых жидкостей в вязкоупругие

термопластики. Удлиненные трёхмерные сети (супрамолекулярное перекрестное связывание через УП группы) способствуют появлению у СМП модулей упругости в шесть раз выше, чем у полимеров с тем же набором перекрестно связанных ковалентных групп.

СМП с точки зрения статистической концепции неупорядоченности [14] представляют собой структуры, возникающие за счет сильного межмолекулярного взаимодействия, в которых механическое воздействие передается от одной молекулы к другой. Термин неупорядоченность довольно широкий и включает в себя топологическую неупорядоченность (когда одна полимерная цепь перекручивается вокруг другой), химическую неупорядоченность (межмолекулярное притяжение между полимерными цепями), и поверхностная адсорбция (межмолекулярное притяжение между полимерными цепями и поверхностью фильтра). Отсюда следует, что супрамолекулярные свойства напрямую связаны с особенностями межмолекулярного взаимодействия. Они определенным образом могут откликаться на внешнее воздействие, переходить в более упорядоченное состояние.

Для создания «умных» материалов, обладающих способностью к переключению из одного состояния в другое в результате реакции на внешнее воздействие (изменение давления, температуры, влажности, pH среды, электрического или магнитного поля и др.), необходимо контролировать как межмолекулярное взаимодействие, так и морфологию материала. Это может быть реализовано посредством подбора структуры молекул. Например, механические свойства гелей с мономерами тетраэдрической формы (образованных при помощи водородных связей молекул с концевыми УП-частицами) намного выше, чем упруго-прочностные характеристики СМП, сформированных за счет слабых одиночных тройных водородных связей [15]. При этом возникает вопрос: какое число обратимых взаимодействий является необходимым? Поллино и другие продемонстрировали, что металл-лигандная координация перекрестных связей оказывает сильное воздействие на вязкоупругие свойства и перекрестную связанность, формируемую водородными связями [5].

Водородные связи между нейтральными органическими молекулами не относятся к числу сильных нековалентных взаимодействий, они занимают особое положение в супрамолекулярной химии из-за своей ориентированности и обратимости. Отношения между СП и силой нековалентного взаимодействия мономеров в СМП (см. рис. 4) предполагают, что для получения высокой СП требуется кооперативность. Отсюда следует, что для увеличения СП либо должны быть задействованы множественные водородные связи, либо водородные связи должны быть подкреплены дополнительными силами, такими, как взаимодействия исключенного объема.

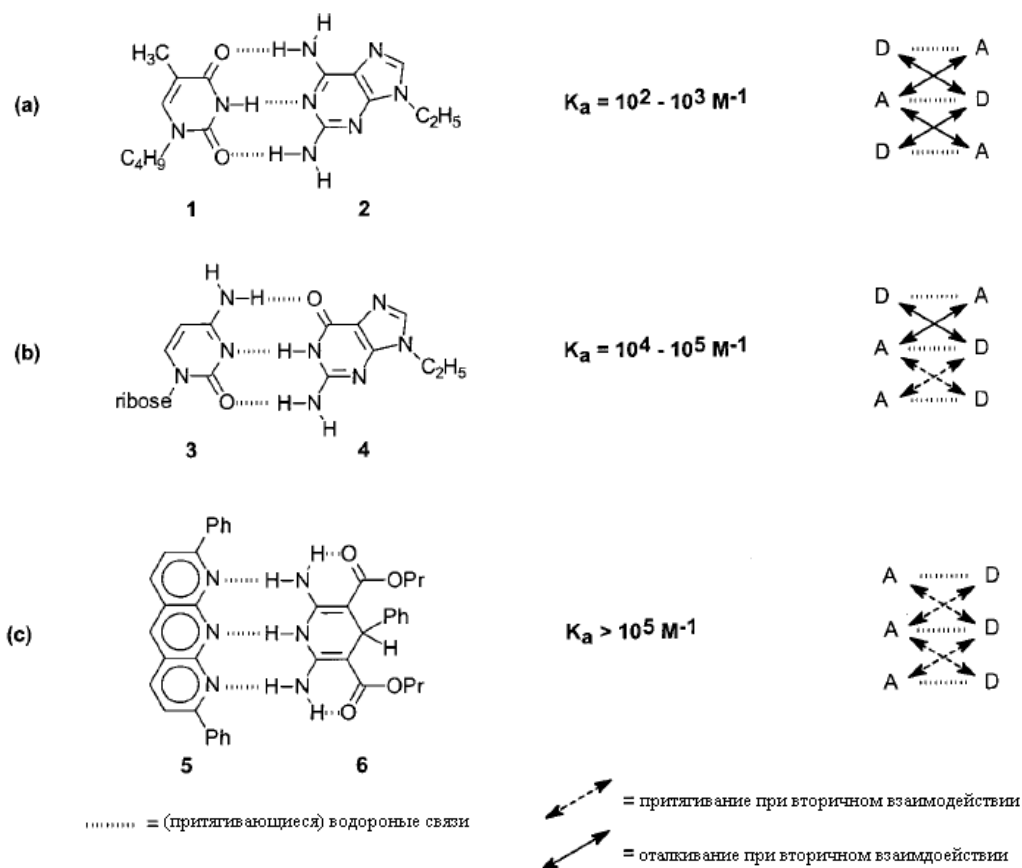


Рис. 6. Стабильность комплексов с различными частицами, образованными водородными связями [2]

Комбинирование нескольких функциональных групп, способных к образованию водородных связей, в мономерные звенья является хорошим способом увеличения силы для этого вида взаимодействия. При этом сила одинарных водородных связей зависит от природы донора и акцептора, также на них во многом влияет природа растворителя. Ранее было показано, что частичная агрегация соседних донорных и акцепторных областей является дополнительным фактором, который оказывает значительное воздействие на силу комплексообразования. Этот феномен был впервые обнаружен при ассоциации линейных сеток с областями, образованными тремя водородными связями (см. рис. 6). На этом рисунке можно видеть, что для комплексов между частицами ADA – DAD (1–2, здесь и далее в качестве названий веществ мы будем использовать номера, вводимые на рисунках) константа устойчивости составляет  $10^4 \text{ M}^{-1}$  в хлороформе. Это же значение для комплексов частиц DAA – DDA (3–4) составляет около  $10^4 \text{ M}^{-1}$ , для комплекса частиц AAA – DDD (5–6) константа устойчивости составляет  $10^5 \text{ M}^{-1}$  [15; 17].



Детальные расчеты Йоргенсона демонстрируют, что данный эффект проявляется из-за разницы между вторичными взаимодействиями этих частиц. В комплексах диагонально противоположные частицы одного вида отталкиваются друг от друга электростатически (например, обе частицы акцепторы), в то время как неравноправные части притягиваются друг к другу. В комплексе частиц 5–6 число притягивающихся вторичных взаимодействий максимально, а в 1–2 число отталкивающихся взаимодействий самое большое.

Особенности множественного водородного связывания, которые очень важны при образовании СМП – это самосопряженность и возможность таутомерии. Последнее может привести к потере комплексообразования в отсутствие комплиментарности или когда частицы «таутомеризируются» с образованием большего количества отталкивающихся вторичных взаимодействий.

Циммерман и его коллеги [18] исследовали частицы, формирующие агрегаты посредством четырех водородных связей между молекулами, представленные на рис. 7. В них все таутомеры могут димеризоваться посредством четырехкратного водородного связывания.

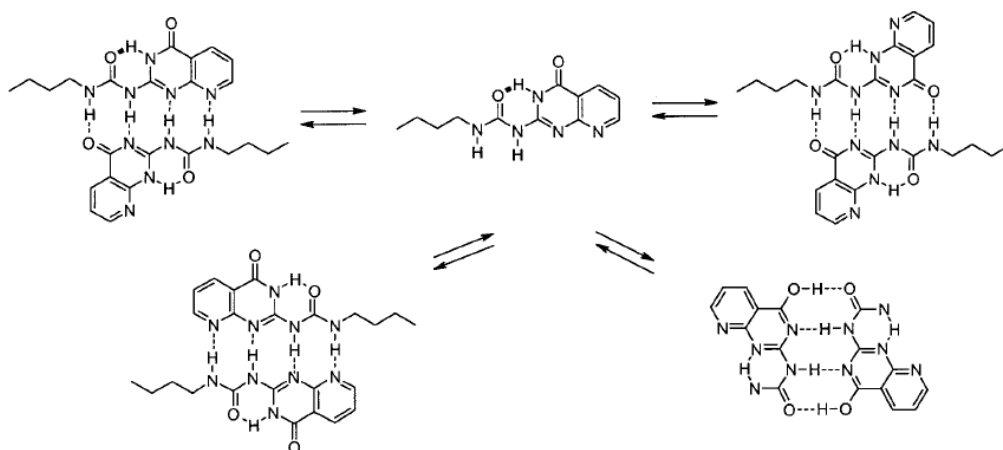
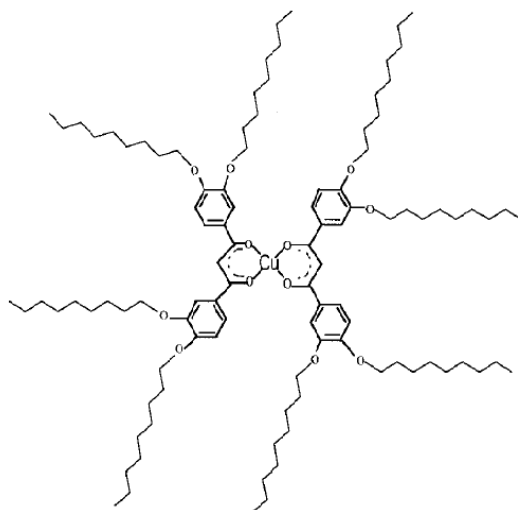


Рис. 7. Супрамолекулярный агрегат, образованный посредством водородных связей, которая димеризовалась через водородные связи без таутомерной формы [2]

Применение частиц с водородными связями в качестве ассоциирующих концевых группировок или полифункциональных молекул ведет к формированию СМП с различными СП. Первые примеры СМП, образованных водородными связями, относятся к частицам, которые ассоциируют посредством одинарных, двойных или тройных водородных связей с константами устойчивости ниже  $10^3 \text{ M}^{-1}$ . Ожидается, что в изотропических растворах СП этих полимеров будет ниже.



Р и с . 8. Доскообразные молекулы формируются преимущественно в стопки и формируют палочкообразные агрегаты [2]

Фактически дискотные ЖК – это единственный тип жидких кристаллов, способных к формированию линейных структур, т. е. СМП в растворенном состоянии посредством таких укладок. Другой тип ЖК имеет упорядоченное взаимодействие с тем же самым порядком величины, по крайней мере, в двух измерениях. Это дает прирост в количестве образующегося геля при значительных концентрациях, т. е. неконтролируемое возрастание агрегации, в то время как понижение концентрации межмолекулярных взаимодействий преимущественно слишком слабое для того, чтобы образовать полимерную структуру [2].

Дискотные молекулы – это структуры с дисковидным центром и с определенным количеством боковых цепей на периферии. Центр преимущественно состоит из плоских ароматических колец, в то время как боковые цепи представляют собой гибкие цепи из алканов. Такая анизотропия строения молекул приводит к формированию термотропных ЖК-мезофаз, что было впервые открыто в 1977 г. [19]. Особенности структуры делают дискотные молекулы применимыми для формирования в растворах СМП. Сильное  $\pi$ - $\pi$  (арен-аренное) взаимодействие делает дискотные молекулы способными к агрегации в полярных и неполярных растворителях, что вызывает образование палочкоподобных и червеподобных СМП. Плотная межмолекулярная укладка является следствием поляризуемости и сильного межмолекулярного контакта плоских ароматических систем. В полярных или аполярных растворителях  $\pi$ - $\pi$  укладка может быть значительно усилена сольвофобными взаимодействиями.

Большинство низкомолекулярных соединений, способных формировать гели в водной среде (НМГ), были случайно открыты в ходе экспериментальных исследований. НМГ обычно состоят из гидрофильных компонентов и гидрофобных ароматических групп или длинных углеводородных цепей. Гидрофильные частицы ответственны за присоединение воды к молекуле, в то время как гидрофобные части преимущественно ответственны за главные движущие силы для самоориентации молекулы посредством гидрофобных взаимодействий. Другие не ковалентные взаимодействия, такие, как, например,  $\pi$ - $\pi$  упаковка, кулоновские взаимодействия и водородные связи, также являются важными в данном случае.

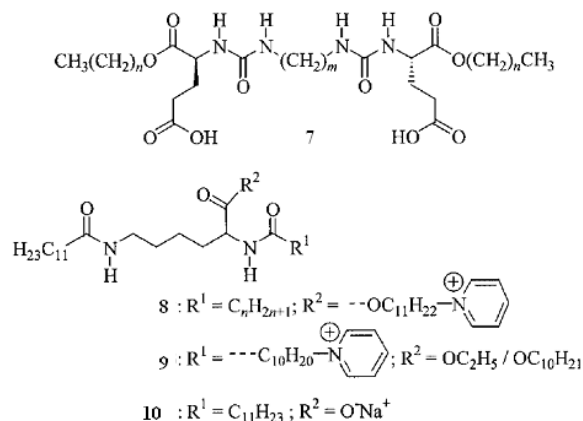


Рис. 9. НМГО, полученные конверсией органожелаторов, основанных на аминокислотах [23]

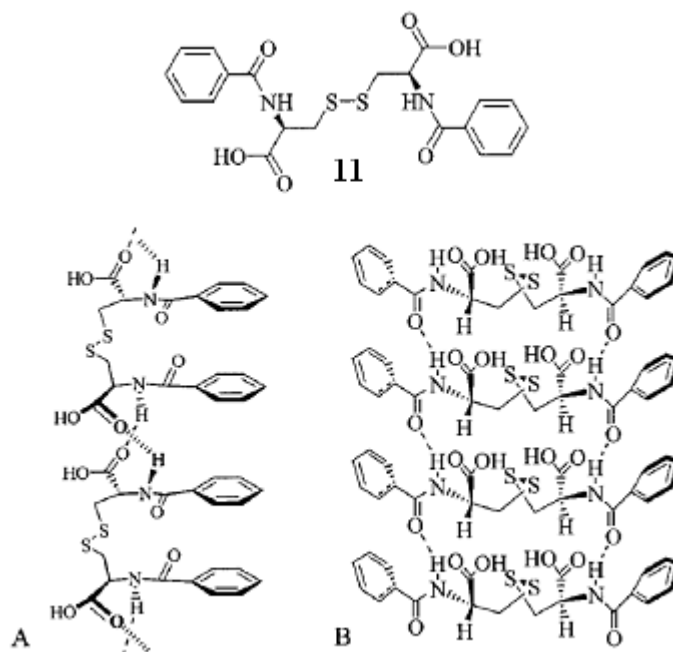
В ходе экспериментальных исследований (по рациональному дизайну НМГ) хорошо изученные органические гелеобразователи были преобразованы в гидрогелеобразователи при помощи несложных структурных модификаций [20; 21]. В большинстве своем выбирались органические гелеобразователи с длинными углеводородными цепями так, чтобы усилить агрегацию в воде посредством гидрофобных взаимодействий. Главной проблемой при этом является отсутствие гидрофильных групп в этих соединениях, что делает их плохо сочетаемыми с водой. Гамильтон и другие [21] показали, что типичные органические гелеобразователи могут быть трансформированы в гидрогелеобразователи посредством дополнительного введения гидрофильных групп. Например, цис-урео органический гелеобразователь был модифицирован посредством введения гидрофильной группы карбоксильной кислоты 7.

Было обнаружено, что эти соединения формируют гель в фосфатном буфере при  $pH\ 5,9 \leq pH \leq 7,9$  с высокой ионной силой. Точные значения pH и ионной силы для получения геля зависели от

общего числа метильных групп или длины линкера. Результаты криоэлектронной микроскопии показали присутствие скрученных лент в гидрогеле. В совокупности с результатами рентгеновской дифракции, полученными из осадка ( $n = 5$ ) и концентрированного геля ( $n = 11$ ) (оба приготовлены в присутствии  $\text{CaCl}_2$ ) была предложена молекулярная модель агрегации структуры. В соответствии с моделью агрегация осуществляется посредством формирования водородных связей между урио-группами, гидрофобными взаимодействиями алкильных цепей и координацией карбоксилатов вокруг  $\text{Ca}^{2+}$  [20].

Основанные на L-цистеине диамидные органические загустители были модифицированы при помощи катионоактивных гетероатомных групп или при помощи анионных карбоксильных групп для получения группы гидрогелеобразователь, примеры таких соединений представлены на рис.9, (8–10). Было обнаружено [24], что эти соединения формируют гель в чистой воде при концентрации меньше чем 1 мг/моль, с высокой устойчивостью по отношению к неорганическим солям и кислотам. Для соединения **8** способность к гелеобразованию падает с возрастанием длины цепи ( $R^1$ ). Для всех соединений при помощи электронной микроскопии было обнаружено существование гель-сеток с тонкими волокнами. Исследования Фурье-ИК спектров для дейтерированной воды, ДМСО и геля показали, что в ИК спектрах присутствуют водородные связи между амидами. Более того, смещение частоты валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп указывает на то, что алкильные цепочки становятся более плотно упакованными. Предполагается, что агрегация изначально происходит за счет гидрофобных взаимодействий, после которых в совокупности с водородными взаимодействиями происходит процесс гелеобразования.

Результаты Гамильтона и Ганабуса показывают, что для получения эффективных низкомолекулярных гелеобразователей необходима точная регулировка баланса между гидрофильными (растворимыми) и гидрофобными частями. Это согласуется с детальными изучениями существующих типов гелеобразователей (ГО), представленных Шинкаем [25–28] и Менгером [30]. Группа Шинкая интенсивно исследовала возможности сахаридов в сочетании с разными типами гидрофобных группировок и получила огромную базу данных гелеобразующих и не гелеобразующих сахаридных производных. Группа Менгера изучала ГО в водном растворе производных ароил-L-цистеина **11**.



Р и с . 10. Гидрогелеобразователь **11** и способ упаковки его производных [24]

В 1920-х гг. было обнаружено, что соединение **11** формирует прозрачные гели при концентрации 1 мг/мл посредством формирования фибриллярной структуры. Более того, гелеобразование в растворе соединения **11** является термообратимым и зависит от pH, т. е. гелеобразование происходит при  $\text{pH}$  от  $3,4 \leq 2,2$  и красители могут диффундировать через гель. Интерес представляет так же то, что замещение связи S—S на  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$  или  $\text{CH}=\text{CH}$  приводит к потере способности к гелеобразованию, то же происходит и при замещении ароматических групп на алифатические. Структурные вариации показывают, что замещение карбоксильной кислоты на небольшие амиды приводит к возрастанию гелеобразующей способности. При этом манипуляции с ароматическими группами оказывают сильное влияние на агрегационное поведение, доказывая то, что эти группы важны для получения гелеобразования. Рентгеноструктурный анализ производных толуола и нитробензола открыл две различные упаковочные модели: первая модель – агрегационная структура, в которой молекулы сложены и упакованы друг с другом за счет водородных взаимодействий и  $\pi$ - $\pi$  упаковки (рис. 10,а), а вторая модель – упаковка в которой молекулы демонстрируют линейные конформации и амидные взаимодействия посредством межмолекулярных водородных связей (рис. 10, б). Это предполагает, что внутри геля может быть представлено несколько упаковочных моделей [23].

Таким образом, на основе анализа литературных данных, описывающих процессы формирования различных физических гелей в растворах низкомолекулярных загустителей можно сделать вывод, что помимо тщательного баланса между гидрофильными и гидрофобными участками соединения требуется также присутствие агрегирующих частиц, которые обеспечивают анизотропную ассоциацию в НМГО. При этом, как и для органических гелеобразователей, для увеличения эффективности гелеобразования в водных растворах НМ соединений необходимо:

1) контролировать межфазную энергию на границе гель-сетка/растворитель для того, чтобы отрегулировать растворимость и предотвратить кристаллизацию;

2) наличие взаимодействия между мицеллами, приводящего к перекрестному связыванию и формированию сетки;

3) присутствие самокомплиментарных и необратимых взаимодействий для достижения анизотропической самоорганизации.

Следует также отметить, что гелеобразование является достаточно сложным процессом, для понимания которого необходимо учитывать как характерные особенности конкретных веществ, так и общие закономерности, определяющие механизм формирования гелей. Такая работа должна осуществляться посредством объединения усилий экспериментальных и теоретических исследований. Выводы, полученные в ходе экспериментальных работ, могут служить основой построения компьютерных моделей (для различных пространственных и временных масштабов). В свою очередь, изучение компьютерных моделей может пролить свет на протекание различных процессов, непосредственное наблюдение за которыми пока невозможно в рамках экспериментальных методов характеристики материалов.

### **Список литературы**

1. Gopal Chandra Maity Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids // *Journal of Physical Sciences*. 2007. V.11, P. 156–171.
2. Brunsveld L., Folmer B.J.B., Meijerand E.W., Sijbesma R.P. Supramolecular Polymers // *Chem. Rev.* 2001. V. 101, P. 4071–4097.
3. Rehage H., Hoffmann H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research. // *Mol. Phys.* 1991. V. 74, P. 933.
4. Rehage H. Hoffmann H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92, P. 4712.
5. Michael J. Serpe and Stephen L. Craig Physical Organic Chemistry of Supramolecular Polymers // *Langmuir* 2007. V. 23, P. 1626–1634.
6. Archer C., Doord R. // *Chem. Rev.* 1993. V. 128, P. 49–68.
7. Cates M.E. // *Macromolecules* 1987. V. 20, P. 2289–2296.
8. Cates M.E., Candau S.J. // *J. Phys. Condens. Matter.* 1990. V. 94, P. 371–375.

9. Granek R., Cates M.E.J. Stress Relaxation in Living Polymers: Results from a Poisson Renewal Model. // *Chem. Phys.* 1992. V. 96, P. 4758–4767.
10. Fouquey C., Lehn J.-M., Levelut A.-M. // *Adv. Mater.* 1990. V. 2, P. 254.
11. Alexander C.; Jariwala C.P., Lee C.M., Griffin A.C. Polym. Prepr. Am. Hydrogen-bonded main chain liquid crystalline polymers. // *Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 1993. V. 34. P. 168.
12. Bladon P., Griffin A.C. // *Macromolecules* 1993. V. 26, P. 6604.
13. Pourcain C.B.St.; Griffin A.C. // *Macromolecules* 1995. V. 28, № 12, P. 4116.
14. Sijbesma R.P., Beijer F.H., Brunsveld L., Folmer B.J.B., Hirschberg J.H.K.K., Lange R.F.M., Lowe J.K.L., Meijer E.W. Reversible Polymers from Self-Complementary Monomers, Using Quadruple Hydrogen Bonding. // *Science (Washington, D. C.)* 1997. V. 278. P. 1601.
15. Pollino J.M., Nair K.P., Stubbs L.P., Adams J., Weck M. Crosslinked and functionalized universal polymer backbones via simple, rapid, and orthogonal multi-site self-assembly. // *Tetrahedron.* 2004. V. 60. P. 7205–7215.
16. Jorgenson W.L., Pranata J. Importance of secondary interactions in triply hydrogen bonded complexes: guanine-cytosine vs uracil-2,6-diaminopyridine. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 2008–2010.
17. Pranata J., Wierschke S.G., Jorgenson W.L. OPLS Potential Functions for Nucleotide Bases. Relative Association Constants of Hydrogen-Bonded Base Pairs in Chloroform. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113, 2810–2819.
18. Zimmerman S.C., Corbin P.S. // *Struct. Bonding (Berlin)* 2000. V. 96. P. 63–94.
19. Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V. (Eds) *Handbook of Liquid Crystals / Wiley-VCH Verlag. Weinheim, 1998. V. 2B.*
20. a) Estroff L.A., Hamilton A.D. Effective gelation of water using a series of bis-urea dicarboxylic acids. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3447–3450.; *Angew. Chem.* 2000. V. 112. P. 3589–3592; b) Estroff L.A., Leiserowitz L., Addadi L., Weiner S., Hamilton A.D. Characterization of an Organic Hydrogel: A Cryo-TEM and X-ray Diffraction Study. // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 38–42.
21. Suzuki M., Yumoto M., Kimura M., Shirai H., Hanabusa K. L-Lysine based Gemini organogelators: Their organogelation properties and thermally stable organogels. // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9, P. 348–354/
22. Estroff L.A., Hamilton A.D. Water Gelation by Small Organic Molecules // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 1201–1217.
23. Maaik De Loos, Ben L Feringa, Jan H Van Esch Design and Application of Self-Assembled Low Molecular Weight Hydrogels. // *European Journal of Organic Chemistry.* 2005. V. 17, P. 3615–3631.
24. Hanabusa K., Nakayama H., Kimura M., Shirai H. // *Chem. Lett.* 2000. P. 1070–1071.
25. Jung J.H. Shinkai S., Shimizu T. // *Chem. Eur. J.* 2002. V. 8. P. 2684– 2690.
26. Amaike M., Kobayashi H., Shinkai S. // *Chem. Lett.* 2001. P. 620–621.
27. Kobayashi H., Friggeri A., Koumoto K., Amaike M., Shinkai S., Reinhoudt D.N. // *Org. Lett.* 2002. V. 4, P. 1423–1426.
28. Gronwald O., Shinkai S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2001. P. 1933–1937.
29. Menger F.M., Venkatasubban K.S. // *J. Org. Chem.* 1978. V. 43, P. 3413–3414.

## GELS BASED ON SUPRAMOLECULAR POLYMERS

A.M. Sypryn<sup>1</sup>, S.D. Khizhnyk<sup>1</sup>, P.V. Komarov<sup>1,2</sup>, P.M. Pakhomov

<sup>1</sup>Tver State University

<sup>2</sup>INEOS, RAS, Moscow

The features of gelation processes in aqueous solutions of low molecular weight substances that can form branched polymeric supramolecular aggregates have been discussed.

**Keywords:** *gel, supramolecular polymers, gelation*

*Об авторах:*

СУПРУН Анастасия Михайловна – студентка IV курса, кафедра физической химии, e-mail: [nasten1112@yandex.ru](mailto:nasten1112@yandex.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – канд. хим. наук, кафедра физической химии, e-mail: [Svetlana.Khizhnyak@tversu.ru](mailto:Svetlana.Khizhnyak@tversu.ru)

КОМАРОВ Павел Вячеславович – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики ТвГУ, e-mail: [pv\\_komarov@mail.ru](mailto:pv_komarov@mail.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)