

Ротаксаны и полиротаксаны. Синтез и супрамолекулярные устройства на их основе

И.Г.Панова, И.Н.Топчиева

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0174

Рассмотрены различные подходы к синтезу ротаксанов и полиротаксанов. Обсуждены принципы дизайна высокоорганизованных структур, содержащих стержневые молекулы полимеров, — макромолекулярных комплексов включения. Наряду с традиционным методом (пошаговым), заключающимся в полимеризации мономеров в присутствии макроциклов, все большее значение приобретает использование принципов молекулярной самосборки. Особое внимание уделено получению и характеристике комплексов включения на основе циклодекстринов и линейных синтетических полимеров.

Библиография — 138 ссылок.

Оглавление

I. Введение	28
II. Ротаксаны	28
III. Полиротаксаны	36
IV. Супрамолекулярные устройства на основе ротаксанов и полиротаксанов	47

I. Введение

В последние годы сформировалось и интенсивно развивается новое научное направление — супрамолекулярная химия. Эта междисциплинарная область объединяет химию нековалентных взаимодействий, молекулярную физику и молекулярную биологию. В центре ее внимания находятся системы, способные к самоорганизации, т.е. к спонтанному формированию определенных структур посредством самосборки компонентов в супрамолекулярные ансамбли. Синтез таких структур основан на принципе молекулярного узнавания и осуществляется за счет кооперации различных нековалентных взаимодействий — электростатических, гидрофобных, образования водородных связей.

Сущность молекулярного узнавания может быть продемонстрирована на примере образования комплексов типа «хозяин–гость». В роли «хозяев» — рецепторов — выступают циклические молекулы: криптанды, краун-эфиры, циклодекстрины, каликсарены. Химическая природа «гостей» весьма разнообразна; ими могут быть как малые частицы (молекулы инертных газов, ионы металлов и т.д.),

так и сложные объемистые молекулы типа фуллеренов. В последние годы супрамолекулярная химия обогатилась системами, в которых в качестве «гостя» используют полимеры, что заложило основу супрамолекулярной полимерной химии.

Этот подход позволил получить соединения, обладающие новой, необычной структурой и интересными свойствами: полиротаксаны и катенаны, молекулярные ожерелья, дендримеры и т.д. Настоящий обзор посвящен одному из типов полимерных супрамолекулярных ансамблей — полиротаксанам. Они представляют собой структуры, в которых макроциклы «нанизаны» на полимерную молекулу с концевыми объемистыми группами. Наряду с полиротаксанами рассматриваются топологически близкие к ним псевдополиротаксаны, в том числе молекулярные ожерелья. Поскольку принципы формирования этих структур и ротаксанов близки, в обзоре обсуждается также стратегия синтеза ротаксанов.

II. Ротаксаны

Ротаксаны (Rt) представляют собой комплексы, состоящие из циклических молекул (C), нанизанных на линейные молекулы (L). Их характерной чертой является отсутствие ковалентного связывания между компонентами C и L. Для предотвращения диссоциации комплекса на составные части используют блокаторы (B) — объемистые молекулы, ковалентно присоединенные к концам линейных молекул (рис. 1, a, b). Аналогичные структуры, в которых молекулы B отсутствуют, называются псевдоротаксанами (pseudo-Rt) (рис. 1, c). Номенклатура, используемая для описания таких соединений, отражает число компонентов, принимающих участие в образовании комплекса: [2]-Rt (см. рис. 1, a) содержит по одной молекуле L и C; [3]-Rt — одну молекулу L и две молекулы C (см. рис. 1, b) и т.д.

И.Г.Панова. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–3127, e-mail: vspan@redline.ru
Область научных интересов: полимераналогичные превращения, макромолекулярные комплексы включения, супрамолекулярная химия.

И.Н.Топчиева. Доктор химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939–3127, e-mail: kurganov@gagarinclub.ru
Область научных интересов: химические превращения полимеров, супрамолекулярная и биомиметическая химия.

Дата поступления 2 июня 2000 г.

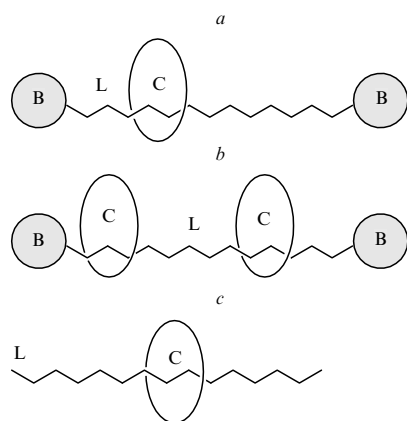
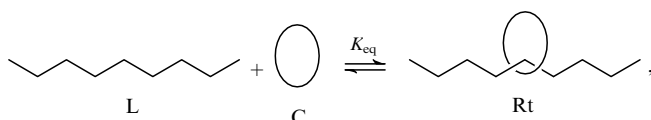


Рис. 1. Схематическое изображение ротаксанов: *a* — [2]-Rt, *b* — [3]-Rt, *c* — pseudo-Rt.

1. Общие подходы к синтезу ротаксанов

Следует отметить, что процесс «нанизывания» циклических молекул на линейные звенья, составляющий основу всех стратегий синтеза ротаксанов (рис. 2), обратим и характеризуется константой равновесия (K_{eq})



$$K_{eq} = \frac{[Rt]}{[L][C]}.$$

Поэтому ключевым моментом при сборке молекул ротаксанов является создание условий, при которых равновесие этой реакции сдвигается в сторону образования комплекса. Для количественного описания этого процесса можно воспользоваться стандартными термодинамическими уравнениями:

$$RT \ln K_{eq} = -\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S), \quad (1)$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (2)$$

Как видно из уравнения (2), с точки зрения термодинамики возможны два крайних случая: 1) так называемое статистическое нанизывание, когда происходит случайная встреча различных по природе молекул L и C и их взаимодействие; энтальпия такой реакции (ΔH) приближается к нулю или является положительной величиной, и нанизывание обусловлено энтропийным фактором; 2) «матричное» нанизывание, основанное на принципе молекулярной само-

сборки, когда процесс энергетически выгоден за счет существования специфических нековалентных взаимодействий между частицами L и C ($\Delta H < 0$).

Рассматривая стратегии химического синтеза ротаксанов (см. рис. 2), можно выделить три общих подхода:¹

1) нанизывание макроцикла на стержневую молекулу и последующее взаимодействие образующегося комплекса с блокаторами (стратегия I);

2) проведение реакции циклизации в присутствии соединения гантелеобразной структуры (стратегия II);

3) термoinдуцируемое «натягивание» макроцикла на объемистые концевые группы гантелеобразной молекулы (стратегия III).

2. Статистический метод синтеза ротаксанов

Первоначально попытки синтеза ротаксанов основывались на статистическом нанизывании циклического компонента на линейные молекулы. В 1967 г. были опубликованы данные о первом удачном синтезе таких комплексов,² заключающемся в случайном нанизывании макроциклического ацилоина на декан-1,10-диол; в качестве блокаторов использовали объемистые тритильные группы. После 70-кратного пропускания реакционной смеси, содержащей компоненты L и B, через колонку с иммобилизованным циклическим компонентом C и хроматографического разделения смеси выход ротаксана составил всего 6%. В дальнейшем^{3,4} была изучена зависимость эффективности статистического нанизывания от характеристик реагентов C, L и B и условий проведения синтеза.

Описан⁴ способ получения ротаксанов из различных дибензокраун-эфиров, олигомеров этиленоксида (ОЭО) и тритилхлорида посредством их совместного сплавления. Показано, что в этом случае эффективность нанизывания зависит от размера кольца, соотношения L : C, длины цепи молекул L и общего объема реакционной смеси, а температура не влияет на ход реакции. Максимальная степень нанизывания достигается при использовании олигомера этиленоксида с молекулярной массой (ММ) 1000 и смеси краун-эфиров (усредненно — дибензо-58.2-краун-19.4-эфиров). После смешения ОЭО с ММ = 400 и дибензо-58.2-краун-19.4-эфиров при 130°C и последующего добавления трифенилхлорметана был получен соответствующий [2]-Rt с выходом 15%. Введение бромметильных заместителей в каждую фенильную группу блокатора и проведение описанной выше реакции в присутствии пары Zn/Cu в ДМФА позволили синтезировать [4]-Rt с выходом 8%.⁵

Эксперименты³ по изучению статистического нанизывания циклических углеводородов на 1,10-бис(трифенилметокси)декан при 120°C показали, что при данной температуре относительно устойчивыми были только ротаксаны, содержащие циклы C₂₉, хотя даже для этих систем выходы не превышали 1.6%.

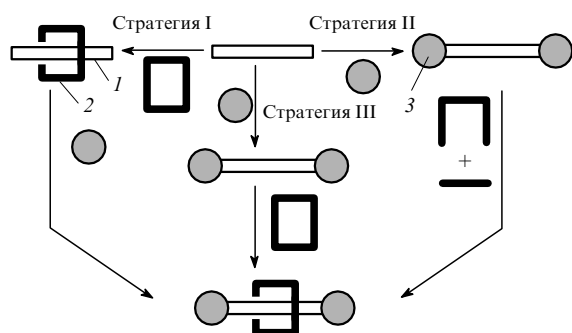
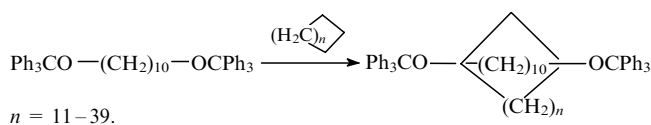


Рис. 2. Стратегии химического синтеза ротаксанов: 1 — стержневая молекула, 2 — макроцикл, 3 — блокатор.



Позднее было установлено,⁴ что для нанизывания на метиленовые звенья макроцикл должен включать не менее 22-х атомов углерода. Было также обнаружено, что тритильные концевые группы могут задерживать циклы, состоящие не более чем из 29 атомов углерода. Большие по размеру трис(*n*-бутилфенил)метиленовые группы предотвращают соскальзывание колец, содержащих 42 атома углерода.

Таким образом, статистический метод синтеза приводит к смеси исходных продуктов и ротаксанов, выделение которых зачастую является сложной задачей.²⁻⁵ Эффективность нанизывания и выход контролируются варьированием кон-

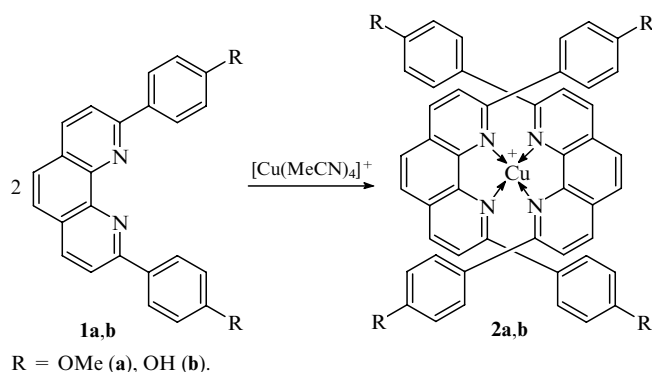
центраций компонентов, их мольного отношения, а также соответствием геометрических параметров молекул L, C и В. Отметим, что этот способ характеризуется достаточно низким выходом продукта реакции, который в самых благоприятных случаях не превышает 15%. Вместе с тем достоинством статистического метода является возможность использования для синтеза ротаксанов самых разнообразных по химической природе линейных и циклических молекул, что позволяет существенно расширить круг получаемых структур.

3. Матричный метод синтеза ротаксанов

Другой подход к синтезу ротаксанов основан на использовании основного принципа супрамолекулярной химии — самоорганизации молекул за счет специфических нековалентных взаимодействий между ними. Этот метод получил название матричного (или направленного) синтеза, поскольку процесс «направляется» посредством молекулярного узнавания между двумя (или более) комплементарными фрагментами взаимодействующих молекул. По характеру образующихся связей можно выделить следующие основные способы получения ротаксанов: 1) образование координационной связи металл—лиганд; 2) донорно-акцепторные взаимодействия; 3) совокупность взаимодействий, наблюдаемых при формировании комплексов включения на основе циклодекстринов.

а. Синтез ротаксанов с использованием ионов переходных металлов

Данная стратегия основана на «собирающих» и «ориентационных» свойствах переходных металлов. В качестве матричной впервые было предложено использовать реакцию комплексообразования между двумя 2,9-дизамещенными 1,10-фенантролинами **1a,b** и ионом меди(I).⁶ Образующиеся комплексы **2a,b** обладают идеальной пространственной структурой для последующего получения ротаксанов на их основе.



Описан⁷ синтез макроцикла **3**, включающего один бидентатный центр. Взаимодействие соединения **3** с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+ \cdot [\text{BF}_4]^-$ и 2,9-бис(4-гидроксифенил)фенантролином **1b** приводит к образованию псевдоротаксана **4** (схема 1).⁷ Реакционноспособные фенольные группы способны взаимодействовать с различными блокаторами. Модифицирование концевых групп комплекса **4** алкилиодидом, содержащим объемистые триарилметильные группы, позволило получить $[2]\text{-Rt}$ **5**.⁸ Для удаления Cu^{I} образовавшийся комплекс пропускали через ионообменную смолу. Структура индивидуального $[2]\text{-Rt}$ **5**, выделенного с выходом 21%, была подтверждена методами спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии.

Позднее были опубликованы данные о синтезе порфириносодержащих ротаксанов (схема 2).^{9–12} Первоначально получали соединение **6**, в состав которого входит блокатор, представляющий собой комплекс порфирина с золотом(III). Это соединение добавляли к макроциклу **3** в присутствии комплекса меди(I). Образующийся промежуточный продукт **7** реагировал с 3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегидом и бис(4-метил-3-этил-2-пирролил)метаном в присутствии трифторуксусной кислоты. Для окисления промежуточного порфириногена добавляли хлоранил. После хроматографического разделения были получены $[2]\text{-Rt}$ (**8**) и $[3]\text{-Rt}$ (**9**) с выходами 25 и 32% соответственно.¹¹ Обработкой $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ротаксаны **8** и **9** были превращены в их Zn-аналоги **10** и **11**. Методом спектроскопии ЯМР ^1H показано, что при демееталлировании фенантролинового $[2]\text{-Rt}$ ионным обменом с KCN его структура изменяется и фенантролиновая часть молекулы макроцикла оказывается расположенной вне «ущелья», образованного порфириновыми фрагментами.¹²

Известно несколько модификаций рассматриваемого метода синтеза ротаксанов. Одна из них основывается на применении фуллеренов в качестве блокаторов.¹³

Для получения структурно более сложных ротаксанов предложено¹⁴ использовать линейные молекулы, включающие два (**12**) или три (**13**) 1,10-фенантролиновых фрагмента. Изучено их взаимодействие с макроциклом **3** в присутствии $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+ \cdot [\text{BF}_4]^-$ (схема 3). Показано, что образующийся на основе соединения **12** $[3]\text{-pseudo-Rt}$ имеет следующий состав: $\text{L}:\text{Cu}^{\text{I}}:\text{C} = 1:2:2$. В случае соединения **13**, содержащего три фенантролиновых фрагмента, вместо ожидаемого комплекса с соотношением $\text{L}:\text{Cu}^{\text{I}}:\text{C} = 1:3:3$ получается комплекс состава $\text{L}:\text{Cu}^{\text{I}}:\text{C} = 1:2:1$, т.е. $[2]\text{-Rt}$, в котором два фенантролиновых фрагмента стержневой молекулы взаимодействуют друг с другом и с Cu^{I} . Причиной обнаруженного феномена является, по-видимому, гибкость длинной стержневой молекулы. Такую возможность замыкания комплекса на себя следует учитывать при синтезе предложенным методом $[3]\text{-}$ и $[4]\text{-Rt}$.

Схема 1

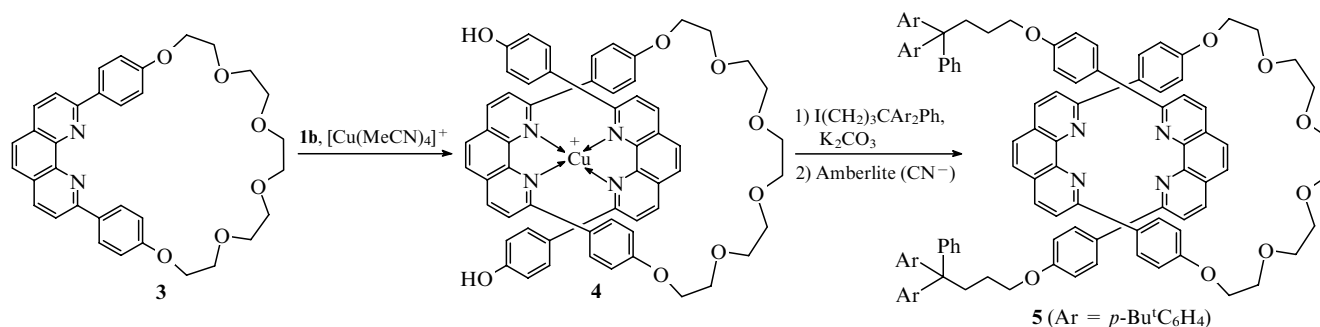


Схема 2

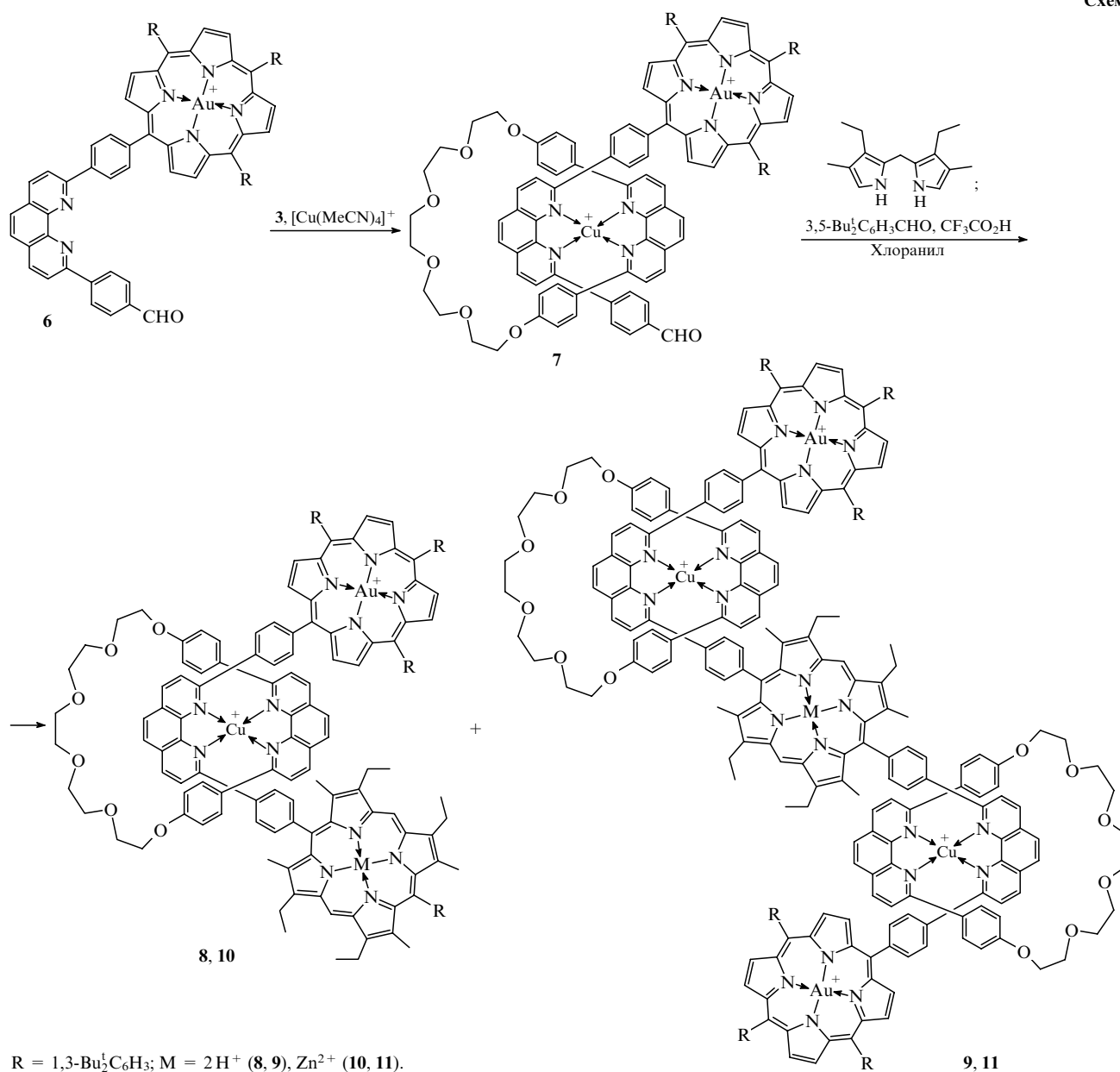
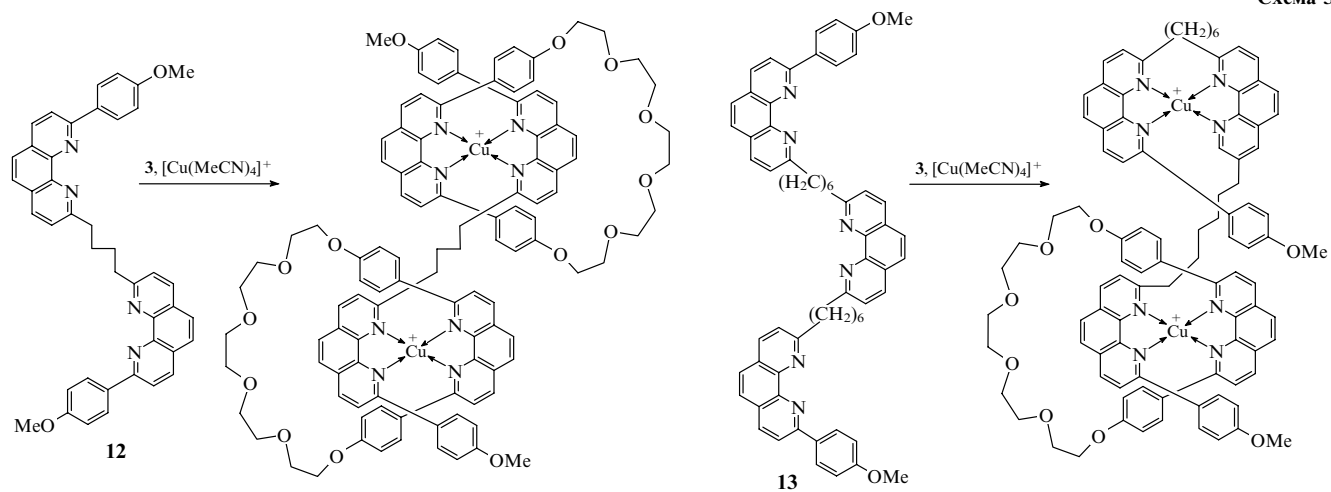
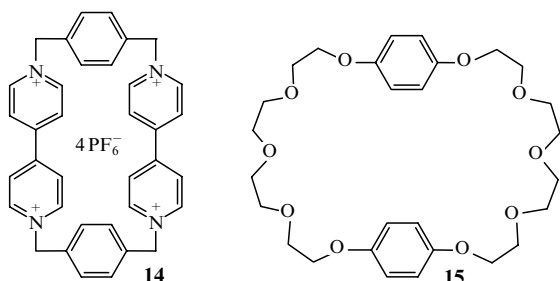


Схема 3



6. Образование ротаксанов на основе донорно-акцепторных взаимодействий молекул L и C

Этот метод заключается во взаимодействии электронодонорных и электроноакцепторных молекул либо их фрагментов, которое приводит к образованию π -связей между ними. В качестве рецепторов наиболее широкое распространение получили циклобис(паракват-*n*-фенилен) **14**,¹⁵ реагирующий с рядом ароматических электронодонорных субстратов, и бис-*n*-фенилен-34-краун-10-эфир **15**,¹⁶ дающий комплекс с паракуватбис(гексафторфосфатом). Методом РСА показано,^{17,18} что комплексы, синтезированные на основе этих соединений и соответствующих лигандов, образуют упорядоченные структуры как в растворе, так и в твердой фазе и имеют строение псевдоротаксанов. Ароматические циклы молекулы «гостя» размещаются внутри молекулы «хозяина» между параллельно расположенными кольцами рецептора. Комплексы по форме напоминают коробочки и имеют идеальную структуру для синтеза ротаксанов на их основе.



Исследовано взаимодействие соединений типа **16**, **17** (схема 4) с макроциклом **14** в ацетонитриле с последующим добавлением триизопропилсилитрифлата.¹⁹ После очистки реакционной смеси колоночной хроматографией на силикагеле выделены [2]-Rt **16'**, **17'** с одинаковыми выходами 22%.

На основе стратегии II²⁰ (см. схему 2, рис. 2) аналогичный [2]-Rt **17'** получен с выходом 14%. Отмечено, что уменьшение длины олигоэтиленоксидных фрагментов стержневых молекул приводит к изменению расположения *n*-диоксифенильных фрагментов в плоскости циклофана и возрастанию расстояния между комплементарными ароматическими фрагментами молекул L и C.

Увеличение числа электронодонорных фрагментов в стержневой молекуле позволяет не только повысить выход

в процессе самоорганизации ротаксанов, но дает возможность получать так называемые «молекулярные челноки»^{21–27} — комплексы, в которых макроцикл может перемещаться с одной части стержневой молекулы на другую (транслокационные изомеры). Впервые такой ротаксан синтезировали в 1991 г.²¹ взаимодействием тетракаationного циклофана **14** с соединением **18** гантелеобразной структуры (схема 5), включающим два *n*-диоксифенильных фрагмента. Соответствующий ротаксан получен с выходом 32%. Методом спектроскопии ЯМР ¹H обнаружено перемещение циклофана между двумя ароматическими фрагментами молекулы L со скоростью 500 с⁻¹. Свободная энергия активации наблюдаемого переноса (ΔG) составляет ~13 ккал·моль⁻¹.

На основе стратегии II синтезирована также серия [2]-Rt **19–22**,²² (выход 1, 25, 29 и 40% соответственно). Интересно, что ни в одном случае не был получен [3]-Rt. Из четырех выделенных ротаксанов только комплекс **22** существует в растворе в виде двух транслокационных изомеров. Аналогичные «молекулярные челноки» были получены при замене одного из *n*-диоксифенильных фрагментов в стержневой молекуле на другие электронодонорные фрагменты — тетрагидрофульваленовый,^{23–25} 4,4'-бисфенольный, бензольный,^{26,27} выходы выделенных ротаксанов не превышали 9%. По мнению авторов, такой результат объясняется тем, что в данных случаях в комплексообразовании принимает участие преимущественно один связывающий центр стержневой молекулы.

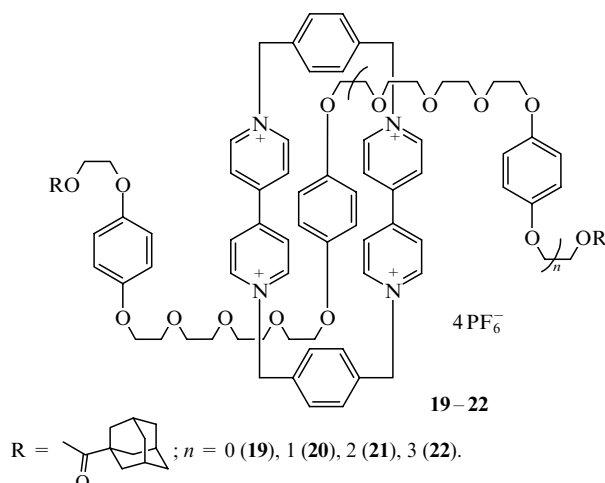


Схема 4

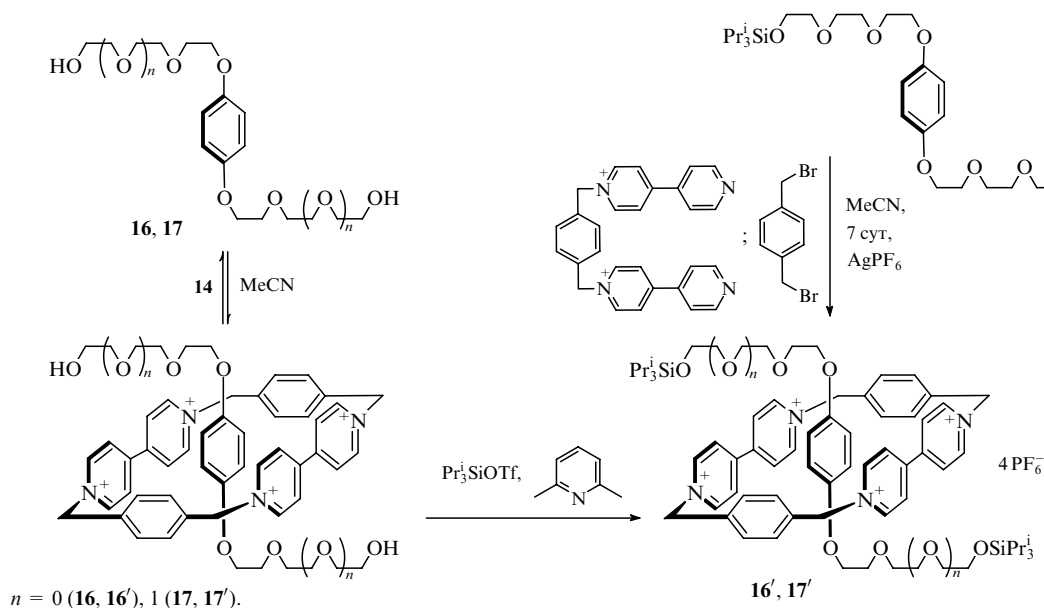
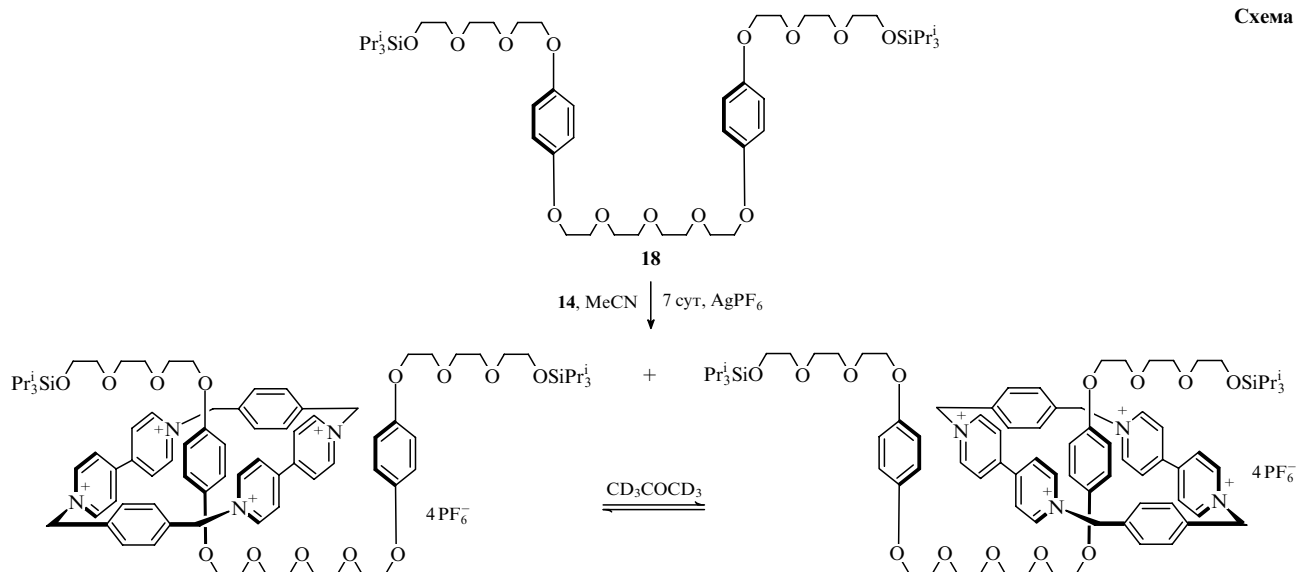


Схема 5



Для синтеза ротаксанов на основе бис-*n*-фенилен-34-краун-10-эфира (**15**) использовали стратегии I и III.²⁸ Так, описано взаимодействие дикатиона **23** с объемистым блокатром **24** в присутствии эквимольного количества макроцикла **15** при высоком давлении (стратегия I) (схема 6). Выход полученного [2]-Rt составил 23%. Отметим, что скорость перемещения макроцикла между двумя дикатионами в данном комплексе составляет $\sim 300\,000\text{ с}^{-1}$, т.е. существенно выше, чем в ротаксане на основе циклобис(паракват-*n*-фенилена).

Варьирование размера блокатора в гантелеобразной молекуле **25** (схема 7) позволило получать ротаксаны термодинамически обусловленным «натягиванием» макроцикла **15** на объемистые концевые группы соединения **25** (стратегия III, см. рис. 2). Соединение **25**, в котором последовательно заменяли концевые *трет*-бутильные группы на изопропильные, этильные, метильные группы и атомы водорода, нагревали в ацетонитриле при 60°C с четырьмя эквивалентами макроцикла **15**.²⁹ При этом происходила самоорганизация [2]-Rt типа **26** (см. схему 7) с выходами 47, 45,

Схема 6

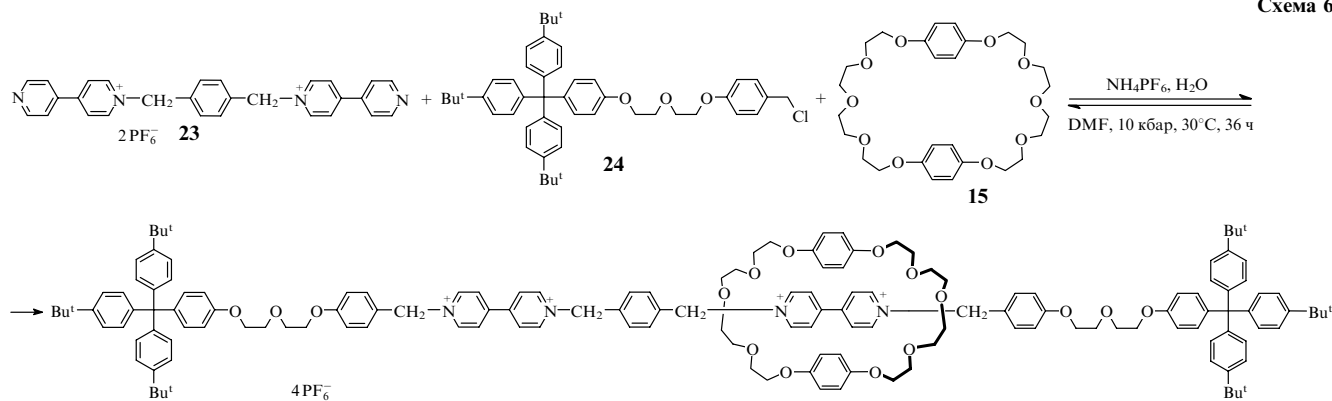
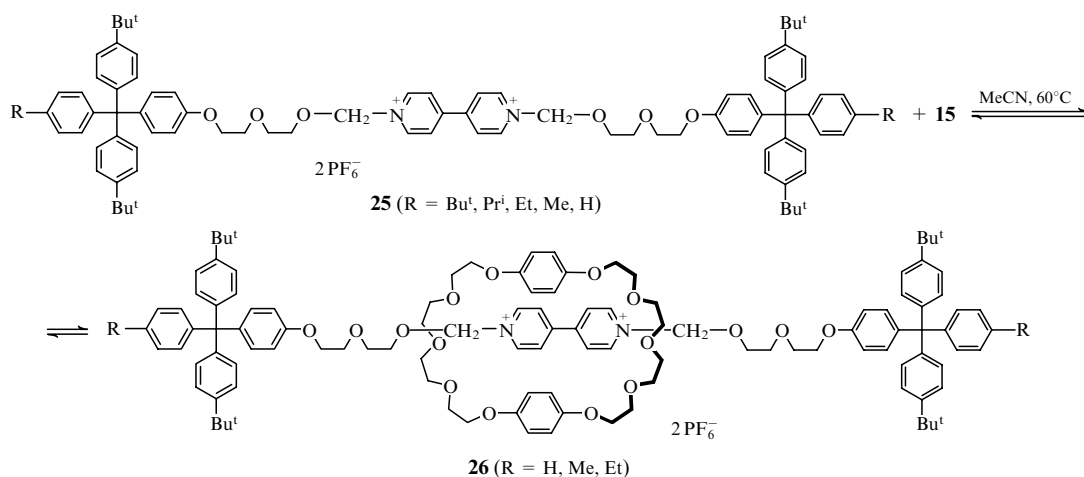


Схема 7



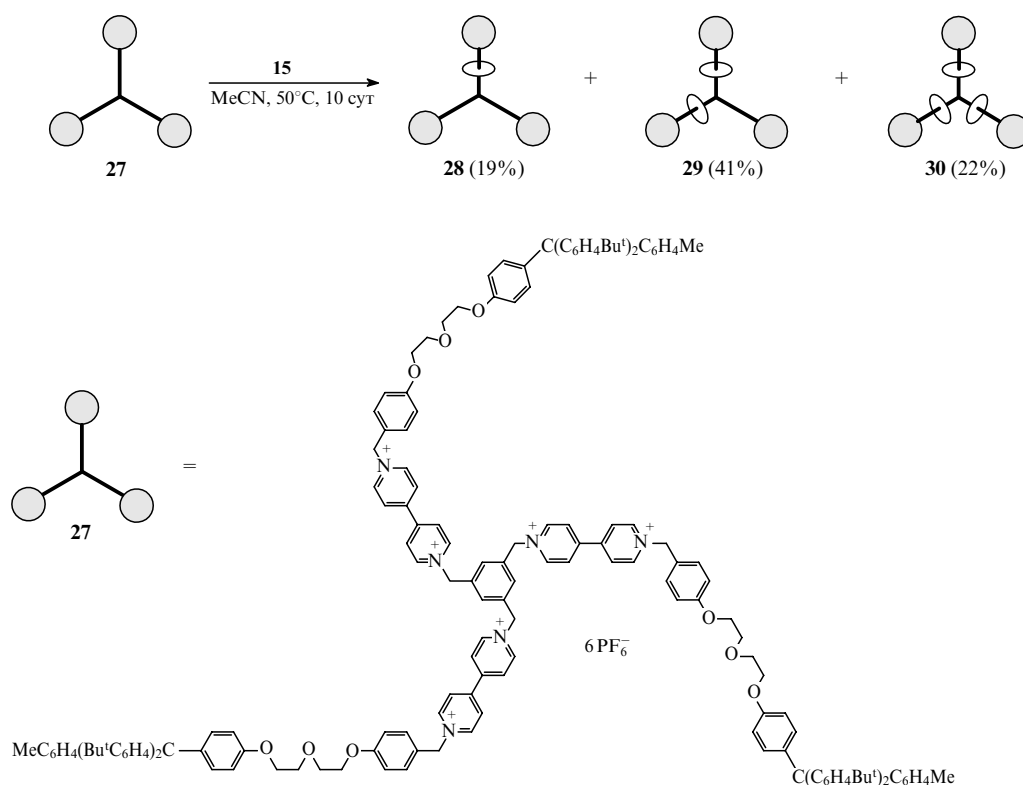


Рис. 3. Синтез дендримерных ротаксанов на основе стратегии III.³¹

51% для R = Et, Me, H соответственно. Оказалось, что в данном случае изопропильные группы слишком велики для «натягивания» макроцикла **15**. Все полученные ротаксаны стабильны при комнатной температуре.

Стратегию III использовали также при синтезе [2]- и [3]-Rt, содержащих два библиридиновых фрагмента.³⁰ Интересно, что аналогичные ротаксаны невозможно синтезировать на основе стратегий I и II, в то время как «натягивание» позволяет получить их с выходами 20 и 55% соответственно.

Эффективный пример применения стратегии III описан в работе³¹. При нагревании смеси, содержащей соединение **27** и макроцикл **15**, образуются [2]-Rt **28** (выход 19%), [3]-Rt **29** (выход 41%) и [4]-Rt **30** (выход 22%) (рис. 3). Такие разветвленные супрамолекулярные ансамбли являются первыми примерами дендримерных ротаксанов.

в. Синтез циклодекстринодержущих ротаксанов

Использование циклодекстринов (ЦД) в качестве циклического компонента ознаменовало собой новый этап синтеза ротаксанов. Эти соединения, открытые в 1891 г.,³² представляют собой циклические олигосахариды, построенные из

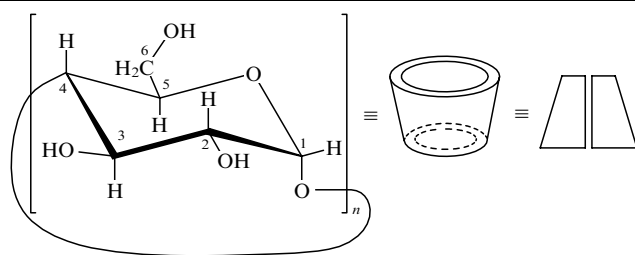
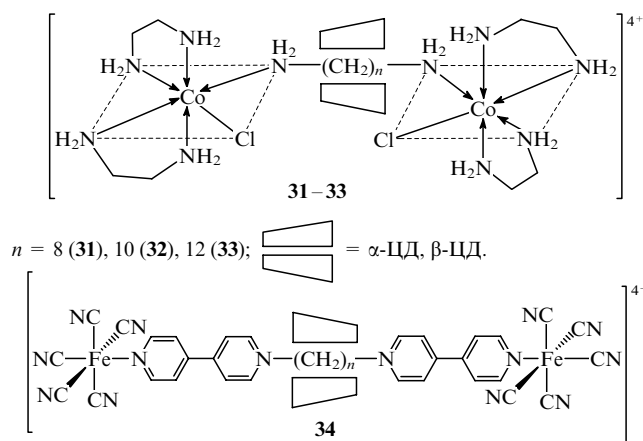


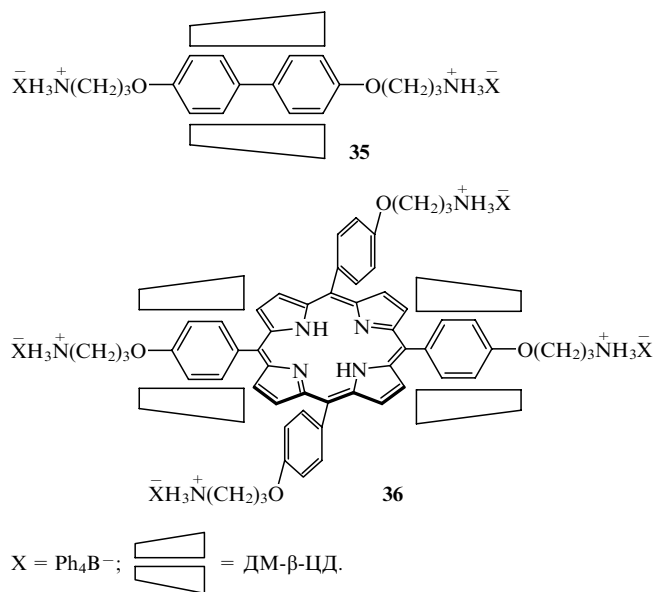
Рис. 4. Структурная формула α -($n = 6$), β -($n = 7$) и γ -циклодекстринов ($n = 8$).

D-глюкопиранозных звеньев, соединенных друг с другом α -1,4-гликозидной связью. По своей форме молекулы циклодекстринов напоминают усеченный конус, полый внутри. Схематически структура α -, β - и γ -циклодекстринов приведена на рис. 4. Наличие гидрофобной полости обуславливает способность циклодекстринов образовывать в водном растворе комплексы включения с молекулами различной химической природы. Описанию синтезов и характеристик подобных комплексов посвящены многочисленные обзоры и монографии,^{33–39} поэтому укажем лишь, что движущими силами комплексообразования являются кулоновские, диполь-дипольные, гидрофобные, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а также возникновение водородных связей между молекулами ЦД и «гостя». Важное условие образования и стабильности комплекса включения — соответствие геометрических характеристик полости циклодекстрина и молекулы «гостя». Уникальная способность циклодекстринов избирательно взаимодействовать с комплементарными им по размеру молекул субстратами делает их перспективными объектами супрамолекулярной химии.

Первоначально синтезы циклодекстринодержущих ротаксанов основывались на способности молекул ЦД нанизываться на полиметиленовые звенья. Отметим, что в полость одного макроцикла входит около пяти метиленовых звеньев. Блокаторы в состав псевдоротаксанов вводили взаимодействием с концевыми функциональными группами стержневой молекулы. В качестве блокаторов использовали комплексы переходных металлов. Таким образом на основе α - и β -ЦД были получены [2]-Rt **31–33**.⁴⁰ Максимальный выход ротаксанов (19%) наблюдали для систем, образующихся на основе α -циклодекстрина и линейных молекул с алкильной цепью, содержащей 12 атомов углерода ($n = 12$). Аналогично взаимодействием комплекса α -ЦД и 1,1'-нонаметилбенз(4,4'-библиридина) с цианоферратом(II) в водном растворе⁴¹ был получен [2]-Rt **34**. Образующийся ротаксан кинетически лабилен, что не позволило выделить его из раствора.

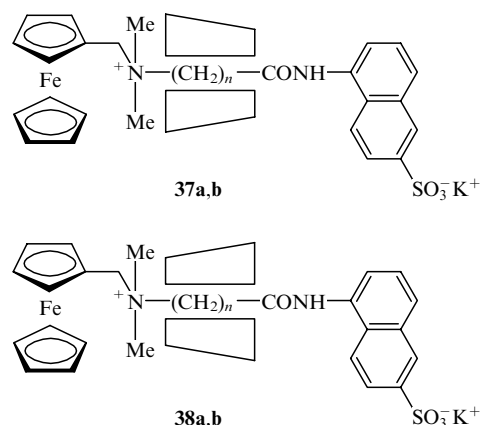


Для стабилизации циклодекстринодержщих псевдорота́ксанов использовали ионные взаимодействия.⁴² В качестве стержневых были выбраны молекулы, содержащие на концах аммонийные группы; циклическим компонентом служил гептаakis(2,6-ди-*O*-метил)- β -циклодекстрин (ДМ- β -ЦД). Псевдорота́ксан **35** осаждали из раствора добавлением тетрафенилбората; после выделения и очистки его выход составил 71%. Аналогично синтезирован [3]-Rt **36**, который можно рассматривать как аналог гемсодержащих белков.⁴³



Стабильные рота́ксаны получают только в том случае, когда блокирующие группы ковалентно присоединены к концам молекулы-«гостя». Основная трудность связана с выбором растворителя, который должен быть подходящей средой для проведения химической реакции концевых групп псевдорота́ксана и одновременно обеспечивать стабильность комплексов включения. Вода является лучшим растворителем для взаимодействия циклодекстринов с субстратом, но чаще всего не годится для реакций присоединения концевых групп, так как применяемые реагенты обычно плохо растворимы в воде или могут подвергаться гидролизу. Для преодоления этой трудности было предложено⁴⁴ использовать в качестве функциональных групп блокаторов сильные нуклеофилы, такие как NH_2 , а в качестве стержневых молекул — производные алифатических карбоновых кислот.

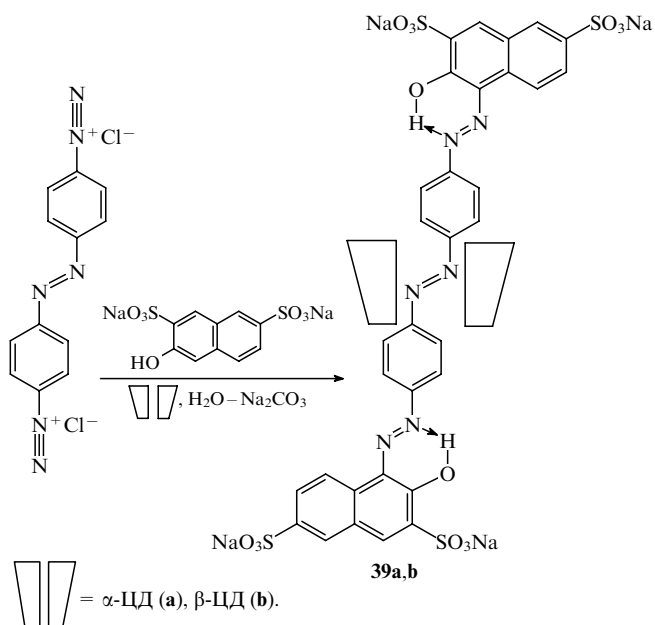
Такой подход позволяет синтезировать два [2]-Rt **37a,b** и их ориентационные изомеры **38a,b** с выходом 15%.⁴⁵



$n = 7$ (a), 11 (b).

Примечательно, что изомер **37a** оставался стабильным, в то время как комплекс **38a** диссоциировал на составные части. Этот пример показывает, что на устойчивость рота́ксанов существенно влияет ориентация молекулы ЦД, наннзанной на молекулу «гостя». Аналогичная стратегия синтеза рота́ксанов в водном растворе на основе стержневых молекул с концевыми NH_2 -группами, а также диметил- и триметил- α -циклодекстринов была использована авторами работы⁴⁶. Комплексы 1,12-диаминододекана с метилированными циклодекстринами вступали во взаимодействие с тринитробензолсульфокислотой в водном растворе. Соответствующие рота́ксаны были выделены с выходами 42 и 48%.

Образование комплексов включения на основе циклодекстринов часто используют для стабилизации фоточувствительных соединений.^{34–36} Логическим продолжением этих исследований является превращение таких комплексов в рота́ксаны. Так, из соли бисдиазония и производного β -нафтола в присутствии различных циклодекстринов синтезирован азокраситель.⁴⁷ Из α - и β -ЦД получены [2]-Rt **39a,b** с выходами 12 и 15% соответственно. Образование подобных водорастворимых рота́ксанов служит примером того, как можно с помощью простого приема повышать стабильность и растворимость практических важных синтетических красителей. Таким образом, показано, что использование принципа молекулярной самосборки является эффективным инструментом для конструирования новых структур.



III. Полиротаксаны

Стратегии синтеза ротаксанов могут быть применены и для разработки способов получения еще более сложных структур — полиротаксанов (PRt или $[n]$ -Rt), представляющих собой супрамолекулярные ансамбли, в которых множество макроциклов нековалентно связано с полимерными цепями. Различают два основных вида подобных комплексов: линейные полиротаксаны, в которых макроциклы нанизаны на основную цепь (рис. 5, а), и гребнеобразные полиротаксаны (рис. 5, б).

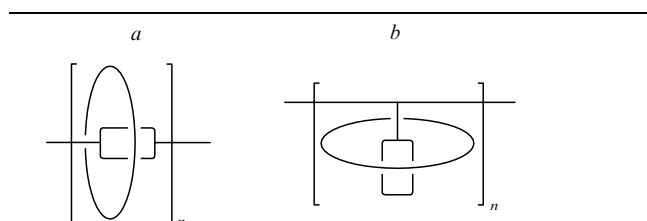


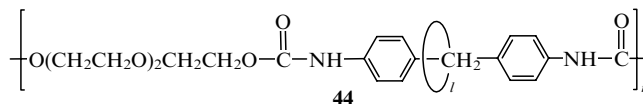
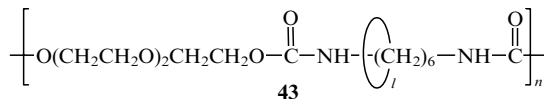
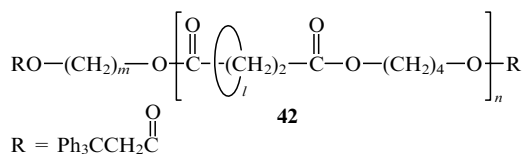
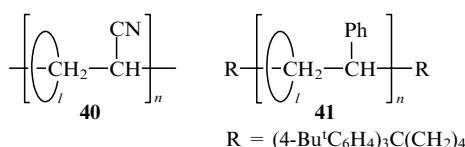
Рис. 5. Схематическое изображение полиротаксанов: а — линейный, б — гребнеобразный.

Существует несколько основных подходов к синтезу полиротаксанов: образование полимера в присутствии макроцикла (метод 1); образование цикла в присутствии макромолекулы (метод 2); полимеризация или поликонденсация стабильного псевдоротаксана (метод 3); самоорганизация псевдополиротаксана (pseudo-PRt) за счет специфических нековалентных взаимодействий (метод 4); термоиндуцированное «натягивание» макроциклов на блокирующие группы — либо концевые, либо входящие в состав основной цепи (метод 5). Следует отметить, что реакцию циклизации обычно проводят в разбавленных растворах. В то же время для получения полиротаксанов методом 2 требуется, чтобы полимер в соответствии с принципом Ле Шателье служил растворителем или находился в избытке. Это способствует значительному увеличению вязкости реакционной смеси и, следовательно, снижению скорости реакции. Поэтому метод 2 практически не применяют для синтеза полиротаксанов. В качестве макроциклов обычно используют специально синтезированные или природные циклические молекулы — краун-эфиры,^{48–59} циклодекстрины.^{60–117}

1. Линейные полиротаксаны на основе краун-эфиров

Способы получения полиротаксанов, включающих краун-эфиры, довольно подробно изучены.^{48–59} Они основываются на статистическом нанизывании макроциклов на стержневую молекулу в процессе полимеризации (метод 1). Возможность использования для синтеза ротаксанов этим методом практически любых по химической природе линейных молекул позволяет осуществить дизайн разнообразных псевдополиротаксанов. В качестве эфиров обычно выбирают 36-краун-12-, 42-краун-14-, 48-краун-16- и 60-краун-20-эфиры.

Радикальной полимеризацией получены псевдополиротаксаны **40** на основе полиакрилонитрила.^{48, 49, 59} Полиротаксаны **41** на основе полистирола синтезированы анионной полимеризацией стирола в присутствии 36-краун-12- и 42-краун-14-эфиров.⁵⁰ Псевдополиротаксаны и полиротаксаны на основе различных полиэфиров (соединение **42**) и полиуретанов (соединения **43**, **44**) получены реакциями поликонденсации и полиэтерификации.^{51–58}



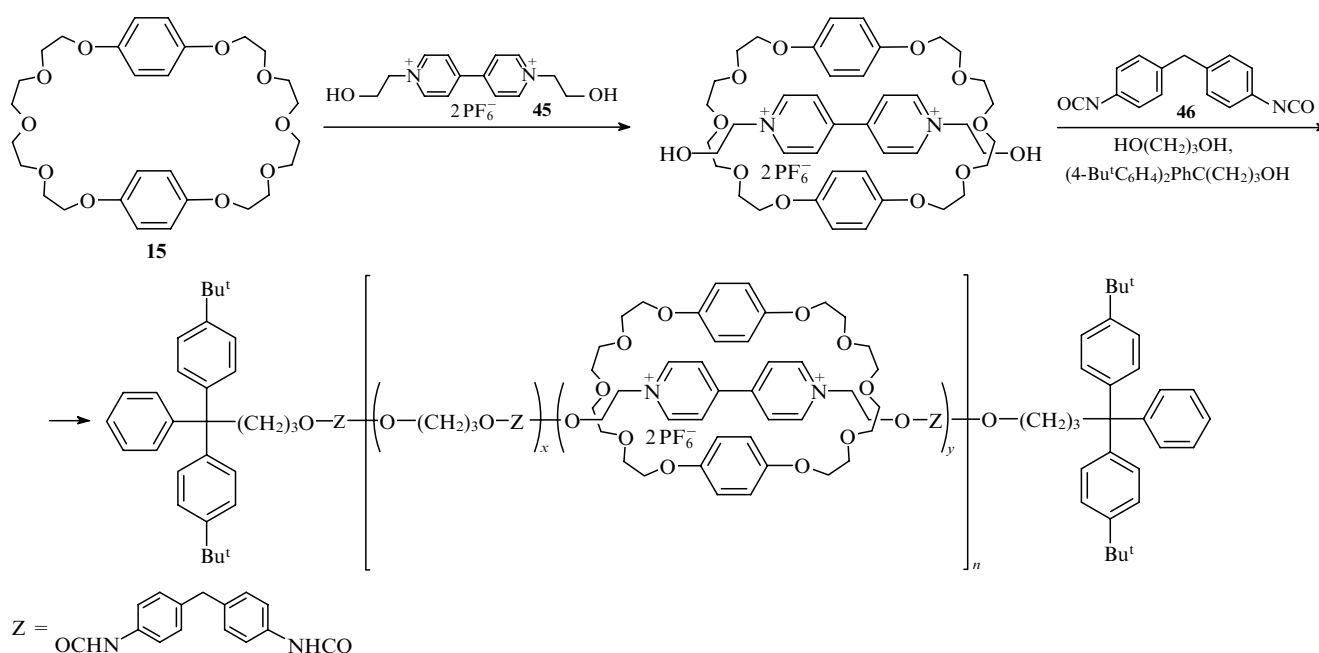
○ — это 30-краун-10, 42-краун-14, 48-краун-16, 60-краун-20.

Выделение и очистку образующихся полимеров проводили посредством многократного переосаждения с использованием селективных для данных макроциклов растворителей. Для достижения постоянного состава даже в случае псевдополиротаксанов достаточно повторить процедуру один-два раза. Это свидетельствует о том, что свернутая конформация макромолекул предотвращает диссоциацию комплекса на исходные компоненты. Свойства полученных полимеров изучали методами спектроскопии ЯМР, гелепроникающей хроматографии (ГПХ), вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Обнаружено, что молекулярная масса образующегося полиротаксана и степень нанизывания краун-эфира повышаются при увеличении концентрации макроцикла, а также зависят от соотношения компонентов в исходной смеси. Максимальная эффективность нанизывания краун-эфиров достигается при использовании их в качестве растворителя или соразтворителя для мономеров в процессе полимеризации.

Исследована также возможность матричного синтеза полиротаксанов. В качестве матрицы использовали бис-*N*-фенилен-34-краун-10-эфир (**15**). Сополимеризацией *N,N'*-бис(2-гидроксиэтил)-4,4'-бипиридинийбис(гексафторфосфата) (**45**) с бис(*n*-изоцианатофенил)метаном (**46**) в присутствии макроцикла **15** (схема 8) был получен полиротаксан с высоким содержанием циклических молекул (54%).^{51, 55} Для увеличения гибкости синтезируемого полимера в реакционную смесь вводили небольшие количества олигомера этиленоксида. Обнаружено, что молекулярная масса и содержание макроцикла в полиротаксане контролируются соотношением исходных компонентов, а также количеством добавляемого блокатора.

В результате введения макроциклов в полимеры значительно изменяются физико-химические свойства образующихся ротаксанов (растворимость, термические и механические характеристики) по сравнению с исходными компонентами. Авторы работ^{48–59} рассматривают полученные на основе краун-эфиров полиротаксаны как своеобразные сополимеры циклического и линейного компонентов. Растворимость полиуретановых и полиэфирных ротаксанов зависит от их состава, а также от природы и размера макроцикла. Например, введение 60-краун-20-эфира повышает полярность полиуретановых ротаксанов, вследствие чего эти соединения, в отличие от исходных полимеров, растворяются в полярных растворителях. В некоторых случаях синтезированные полиротаксаны растворялись в воде с образованием мицеллярных структур.^{55, 56} При обработке полиуретановых ротаксанов растворителем, селективным по отношению к включенному полимеру, наблюдалась агрегация и даже кристаллизация циклического компонента, обусловленная, по мнению авторов работ^{55, 56}, свободным перемещением краун-эфиров вдоль стержневой молекулы.

Схема 8



Изучение термических свойств полиротаксанов методом ДСК показало, что температура фазовых переходов существенно зависит от природы взаимодействующих компонентов и состава образующейся супермолекулы. Например, для полимера на основе поли(1,4-бутандиилсебацата) и 60-краун-20-эфира зарегистрировано два эндотермических пика при 40 и 60°C, соответствующих плавлению циклического и линейного компонентов. Эти значения на несколько градусов ниже, чем для индивидуальных краун-эфиров и полиэфира, что указывает на снижение степени кристалличности каждого из компонентов данного полиротаксана.⁵³ Стеклование полиуретановых ротаксанов также происходит в более низком температурном интервале по сравнению с температурами стеклования исходных компонентов.⁵⁹

По мнению авторов работ^{48–59}, варьирование состава полиротаксанов, образующихся в процессе полимеризации мономеров, позволяет направленно изменять их свойства. Рассматривается также перспектива введения краун-эфиров в полимеры в качестве пластификаторов.⁵⁶

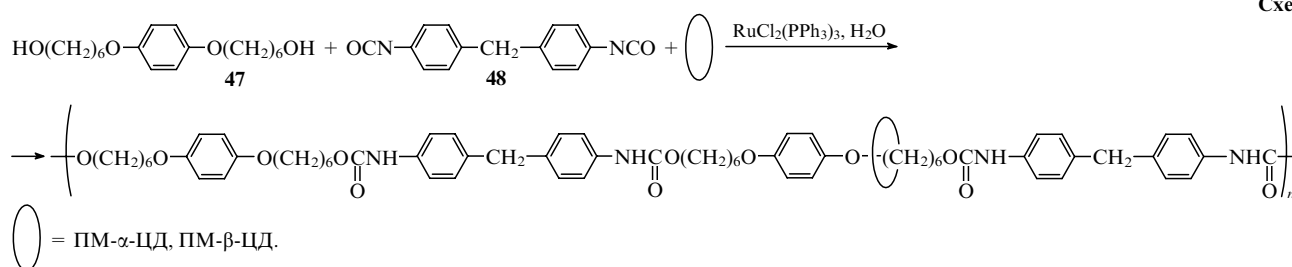
2. Линейные полиротаксаны на основе циклодекстринов

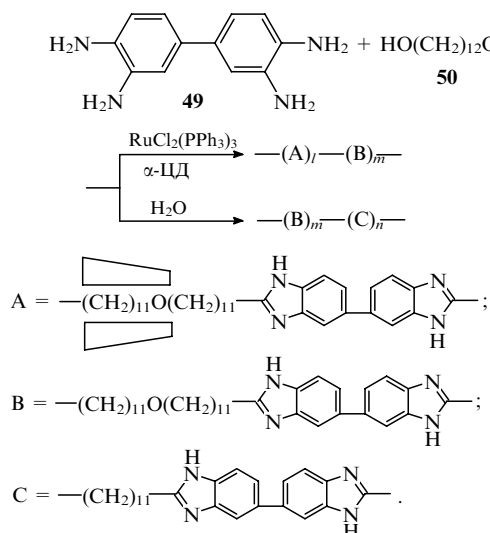
Для получения циклодекстринсодержащих полиротаксанов методом 1 проводили поликонденсацию 1,4-бис(ω-гидроксигексилокси)бензола (47) и метиленисфенил-4,4'-диизоцианата (48) (схема 9) в присутствии перметилированных α- и β-циклодекстринов (ПМ-α-ЦД и ПМ-β-ЦД).⁶⁰ Таким способом при различных соотношениях исходных компонентов

была синтезирована с высокими выходами (85–92%) серия псевдополиротаксанов на основе полиуретанов. Оказалось, что состав полученных полимеров зависит от исходного отношения ПМ-ЦД:мономер. Максимальное содержание макроциклов — одна молекула циклодекстрина на четыре и пять повторяющихся звеньев полимера для ПМ-α-ЦД и ПМ-β-ЦД соответственно. Методом спектроскопии ЯМР ¹H показано, что в полученных полимерах ПМ-α-ЦД локализован на полиметиленовых группах, в то время как имеющий большую по размеру полость ПМ-β-ЦД сосредоточен в основном на ароматических группах стержневой макромолекулы. Для полиуретановых псевдополиротаксанов на основе циклодекстринов, как и в случае аналогичных полиротаксанов, содержащих краун-эфиры, отмечено снижение температуры стеклования по сравнению с нативным полимером. Такой результат объясняется частичным разрушением внутримолекулярных водородных связей, характерных для полиуретанов, вследствие экранирования полярных NH-групп полимера циклической макромолекулой.

Аналогичная стратегия была использована при проведении поликонденсации мономеров, содержащих либо связывающие центры, либо блокирующие группы, в присутствии макроцикла.⁶¹ Показано, что в результате каталитической окислительной поликонденсации соединений 49 и 50 в присутствии α-ЦД образуются нерегулярные полиротаксаны, которые состоят из блоков, включающих структурные фрагменты А и В в соотношении 16 : 84.

Схема 9





Интересно, что полученные полиротаксаны не имеют структурных фрагментов типа С, в то время как в отсутствие циклодекстрина поликонденсация приводит к образованию полимера, содержащего ~20% таких блоков.

Альтернативная стратегия синтеза полиротаксанов состояла в предварительном получении комплексов включения ряда диаминов с β -циклодекстрином и их последующей поликонденсации с изофталойл- или терефталойлхлоридом⁶² (метод 3). Вывод об образовании макромолекулярного комплекса циклодекстрин–полимер был сделан на основании данных элементного и дифференциально-термического анализа. Методом радикальной полимеризации синтезированы циклодекстринсодержащие гомополимеры и сополимеры на основе комплексов включения между β -ЦД и винилиденхлоридом, аллилхлоридом, стиролом и метилметакрилатом.⁶³ Показано, что в этом случае процесс сопровождается реакцией передачи цепи на циклодекстрин. Авторам работ^{62,63} не удалось однозначно охарактеризовать состав и структуру полученных соединений из-за их плохой растворимости и наличия побочных продуктов. Вследствие этого метод синтеза супрамолекулярных структур на основе полимеров и циклодекстрина из комплексов включения соответствующих мономеров не нашел широкого применения.

а. Нерастворимые в воде циклодекстринсодержащие полиротаксаны

Независимо друг от друга две группы исследователей^{64–85} продемонстрировали возможность применения для синтеза полиротаксанов метода молекулярной самосборки (метод 4), который заключается в непосредственном взаимодействии циклодекстрина и полимеров в водном растворе.

Японскими авторами^{64–80} была подробно изучена реакция поли(этиленоксидов) (ПЭО) с α -циклодекстрином и показано, что при сливании водных растворов полимера и ЦД происходит осаждение малорастворимого продукта. Высказано предположение, что в данном случае имеет место «самоорганизация» комплекса включения, в котором молекулы циклодекстрина нанизаны на полимерную цепь. Комплексы этого типа получили название молекулярных ожерелий (МО). По сути, они являются псевдополиротаксанами и могут быть превращены в полиротаксаны модификацией концевых групп.

Изучение комплексобразования поли(этиленоксидов) и α -циклодекстрина нефелометрическим методом показало, что минимальная молекулярная масса полимера, необходимая для образования нерастворимых комплексов, составляет 300. Однако в более поздней работе этими же авторами была

продемонстрирована возможность получения молекулярных ожерелий на основе тетра(оксиэтилен)дибромида (ММ = 176).⁷⁸ Скорость образования комплекса достигает максимума при среднечисловой молекулярной массе (M_n), равной 1000, и начинает снижаться при дальнейшем увеличении M_n .⁶⁸ Это объясняется уменьшением доли концевых групп при возрастании молекулярной массы полимера, что обусловлено инклюзионным характером комплексов. Об образовании МО свидетельствуют данные элементного и термогравиметрического анализов, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и рентгеноструктурных исследований. Методом спектроскопии ЯМР ^1H определен состав полученных комплексов. Независимо от молекулярной массы ПЭО и мольного соотношения реагентов образующиеся комплексы имеют строго стехиометрический состав, причем на одну молекулу α -циклодекстрина приходится два звена этиленоксида. Эксперименты по молекулярному моделированию показали, что диаметр цепи ПЭО идеально соответствует ширине внутренней полости α -ЦД, а длина двух звеньев этиленоксида практически равна высоте конуса циклодекстрина. Дополнительным доказательством образования молекулярных ожерелий служит тот факт, что если на концах макромолекулы ПЭО находятся объемистые группы (2,4-динитрофенильная или 3,5-динитробензоильная), размеры которых превышают размер внутренней полости α -ЦД, то циклодекстрин теряет способность нанизываться на полимерную цепь и комплекс включения не образуется. Высказано предположение, что движущими силами самоорганизации комплексов являются гидрофобные взаимодействия между полостью циклодекстрина и звеньями полимера, а также образование водородных связей между ОН-группами соседних молекул ЦД.

Последующие эксперименты показали, что аналогичные комплексы могут быть получены и при использовании других пар циклодекстрин–полимер (табл. 1). Из этих данных следует, что в комплексообразовании наряду с гидрофильными способны участвовать и гидрофобные полимеры. Несмотря на то, что формирование комплексов на основе гидрофобных полимеров протекает намного дольше и требует предварительной ультразвуковой обработки реакционной смеси, образующиеся псевдополиротаксаны обладают строгим стехиометрическим составом и их выходы могут быть достаточно высокими. Следует отметить, что для комплексов, полученных на основе гидрофильных и гидрофобных полимеров и циклодекстрина, зависимости выхода МО от молекулярной массы полимера существенно различаются. Так, для системы α -ЦД–ПЭО такая зависимость представляет собой кривую, состоящую из двух участков: на первом выход полимера растет, а затем перестает зависеть от его молекулярной массы. Для гидрофобных полимеров эта зависимость имеет форму колокола,^{65,71,74} а в некоторых случаях (в частности, для поли(изобутилена))⁷³ происходит монотонное снижение выхода. Наблюдаемые закономерности можно объяснить следующим образом. Гидрофобные полимеры находятся в водном растворе в агрегированном состоянии. Поскольку при увеличении молекулярной массы тенденция к агрегации усиливается, доступность концевых групп полимеров к взаимодействию с циклодекстрином должна уменьшаться, и поэтому только часть макромолекул находит своих партнеров. Описаны случаи, когда один и тот же полимер образует псевдополиротаксаны как с α -, так и с β -циклодекстрином. Такая возможность обнаружена для поли(окситриметилена) (см. табл. 1), что связано, по мнению авторов работы⁷², с различными конформационными состояниями включенного полимера.

Показано, что стехиометрический состав комплексов, определенный по данным спектроскопии ЯМР ^1H и других аналитических методов, как правило, не зависит от молекулярной массы полимеров в исследованном диапазоне ММ и согласуется с результатами молекулярного моделирования.^{64–68} Нарушение этой закономерности отмечено только

Таблица 1. Псевдополиротаксаны на основе α -, β - и γ -циклодекстринов и полимеров.

Полимер	ММ	Выход продуктов, % (число мономерных звеньев : число молекул ЦД)			Ссылки
		α -ЦД	β -ЦД	γ -ЦД	
Поли(этиленоксид)	300	22 (2 : 1)	Не образуется	Следы	68
	400	83	То же	»	
	600	89	»	»	
	1000	91	»	»	
	1500	93	»	»	
	2000	94	»	»	
	5000	21	»	»	
Поли(пропиленоксид)	400	Не образуется	1 (2 : 1)	76 (2 : 1)	71
	425	То же	27	74	
	725	»	84	77	
	1000	»	96	80	
	2000	»	50	31	
	3000	»	32	20	
	4000	»	27	15	
Поли(метилвиниловый эфир)	20000	Не образуется	Не образуется	67 (3 : 1)	68
Поли(олигоэтилен)	702	67 (3 : 1)	То же	Не образуется	70
Поли(изобутилен)	100	Не образуется	67 (3 : 1)	То же	73
	500	То же	18	64 (3 : 1)	
	800	»	8	90	
	1350	»	4	96	
	2700	»	5	87	
Поли(окситриметилен)	700	87 (1.5–2.0 : 1.0)	52 (2.0–2.5 : 1.0)	—	72
	1200	90 (1.5–2.0 : 1.0)	67 (2.0–2.5 : 1.0)	—	
	3100	34 (5 : 1)	55 (4 : 1)	—	
Поли(окситетраметилен)	250	82 (1.5 : 1.0)	—	—	72
	1000	—	—	100 (2.8 : 1.0)	
Поли(ϵ -капролактam)	530	82 (1 : 1)	—	—	74

в случае взаимодействия α - и β -циклодекстринов с поли(окситриметиленом).⁷² При использовании полимеров с $ММ \leq 2000$ состав МО оставался постоянным и отвечал одной молекуле циклодекстрина на 1.5–2 или 2–2.5 мономерных звена полимера для α -ЦД и β -ЦД соответственно. Однако при увеличении молекулярной массы стержневой макромолекулы стехиометрия образующегося комплекса менялась (см. табл. 1). По мнению авторов работы⁷², повышение гидрофобности с ростом ММ препятствует диффузии полимера в водной среде и не позволяет всем макромолекулам участвовать в комплексообразовании. Возможно, при выпадении осадка комплекса происходит соосаждение свободного полимера, поэтому состав псевдополиротаксана не может быть точно рассчитан.

Показано,⁶⁹ что γ -циклодекстрин не образует устойчивые комплексы с немодифицированным ПЭО, хотя, подобно β -циклодекстрину, дает комплекс состава 2 : 1 с поли(пропиленоксидом) (ППО) (см. табл. 1). В то же время было обнаружено, что поли(этиленоксид), содержащий объемистые концевые заместители (например, 3,5-динитробензоильный), при взаимодействии с γ -циклодекстрином образует кристаллические комплексы с очень высокими выходами.⁷⁰ Методом спектроскопии ЯМР¹H установлено, что в полость γ -ЦД включаются четыре оксиэтиленовых звена. Такой результат позволяет предположить, что γ -циклодекстрин нанизывается сразу на две полимерные цепи. Для подтверждения этого авторами работы⁶⁹ был получен флуоресцентно меченный полимер — бис(2-нафтилацетил)поли(этиленоксид). Молекулярные ожерелья на основе данного соединения и γ -циклодекстрина также имели стехиометрический состав 1 : 4. С использованием флуоресцентной спектроскопии было зафиксировано образование эксимеров. Это свидетельствует о близком контакте нафтильных остатков и подтверждает предположение о том, что в молекулу γ -циклодекстрина включаются две цепи ПЭО (рис. 6). Аналогичные кристаллические двухцепочечные комплексы включения на основе

γ -циклодекстрина и ПЭО с $ММ = 1500$ были получены с высокими выходами ($\sim 80\%$) авторами работы⁸⁶, причем в данном случае образование подобных комплексов происходило без блокировки концов цепей объемистыми заместителями.

Позднее японскими исследователями взаимодействием концевых аминогрупп бисаминополи(этиленоксида), включенного в α -циклодекстрин, с 2,4-динитрофторбензолом был синтезирован полиротаксан на основе молекулярного ожерелья **51**.⁶⁶ Выход продукта после выделения и очистки методом ГПХ составил 60%. В результате дальнейшей модификации полиротаксана **51** этим же авторам удалось получить олигомеры, состоящие из сшитых циклодекстринов и получившие название «полимерных трубок» (рис. 7).⁸⁰ Эти соединения были синтезированы обработкой раствора полимера **51** в 10%-ном NaOH эпихлоргидрином. Методом ГПХ показано, что эпихлоргидрин сшивает молекулы ЦД вдоль полимерной цепи с образованием гидроксипропиленовых мостиков. Блокирующие группы удаляли гидролитическим расщеплением в 25%-ном NaOH, что привело к высвобождению заключенного внутри трубки полимера. Конечный продукт, полученный с выходом 92%, представлял собой полую трубку, состоящую примерно из 15 связанных друг с другом молекул циклодекстрина ($ММ = 20\,000$) (**52**, см. рис. 7). По-видимому, подобные структуры могут быть использованы для селективного разделения веществ.

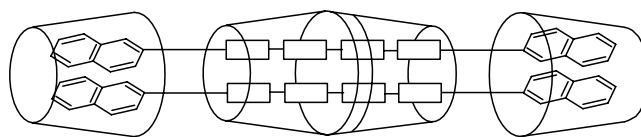


Рис. 6. Схематическое изображение комплекса включения γ -циклодекстрина с бис(2-нафтилацетил)поли(этиленоксидом).⁶⁹

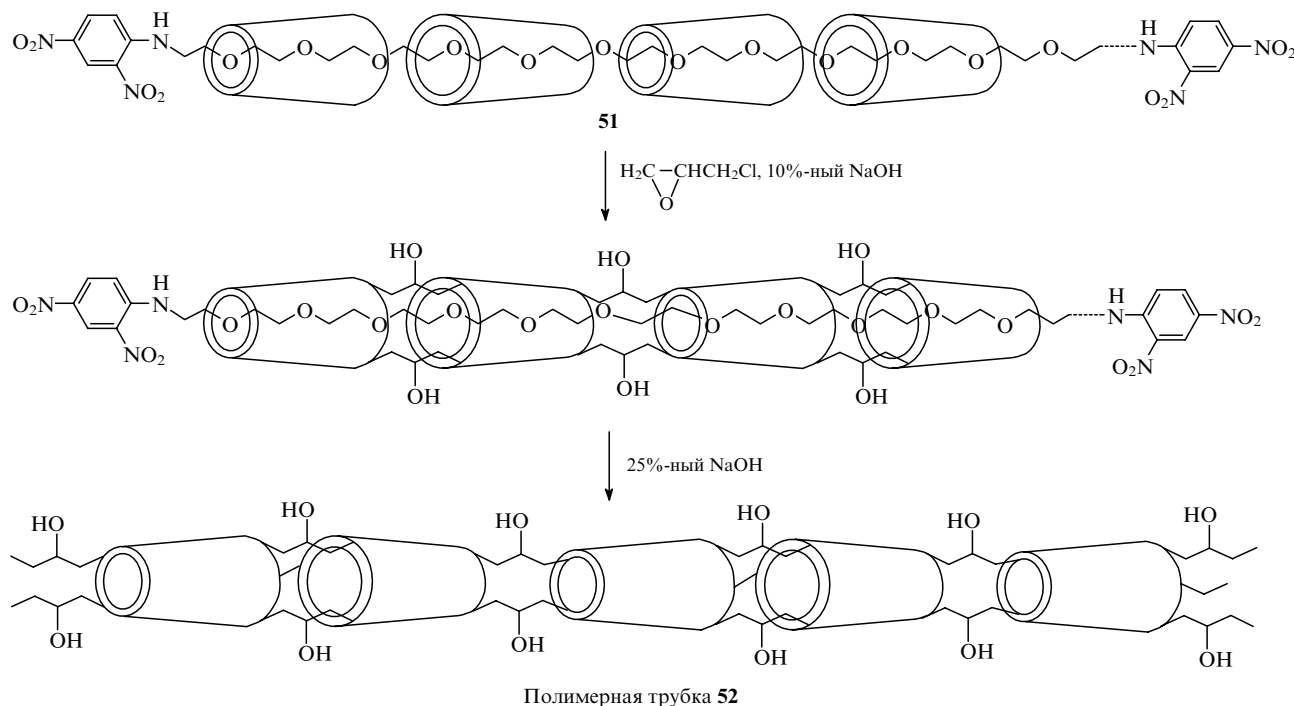
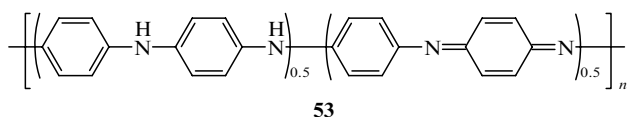


Рис. 7. Схема синтеза полимерных трубок из полиротаксанов на основе бисаминополи(этиленоксида) и α -циклодекстрина.⁸⁵

Показано,⁸⁷ что взаимодействие циклодекстрина с сопряженным проводящим полимером **53** — полианилином, содержащим эмеральдиновые основания,



приводит к образованию псевдополиротаксана, в котором полимер включен в полости непроводящих ток циклических молекул. Такие структуры называются молекулярными проводниками. На примере этой системы продемонстрировано, что циклодекстрины препятствуют химическому окислению стержневой макромолекулы, протекающему, например, в процессе ее взаимодействия с иодом.

Использование в качестве молекул «хозяина» модифицированных ЦД, в частности метилированных макроциклов, позволяет сравнить процессы молекулярного узнавания с участием нативных ЦД и их производных. Методом спектроскопии ЯМР ^1H показано, что ни один из метилированных циклодекстринов не образует комплексы с ПЭО, о чем свидетельствует тот факт, что даже после двухмесячного выдерживания их смеси не происходит выпадения осадка. Иная картина наблюдается при взаимодействии этих же циклодекстринов и гидрофобных полимеров. Описаны комплексы ППО и поли(тетрагидрофурана) (ПТГФ) с гепта- и гексакис(2,6-ди-*O*-метил)циклодекстринами (ДМ-ЦД), а также гептакис(2,3,6-три-*O*-метил)циклодекстринами (ТМ-ЦД).⁷⁹ Показано, что при добавлении ДМ- β -ЦД растворимость ППО в воде сначала значительно увеличивается, а затем происходит выделение кристаллического комплекса. Однако ТМ- α -ЦД, ТМ- β -ЦД и ДМ- α -ЦД не обеспечивают сольбилизацию ППО в воде и не образуют комплексов включения. Растворимость ПТГФ в воде возрастает в присутствии ДМ- β -ЦД и ДМ- α -ЦД в низких концентрациях. При высоких концентрациях этих циклодекстринов растворимость ПТГФ уменьшается, и комплексы включения выделяются в виде осадка. В случае ТМ- β -ЦД также образуется комплекс включения с ПТГФ. Выход комплексов ПТГФ с ДМ- β -ЦД увеличивается с ростом средневесовой молекулярной массы (M_w) и достигает предела при $M_w = 1000$. Стехио-

метрический состав комплексов ДМ- β -ЦД–ПТГФ соответствует одной молекуле макроцикла на 1.0–1.5 мономерных звена стержневой макромолекулы. Если исходить из числа атомов в повторяющемся фрагменте полимера на одну молекулу ЦД, то оказывается, что состав комплекса ДМ- β -ЦД–ПТГФ хорошо согласуется со стехиометрическим составом соответствующих МО на основе α -ЦД. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в процесс молекулярного узнавания существенный вклад вносят гидрофобные взаимодействия между метилированными циклодекстринами и гидрофобными полимерами.

Исходя из представлений о геометрическом соответствии между молекулами ЦД и полимерного «гостя», можно предсказать возможность существования тройных комплексов, представляющих собой МО со встроенными в них молекулами низкомолекулярного «гостя». Такие комплексы были получены при использовании системы ПЭО– β -ЦД–ароматическое соединение.⁸⁸ В качестве последнего выбрали бензол, его моно-, ди- и тризамещенные производные. При смешении трех указанных компонентов из водного раствора выпадал осадок комплекса. Для количественного определения содержания поли(этиленоксида) в комплексах был использован изотопно меченный ^3H -ПЭО. Содержание β -ЦД определяли поляриметрически, а ароматического соединения — методом УФ-спектроскопии. Состав комплексов соответствует одной молекуле β -ЦД на два звена ПЭО и одну молекулу ароматического соединения. Тройные комплексы выпадают при использовании бензола, бензойной кислоты и *n*-нитрофенола и не образуются в присутствии *o*-нитрофенола и 2,4-динитрофенола. Данные рентгенографического исследования показали, что структура тройных комплексов идентична структуре МО. Моделирование тройных комплексов свидетельствует о том, что регулярная ориентация ЦД в молекулярных ожерельях не нарушается при внедрении в их полости бензола и его монозамещенных производных.

Изучена молекулярная динамика МО на основе комплексов α -ЦД–ПЭО⁸⁹ и β -ЦД–ППО.⁹⁰ Показано, что основной движущей силой молекулярного узнавания являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Водородные связи обеспечивают присоединение ЦД по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту». Циклодекстрины в полиротакса-

нах находятся в более симметричной и менее напряженной конформации, чем в индивидуальном виде. Образование полиротаксанов сопровождается переходом полимеров в вытянутую конформацию (увеличение доли *транс*-конформеров) по сравнению с состоянием изолированных полимерных цепей. Для выявления структурных и энергетических причин нестатистического распределения ЦД в молекулярных ожерельях на основе блок-сополимеров ПЭО–ППО был использован динамический метод Монте-Карло.⁹¹ Установлено, что стабильность комплексов определяется как гидрофобными взаимодействиями между полостью «хозяина» и молекулой «гостя», так и водородными связями между молекулами циклодекстрина.

Отметим, что интерес к МО обусловлен в основном проблемами фундаментального характера. Так, авторы работ^{92–94} считают, что полимерные комплексы включения являются удобными объектами для изучения поведения упорядоченных и изолированных полимерных цепей, что моделирует состояние ориентированных полимеров в кристаллической фазе.

Показано также, что макромолекулярные комплексы включения могут быть использованы для получения высокопрочных ориентированных волокон. Удаление циклических молекул из комплексов проводили обработкой полимеров растворителем, селективным по отношению к циклическим соединениям.⁹² Селективность образования кристаллических полимерных комплексов включения с участием циклодекстринов послужила основой для разработки нового метода очистки полимерных материалов в лабораторных условиях (экстракционная кристаллизация).⁹⁴

6. Псевдополиротаксаны на основе блок-сополимеров и поли(этиленоксид)содержащих поверхностно-активных веществ

Существенным успехом в области получения супрамолекулярных структур на основе ЦД и полимеров стало использование в качестве молекулы-«гостя» блок-сополимеров (БС) на основе этилен- и пропиленоксидов (проксанолов, или пллороников). Проксанолы различаются по составу, числу блоков и их взаимному расположению, что позволяет синтезировать из них МО с разнообразными структурами и свойствами. Варьируя длину свободного (лиофилизующего) блока на основе блок-сополимера и циклодекстрина, можно получить как нерастворимые,^{95–99} так и растворимые в воде¹⁰⁰ полимерные комплексы включения. Взаимодействие α -ЦД с поли(этиленоксидным) блоком БС типа ППО–ПЭО–ППО невозможно по стерическим причинам.

Проведено систематическое исследование реакций α -, β - и γ -ЦД с различными типами блок-сополимеров ПЭО и ППО,^{95–99} характеристики которых приведены в табл. 2. Изучено взаимодействие α - и β -ЦД с БС I и II, состоящими из практически равных по длине поли(этиленоксидных) и поли(пропиленоксидных) блоков.⁹⁵ Обнаружено, что при

Таблица 2. Характеристики блок-сополимеров на основе поли(этиленоксида) (ПЭО) и поли(пропиленоксида) (ППО), использованные для получения псевдополиротаксанов.^{95–99}

Блок-сополимер	Тип сополимера	ММ	Содержание ППО, %	Степень полимеризации	
				ПЭО	ППО
I	ПЭО–ППО	3000	50	30	28
II	ПЭО–ППО	2000	60	18	20
III	ПЭО–ППО–ПЭО	2700	45	18 ^a	19
IV	ПЭО–ППО–ПЭО	6000	23	52 ^a	24
V	ППО–ПЭО–ППО	3000	40	40	10 ^a

^a Степень полимеризации одного блока.

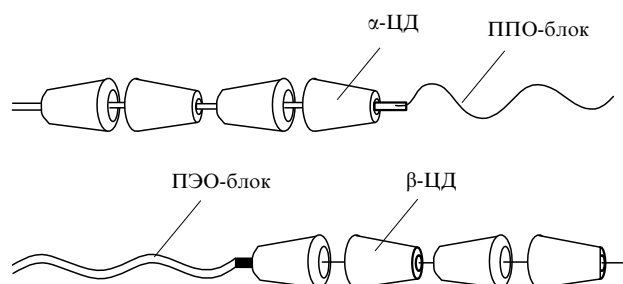


Рис. 8. Схематическое изображение комплексов α - и β -циклодекстринов с диблок-сополимерами этилен- и пропиленоксидов.⁹⁵

добавлении растворов блок-сополимеров к водным растворам соответствующих макроциклов образуются осадки — нерастворимые в воде комплексы. На примере системы α -ЦД–БС I показано, что при увеличении концентрации проксанола масса выделенного комплекса сначала возрастает, затем достигает предельного значения и дальше не изменяется. Такой результат свидетельствует об образовании стехиометрического комплекса. Изучение состава этих комплексов методами поляриметрии и ИК-спектроскопии, а также эксперименты по молекулярному моделированию показали, что в зависимости от того, какой циклодекстрин — α - или β -ЦД (различающиеся диаметром внутренней полости) — используется, в комплексообразовании принимают участие те или иные блоки проксанола. Так, при взаимодействии с α -ЦД в реакции участвует только ПЭО-блок, а в случае β -ЦД — только ППО-блок. Стехиометрический состав комплексов аналогичен составу МО на основе гомополимеров — два мономерных звена этилен- или пропиленоксида на одну молекулу α - или β -ЦД соответственно. Таким образом, взаимодействие α - и β -ЦД с диблок-сополимерами ПЭО и ППО приводит к формированию новых БС (рис. 8), состоящих из жесткого блока (молекулярного ожерелья) и гибкого свободного поли(алкиленоксида).

Изучение взаимодействия циклодекстринов с триблок-сополимерами ПЭО и ППО III–V (см. табл. 2) показало, что состав кристаллических комплексов в этом случае зависит от расположения реагирующего блока и условий проведения реакции.^{96–98} Если ЦД нанизывается на внутренний блок сополимера, то полученный комплекс (54, рис. 9) имеет

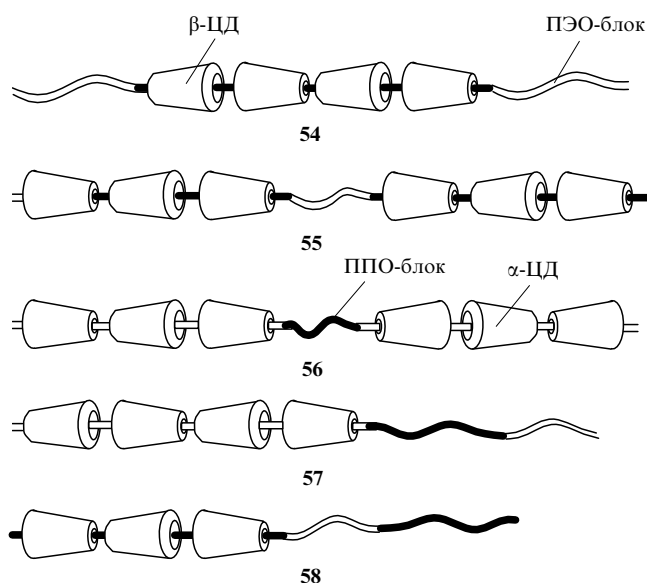


Рис. 9. Схематическое изображение комплексов α - и β -циклодекстринов с триблок-сополимерами этилен- и пропиленоксидов.

стехиометрический состав, присущий комплексам циклодекстрина с гомополимерами и diblock-сополимерами. В тех случаях, когда ЦД нанизывается на периферийные блоки, в зависимости от условий реакции могут быть получены два типа блочных структур — БС с симметричным расположением МО (комплексы **55**, **56** на рис. 9) и несимметричные БС, содержащие три различных блока, один из которых является МО (комплексы **57**, **58** на рис. 9). Это определяется концентрацией реагентов в растворе: в насыщенных растворах, где скорость образования комплексов оказывается соизмеримой со скоростью их кристаллизации, формируются несимметричные комплексы (с одним заполненным блоком). В разбавленных растворах циклодекстрина, т.е. в условиях, когда скорость кристаллизации заметно меньше скорости нанизывания ЦД на полимерные цепи, образуются комплексы, в которых оба периферийных блока являются молекулярными ожерельями.

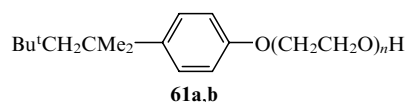
Как было отмечено ранее, в случае γ -циклодекстрина возможно формирование комплексов двух типов с поли(алкиленоксидами): комплекс либо с одной цепью ППО, либо с двумя цепями ПЭО. Использование в качестве молекулы «гостя» ПЭО–ППО-блок-сополимеров позволяет выяснить, к какому из данных блоков γ -ЦД проявляет большее сродство. Для решения этого вопроса было исследовано комплексообразование между γ -ЦД и diblock-сополимерами ПЭО–ППО, в которых ПЭО- и ППО-блоки стерически в равной степени доступны для взаимодействия с циклодекстрином.^{96–98} Изучение состава формирующихся комплексов позволяет судить о локализации γ -циклодекстрина, поскольку для выбранного БС (I или II) число молекул γ -ЦД, способных нанизаться на ПЭО- и ППО-блоки, существенно различается. Было показано, что экспериментально полученное число молекул γ -ЦД, приходящихся на одну молекулу сополимера ($r_{\text{эксп}}$), имеет промежуточное значение между величинами $r_{\text{теор}}$, вычисленными в предположении, что в комплексообразовании с γ -ЦД участвуют либо только ПЭО-блоки, либо только ППО-блок. Этот результат указывает на то, что взаимодействие γ -ЦД с ПЭО и ППО происходит неизбирательно.

Использование пары γ -циклодекстрин – триблок-сополимер открывает возможность для получения новых нелинейных БС. Комплексообразование γ -ЦД с проксанолами типа ПЭО–ППО–ПЭО, содержащими периферийные этиленоксидные блоки, приводит к двухцепочечным комплексам включения. Обнаружено,⁹⁷ что в насыщенных растворах при любых соотношениях γ -ЦД:БС IV состав образующегося комплекса остается постоянным. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии γ -ЦД с указанным триблок-сополимером формируется комплекс стехиометрического состава, а именно двухцепочечный комплекс включения, в котором две цепочки ПЭО, принадлежащие разным молекулам сополимера, оказываются включенными в туннели, образованные макроциклами. С учетом различной доступности ПЭО-блоков по отношению к α -ЦД показано, что в результате взаимодействия γ -ЦД с триблок-сополимером

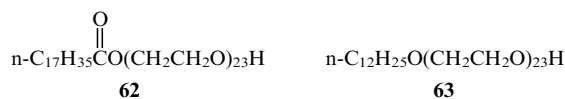
типа ПЭО–ППО–ПЭО формируется структура **59** (рис. 10), характеризующаяся несимметричным расположением свободных ПЭО-блоков. В разбавленных растворах комплексообразование γ -ЦД с сополимером ПЭО–ППО–ПЭО приводит к псевдополиротаксану **60**, в котором оба ПЭО-блока заполнены молекулами ЦД (см. рис. 10). Таким образом, богатые возможности дизайна проксанолов, а также способность циклодекстринов к селективному взаимодействию с ПЭО- и ППО-блоками позволяют синтезировать на их основе комплексы включения, различающиеся по составу и молекулярной архитектуре.

в. Комплексы неионных поверхностно-активных веществ с циклодекстринами

Поли(этиленоксид)содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ) можно рассматривать как своеобразные БС, в состав которых входят гидрофильные поли(этиленоксидные) блоки, а гидрофобными «хвостами» являются углеводородные фрагменты. В работах^{97,99,101,102} в качестве молекулы «гостя» были использованы поверхностно-активные ПЭО различной химической природы — октилфениловые эфиры ПЭО (Тритон X-45 (**61a**) и Тритон X-100 (**61b**)), полиэтиленгликоль-1000-моностеарат (**62**) и додециловый эфир поли(этиленоксида) (**63**).



$n = 5$ (a), 10 (b)



При смешении насыщенных водных растворов поли(алкиленоксидов) и α -ЦД выпадает кристаллический осадок, структура которого аналогична структуре молекулярного ожерелья на основе ПЭО. Определение состава комплексов показывает, что на каждые два мономерных звена приходится одна молекула ЦД, и, следовательно, молекулы ЦД селективно нанизываются на ПЭО-фрагменты ПАВ. Важную информацию о характере взаимодействия поверхностно-активных ПЭО с циклодекстринами в разбавленных растворах дает изучение коллоидно-химических свойств ПАВ и прежде всего влияния ЦД на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Зависимости ККМ от мольного отношения ЦД:ПАВ представляют собой кривые с насыщением, что позволяет определить стехиометрический состав комплексов включения в растворе. Отметим, что в растворе и в твердой фазе состав комплексов идентичен. Комплексы, образующиеся при взаимодействии одного и того же ПАВ с α -, β - и γ -ЦД, существенно различаются как по структуре, так и по коллоидно-химическим свойствам.^{101,102} Обнаружено значительное влияние химической природы группы, соединяющей гидрофильную и гидрофобную части ПАВ, на локализацию и возможность перемещения молекул ЦД вдоль цепи ПАВ.

Ковалентное присоединение поли(этиленоксидных) фрагментов к молекулам циклодекстрина приводит к образованию ПЭО–ЦД-конъюгатов — букетных структур, обладающих поверхностно-активными свойствами^{103–105} (рис. 11). Конъюгаты имеют молекулярную массу от 3000 до 5500 и характеризуются узким молекулярно-массовым распределением; средняя степень замещения составляет 8–12 звеньев этиленоксида на один остаток глюкозы. Изучение комплексообразования между конъюгатами и Тритоном X-100 (**61b**) показало, что образующиеся псевдополиротаксаны имеют стехиометрический состав, т.е. на каждый гидрофильный фрагмент ПАВ нанизывается одна молекула конъюгата.

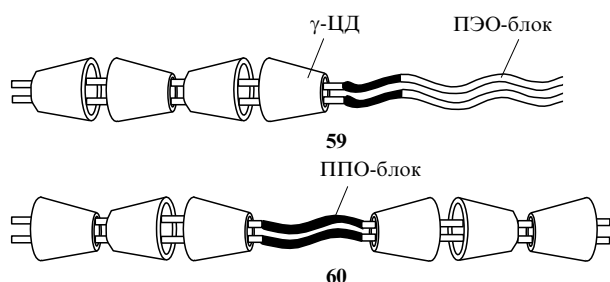


Рис. 10. Схематическое изображение комплексов γ -циклодекстрина с триблок-сополимером IV.

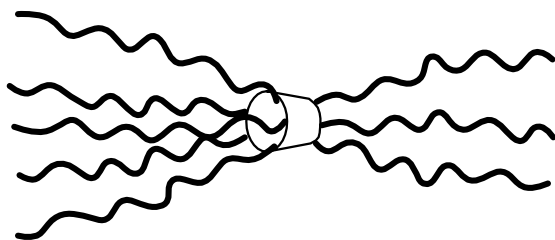


Рис. 11. Структура конъюгата поли(этиленоксид)–циклодекстрина.¹⁰⁴

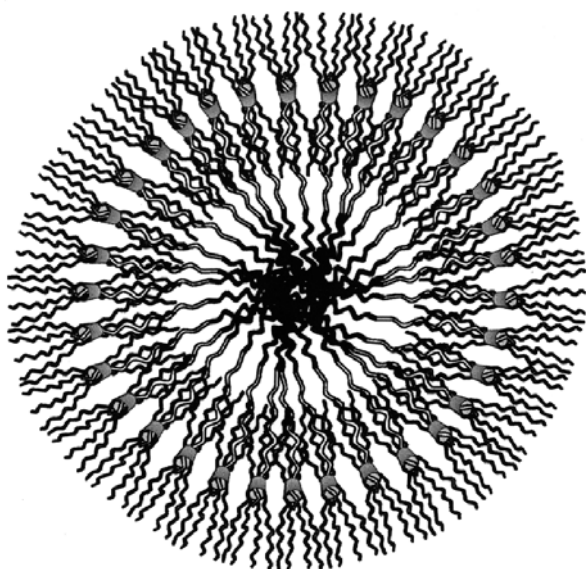


Рис. 12. Предполагаемая дендритоподобная структура на основе конъюгата поли(этиленоксид)–циклодекстрина и мицеллы тритона X-45.¹⁰⁵

Эти псевдополиротаксаны способны формировать мицеллярные структуры в водном растворе. Полученные сферические молекулярные ансамбли, состоящие из высоко-разветвленных структурных элементов, близки по своей архитектуре к дендримерам (рис. 12).

Разветвленные структуры другого типа получены^{99, 106} в результате взаимодействия звездообразных конъюгатов ПЭО и диблок-сополимеров ПЭО и ППО с белками, например с α -химотрипсином (ХТ). Такие конъюгаты образуются в результате односточного ковалентного присоединения монофункциональных производных полимеров к аминогруппам белка. Смещение этих соединений с циклодекстрином (конъюгат ПЭО–ХТ с ЦД и конъюгат БС–ХТ с ЦД) приводит к выпадению осадка. Определение состава образующихся комплексов показало, что он близок к составу комплексов на основе линейных полимеров и соответствующих ЦД. Это означает, что все полимерные цепи в конъюгатах доступны для взаимодействия с ЦД. Кристаллические структуры полученных комплексов идентичны структуре МО. Уменьшение растворимости комплексов в воде по сравнению с исходными полимер-белковыми конъюгатами или нековалентными аддуктами полимер–белок ограничивает их применение в биотехнологии. Для придания растворимости комплексам на основе полимер-белковых аддуктов и ЦД были использованы конъюгаты ПЭО–ЦД.^{107, 108} Для обнаружения комплексообразования между цепями ПЭО, входящими в состав ковалентных и нековалентных аддуктов ПЭО–ХТ и ПЭО–ЦД, применяли кинетический метод, основанный на изучении ферментативных свойств новых супрамолекулярных структур, включающих эти компоненты.¹⁰⁷ С этой целью были определены константы ско-

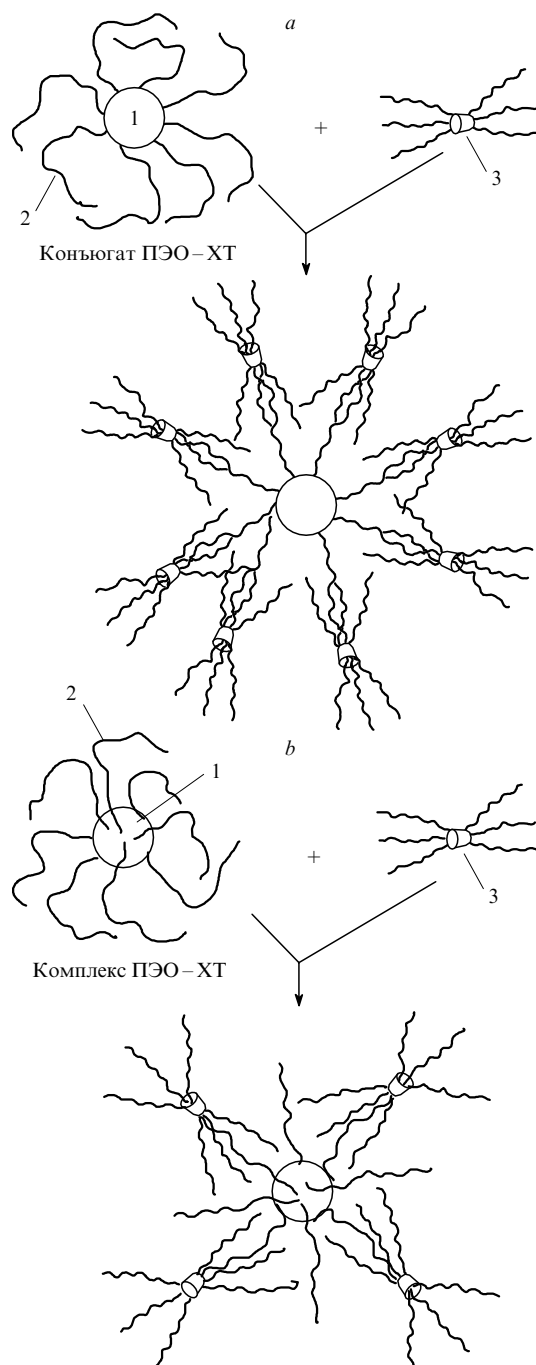


Рис. 13. Предполагаемые дендритоподобные структуры комплексов, образованных ковалентными (а) и нековалентными (б) аддуктами ПЭО–ХТ и конъюгатом β -ЦД–ПЭО.

1 — α -химотрипсин (ХТ), 2 — поли(этиленоксид), 3 — ковалентный аддукт на основе ПЭО и β -циклодекстрина (β -ЦД–ПЭО).¹⁰⁷

рости термоактивации (k) ХТ в составе аддуктов ПЭО–ХТ и ПЭО– β -ЦД. Уменьшение значения k свидетельствует о комплексообразовании между компонентами. Из зависимости величины k от мольного отношения ПЭО– β -ЦД: ПЭО(ад) (ПЭО(ад) — поли(этиленоксид), входящий в состав аддуктов) определен стехиометрический состав образующихся комплексов. Показано, что каждая полимерная цепь в составе ПЭО–ХТ-конъюгатов образует комплекс включения с ПЭО– β -ЦД, в то время как в случае нековалентных комплексов ПЭО–ХТ лишь половина полимерных цепей ПЭО(ад) участвует в формировании супрамолекулярных структур. Предполагаемые структуры супрамолекулярных дендритоподобных ансамблей изображены на рис. 13.

г. Исследование структурной организации кристаллических псевдополиротаксанов на основе циклодекстринов

Супрамолекулярные ансамбли могут быть охарактеризованы как типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе, так и пространственным расположением своих компонентов — их архитектурой, «супраструктурой». Для исследования фазового состояния и организации макромолекулярных комплексов включения используют методы ТГА, ДСК, РСА, а также оптической, сканирующей электронной и туннельной микроскопии.

Рентгенографический анализ показал, что осадки, образованные комплексами поли(алкиленоксид)–циклодекстрин, являются кристаллическими веществами, отличающимися по типу кристаллической решетки друг от друга и от исходных компонентов. Отметим, что для описания структурной организации молекулярных ожерелий часто используется метод, основанный на сопоставлении дифрактограмм, регистрируемых для МО и комплексов соответствующего ЦД с различными низкомолекулярными соединениями. По классификации Сайенгера³⁴ структуры комплексов на основе ЦД можно разделить на два основных типа: клеточные, в которых циклические молекулы располагаются по принципу кирпичной кладки относительно друг друга, и туннельные, в которых макроциклы расположены друг за другом, как монеты в столбике. Сравнительный анализ дифрактограмм показал,^{68, 71, 72} что МО относятся к туннельным структурам. Однако такой подход позволяет получить лишь качественную картину и не дает возможности количественно оценить параметры кристаллических решеток макромолекулярных комплексов включения.

Авторам работ^{77, 78} удалось вырастить монокристаллы комплексов α -ЦД с тетра- и гекса(этиленоксидом) и β -ЦД с поли(пропиленоксидом) (ММ = 425), моделирующих молекулярные ожерелья, а также комплекса β -ЦД с поли(окситриметиленом) (ММ = 1400) и провести их детальное рентгеноструктурное исследование. Показано, что во всех случаях макроциклы располагаются по принципу «голова к голове», «хвост к хвосту», образуя водородные связи между всеми вторичными гидроксильными группами больших оснований циклодекстринового конуса. В структуре [4]-Rt на основе α -ЦД между меньшими основаниями макроциклов находятся молекулы воды. Димеры β -ЦД сдвинуты по отношению друг к другу за счет того, что между первичными ОН-группами образуется только одна водородная связь. Стержневые макромолекулы локализованы внутри узких туннелей, сформированных циклодекстринами, и находятся в *транс*-конформации.

Использование монокристаллов для расшифровки структурной организации ротаксанов позволяет с высокой точностью оценить параметры элементарной ячейки, определить координаты всех атомов, входящих в состав комплекса, а также описать межмолекулярные взаимодействия. Однако для исследования структуры высокомолекулярных веществ этот метод не нашел широкого применения, поскольку достаточно сложно, а часто практически невозможно получить совершенные монокристаллы больших размеров. Подход к описанию организации полимерных кристаллов состоит в использовании ориентированных образцов, съемке и расшифровке текстуррентгенограмм. Показано,^{86, 109} что в отличие от обычных полимеров, для ориентации которых, как правило, требуется предварительная обработка, формирование молекулярных ожерелий сопровождается самопроизвольным образованием ориентированных структур. Рентгеноструктурный анализ, включающий сопоставление текстуррентгенограмм и дифрактограмм, позволяет проиндентифицировать экспериментально наблюдаемые рефлексы, определить параметры кристалли-

ческих решеток комплексов и охарактеризовать таким образом структуру полимерных комплексов включения на молекулярном уровне. Полученные результаты указывают на то, что МО при кристаллизации образуют структуры, в которых молекулы циклодекстрина располагаются упорядоченно друг за другом вдоль общей оси симметрии. Данные рентгенографического исследования свидетельствуют о гексагональной, моноклинной и тетрагональной упаковке МО на основе α -, β - и γ -циклодекстринов соответственно.

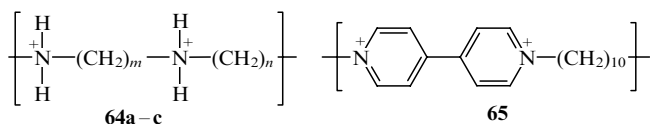
Для получения информации о морфологии кристаллитов, образованных МО, и о характере взаимной укладки кристаллитов при формировании осадков комплексы циклодекстринов с поли(алкиленоксидами) были исследованы методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.^{86, 109} Кристаллы комплекса β -ЦД–ППО имеют форму хорошо ограненных параллелограммов, а γ -ЦД–ПЭО — прямоугольных параллелепипедов со средним размером граней порядка нескольких микрон, что согласуется с данными рентгенографического исследования симметрии кристаллической решетки комплексов. Осадки, образованные комплексами циклодекстрин–поли(алкиленоксид), представляют собой ламелярные структуры, в которых МО расположены перпендикулярно плоскостям ламелей.

Изолированные молекулярные ожерелья наблюдали при помощи туннельной сканирующей микроскопии. Авторам работ^{75, 87} при изучении комплексов α -ЦД–ПЭО и β -ЦД–полианилин удалось получить фотографии, на которых зафиксированы стержнеобразные структуры. Их длина соответствует длине вытянутой молекулы полимерного «гостя», а ширина — диаметру макроцикла.

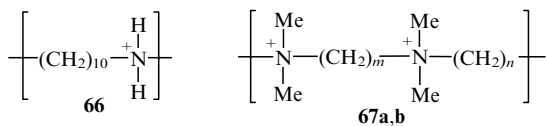
Полученные результаты имеют принципиальное значение для понимания принципа самосборки супрамолекулярных структур, образованных полимерными комплексами включения, на разных уровнях организации. Можно выделить три основные стадии формирования наноструктур в таких системах. На первой происходит нанизывание макроциклов на полимерные цепи. Движущими силами этого процесса является кооперация гидрофобных взаимодействий между неполярной полостью циклической молекулы и звеньями полимерного «гостя», а также образование водородных связей между гидроксильными группами циклодекстринов. Вторая стадия — кристаллизация МО с образованием ламелярных кристаллитов, в которых комплексы включения располагаются перпендикулярно плоскости ламелей. На третьей стадии происходит агрегация отдельных кристаллитов комплекса, приводящая к формированию ориентированного осадка. Ламели при образовании осадка располагаются параллельно плоскости подложки, формируя аксиальную текстуру получающихся осадков. Таким образом, на основе полимерных комплексов включения циклодекстрин–поли(алкиленоксид) могут быть получены хорошо организованные надмолекулярные ансамбли.

д. Водорастворимые полиротаксаны

Циклодекстриносодержащие водорастворимые псевдополиротаксаны впервые были синтезированы взаимодействием ЦД и полиэлектролитов.^{81–85} Методом самосборки получены комплексы включения на основе так называемых поли(иминоолигометиленов) (**64a–c**)⁸¹, полимеров, содержащих олигометиленовые и четвертично-аммониевые фрагменты (**65**,⁸² **66**,⁸³ **67a,b**^{84, 85}), и α -циклодекстрина. Нанизывание молекул ЦД в этом случае происходит за счет кооперации гидрофобных, а также ван-дер-ваальсовых взаимодействий между полостью циклодекстрина и алифатическими участками полимеров.



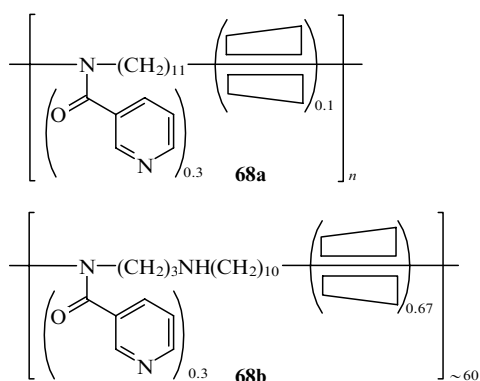
$m = n = 6$ (a); 11 (b); $m = 10, n = 3$ (c).



$m = n = 10$ (a); $m = 6, n = 10$ (b).

Методом спектроскопии ЯМР ^1H показано, что молекулы α -ЦД локализуются на олигометиленовых фрагментах, содержащих не менее 10 звеньев. Вследствие этого полимер **64a** с короткой цепью не образует комплексов с α -ЦД. В отличие от малорастворимых молекулярных ожерелий, скорость образования растворимых комплексов при комнатной температуре очень мала: от нескольких часов до нескольких месяцев и даже лет (в случае соединения **66**). Такую кинетику объясняют низкой скоростью миграции молекул ЦД вдоль цепи полимера, обусловленной стерическими затруднениями, которые создают объемистые гидратные оболочки вокруг заряженных аминогрупп. При повышении температуры происходит процесс термоиндуцированного «натягивания» макроциклов на эти «барьеры» (метод 5), что приводит к существенному повышению скорости нанизывания.⁸⁵

На основе МО, состоящих из полимеров **64b,c** и α -ЦД, получены полиротаксаны **68a,b** соответственно, также хорошо растворимые в воде.⁸¹ Фиксация молекул α -ЦД на определенных участках полимерной цепи достигалась за счет ацилирования аминогрупп никотинилхлоридом. На примере полимеров **64c** и **66** продемонстрировано, что β -ЦД, имеющий полость большого объема, не образует устойчивых комплексов включения. Однако использование смеси α - и β -ЦД позволило получить псевдополиротаксаны, содержащие 60% β -ЦД и 7.5% α -ЦД, в которых β -ЦД был заблокирован по концам молекулами α -ЦД, характеризующимися очень низкой скоростью соскальзывания с цепи.⁸³



Возможность образования водорастворимого псевдополиротаксана продемонстрирована также на примере системы β -ЦД – триблок-сополимер ПЭО – ППО.¹⁰⁰ Обнаружено, что при взаимодействии β -ЦД с блок-сополимерами типа ПЭО_n – ППО_m – ПЭО_n в зависимости от состава полимера либо выпадает кристаллический осадок ($n \ll m$), либо образуется водорастворимый комплекс ($n \gg m$). На это указывают спектры ЯМР ^1H в D_2O . Добавление циклодекстрина вызывает сдвиг сигналов метильных и метиленовых протонов в сильное поле. Это свидетельствует об

образовании комплексов, в которых блок-сополимеры оказываются включенными в полость ЦД.

Использование в качестве макроцикла поверхностно-активного ДМ- β -ЦД и аналогичного сополимера, состоящего из приблизительно равных по размеру блоков ПЭО и ППО ($n \approx m$), позволило исследовать взаимодействие циклодекстрина – полимер в монослое. Изучение свойств комплексов в монослое^{100,110} показало, что в процессе комплексообразования полимер переходит из конформации клубка в стержнеобразную конформацию. Таким образом, один из подходов к получению водорастворимых молекулярных ожерелий состоит во введении в состав исходного полимера гидрофильных фрагментов, не участвующих в комплексообразовании.

Другой способ придания комплексам растворимости в воде основан на химической модификации молекул ЦД в составе полиротаксана. В работах^{111–114} был осуществлен синтез водорастворимых биодеструктурируемых полиротаксанов. В качестве полимера использовали бис[аминополи(этиленоксид)], в качестве циклического соединения — α -циклодекстрин. Концевые группы блокировали производными L-фенилаланина (L-Phe), взятыми в избытке. Образующийся полиротаксан подвергали действию пропилен-оксида, который алкилирует ОН-группы ЦД. Увеличение растворимости молекулярных ожерелий в воде обусловлено, по-видимому, разрушением водородных связей. Трехстадийный синтез, включающий снятие защитных групп с фрагмента блокатора, изображен на схеме 10. Данные по светорассеянию^{112,113} свидетельствуют о том, что полиротаксаны на основе оксипропилированного α -ЦД и ПЭО с ММ 2000 (**69a**) и 4000 (**69b**) способны к агрегации в водном растворе; степень агрегации (N) полиротаксанов значительно ниже значений N , полученных для исходных ПЭО, содержащих те же концевые фрагменты, и составляет 16–23 и 2 для комплексов **69a,b** соответственно. Отмечено также, что эти полиротаксаны в растворе сохраняют стержнеобразную конформацию. Авторами работ^{112,113} обнаружено, что ферментативный гидролиз пептидных связей ферментом папаином, приводящий к отщеплению концевых блокирующих групп, одновременно вызывает супрамолекулярную деструкцию полиротаксанов **69a,b**. При этом независимо от степени агрегации данных полиротаксанов в растворе происходит их полная диссоциация на составляющие (рис. 14).

Показано,^{116,117} что полиротаксаны типа **69a,b** могут быть использованы в фармакологии и медицине в качестве носителей лекарственных веществ, а также агентов, способствующих проникновению лекарств через мембрану (drug permeation enhancer). Детально изучено взаимодействие таких полиротаксанов с клетками крови и установлено, что оксипропилированные полиротаксаны повышают текучесть мембран и регулируют уровень кальция, ингибируя тромбин-индуцируемое увеличение концентрации ионов Ca^{2+} .

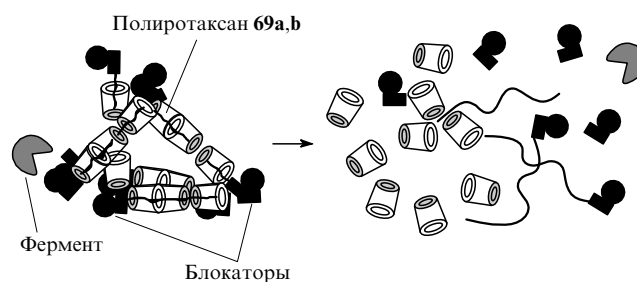
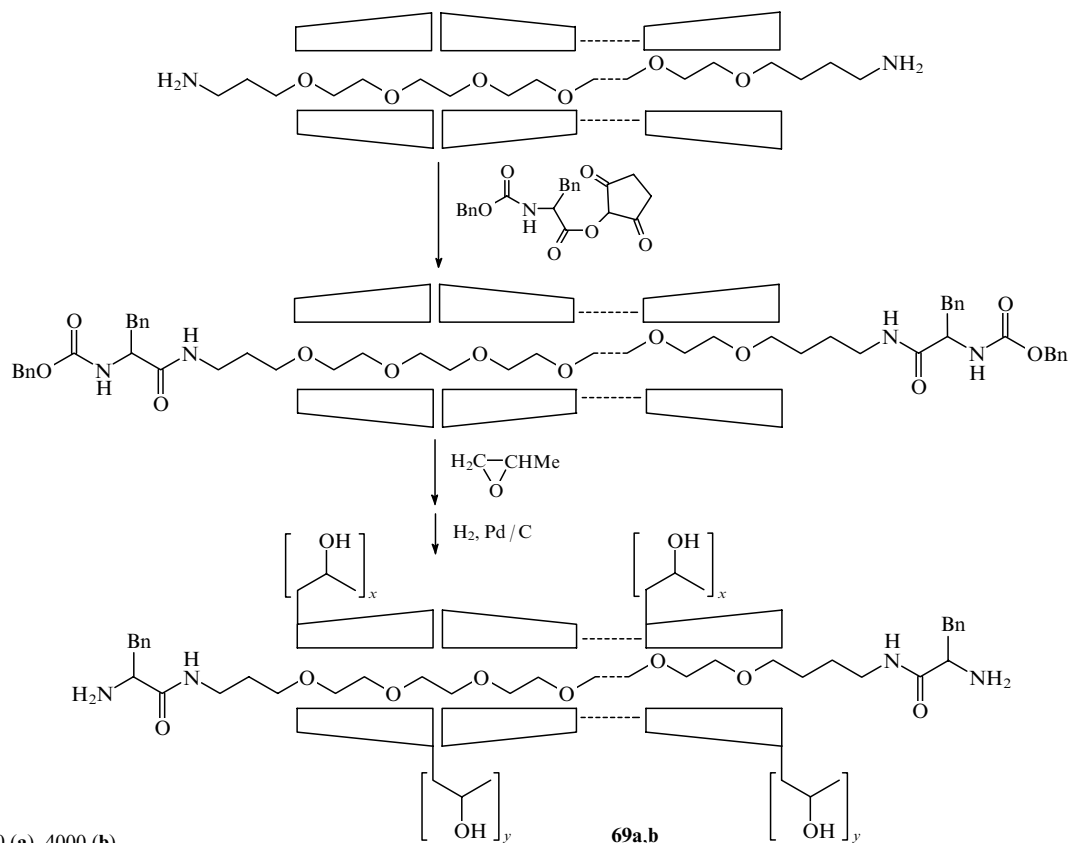


Рис. 14. Деструкция полиротаксанов **69a,b**, вызванная ферментативным гидролизом концевых L-Phe-групп.¹¹³

Схема 10



Этой же группой исследователей предложен принцип создания конъюгатов лекарственных веществ на основе полиротаксанов и осуществлена первая попытка получения такого соединения с инсулином¹¹² и теофиллином,¹¹⁵ ковалентно связанными с молекулами ЦД (рис. 15).

3. Гребнеобразные полиротаксаны

Нековалентные взаимодействия циклодекстрина с боковыми звеньями гребнеобразных полимеров являются еще одним интересным примером молекулярного узнавания. Определение констант комплексообразования между циклодекстрином и рядом сополимеров акриламида с алкилметакрилатами (табл. 3)¹¹⁸ продемонстрировало возможность селективного взаимодействия ЦД с гребнеобразными полимерами, которое приводит к образованию псевдополиротаксанов. Для конструирования истинных полиротаксанов авторы работ^{119, 120} предложили использовать стратегию

Таблица 3. Константы комплексообразования (K) между циклодекстринами и алифатическими фрагментами водорастворимых сополимеров акриламидов с алкилметакрилатами.¹¹⁸

Алkil в алкил-метакрилате	K , л · моль ⁻¹		
	α -ЦД	β -ЦД	γ -ЦД
Bu ⁿ	55	—	—
Bu ^t	—	340	57
Bu ⁱ	36	—	—
n-C ₆ H ₁₃	290	110	—
iso-C ₈ H ₁₇	303	294	51
n-C ₁₂ H ₂₅	990	660	245

ковалентного связывания предварительно синтезированного блокированного по одному концу псевдоротаксана **70** к активированным боковым звеньям полимера (схема 11).

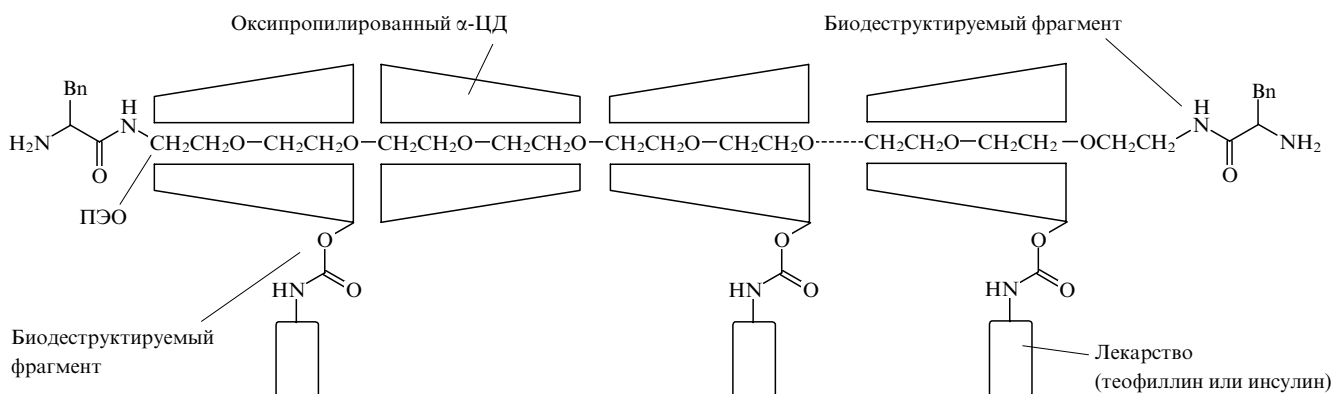
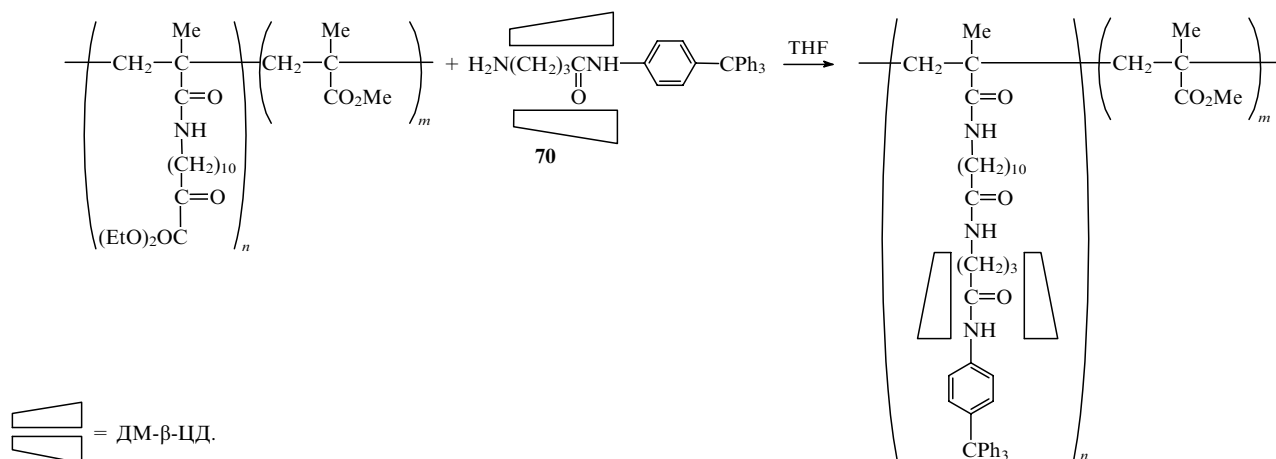


Рис. 15. Конъюгат лекарство–полиротаксан, полученный на основе поли(этиленоксида), блокированного L-фенилаланином, и оксипропилированного α -циклодекстрина.

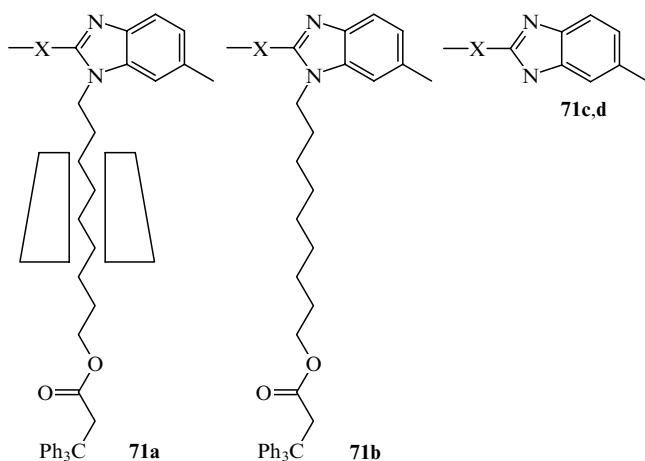
Схема 11



Получена серия полиротаксанов, включающих ДМ-β-ЦД.^{119–123} Отмечено, что синтезируемые полиротаксаны характеризуются более низкой вязкостью по сравнению с исходными полимерами, что обусловлено, по-видимому, разрушением водородных связей между звеньями в стержневой макромолекуле.

Этой же группой исследователей была предпринята попытка синтезировать гребнеобразные полиротаксаны радикальной полимеризацией в водной среде соответствующих псевдоротаксанов на основе β-ЦД, ДМ-β-ЦД и *N*-мет-акрилоил-11-аминодекановой кислоты (метод 2). Однако она не увенчалась успехом, поскольку в процессе полимеризации происходило соскальзывание макроцикла с боковых звеньев образующегося полимера.¹²⁴

Алкилированием NH-групп поли(бензоимидазолов) под действием $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ в присутствии ТМ-β-ЦД синтезированы гребнеобразные полиротаксаны **71a–d**.¹²⁵



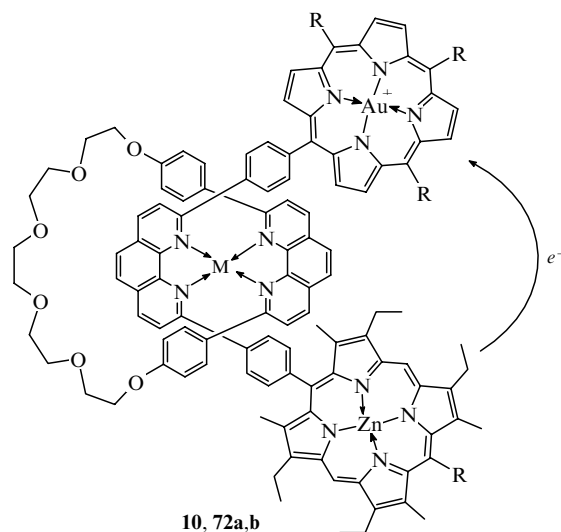
Обнаружено, что степень *N*-алкилирования и количество включенного макроцикла зависят от длины отрезков между бензоимидазольными фрагментами.

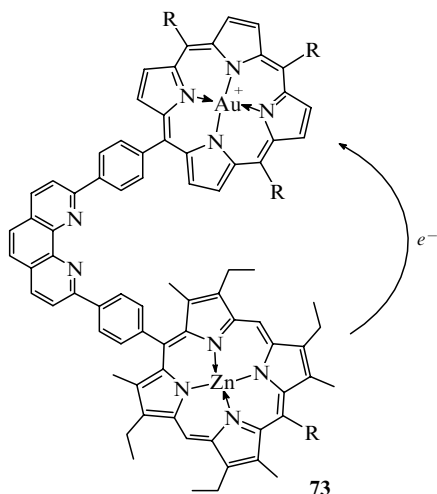
IV. Супрамолекулярные устройства на основе ротаксанов и полиротаксанов

Особенности физико-химических свойств ротаксаноподобных структур обусловлены их необычной топологией,

а также природой их компонентов. В последние годы ротаксаны рассматривают как перспективные молекулярные ансамбли для создания супрамолекулярных устройств — функциональных структурно организованных систем.^{126–128} Возможность использования ротаксанов в этой области обусловлена прежде всего легкостью контроля за молекулярным порядком, т.е. определенным пространственным расположением их составляющих. Вводя фото-, электро- или ионоактивные группы в молекулы ротаксанов, можно осуществлять перенос энергии, электронов или ионов, передачу сигналов и хранение информации.^{12, 126–128}

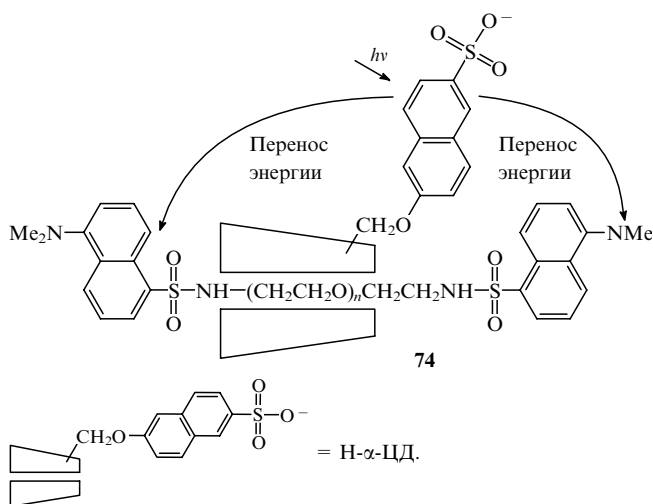
Примерами могут служить [2]-Rt, включающие в качестве блокаторов два различных порфирина. В работах^{12, 129–131} изучены фотофизические свойства [2]-Rt **10**, **72a,b**, а также проведено сравнение скорости фотоиндуцируемого внутримолекулярного переноса электрона от Zn-порфирина, находящегося в возбужденном состоянии, к Au-порфиру в составе [2]-Rt (104, 22 и 34 пс для комплексов **10**, **72a,b** соответственно) со скоростью переноса электрона в гантелеобразном биспорфирине **73** (55 пс). Обнаружено, что в случае ротаксановых структур скорость переноса существенно повышается. Максимальное значение зарегистрировано для комплекса **10**. Такой результат, по мнению авторов работ^{129–131}, обусловлен наличием ионов меди(I), выполняющих роль посредника, а также изменением энергии орбиталей в супрамолекуле вследствие влияния координирующего центра.





$M = \text{Cu}^+$ (**10**), Zn^{2+} (**72a**), отсутствует (**72b**); $R = 1,3\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Получен фоточувствительный ротаксан **74** на основе нафталинового производного α -циклодекстрина (Н- α -ЦД) и



поли(этиленоксида), в котором в качестве блокаторов использованы дансильные группы.¹³²

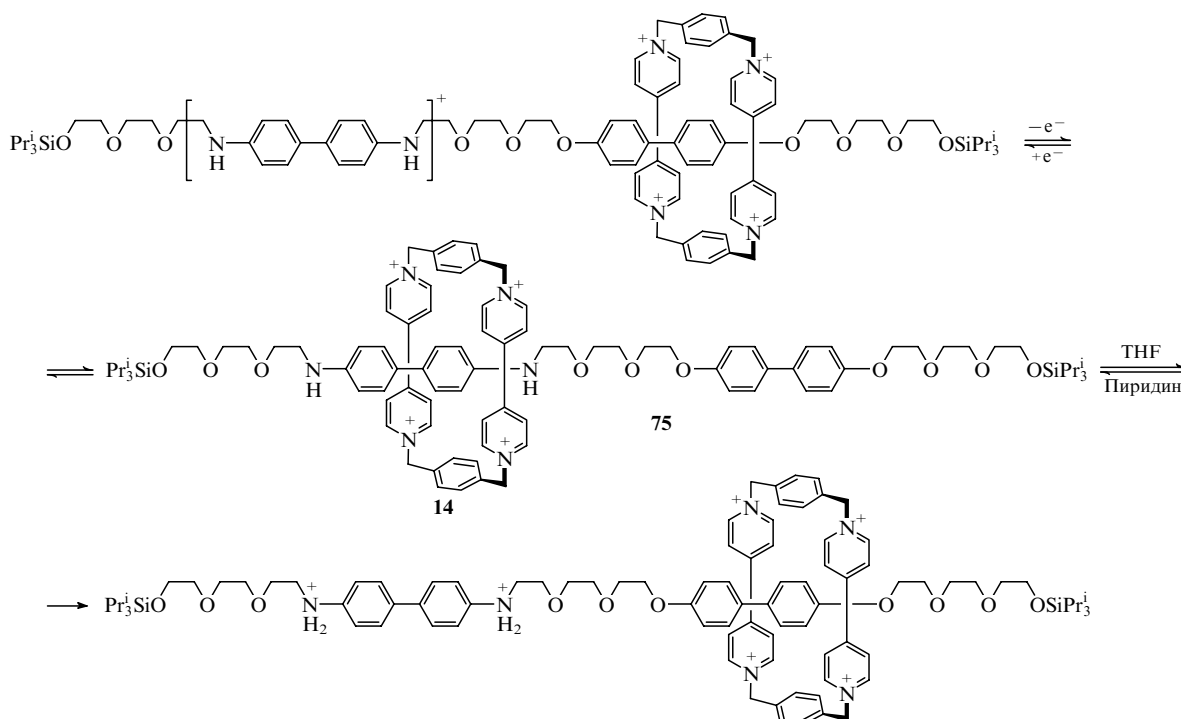
В спектрах флуоресценции ротаксана **74** наблюдалось значительное уменьшение интенсивности сигналов нафталиновых фрагментов по сравнению с исходным Н- α -ЦД, обусловленное переносом поглощенной энергии от возбужденных нафталиновых групп модифицированных ЦД к концевым дансильным группам стержневой молекулы ПЭО. Результаты подобных исследований представляют интерес для создания фотохимических супрамолекулярных устройств, способных к осуществлению направленного переноса электронов и энергии.

Другим перспективным направлением работ является возможность получения на основе ротаксанов контролируемых молекулярных переключателей («челноков») по определению Стоддарта). Процессы механического включения/выключения представляют собой обратимые переходы одного из компонентов между двумя позициями, различающимися структурно или конформационно. Примером электрохимического (либо химического) молекулярного челнока может служить недавно синтезированный [2]-Rt **75** (схема 12).^{127, 133} Перемещение макроцикла **14** в этом случае происходит в результате окислительно-восстановительного процесса и обусловлено зависимостью координационной геометрии и прочности связывания ионов от степени окисления.

Осуществлен синтез фотоактивного молекулярного переключателя на основе [2]-Rt **76**, содержащего ЦД (рис. 16).¹³⁴ В качестве стержневой молекулы был использован азобензол, а в качестве блокаторов — 2,4-динитрофенильные группы. Облучение водного раствора комплекса **76** УФ-светом ($\lambda = 360$ нм) привело к переходу азобензольного фрагмента из *транс*- в *цис*-конформацию. Этот процесс обратим, что доказано протеканием обратной реакции при облучении раствора в видимой области спектра ($\lambda = 430$ нм). Такие изменения конфигурации стержневой молекулы вызывают перемещение молекулы циклодекстрина от одного связывающего центра к другому. pH-Чувствительный молекулярный челнок синтезирован посредством самоорганизации алифатических диаминов и трехаминного лиганда.^{135, 136}

С использованием полиротаксанов на основе β -ЦД и триблок-сополимера ПЭО–ППО–ПЭО показано, что эти полимеры также обладают свойствами молекулярных пере-

Схема 12



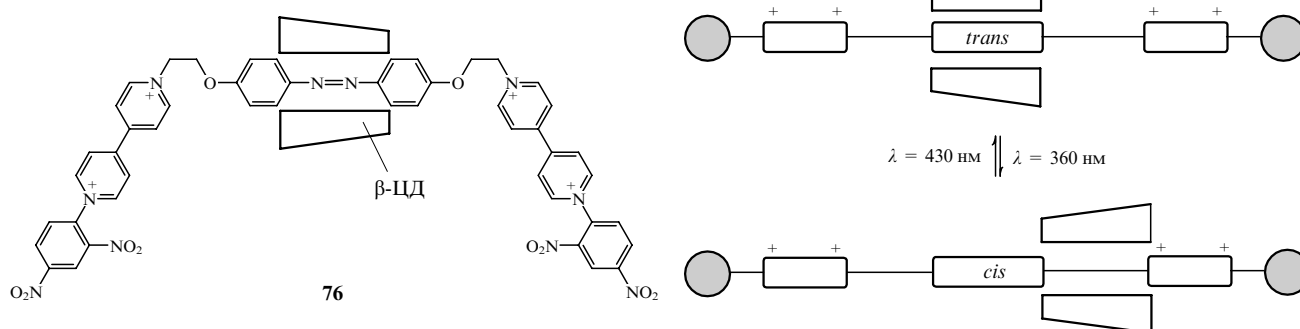


Рис. 16. Фоточувствительный молекулярный переключатель на основе β-циклодекстрина.

ключателей.^{137, 138} Переход полиротаксанов из нерастворимого состояния в растворимое может происходить либо при повышении температуры, либо при увеличении pH среды > 12, что обусловлено разрушением водородных связей между молекулами ЦД. При этом макроциклы перемещаются вдоль стержневой макромолекулы. Методом спектроскопии ЯМР ¹H обнаружено, что в растворе полиротаксанов в 0.1 М NaOH при комнатной температуре молекулы ЦД статистически распределены по всем участкам полимерной цепи, в то время как при нагревании наблюдается преимущественная локализация макроциклов на звеньях ППО (рис. 17). Очевидно, что изменяя такие параметры, как температура и диэлектрическая проницаемость среды, можно осуществлять контроль за растворимостью полиротаксанов, а также расположением молекул ЦД.

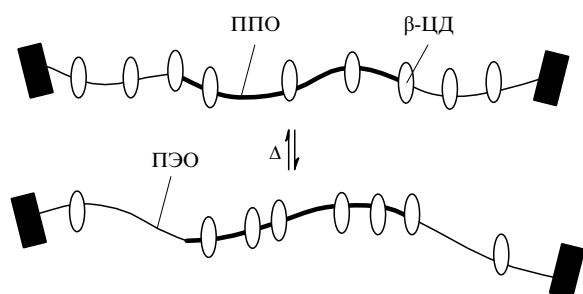


Рис. 17. Механический молекулярный переключатель на основе полиротаксана.

Создание фотонных, электронных, ионных переключющих устройств из молекулярных компонентов и введение их в состав хорошо организованных ансамблей является следующим шагом в развитии функциональных материалов в наномасштабе. Дальнейшие исследования в этой области, несомненно, приведут к «построению на их базе многофункциональных химических "машин" как основы для развития химической информатики, а также для изучения работы этих устройств во взаимосвязи с родственными биологическими процессами».¹²⁶

* * *

Таким образом, в настоящее время наблюдается новый виток интереса к ротаксаноподобным структурам. Появляются работы, связанные с поиском сферы применения таких структур. Литературные данные по полиротаксанам позволяют рассматривать их как новый тип регулярных полифункциональных жесткоцепных полимеров. Именно эти свойства и определяют сферу их дальнейшего применения. Одновременно появляются новые возможности для

формирования разнообразных сложных полимерных структур, сочетающих блоки молекулярных ожерелий с гибкими блоками свободных полимеров. Поэтому в центре внимания остаются фундаментальные вопросы, посвященные разработке методов синтеза новых супрамолекулярных ансамблей, изучению их организации и свойств.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32770).

Литература

1. D.B.Amabilino, J.F.Stoddart. *Chem. Rev.*, **95**, 2719 (1995)
2. I.T.Harrison, S.Harrison. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5723 (1967)
3. I.T.Harrison. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 231 (1972)
4. G.Agam, D.Graiver, A.Zilkha. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5206 (1976)
5. G.Agam, A.Zilkha. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5214 (1976)
6. C.O.Dietrich-Buchecker, P.A.Marnot, J.-P.Sauvage. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5291 (1982)
7. C.O.Dietrich-Buchecker, J.-P.Sauvage. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5091 (1983)
8. C.Wu, P.R.Lecavalier, Y.X.Shen, H.Gibson. *Chem. Mater.*, **3**, 569 (1991)
9. C.Dietrich-Buchecker, J.-P.Sauvage. *Tetrahedron*, **46**, 503 (1990)
10. J.-C.Chambon, V.Heitz, J.-P.Sauvage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1131 (1992)
11. J.-C.Chambon, A.Harriman, V.Heitz, J.-P.Sauvage. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6109 (1993)
12. J.-C.Chambon, V.Heitz, J.-P.Sauvage. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12378 (1993)
13. F.Diederich, C.O.Dietrich-Buchecker, J.-F.Nierengarten, J.-P.Sauvage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 781 (1995)
14. J.-C.Chambon, C.O.Dietrich-Buchecker, J.-F.Nierengarten, J.-P.Sauvage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1993)
15. B.Odell, M.V.Reddington, A.M.Z.Slawin, N.Spenser, J.F.Stoddart, D.J.Williams. *Angew. Chem.*, **100**, 1605 (1988)
16. R.C. Helgeson, T.L.Tarnowski, J.M.Timko, D.J.Cram. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6411 (1977)
17. P.R.Ashton, A.M.Z.Slawin, N.Spenser, J.F.Stoddart, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1066 (1987)
18. Y.A.Shen, P.T.Engen, M.A.Berg, J.P.Merola, K.P.Parry, A.M.Slawin, J.F.Stoddart. *Macromolecules*, **25**, 2768 (1992)
19. P.L.Aneli, P.R.Ashton, R.Ballardini, V.Balzani, M.Delgado, M.T.Gandolfi, T.T.Goodnow, A.E.Kaifer, D.Philp, M.Pietraszkiewicz, L.Prodi, M.V.Reddington, A.M.Z.Slawin, N.Spenser, J.F.Stoddart, C.Vicent, D.J.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 193 (1992)
20. P.R.Ashton, M.Grognuz, A.M.Z.Slawin, J.F.Stoddart, D.J.Williams. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6235 (1991)
21. P.L.Aneli, N.Spenser, J.F.Stoddart. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5131 (1991)
22. X.Sun, D.B.Amabilino, J.W.Parsons, J.F.Stoddart. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **34**, 104 (1993)
23. D.Philp, A.M.Z.Slawin, N.Spenser, J.F.Stoddart, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1584 (1991)

24. P.R.Ashton, R.A.Bissell, N.Spencer, J.F. Stoddart, M.S.Tolley. *Synlett*, 923 (1992)
25. V.Balzani, A.Credi, G.Mattersteig, O.A.Matthews, F.M.Raymo, J.F.Stoddart, M.Venturi, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Org. Chem.*, **65**, 1924 (2000)
26. E.Cordova, R.A.Bissell, N.Spenser, J.F.Stoddart, A.E.Kaifer. *J. Org. Chem.*, **58**, 6550 (1993)
27. M.Asakawa, G.L.Brown, S.Menzer, F.M.Raymo, J.F.Stoddart, D.J.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2614 (1997)
28. P.R.Ashton, D.Philp, N.Spencer, J.F.Stoddart. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1124 (1992)
29. R.R.Ashton, M.Belohradsky, D.Philp, J.F.Stoddart. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1269 (1993)
30. M.Asakawa P.R.Ashton, R.Ballardini, V.Balzani, M.Belohradsky, M.T.Gardolfi, O.Kocian, L.Prodi, F.M.Raymo, J.F.Stoddart, M.Venturi. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 302 (1997)
31. D.B.Amabilino, P.R.Ashton, M.Belohradsky, F.M.Raymo, J.F.Stoddart. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 751 (1995)
32. A.Villers. *C.R.Hebd. Seances Acad. Sci.*, **112**, 536 (1891)
33. J.Szejtli. *Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*. Academia Kiado, Budapest, 1982
34. W.Saenger. In *Inclusion Compounds*. (Eds J.L.Atwood, J.E.D.Davies, D.D.MacNicol). Academic Press, London, 1984
35. J.Szejtli. In *Topics in Inclusion Science*. (Ed. J.E.D.Davies). Kluwer Academic, Dordrecht, 1988. P. 26
36. H.-J.Schneider. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1417 (1991)
37. A.K.Chatjigakis, C.Donze, A.W.Coleman, P.Cardot. *Anal. Chem.*, **64**, 1632 (1992)
38. G.Wenz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 803 (1994)
39. C.A.Nepogodiev, J.F.Stoddart. *Chem. Rev.*, **98**, 1969 (1998)
40. H.Ogino. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1303 (1981)
41. R.S.Wylie, D.H.Macartney. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3136 (1992)
42. T.V.S.Rao, D.S.Lawrence. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3614 (1990)
43. J.S.Manka, D.S.Lawrence. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2440 (1990)
44. R.Insin, A.E.Kaifer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8188 (1991)
45. J.F.Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 846 (1992)
46. A.Harada, M.Kamachi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1413 (1997)
47. S.Anderson, T.D.W.Claridge, N.L.Anderson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1310 (1997)
48. P.T.Engen, H.W.Gibson. *New J. Chem.*, **17**, 723 (1993)
49. H.Marand, A.Prasad, C.Wu, M.Bheda, H.W.Gibson. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**, 637 (1991)
50. H.W.Gibson, P.T.Engen, S.-H.Lee, S.Liu, H.Marand. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**, 64 (1991)
51. H.W.Gibson, C.Wu, Y.X.Shen, M.Bheda, J.Sze, P.Engen, A.Prasad, H.Marand, D.Levaday, G.Wilkes. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**, 593 (1991)
52. H.W.Gibson, C.Wu, Y.X.Shen, M.Bheda, J.Sze, P.Engen, A.Prasad, H.Marand, D.Levaday, G.Wilkes. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**, 637 (1991)
53. Y.X.Shen, H.W.Gibson. *Macromolecules*, **25**, 2058 (1992)
54. X.Shen, P.T.Engen, M.Berg, J.S.Merola, H.W.Gibson. *Macromolecules*, **25**, 2786 (1992)
55. Y.X.Shen, D.Xie, H.W.Gibson. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 537 (1994)
56. H.W.Gibson, S.Liu, P.Lecavalier, C.Wu, Y.X.Shen. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 852 (1995)
57. H.W.Gibson, D.Nagvekar, N.Yamaguchi, W.S.Bryant, S.Battacharjee. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 64 (1997)
58. H.W.Gibson, D.Nagvekar, W.S.Bryant, J.Powell, S.S.Battacharjee. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 115 (1997)
59. P.E.Mason, W.S.Bryant, H.W.Gibson. *Macromolecules*, **32**, 1559 (1999)
60. I.Yamaguchi, Y.Takenaka, K.Osakada, T.Yamamoto. *Macromolecules*, **32**, 2051 (1999)
61. I.Yamaguchi, K.Osakada, T.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1811 (1996)
62. N.Ogata, K.Sanui, J.Wada. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **14**, 459 (1976)
63. M.Maciejewski. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **13A**, 77 (1979)
64. A.Harada, M.Kamachi. *Macromolecules*, **23**, 2821 (1990)
65. A.Harada, M.Kamachi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1322 (1990)
66. A.Harada, J.Li, M.Kamachi. *Nature (London)*, **356**, 325 (1992)
67. A.Harada, J.Li, M.Kamachi. *Macromolecules*, **26**, 5698 (1993)
68. A.Harada, J.Li, S.Suzuki, M.Kamachi. *Macromolecules*, **26**, 5267 (1993)
69. A.Harada, J.Li, M.Kamachi. *Nature (London)*, **370**, 126 (1994)
70. J.Li, A.Harada, M.Kamachi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2808 (1994)
71. A.Harada, M.Okada, J.Li, M.Kamachi. *Macromolecules*, **28**, 8406 (1995)
72. A.Harada, M.Okada, J.Li. *Acta Polym.*, **46**, 453 (1995)
73. A.Harada, S.Suzuki, M.Okada, M.Kamachi. *Macromolecules*, **29**, 5611 (1996)
74. A.Harada, Y.Kawaguchi, T.Nishiyama, M.Kamachi. *Macromol. Rapid. Commun.*, **18**, 535 (1997)
75. A.Harada. In *Abstracts of Reports of the 9th International Symposium on Cyclodextrins*. Santiago de Compostela, 1998. 2-O-2
76. A.Harada, J.Li, M.Kamachi, M.Kitagawa, Y.Katsube. *Carbohydr. Res.*, **249**, 321 (1997)
77. S.Kamitori, O.Matsuzaka, S.Kondo, S.Muraoka, K.Okuyama, K.Noguchi, M.Okada, A.Harada. *Macromolecules*, **33**, 1500 (2000)
78. A.Harada, M.Okada, Y.Kawaguchi, M.Kamachi. *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 3 (1999)
79. M.Okada, M.Kamachi, A.Harada. *Macromolecules*, **32**, 7202 (1999)
80. A. Harada, J. Li, M. Kamachi. *Nature (London)*, **364**, 516 (1993)
81. G.Wenz, B.Keller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 197 (1992)
82. B.Keller, G.Wenz. In *Abstracts of Reports of the 6th International Symposium on Cyclodextrins*. (Ed. A.R.Hedges). Editions de Sante, Paris, 1992. P. 192
83. G.Wenz, B.Keller. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **34** (1), 62 (1993)
84. G.Wenz, F.Wolf, M.Wagner, S.Kubik. *New J. Chem.*, **17**, 729 (1993)
85. W.Herrmann, B.Keller, G.Wenz. *Macromolecules*, **30**, 4966 (1997)
86. И.Г.Панова, В.И.Герасимов, Ф.А.Калашников, И.Н.Топчиева. *Высокомолекулярные соединения*, **40B**, 2077 (1998)
87. K.Yoshida, T.Shimomura, K.Ito, R.Hayakawa. *Langmuir*, **15**, 910 (1999)
88. И.Н.Топчиева, Е.И.Попова, Ф.А.Калашников, И.Г.Панова, В.Г.Авакян, А.Л.Ксенофонов, В.И.Герасимов. *Докл. АН*, **357**, 648 (1997)
89. J.Pozuelo, F.Mendicuti, W.L.Mattice. *Macromolecules*, **30**, 3685 (1997)
90. J.Pozuelo, F.Mendicuti, W.Mattice. *Polym. J.*, **30**, 479 (1998)
91. B.Mayer, C.T.Klein, I.N.Topchieva, G.Köhler. *J. Comput.-Aided Design*, **13**, 373 (1999)
92. A.E.Tonelli. *Polym. Int.*, **43**, 295 (1997)
93. A.E.Tonelli, S.Nojima. *Macromolecules*, **27**, 7220 (1994)
94. L.Huang, A.E.Tonelli. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **38C**, 781 (1998)
95. И.Г.Панова, В.И.Герасимов, Т.Е.Гроховская, И.Н.Топчиева. *Докл. АН*, **347**, 61 (1996)
96. I.N.Topchieva, I.G.Panova, V.I.Gerasimov. *Preprints of the 8th International Cyclodextrin Symposium*. Budapest, 1996. P. 31
97. И.Г.Панова, В.И.Герасимов, В.Н.Ташлицкий, И.Н.Топчиева, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **39A**, 663 (1997)
98. I.N.Topchieva, I.G.Panova, V.I.Gerasimov, K.I.Karezin, V.A.Kabanov. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 589 (1997)
99. И.Н.Топчиева, В.И.Герасимов, И.Г.Панова, К.И.Карезин, Н.В.Ефремова. *Высокомолекулярные соединения*, **40A**, 310 (1998)
100. И.Н.Топчиева, А.Л.Блюменфельд, А.А.Клямкин, В.А.Поляков, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 271 (1994)
101. И.Н.Топчиева, К.И.Карезин, И.Г.Панова, В.И.Герасимов. *Докл. АН*, **355**, 357 (1997)
102. I.N.Topchieva, K.I.Karezin. *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 29 (1999)
103. I.N.Topchieva, V.A.Polyakov, S.V.Elezkaya, G.V.Bystryzky, K.I.Karezin. *Polym. Bull.*, **38**, 359 (1997)
104. И.Н.Топчиева, П.Мишник, Г.Кюн, К.И.Карезин, С.В.Елецкая. *Докл. АН*, **360** (1998)
105. I.N.Topchieva, P.Mischnick, G.Kuehn, V.A.Polyakov, S.V.Elezkaya, G.I.Bystryzky, K.I.Karezin. *Bioconjugate Chem.*, **9**, 676 (1998)

106. И.Н.Топчиева, Н.В.Ефремова, Б.И.Курганов. *Успехи химии*, **64**, 293 (1995)
107. И.Н.Топчиева, Е.М.Сорокина, Е.М.Медведева, Н.В.Ефремова, Б.И.Курганов. *Биоорг. химия*, **25**, 520 (1999)
108. I.Topchieva, E.Sorokina, N.Efremova, A.Ksenofontov, B.Kurganov. *Bioconjugate Chem.*, **11**, 22 (2000)
109. И.Г.Панова, В.И.Герасимов, Ф.А.Калашников, И.Н.Топчиева. *Докл. АН*, **355**, 641 (1997)
110. А.А.Клямкин, И.Н.Топчиева, С.Ю.Зайцев, В.П.Зубов. *Биол. мембраны*, **13**, 313 (1996)
111. Т.Ооя, Н.Мори, М.Терано, Н.Юи. *Macromol. Rapid. Commun.*, **16**, 259 (1995)
112. Т.Ооя, Н.Юи. *Adv. Polym. Biomater. Sci.*, 283 (1997)
113. Н.Фуджита, Т.Ооя, Н.Юи. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2311 (1998)
114. J.Watanabe, T.Ooya, N.Yui. *Chem. Lett.*, 1031 (1998)
115. Т.Ооя, Н.Юи. *J. Control. Rel.*, **58**, 251 (1999)
116. W.Kamimura, T.Ooya, N.Yui. *J. Control. Rel.*, **44**, 295 (1997)
117. Н.Юи, Т.Ооя, Т.Кумено. *Bioconjugate Chem.*, **9**, 118 (1998)
118. М.Борн, Н.Риттер. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, **12**, 471 (1991)
119. Н.Риттер. *Makromol. Symp.*, **77**, 73 (1994)
120. М.Борн, Т.Кох, Н.Риттер. *Acta Polym.*, **45**, 68 (1994)
121. М.Борн, Т.Кох, Н.Риттер. *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1761 (1995)
122. М.Борн, Н.Риттер. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 309 (1995)
123. М.Борн, Н.Риттер. *Adv. Mater.*, **8**, 149 (1996)
124. J.Jeromin, H.Ritter. *Macromolecules*, **32**, 5236 (1999)
125. I.Yamaguchi, K.Osakada, T.Yamamoto. *Macromolecules*, **30**, 4288 (1997)
126. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия, концепции и перспективы*. Новосибирск, Наука, 1998. С. 333
127. V.Balzani, M.Gomez-Lopez, J.F.Stoddart. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 405 (1998)
128. N.Armadori, V.Balzani, J.-P.Collin, P.Gavina, J.-P.Sauvage, B.Ventura. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4397 (1999)
129. J.-C.Chambron, A.Harriman, V.Heitz, J.-P.Sauvage. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6109 (1993)
130. E. David, R.Born, E.Kaganer, E.Joselevich, H.Dürr, J.Willner. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7778 (1997)
131. S.S.Zhu, P.J.Carroll, T.M.Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8713 (1996)
132. M.Tamura, D.Gao, A.Uen. In *Abstracts of Reports of the 9th International Symposium on Cyclodextrins*. Santiago de Compostela, 1998. 4-P-9
133. R.A.Bissell, E.Cordova, A.E.Kaifer, J.F.Stoddart. *Nature (London)*, **369**, 133 (1994)
134. M.-V.Martinez-Diaz, N.Spenser, J.F.Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1904 (1997)
135. D.A.Leigh, A.Murphy, J.P.Smart, A.M.Z.Slawin. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 728 (1997)
136. A.S.Lane, D.A.Leigh, A.Murphy. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11092 (1997)
137. H.Fujita, T.Ooya, M.Kurisawa, H.Mori, M.Terano, N.Yui. *Macromol. Rapid. Commun.*, **17**, 509 (1996)
138. H.Fujita, T.Ooya, M.Kurisawa, N.Yui. *Adv. Polym. Biomater. Sci.*, 649 (1997)

ROTAXANES AND POLYROTAXANES. SYNTHESIS AND SUPRAMOLECULAR DEVICES BASED ON THEM

I.G.Panova, I.N.Topchieva

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0174*

Various approaches to the synthesis of rotaxanes and polyrotaxanes are considered. The principles of design of highly organised structures containing rod polymer molecules (macromolecular inclusion complexes) are discussed. In addition to the conventional (step-by-step) method involving polymerisation of monomers in the presence of macrocycles, the use of molecular self-assembly principles plays an increasing role. Attention is focused on the synthesis and properties of inclusion complexes based on cyclodextrins and linear synthetic polymers.

Bibliography — 138 references.

Received 2nd June 2000