

УДК 541.64; 541.127; 541.128

© 1991 г.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ — УНИКАЛЬНЫЙ СПОСОБ  
ПОЛУЧЕНИЯ TAILOR-MADE ПОЛИМЕРОВ И НОВЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ**

*Такемото К., Мицита М.*

Рассмотрены явления включения и полимеризация включения различных виниловых мономеров в каналах дезоксихолевой и апохолевой кислот, а также других канальных комплексах, образованных стероидными структурами молекул-хозяев. Обобщены экспериментальные данные ряда исследователей и приведены отличительные черты полимеризации включения, характеристики получаемых полимеров и их свойств. Отмечено, что наилучшим среди методов получения аддуктов — мономер-хозяин является метод замещения. Полагают, что при полимеризации, инициированной облучением, реализуется свободнорадикальный механизм. Показано, что структура полимеров, полученных канальной полимеризацией, отличается от таковой, полученной в результате обычной свободнорадикальной полимеризации. Приведены примеры получения полимеров методом канальной полимеризации и рассмотрены явления включения при участии низкомолекулярных гостевых молекул. Рассмотренные данные позволяют сделать вывод о перспективности данного способа получения полимеров.

Библиография — 51 ссылка.

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1391
II. История исследований полимеризации в каналах дезоксихолевой кислоты . . . . .	1392
III. Полимеризация включения в каналах дезоксихолевой кислоты . . . . .	1394
IV. Изучение кинетики полимеризации включения . . . . .	1398
V. Характеристики полимеризации включения для широкого круга мономеров . . . . .	1399
VI. Полимеризация включения диацетиленов и циклических диеновых мономеров . . . . .	1400
VII. Асимметричная полимеризация включения . . . . .	1401
VIII. Полимеризация включения 2-хлор-акрилонитрила в каналах дезоксихолевой и апохолевой кислот . . . . .	1402
IX. Явление включения с использованием дезоксихолевой и холевой кислот и их производных . . . . .	1404

#### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывают соединения включения, причем наряду с молекулярным дизайном интересна возможность применения соединений включения решеточного типа. Некоторые из этих соединений имеют каналы, которые могут размещать в себе «гостевые» молекулы. Известно, что «гости» в таких каналах подвергаются различным новым реакциям, таким, как специфические органические реакции и стереорегулярные реакции полимеризации [1, 2].

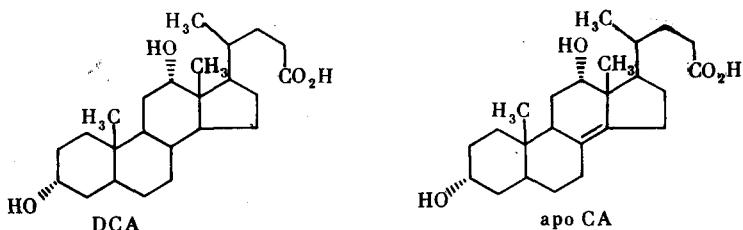
Что касается полимеризации включения, то она впервые была исследована Клейзеном в 1956 г. при полимеризации диеновых мономеров в канальных комплексах тиомочевины [3]. В 1960 г. Уайт и Браун провели обширное исследование полимеризации включения под действием  $\gamma$ -излучения в каналах мочевины и тиомочевины и обнаружили, что если в молекулах «хозяина» содержатся мономерный бутадиен и его произ-

водные, то может протекать стереорегулярная полимеризация [4, 5]. Чатани с соавт. [6] провели дальнейшие структурные исследования полимеризации включения и проанализировали кристаллическую структуру полимеров, полученных таким образом. Так, в большинстве работ по полимеризации включения применяли мочевину и тиомочевину в качестве молекул-хозяев.

Данный обзор в основном посвящен полимеризации виниловых и диеновых соединений в канальных комплексах, образованных регулярными плоскими структурами стероидных соединений, таких, как дезоксихолевая кислота (DCA), апохолевая кислота (апоСА) и холевая кислота (СА). Реакция полимеризации в таком включении обладает следующими отличительными чертами: 1) приспособляемость к различным типам мономеров; 2) эффективное внутрипространственное введение стереоспецифичности и региоспецифичности; 3) протекание процесса по долгоживущему свободнорадикальному механизму; 4) зависимость размера от реакционной способности и специфичности. Вслед за рассмотрением исторических исследований по полимеризации включения в канальных комплексах дезоксихолевой кислоты в нашей статье рассматриваются характеристики полимеризационного поведения. Более современные исследования о явлении включения с применением молекул типа «хозяин», будут рассмотрены ниже довольно подробно.

## II. ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В КАНАЛАХ ДЕЗОКСИХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Давно известно, что одна из желчных кислот DCA, образует стабильные межмолекулярные соединения, называемые холевыми кислотами, с большим числом органических веществ. Об образовании таких аддуктов впервые было сообщено Виландом в 1916 г. и данному вопросу посвящено множество работ [7].



Кревен и Де Тийтта [8] определили кристаллическую структуру комплекса DCA с уксусной кислотой (1:1). Они показали, что соединение 1:1 построено по типу включения, при котором цепочки молекул уксусной кислоты, связанные водородными связями так же, как и в кристаллической структуре, располагаются в туннелях между обширными поверхностями молекул DCA, связанными водородными связями (рис. 1).

Де Санктисом с соавт. [9] были исследованы кристаллические структуры 2:1 и 3:1 канальных комплексов DCA с *n*-диизобензolem и фenantреном. Обнаружено, что их структура является орторомбической, причем в одной ячейке содержится 4 или 12 молекул DCA, молекулы-хозяева связаны между собой водородными связями и образуют бислои вдоль осей «*b*» и «*c*», тогда как «гости» попадают в «каналы», параллельные оси «*c*» с гидрофобными внутренними поверхностями. Что касается ароматических углеводородов, то они вряд ли располагаются стопкой, а образуют контакты с молекулами DCA путем ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Впоследствии определили кристаллическую структуру ка-

нального комплекса DCA, диметилсульфоксида и воды (2 : 1 : 1) [10], а также канального комплекса DCA, этанола и воды (3 : 2 : 1) [11]. В том случае, если молекулы-гости являются гидрофобными соединениями, молекулы-хозяева DCA образуют спирали и гидроксильные группы молекул устанавливают такие соотношения внутри канала, которые приводят к росту водородного связывания с гостевыми молекулами. Таким образом, DCA обладает способностью к формированию как гидрофильных, так и гидрофобных каналов.

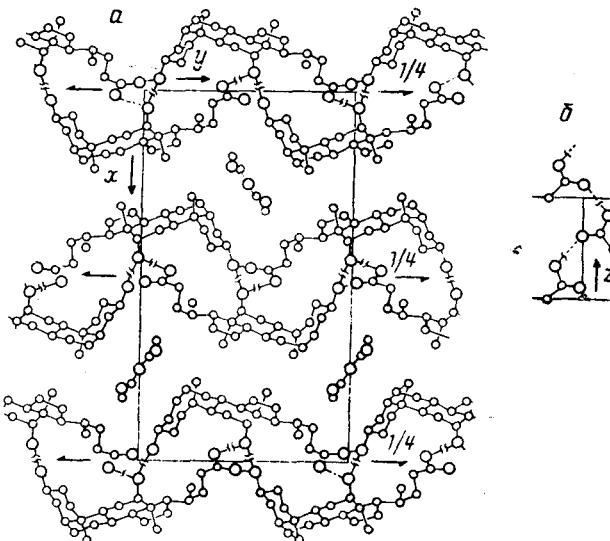


Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса DCA с уксусной кислотой (1 : 1); *а* — проекция в *z*-направлении, *б* — цепочка молекул уксусной кислоты, связанных водородными связями [8]

Поскольку DCA является продуктом природного происхождения хирального характера, то ее можно применять для разделения рацемических соединений [12]. В этом случае интересно исследование полимеризации в каналах DCA виниловых и диеновых соединений.

В 1975 г. было показано, что каналы DCA образуют соединения включения с различными полимеризующимися соединениями-мономерами [13]. Соединения-включения мономер—DCA могут быть легко получены введением мономера к содержащему DCA метанольному раствору. Авторы обзора детально изучали радиационно-индукционную полимеризацию игольчато-подобного кристаллического соединения-включения мономер—DCA [14]. Соединения-включения вместе с маточной жидкостью (или без нее) облучались при  $-78^{\circ}\text{C}$  в течение 5 ч (доза  $2,0 \cdot 10^5$  рад/ч от  $^{60}\text{Co}$  источника). Некоторые наблюдения показывают, что полимеризация протекает в твердой фазе независимо от присутствия маточной жидкости. Обнаружено, что ингибиторы полимеризации, такие, как гидрохинон, не оказывают на нее заметного влияния и кристаллы сохраняют свою первоначальную форму и вид даже после полимеризации. Также найдено, что соединения-включения после полимеризации разлагались при температуре 213—215° С в случае 2,3-дизамещенных бутадиенов, в то время как до полимеризации температура разложения образцов колебалась от 158 до 160° С. После промывания продуктов метанолом для удаления DCA образующиеся частицы диенового полимера имеют

тонкую фибриллярную структуру, наблюдавшуюся в микроскоп. Эти данные совпадают с данными, полученными при полимеризации подобных мономеров в канальных комплексах тиомочевины [13].

Температура плавления 2,3-диметилбутадиенового полимера 240–250° С (плавился в запаянном капилляре), тогда как 2,3-дихлорбутадиеновый полимер не плавится при температурах ниже 300° С. Оба полимера нерастворимы в кипящем бензole и растворимы в тетралине при 150° С. Первый полимер в кипящем хлорбензоле вообще не растворялся, а второй растворялся только частично. Используя данные ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции, показано, что высокотактические 1,4-транс-полимеры таких 2,3-дизамещенных бутадиенов могут быть успешно получены по методике полимеризации включения с применением в качестве молекул-хозяев – DCA. В дальнейшем обнаружено, что почти все из широко используемых мономеров винилового типа, таких, как метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол и винилацетат легко могут образовываться подобного типа соединения включения с DCA.

### III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ В КАНАЛАХ ДЕЗОКСИХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Радиационно-индукционная полимеризация 2,3-дихлорбутадиена в канальных комплексах DCA детально изучена при различных условиях протекания реакции [14]. Как было обнаружено, скорость полимеризации увеличивается при повышении температуры реакции и дозы облучения. Скорость полимеризации на воздухе значительно ниже, чем в вакууме. Это позволяет предположить, что кислород может взаимодействовать с аддуктами и ингибировать полимеризацию внутри канала. Получено значение кажущейся энергии активации, равное 14,3 кДж/моль. Результаты дифференциального термического анализа и ИК-спектроскопии объясняют постепенное превращение мономера в полимер внутри канальных комплексов.

Полимеризацию 2,3-диметилбутадиена в каналах DCA проводили аналогичным образом [15]. Добавление 2,3-диметилбутадиена приводило к быстрому снижению выхода полимера, причем введение гидрохинона оказывало слабое влияние на полимеризацию. Полимеризация проходила так же, как и для 2,3-дихлорбутадиена, и кажущаяся энергия активации составляла 57,6 кДж/моль. Существование долгоживущих свободных радикалов, постепенный переход мономера в полимер внутри канала и эффективный контроль пространства в канале обсуждаются с точки зрения полимеризационного поведения, природы аддуктов и структуры полимеров. ИК-Спектры обоих полимеров приведены на рис. 2.

В канальных комплексах DCA проводили также радиационно-индукционную полимеризацию бутадиена [16]. Для получения канального комплекса, содержащего бутадиен, им заменяли ацетон в DCA-ацетоновом канальном комплексе. Обнаружено, что, помимо транс-1,4-звеньев, полимер содержит значительное количество 1,2-звеньев. На процесс полимеризации существенное влияние оказывали различные добавки, при этом изменялся как выход, так и микроструктура полимеров.

В табл. 1 приведены результаты индуцированной  $\gamma$ -лучами полимеризации диеновых мономеров в канальных комплексах DCA. В случае бутадиена, изопрена и пентадиена на диаграммах DTA появляются новые пики при 195–197° С, тогда как из изопрена получены вязкие нестабильные полимеры с низким выходом. Температуры плавления 2-метил- и 3-метилпентадиена ниже, чем у самой DCA. Полимер, полученный из последнего мономера, не мог быть охарактеризован из-за своей нестабильности, хотя на ИК-спектрах ряда продуктов и имелось поглощение, соответствующее 1,4-транс-тактическим структурам [17].

Таблица 1

**Индукционная  $\gamma$ -лучами полимеризация диеновых мономеров  
в канальных комплексах DCA**

Диеновый мономер	Температура плавления после облучения, °C	Структура полимеров
	195–198	1,4-транс, 1,2
	195–198	1,4-транс, хиральная
	213–225	1,4-транс
	165–170	1,4-транс, хиральная

В табл. 2 представлено образование аддуктов винильный мономер—DCA. Мольное соотношение молекул «хозяин — гость» было определено из данных ТГА- и ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Следует отметить, что некоторые циклические мономеры, такие, как дикетен, бутиrolактон и триоксан также могут образовывать с DCA канальные комплексы.

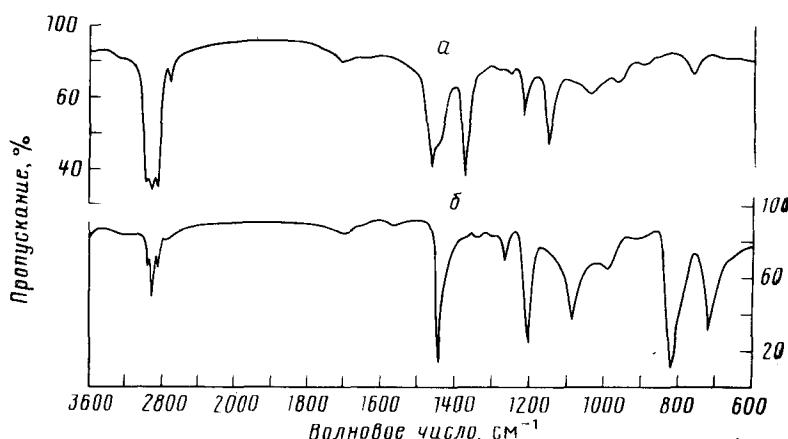


Рис. 2. ИК-Спектры поли-2,3-диметилбутадиена (а) и поли-2,3-дихлоробутадиена (б), полученных полимеризацией в каналах DCA [17]

Из двух методов получения аддуктов мономер—DCA, а именно перекристаллизации и замещения, последний оказывается лучшим. Как можно заметить из примера, представленного схематично на рис. 3, 2,3-диметилбутадиеновый канальный комплекс с DCA легко может быть получен заменой различного рода гостевых молекул в каналах DCA на 2,3-диметилбутадиеновый мономер [18].

Зависимость скорости полимеризации 2,3-диметилбутадиена от температуры представлена на рис. 4. Очевидно, что в этом случае полимеризация протекает при температурах, значительно выше 0° С. С другой сто-

Таблица 2

## Аддукты виниловый мономер – DCA [17]

Мономер	Образование аддукта а	Мольные доли б	Температура плавления, °C
Акриловая кислота	S	3	158
Метакриловая кислота	R, S	3	158
Метилакрилат	R, S	4	158
Метилметакрилат	R, S	4	158
Винилацетат	R, S	4	158
Стирол	S	2	158
Акрилонитрил	R	—	148
Метакрилонитрил	R	—	148

а R — метод перекристаллизации; S — метод с применением метанола, в качестве растворителя.

б Соотношение молекул DCA/гость.

роны, транс-2-метил-1,3-пентадиена при 0° С полимеризуется, хотя и в весьма незначительной степени. Бутадиен может полимеризоваться при температуре даже ниже 0° С.

Постполимеризация при облучении при низкой температуре значительно повышает выход полимера. Однако спустя длительное время, при повышенных температурах постполимеризация при облучении на выход полимера не влияет. Такие результаты предполагают существование долгоживущих свободных радикалов, генерируемых в каналах, и протекание

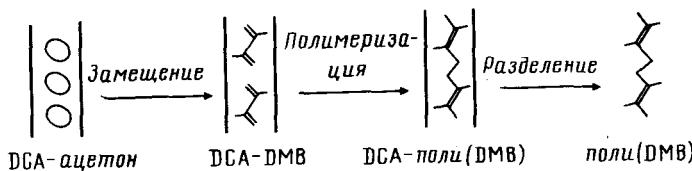


Рис. 3. Схема включения и полимеризационного процесса; полимеризация 2,3-диметилбутадиена (DMB) в каналах DCA [18]

живой полимеризации по свободнорадикальному механизму. Для полимеризации 2,3-дихлорбутадиена в канальных DCA-комплексах начальная скорость полимеризации пропорциональна скорости дозы облучения в 0,9 степени [14]. Тот факт, что скорость полимеризации пропорциональна скорости облучения, предполагает, что вклад бимолекулярного механизма обрыва весьма незначителен и при канальной полимеризации не преобладает никакая реакция обрыва, будь то мономолекулярная или какая-либо другая. Другими словами, как полагают, образование свободных радикалов в каналах должно идти дальше. Это может быть подтверждено как протеканием полимеризации, так и наличием свободных радикалов при ЭПР-измерениях [14].

В дальнейшем полимеризация включения 2,3-диметилбутадиена в каналах DCA была исследована в присутствии различных типов неполимеризующихся соединений, таких, как алканы и полярные молекулы. Установлено, что эти молекулы конкурентно объединяются с мономером 2,3-диметилбутадиена в DCA-каналах, вызывая таким образом снижение скорости полимеризации, которая зависит от структуры добавок. На рис. 5 представлено соотношение между выходом полимера и длиной цепи

*n*-алканов в том случае, когда мономер и *n*-алканы присутствовали в реакционных системах в эквимольном и полуэквимольном соотношениях. Из рис. 5 видно, что больше всего, по сравнению с *n*-гептаном, *n*-октаном и *n*-нонапом, снижает выход полимера добавление *n*-гексана, и весьма незначительное снижение обнаружено в случае добавления *n*-декана, *n*-пентадекана и *n*-пентана. Эти результаты предполагают, что каналы DCA, о которых идет речь, могут присоединять *n*-алканы, имеющие подходящие длины цепей с большей вероятностью, чем те, у которых длины цепей короче или длиннее [19].

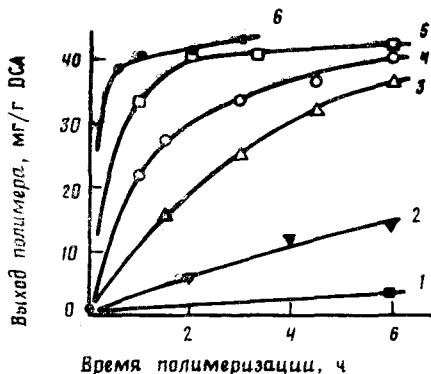


Рис. 4

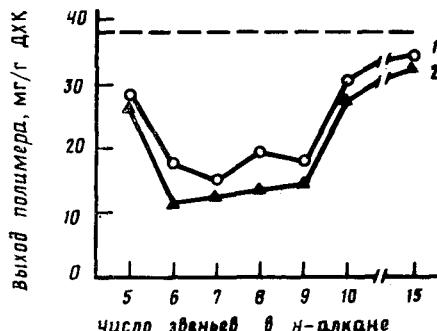


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость полимеризации 2,3-диметилбутадиена в канальных комплексах DCA от температуры, °С: -23 (1), -14 (2), 0 (3), 10 (4), 20 (5) и 30 (6) (DCA 1,0 г, мономер 0,3 мл, метанол 4,0 мл, доза облучения 1,0 Мрад, температура при облучении -196° С)

Рис. 5. Сравнительное соединение *n*-алканов с 2,3-диметилбутадиеном в каналах DCA; соотношение между длиной цепи *n*-алканов и выходом полимера (мольная доля *n*-алкана к мономеру: 0,5 (1), 1,0 (2)) [19]

Из результатов исследования полимеризации включения в каналах DCA в присутствии различных типов изомеров гексана обнаружено, что разветвленные и циклические алканы присоединяются в каналах DCA, более охотно, чем линейные. Такие результаты, как оказалось, отражают степень пригодности гостевых соединений для каналов DCA. Тот факт, что контроль полимеризации в случае с бутадиеном не является достаточным, а в случае с 2,3-дизамещенными производными его вполне хватает, может основываться на конкурентной способности мономера, о котором идет речь, в каналах DCA.

Структура полимеров, полученных канальной полимеризацией в DCA, отличается от структуры, полученной в результате обычной свободнорадикальной полимеризации. В первом случае состав сополимера зависит от природы мономеров, включенных в каналы DCA и не зависит от реакционной способности растущих концов цепи. Используя каналы DCA авторам обзора удалось получить серии сополимеров, обладающих уникальными свойствами [20].

В дальнейшем обнаружено, что обычные свободнорадикальные инициаторы, такие, как перекись трет-бутила, могут служить эффективными инициаторами полимеризации включения диеновых мономеров в каналах DCA и ароСА. При такой полимеризации удалось наблюдать ЭПР-спектр живущих и распространяющихся в каналах полимерных радикалов, который доказал, что реакция полимеризации протекает по свободнорадикальному механизму [21].

#### IV. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЯ

Одной из причин, по которой удается успешно развивать явление полимеризации включения, является термостабильность стероидных молекул-хозяев. Полимеризация при низкой температуре после  $\gamma$ -облучения протекает очень медленно, что предполагает существование термостабильных интермедиатов живущего типа. ЭПР-Исследования прямо указали на существование таких аллильных распространяющихся радикалов для всех применяющихся мономеров. На рис. 6 показан типичный пример ЭПР-спектра, полученного при комнатной температуре, который был практически идентичен спектру радикалов, наблюдаемому при  $-120^{\circ}\text{C}$  в замороженном бензонитриле [22]. Спектр во включенном состоянии не изменялся ни при повышении температуры до  $100^{\circ}\text{C}$ , ни при стоянии

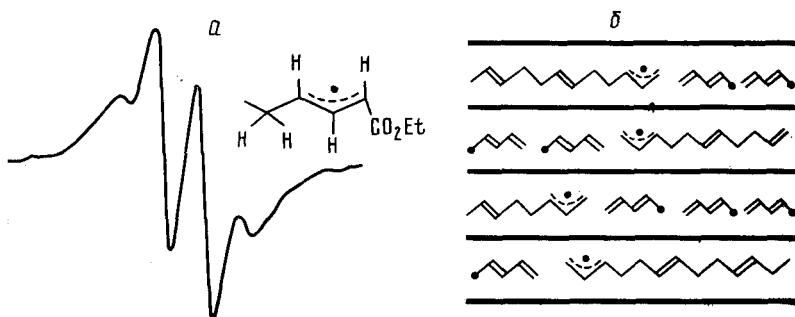


Рис. 6. ЭПР-Спектр распространяющихся радикалов в каналах ароСА (а); схематическое отражение одномерной полимеризации, протекающей путем распространения радикалов, стабилизированных в каналах (б) [21]

при комнатной температуре свыше 2-х месяцев, но исчезал при  $-80^{\circ}\text{C}$  в бензонитриле [22]. Концентрация радикалов в каналах составляла примерно  $10^{-3}$  моля на 1 кг хозяина, что превышает данное значение для обычной полимеризации в растворе в десятки тысяч раз. Данные наблюдения указывают на очень большие времена жизни радикалов в одномерных молекулярных ансамблях. Это может объясняться тем фактом, что распространяющийся радикал в канале не может соединяться с другими радикалами, находящимися в соседних каналах, из-за полной изоляции с помощью стенки, состоящей из молекул-хозяев. На рис. 6 такое положение показано схематично. Это приводит к значительному подавлению реакции обрыва. Поэтому можно легко наблюдать ЭПР-спектры распространяющихся радикалов во включенном состоянии [23] и трудно — в растворе или в твердом теле [24].

Константы скорости элементарной реакции полимеризации включения до сих пор не были определены. Нам удалось определить эти величины в случае полимеризации 1-хлор-1,3-бутадиена в каналах DCA [25].

На начальных стадиях полимеризации с увеличением времени полимеризации конверсия повышается. Среднечисловая молекулярная масса результирующих полимеров растет при увеличении конверсии. При быстром инициировании полимеризацию можно рассматривать как стационарную и последовательную. Для определения констант скорости элементарных реакций полимеризации применяли графическую оценку. В табл. 3 представлены оценочные величины совместно с такими же характеристиками, полученными для обычной полимеризации в растворе. Значение константы скорости распространения полимеризации в каналах ( $k_p$ ) на 3 порядка ниже, чем в растворе. Это может быть объяснено тем

Таблица 3

**Сравнение параметров полимеризации включения  
в каналах DCA с аналогичными параметрами  
для полимеризации в растворе**

Константы	Полимеризация	
	включения (кг/моль <sup>-1</sup> .с <sup>-1</sup> )	в растворе (л·моль <sup>-1</sup> .с <sup>-1</sup> )
$k_p$	$10^{-3}$	$10^{0-3}$
$k_t$	$10^{-9}$	$10^{7-10}$
$[~M^*]$	$10^{-3} *$ (последовательная)	$10^{-7} \sim -8 **$ (цепь)

\* моль·кг<sup>-1</sup>; \*\* моль·л<sup>-1</sup>.

фактом, что молекулярная подвижность в каналах по сравнению с раствором существенно затруднена. Другой отличительной чертой является то, что константа обрыва ( $k_t$ ) в каналах сильно снижается. Таким образом, полимеризация 1-хлор-1,3-бутадиена в каналах DCA, по-видимому, представляет собой полимеризацию живущего типа.

**V. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЯ  
ДЛЯ ШИРОКОГО КРУГА МОНОМЕРОВ**

Способность соединений-хозяев к включению дала возможность провести полимеризацию большого числа диеновых мономеров с полярными и/или объемными заместителями [26, 27]. Применяемые мономеры представлены в табл. 4, там же приведено их сравнение с теми молекулами-хозяевами, которые до сих пор находили применение. Результаты показывают, что методики включения с использованием ароСА могут быть применены для более чем ста различных диеновых мономеров, имеющих различные комбинации заместителей, в то время как соединения, применяемые при использовании мочевины, тиомочевины и пергидротрифенилена ограничены. Таким образом, на сегодняшний день полимеризация включения широко развита для необъемного случая, о чём сообщал Клейзен в 1956 г. [3] и дополнены в более поздних работах Браун и Уайт в 1960 г. [4, 5].

Дополнительные сложности возникают при рассмотрении полимеризации в объеме [28]. Два хозяина DCA и ароСА, обеспечивают формирование двух каналов, что позволяет говорить о пространственном эффекте, так как первый обеспечивает меньший по размеру канал, чем второй [29]. Как показано в табл. 5 4-метил-1,3-пентадиен полимеризовался в обоих каналах, а 2,4-диметил-1,3-пентадиен — нет. Незначительные отличия мономеров по размеру, форме и полярности вызывают существенные изменения в способности полимеризоваться в каналах. Эти данные могут быть объяснены относительными размерами молекул-гостей и каналов. Считают, что если молекулы-гости слишком плотно располагаются в каналах, то полимеризация протекать не будет.

Важной особенностью полимеризации является возникновение регион и стереоспецифичности благодаря замкнутости одномерного пространства. Большинство результирующих полимеров обладали 1,4-транс-структурой «голова-хвост». При использовании <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, нами подтверждена полная региоспецифичность поли(метил-1,3-пентадиената). Полимеризация может быть охарактеризована как  $\alpha,\omega$ -полимеризация. Дальнейшие исследования показали, что настоящий метод имеет большое значение в случае сопряженных триеновых мономеров, таких, как 1,3,5-

Таблица 4

## Мономеры, полимеризующиеся в каналах

Молекула-хозяин	Мономер					
Мочевина						
Тиомочевина						
Пергидротрифенилен						
Дезоксихолевая кислота						
Апхолевая кислота						

Таблица 5

## Включенная полимеризация метилзамещенных бутадиенов в каналах DCA и ароСА в различных условиях

Мономер	Молекула-хозяин	Постполимеризация		Выход, %
		T, °C	время, дн	
	{ DCA	0	2	следы
	apoСA	50	1	25
	{ DCA	0	2	23
	apoСA	50	1	37
	{ apoСA	100	4	следы
		59	1	34

гептатриен и 1,3,5-октатриен. Расширенный спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц) выявил примерно 75%-ную изотактичность поли(метил-1,3-пентадиената), которую следует соотносить с ассимметричным внедрением [30].

## VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ

Обнаружено, что простейшие диацетилены, бутадиены могут мягко и спонтанно полимеризоваться в каналах DCA и ароСA при температурах от  $-20$  до  $30^\circ\text{C}$  [31]. Полимеризация сопровождалась согласованным изменением цвета от бесцветного через фиолетовый и коричневый к черному цвету с металлическим блеском образца. Результатирующие полимеры были охарактеризованы с помощью ИК- и Раман-спектроскопии; они имеют основную цепь, сопряженную путем 1,4-присоединения [31]. Можно считать, что полидиацетилены обладают двумя видами мезомерных структур: ененовой —  $(=\text{CR}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}=)_n$  и бутатриеновой —  $(-\text{CR}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}-)_n$ . На основании Раман-спектра полностью сопряженным боковым звеням поли(1,3-бутадиена), полученным включенной полиме-

ризацией, можно приписать скорее ененовую, чем бутатриеновую структуру. Кроме того, детально изучены ЭПР-спектры полимеров и их оптические свойства.

В дальнейшем полимеризация включения циклических диеновых мономеров, таких, как циклопентадиен, 1,3-циклогексадиен, 1,3-цикlopентадиен, 1,5-циклооктадиен и 2,5-норборнадиен была исследована с применением DCA в качестве хозяина. Обнаружено образование аддуктов мономер—DCA, однако, полимеризация протекала только для первых трех упомянутых мономеров. Полученные полимеры состояли главным образом из 1,4-звеньев для случая 1,3-циклогексадиена — практически на 100 %. В результате ЭПР-измерений выяснено, что полимеризация включения циклопентадиена или 1,3-циклогексадиена в каналах DCA протекает по свободнорадикальному механизму [33].

## VII. АСИММЕТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ

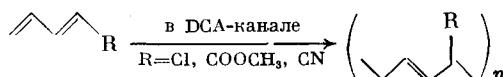
В 1976 г. сообщалось [34], что полимеризация включения 1,3-пентадиенов с использованием в качестве хиральных хозяев DCA приводит к получению оптически активных полимеров в том случае, если в качестве мономера применяли *цис*-1,3-пентадиен. Полимер ( $[\alpha]_D^{25} = -21^\circ$ ) был озонирован с метилсукициновой кислотой, что соответствовало оптической активности  $+3,5^\circ$ , оптической чистоте — 20 % и указывало на преобладание в полимере *R*-конфигурации [35]. Для полимеризации включения с применением в качестве хозяина молекулы пергидротрифенилена оптически активный полимер был получен не из *цис*-, а из *транс*-мономера ( $[\alpha]_D^{25} = +7,5^\circ$ ).

Другой оптически активный полимер, поли(*транс*-2-метилпентадиен), получен независимым образом из своего прохирального мономера путем асимметричной полимеризации включения с использованием молекулы DCA в качестве хозяина [36]. Следует отметить, что полученный таким образом полимер обнаружил значительное оптическое вращение, большее, чем у других полимеров из синтетических виниловых и диеновых мономеров, известных до сих пор ( $[\alpha]_D^{25} = +940^\circ$ ). Интересно, что это значение изменяется на обратное при изменении температуры: оптическая активность при повышении температуры значительно снижается и ее значение составляет менее 10 % при  $70^\circ \text{C}$ . При уменьшении температуры оптическая активность вновь достигает своего первоначального уровня, правда спустя длительный интервал времени. Оптическая активность сильно зависит от природы растворителей: большие значения были получены в диоксане, *o*-дихлорбензоле, чем в  $\text{CCl}_4$  и циклогексане. В спектре кругового дихроизма полимера мольная электическость ( $\theta$ ) монотонно увеличивается от длинных к коротким длинам волн [37]. Сополимер с 4-метилпентадиеном также обладает большой оптической активностью, которая изменяется при изменении температуры, если содержание 4-метилпентадиена в сополимере низкое. Если содержание 4-метилпентадиена в сополимере увеличивается, то оптическая активность резко уменьшается, и 20 %-ный сополимер уже оптически не активен [20]. Эти явления предполагают некие конформационные изменения полимеров в растворе.

Подробно исследована асимметричная полимеризация включения *E*- и *Z*-2-метил-1,3-пентадиена в каналах DCA и ароCA. Для получения высокого оптического выхода следует проводить полимеризацию при низкой температуре и мольном соотношении мономер/ароСА, равном 151 при дозах облучения ниже 1 Мрад. Оптический выход достигает 36 %, что является самой высокой величиной, полученной к настоящему времени для асимметричной полимеризации 1,3-пентадиеновых производных в каналь-

ных комплексах или другими известными методами [38, 39]. В дальнейшем удалось получить полимер *E,E*-2,4-гексадиена в каналах DCA и ароСА с получением высоко оптически активных полимеров с предпочтительным содержанием *эритро-транс*-1,4-звеньев [40].

В сериях обширных экспериментов по полимеризации включения нами была выявлена критическая роль термостойких распространяющихся радикалов и полимеризационной способности бутадиеновых производных с объемными заместителями [26]. Полимеризация 1,3-бутадиеновых производных с полярными заместителями была исследована в каналах DCA. С помощью методик полимеризации включения удалось получить высоко оптически активные полимеры в случае применения молекул DCA в качестве хозяина [27].



В дальнейшем асимметричная полимеризация включения была изучена для пяти прохиральных 1-алкил-1,3-бутадиенов, имеющих в качестве алкильных заместителей алкил, этил, пропил, изобутил, бутил и третбутильные группы. Она протекала в каналах DCA и ароСА с помощью долгоживущих распространяющихся радикалов, что также выявлено с помощью ЭПР-спектроскопии [42].

### VIII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ 2-ХЛОР-АКРИЛОНИТРИЛА В КАНАЛАХ ДЕЗОКСИХОЛЕВОЙ И АПОХОЛЕВОЙ КИСЛОТ

Большое внимание сегодня уделяется электропроводным полимерам, таким, как полиацетилен. Эти полимеры вызывают интерес, так как такое высоко ориентированное соединение цепей должно улучшать их физические и химические свойства. 2-Хлоракрилонитрил, как было обнаружено, внедряется в канал DCA и может быть в нем полимеризован с получением линейных полимеров. Дегидрохлорирование полимера при 140–200° С приводило к образованию высоко сопряженного электропроводящего продукта [43] (рис. 7).

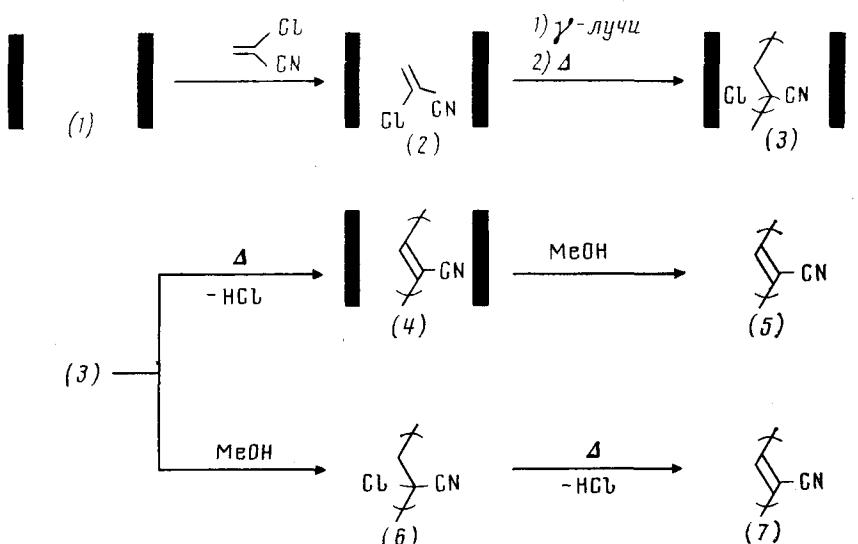


Рис. 7. Схематическое изображение процесса полимеризации включения и дегидрогалогенирования с применением молекул DCA и ароСА в качестве хозяев [43]

В дальнейшем удалось получить высоко организованные растворимые *транс*-1,4-полигалобутадиены, которые могут применяться в качестве прекурсоров для поликацетилена. Структура и дегидрогалогенирование полимеров были изучены детально [44].

#### IX. ЯВЛЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕЗОКСИХОЛЕВОЙ И ХОЛЕВОЙ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Недавно было показано [46], что молекулы DCA и ферроцен могут образовывать комплекс 2:1, кристаллическая структура которого при сечении вдоль кристаллографической оси «с» показана на рис. 8. Организация канала DCA, включая гелическую систему водородных связей весьма похожа на кристаллическую структуру комплекса DCA—камфора. Данный комплекс является первым примером кристаллической структуры органометаллического соединения, включеного в канал DCA в качестве молекулы-гостя, поэтому именно в нем была впервые установлена ориентация ферроцена в канале решеточного соединения включения [45].

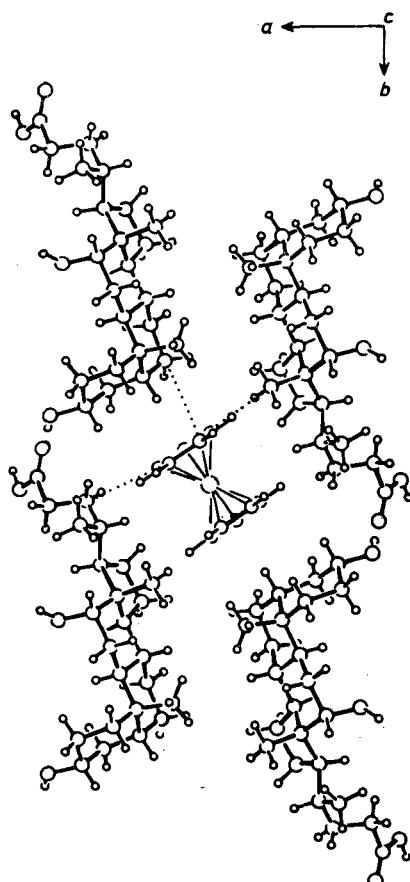


Рис. 8. Кристаллическая структура комплекса DCA–ферроцен при сечении вдоль кристаллографической оси «с»; короткие контакты между молекулами хозяин – гость (менее 3,8 Å) показаны прерывистыми черточками [45]

Недавно обнаружено, что холевая кислота образует соединения включения с различными органическими веществами, такими, как алифатические и ароматические спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры и нитрилы. Почти во всех случаях мольное соотношение хозяин – гость составляло 1:1 [47]. При применении метода включения и холевой кислоты в качестве хозяина возможно дости-

жение оптического разрешения лактонов [48]. Также обнаружено, что метилхолат образует кристаллические соединения включения с большим числом органических соединений. Кристаллическая структура комплекса метилхолата с метанолом (1 : 1) указывает на то, что метанольные молекулы захватываются молекулами-хозяевами с помощью водородных связей [49]. В качестве нового соединения включения канального типа получали комплекс 1 : 1 холевой кислотой и ацетофенона и подробно анализировали его структуру [50]. Детально были рассмотрены структурные изменения в кристаллах холевой кислоты, связанные с внедрением гостя [51].

Обнаружено, что метилдезоксилат образует с метанолом аддукт 1 : 1. В этом случае послойная организация, наблюдавшаяся ранее для соединений включения DCA, в которой DCA обеспечивает гидрофобные каналы, в метилдезоксилатной кристаллической структуре не наблюдается. Система водородных связей жестко связывает не только метилдезоксилатные молекулы, но и молекулы метанола [41].

\* \* \*

Рассмотрены новые аспекты полимеризации включения и явления включения, при которых низкомолекулярные молекулы-гости внедряются в каналы, образованные молекулами-хозяевами.

Следует особо отметить, что некоторые биологически важные функции зависят именно от способности образовывать полимер-полимерные соединения включения. Например, известно, что белок-липидные комплексы для переноса жиров, стерина и картиноидов, окрашенные структуры астаксантина, а также комплексные структуры гемоглобина и альбумина, принадлежат к полимер-полимерным соединениям включения [1].

В будущем интерес к соединениям включения, вероятно, возрастет и расширится до границ биохимии и биотехнологии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Takemoto K.* // Chemistry of Inclusion Compounds. Tokyo: Tokyo Kagaku Dojin, 1969; *Takemoto K., Miyata M.* // *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* 1980. V. C18. P. 83.
2. *Farina M.* // Inclusion Compounds. V. 3. P. 297, Academic Press, 1984.
3. *Clasen H.* // *Z. Elektrochem.* 1956. V. 60. P. 982.
4. *Brown J. F., White D. M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 5671.
5. *White D. M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 5678.
6. *Chatani Y.* // *Progr. Polym. Sci. Japan.* 1974. V. 7. P. 149; *Chatani Y., Nakatani S., Tadokoro H.* // *Macromolecules.* 1970. V. 3. P. 481.
7. *Herndon W. C.* // *J. Chem. Educ.* 1967. V. 44. P. 724.
8. *Craven B. M., DeTitta G. T.* // *J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1972. P. 530.
9. *DeSanctis S. C., Giglio E., Pavel V., Quagliata C.* // *Acta Crystallogr.* 1972. V. B28. P. 3656.
10. *DeSanctis S. C., Giglio E., Petri F., Quagliata C.* // *Ibid.* 1979. V. B35. P. 226.
11. *DeSanctis S. C., Coiro V. M., Giglio E. et al.* // *Ibid.* 1978. V. B34. P. 1928.
12. *Sobotka H., Goldberg A.* // *Biochem. J.* 1932. V. 26. P. 905.
13. *Miyata M., Takemoto K.* // *J. Polym. Sci. Polymer Lett. Ed.* 1975. V. 13. P. 221.
14. *Miyata M., Takemoto K.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1976. V. 55. P. 191.
15. *Miyata M., Morioka K., Takemoto K.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1977. V. 15. P. 2987.
16. *Miyata M., Takemoto K.* // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1978. V. A12. P. 637.
17. *Miyata M., Takemoto K.* // *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1976. V. 55. P. 279.
18. *Miyata M., Takemoto K.* // *Makromol. Chem.* 1978. V. 179. P. 1167.
19. *Miyata M., Shinmen K., Takemoto K.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1978. B. 72. S. 151.
20. *Miyata M., Shinmen K., Takemoto K.* In press.
21. *Miyata M., Noma F., Osaki Y., Takemoto K.* // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1986. V. 24. P. 457.
22. *Kamachi M., Umetani H., Kuwae Y., Nozakura S.* // *Polym. J.* 1983. V. 15. P. 753.

23. Ohmori T., Ichikawa T., Iwasaki M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P. 1383;  
Sozzani P., Di Silvestro G., Gervasini A. // Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1986.  
V. 24. P. 815.
24. Tsutsumi H., Okanishi K., Miyata M., Takemoto K. // J. Macromol. Sci. Chem. 1989.  
V. A26. P. 1335.
25. Tsutsumi H., Okanishi K., Miyata M., Takemoto K. // J. Polym. Sci. Polym. Chem.  
Ed. In press.
26. Miyata M., Tsuzuki T., Takemoto K. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1987.  
V. 8. P. 501.
27. Miyata M., Akizuki S., Tsutsumi H., Takemoto K. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.  
1988. V. 26. P. 229.
28. Miyata M., Tsuzuki T., Takemoto K., Kamachi M. // Makromol. Chem. Rapid  
Commun. 1988. V. 9. P. 45.
29. Popovitz-Biro R., Chang H. C., Lahav M., Leiserowitz L. // J. Amer. Chem. Soc. 1985.  
V. 107. P. 4043.
30. Miyata M., Takemoto K. In press.
31. Miyata M., Noma F., Okanishi K., Tsutsumi H., Takemoto K. // J. Incl. Phen. 1987.  
V. 5. P. 249.
32. Tsutsumi H., Miyata M., Takemoto K. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25.  
P. 3079.
33. Tsutsumi H., Miyata M., Takemoto K. // Angew. Makromol. Chem. 1989. B. 165.  
S. 109.
34. Audisio G., Silvani A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 481.
35. Audisio G., Silvani A., Zetta L. // Intl. Symp. Macromol. Chem. Tashkent. 1978. V. 2.  
P. 16.
36. Miyata M., Takemoto K. // Polym. J. 1977. V. 9. P. 111.
37. Miyata M., Shinmen K., Sanda H., Takemoto K. In press.
38. Miyata M., Kitahara Y., Takemoto K. // Polym. J. 1981. V. 13. P. 111.
39. Miyata M., Kitahara Y., Takemoto K. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. P. 1771.
40. Miyata M., Noma F., Tsuzuki T., Takemoto K. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.  
1987. V. 25. P. 389.
41. Miki K., Masui A., Kasai N. et al. // Acta Cryst. 1989. V. C45. P. 79.
42. Miyata M., Tsuzuki T., Takemoto K., Kamachi M. // Polym. J. 1988. V. 20. P. 711.
43. Miyata M., Okanishi K., Takemoto K. // Ibid. 1986. V. 18. P. 185.
44. Tsutsumi H., Okanishi K., Miyata M., Takemoto K. // Makromol. Chem. Rapid  
Communs. 1987. V. 8. P. 135.
45. Miki K., Kasai N., Tsutsumi H., Miyata M., Takemoto K. // J. Chem. Soc. Chem.  
Communs. 1987. P. 545.
46. Jones J. G., Schwarzbau S., Lessinger L., Low B. W. // Acta Cryst. 1982. V. B38.  
P. 1207.
47. Miyata M., Shibakami M., Goonewardena W., Takemoto K. // Chem. Lett. 1987.  
P. 605.
48. Miyata M., Shibakami M., Takemoto K. // J. Chem. Soc. Chem. Communs. 1988.  
P. 655.
49. Miyata M., Goonewardena W., Shibakami M. et al. // Ibid. 1987. P. 1140.
50. Miki K., Masui A., Kasai N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6594.
51. Miyata M., Shibakami M., Chirachanchai S. et al. // Nature. 1990. V. 343. P. 446.

Осакский университет, Япония