



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

ISSN 0137-2300

PRACE NAUKOWE • CHEMIA • z. 20

Mieczysław Maciejewski

**BADANIA NAD SYNTEZĄ ZWIĄZKÓW
O BUDOWIE TOPOLOGICZNEJ**



WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ * WARSZAWA 1980

Spis rzeczy — Содержание — Contents

Mieczysław Maciejewski — Badania nad syntezą związków o budowie topologicznej	3
Исследование синтеза соединений, имеющих топологическую структуру	
Investigations on the synthesis of topological compounds	

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

PRACE NAUKOWE

CHEMIA z. 20



WARSZAWA 1980

WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

REDAKTOR DZIAŁOWY

prof. gr hab. Henryk Buchowski

OPINIODAWCA

prof. dr hab. Zygmunt Lasocki

WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, 00-665 WARSZAWA, UL. NOWOWIEJSKA 24
ИЗДАТЕЛЬСТВА ВАРШАВСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
00-665 ВАРШАВА, ул. НОВОВЕЙСКА 24
WARSAW TECHNICAL UNIVERSITY PUBLICATIONS, 00-665 WARSAW, NOWOWIEJSKA 24

Nakł. 200+30. Ark. wyd 4,49. Ark. druku 5,0. Papier offset. kl. III 70 g. Oddano do druku
15. V. 1980 roku. Druk ukończono w czerwcu 1980 r. Zamówienie nr 566. O-120. Cena z' 18,-

Wykonanđ w Zakładzie Graficznym Politechniki Warszawskiej, W-wa, ul. Kopińska 12/16.

Mieczysław Maciejewski

Instytut Chemii i Technologii Organicznej

BADANIA NAD SYNTEZĄ ZWIĄZKÓW O BUDOWIE TOPOLOGICZNEJ

Rękopis dostarczono 9. 8. 1979

Praca jest przeglądem badań nad otrzymywaniem i identyfikacją topologicznych związków mało- i wielkocząsteczkowych. Zawiera m.in. również wyniki badań własnych autora w zakresie syntezy polimerów topologicznych typu polirotaksanów. Omówione zostały statystyczne i kierowane syntezy związków topologicznych na drodze: 1) cyklizacji liniowych związków długołańcuchowych w obecności związku makrocyclicznego (statystyczna synteza katenanów i polikatenanów), 2) reakcji 1,10-dekandiolu z chlorkiem trójfenylmetylowym w obecności związku makrocyclicznego (stat. synteza rotaksanów), 3) wieloetapowego procesu przekształceń chemicznych związków di- i triansa (kierowane syntezy katenanów i rotaksanów), 4) wzajemnej penetracji mieszanin żywicznych systemów utwardzalnych (IPN - Interpenetrating Polymer Network).

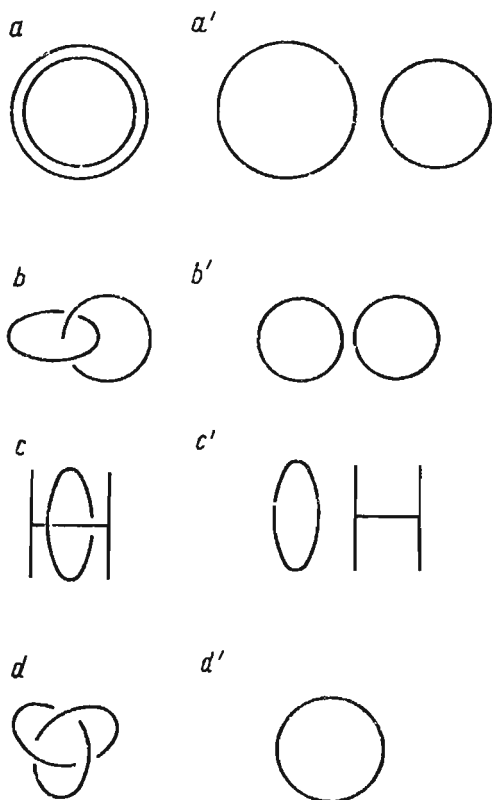
Przytoczone zostały prace wykazujące możliwość powstawania topologów (katenanów i związków węzłowych) w reakcji metatezy cykloolefin. Opisano sposób wyodrębniania układów topologicznych DNA.

Praca omawia także sposoby identyfikacji struktur topologicznych z wykorzystaniem przede wszystkim spektroskopii masowej, mikrografii elektronowej oraz badań rentgenostrukturalnych.

1. WSTĘP

Topologia jest dziedziną geometrii, która zajmuje się figurami zachowującymi niektóre swoje własności niezależnie od odkształceń ciągłych, jakim te figury są poddawane. Odkształcenia te jednak mogą być dokonywane bez rozrywania konturów figury lub powierzchni bądź ich zlepiania [1].

Geometria topologiczna operuje pojęciami izomerów topologicznych, których przykłady podane są na rys.1. Zestaw a-a



jest przykładem izomerii topologicznej na płaszczyźnie.

Izomerem w stosunku do dwóch oddzielnie narysowanych okręgów (a') są dwa okręgi, z których jeden znajduje się wewnątrz drugiego. Bez rozerwania okręgu większego mniejszy nie może być przesunięty w płaszczyźnie poza obwód większego. Pozostałe zestawy figur b-b', c-c' i d-d' są topologicznymi izomerami przestrzennymi.

Formy geometryczne b, c i d są odpowiednikami związków, którymi aktualnie zajmuje się chemia związków topologicznych. Wspólną cechą tych związków jest to, że niektóre elementy w nich połączone są ze sobą bez udziału wiązań chemicznych. Wiązania czysto mechaniczne, jakie występują pomiędzy tymi elementami, noszą nazwę wiązań topologicznych i zastępują wią-

Rys. 1. Izomery topologiczne

zania chemiczne, które byłyby konieczne dla połączenia ze sobą w związki chemiczne np. elementów izomeru b' i c'. W odróżnieniu od par b-b' i c-c' parę izomerów d-d' tworzą związki jednocząsteczkowe. Związki topologiczne posiadające geometrię izomeru b noszą nazwę katenanów, związki zaś o geometrii c noszą nazwę rotaksanów. Nazwy te wprowadzone przez Frischę i Wassermana [2] pochodzą z łacińskiego catena - łańcuch oraz rota - koło i axis - oś. Figura d jest odpowiednikiem związku chemicznego o nazwie węzeł lub związek węzłowy. Mimo, że wiązanie topologiczne posiada odmienny charakter niż wiązanie chemiczne, siła wiązania

topologicznego jest tej samej wielkości. Trwałość tego wiązania odpowiada po prostu trwałości najsłabszego wiązania chemicznego w łańcuchu elementu cyklicznego związku. Rozerwanie pierścienia bezpośrednio likwiduje wiązanie topologiczne np. wzajemnie nawleczonych pierścieni katenanu. Dla rotaksarów będzie to odnosiło się także do elementu liniowego. W przypadku rotaksanu dysocjacja (rozerwanie wiązania topologicznego) układu może nastąpić także poprzez zmianę kątów walencyjnych w podstawnikach (nazwiłmy je topologicznymi) znajdujących się na końcach elementu liniowego związku. Naprężenia towarzyszące zmianom kątów muszą być w tym przypadku mniejsze od siły najsłabszego wiązania chemicznego łańcucha lub składnika cyklicznego związku.

Przynajmniej jednym z elementów związku topologicznego jest cząsteczka makrocykliczna. Wymiary makropierścienia muszą być odpowiednio duże i są zależne od "przekroju" łańcucha tworzącego drugi element związku topologicznego. Według badań modelowych dla prostych węglowodorów niezbędne są makrocykle o co najmniej 18 grupach metylencowych, jeśli nie uwzględnić się odpychania pomiędzy atomami łączonych elementów [2]. W rzeczywistości więc potrzebne są pierścienie jeszcze większe. Warto nadmienić, że, zanim jeszcze dobrze poznano związki makrocykliczne możliwość syntezy związków topologicznych, dyskutowana była przez prof. W i l l s t ä t t e r a na seminarium w Zurichu w początkach lat 1900 [3].

Rozwój chemii związków topologicznych uzależniony był oczywiście od opanowania syntezy związków makrocyklicznych. Szczególnego znaczenia nabrały badania nad możliwością syntezy makropierścieni jako produktów ubocznych w procesach polikondensacji [4]. Istniało prawdopodobieństwo powstawania obok prostych makrocykli również związków o budowie katenanu oraz pierścieni w kształcie węzłów [2], [4], [5].

W budowie topologicznej dopatrywano się przyczyn nietypowych właściwości niektórych polimerów. F r i s c h , M a r t i n i M a r k [6] dopuszczają możliwość występowania obok liniowych makrocząsteczek także cząsteczek łańcuchopodobnych w polimerach siloksanowych. Cząsteczki polimeru o budowie rzeczywistego łańcucha, którego ogniwami byłyby cykliczne oli-

gomery o stopniu polimeryzacji 50 - 100, miałyby działać plastyfikująco na resztę polimeru. Tłumaczyłoby to ewentualnie konsystencję wosku, lub nawet cieczy, jaką przyjmują niekiedy polisiloksany mimo bardzo dużej masy cząsteczkowej (100.000 - 1.000.000) polimeru. Podobną strukturę przypisują polimerowi chlorku fosfonitrylu P a t a t i D e r s t [7].

Do prac doświadczalnych, które dały początek chemii związków topologicznych należy zaliczyć badania L u t t r i n g - h a u s a , C r a m e r a i innych [5], W a s s e r - m a n a [8], S c h i l l a [9], [10] oraz prace w zakresie biologii molekularnej, wykonane przez W a n g a i S c h w a r z a [11] oraz V i n o g r a d a i współpr. [12], [13].

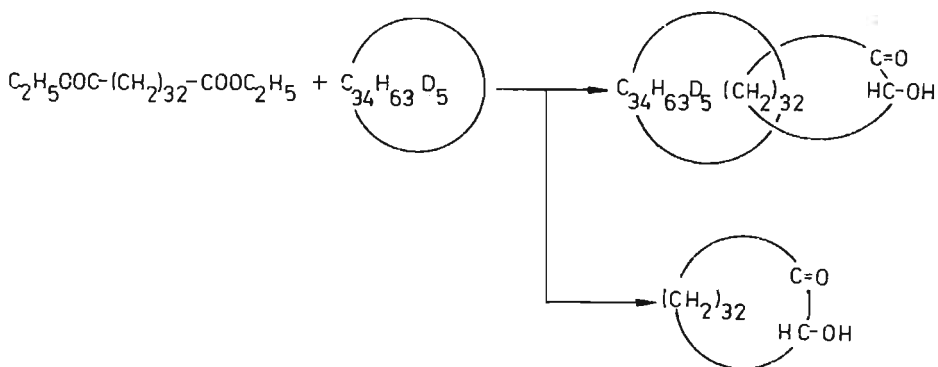
Związki topologiczne można otrzymywać dwoma sposobami: statystycznie oraz metodą syntezy kierowanej. Pierwszy sposób, stosunkowo prosty, lecz mało wydajny, opiera się na prawach statystyki. Polega on na syntezie jednego ze składników związku topologicznego w obecności gotowego już składnika drugiego. Przy sprzyjającej konformacji reagujących cząsteczek statystycznie istnieje możliwość wystąpienia procesu nawlekania (katenacji) i utworzenia pewnej ilości produktu o budowie topologicznej. W syntezie kierowanej dobiera się odpowiednie substraty lub warunki prowadzenia reakcji, dzięki czemu tworzenie się związku topologicznego staje się uprzywilejowane lub przynajmniej wydajność reakcji wzrasta wyraźnie ponad wydajność statystyczną.

2. MAŁOCZĄSTECZKOWE ZWIĄZKI TOPOLOGICZNE

2.1. STATYSTYCZNE SYNTEZY ZWIĄZKÓW TOPOLOGICZNYCH

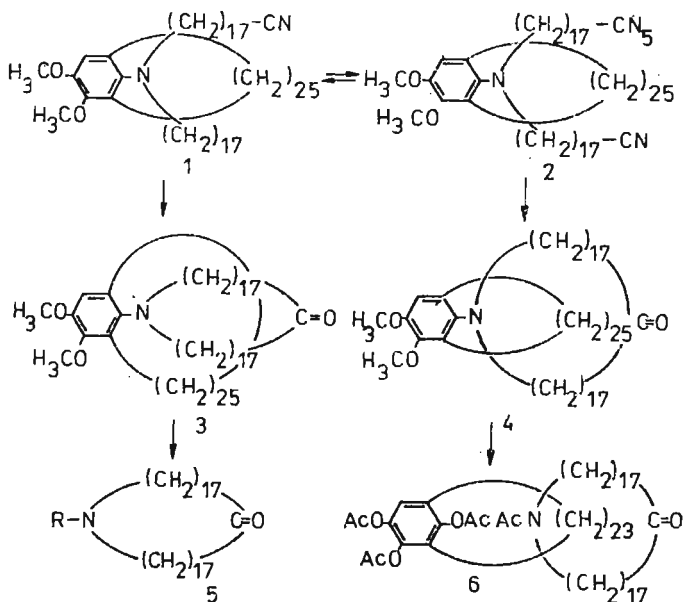
Pierwszy związek topologiczny otrzymany był na drodze syntezy statystycznej przez W a s s e r m a n a [5]. Był to katenan, który powstał w reakcji cyklicznej kondensacji scyloinowej estru etylowego kwasu tetratriakontanowego w obecności cyklotetratriakontanu. Finalnym produktem był katenan zbudowa-

ny z cząsteczki cyklotetrtatriakontanu i cyklicznej acyloiny o 34 atomach węgla w pierścieniu. Wydajność reakcji, bardzo mała, wynosiła 0,01% w stosunku do użytego cyklotetrtatriakontanu. Reakcję ilustruje schemat na rys.2.



Rys.2. Synteza katenanu wg Wassermana [8]

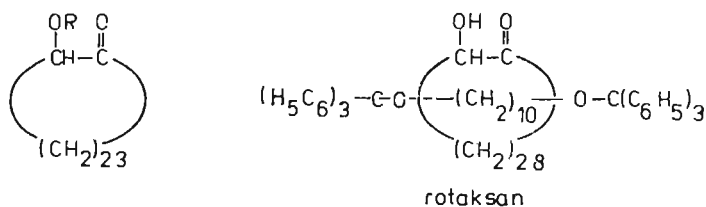
Identyfikacja katenanu przeprowadzona była na drodze analizy chemicznej. Luttringhaus i Isele [14], [15] otrzymali statystycznie katenan według schematu



Rys.3. Synteza katenanu wg Luttringhausa i Isele [14], [15]

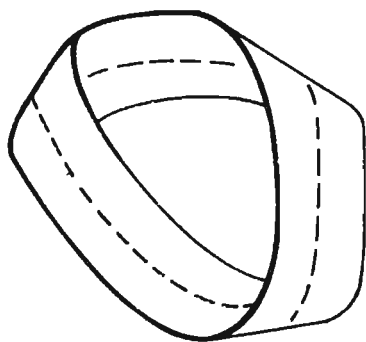
(rys.3), w którym występują związki ansa, szeroko stosowane do syntezy związków topologicznych przez szkołę Luttringhaus-Schilla.

Do wcześniejszych prac nad związkami topologicznymi zaliczają się badania H a r r i s o n ó w [16], [17], które doprowadziły po raz pierwszy do syntezy rotaksanów. Ciekawym przykładem syntezy wg H a r r i s o n ó w [16] (rys.4) jest reakcja 1,10-dekandiolu z chlorkiem trójfenylometylowym,



Rys.4. Rotaksan wg Harrisonów [16]. R - utwardzona żywica

prowadząca do eteru trójfenylometylowego dekandiolu, w obecności 2-hydroksycyklotriakontanonu, jako związku makrocyklicznego. Cząsteczki związku cyklicznego nie występowały w reakcji w postaci wolnej, lecz połączone były czasowo (poprzez estyfikację) z odpowiednią utwardzoną żywicą, wprowadzoną do kolumny. Mieszaninę pozostałych substratów, dekandiol i chlorek trójfenylometylowy, przepuszczano następnie przez kolumnę 70 razy! - otrzymując ostatecznie z 6% wydajnością rotaksan. Związek uwalniany był z żywicy na drodze reakcji hydrolizy i identyfikowany metodą analizy chemicznej.

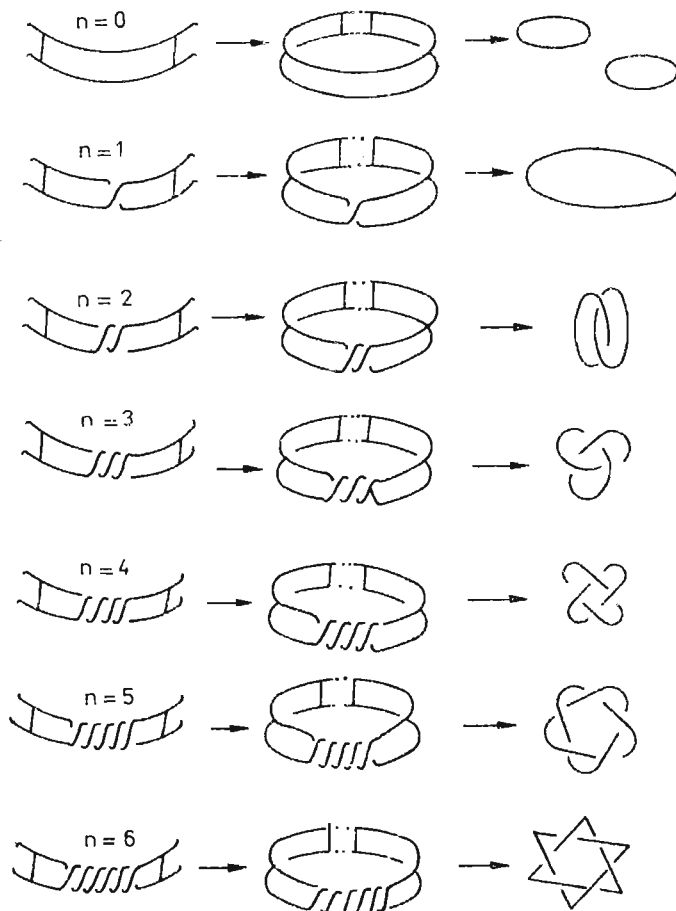


Rys. 5. Wstęga Möbiusa

Do najważniejszych kierunków badań nad syntezą związków topologicznych należy niezwykle droga syntezy katenanów i związków węzłowych, która nawiązuje do transformacji geometrycznych tzw. wstęgi Möbiusa [1]-[3].

Wstęgą Möbiusa jest figura geometryczna, która powstaje przez sklejenie kawałka taśmy końcami po uprzednim skręcenie krawędzi jednego końca w stosunku do krawędzi końca drugiego o kąt

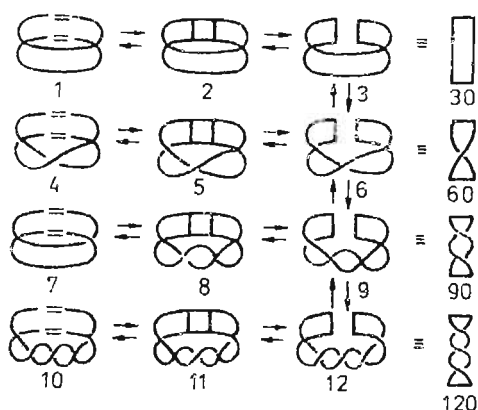
$n \cdot 180^\circ$. "n" może przyjmować wartości: 1, 2, 3, 4 itd. Jeżeli wstęgę Möbiusa rozciąć wzdłuż krawędzi (rys.5), otrzymamy, w zależności od wartości "n", różne cykliczne figury geometryczne będące w stosunku do siebie izomerami topologicznymi (schemat na rys.6). Gdyby produktami takiego cięcia były



Rys. 6. Transformacje geometryczne wstęgi Möbiusa

związki chemiczne, to przy $n = 0$ produktem byłyby dwie wolne cząsteczki pierścieniowe o obwodach równych obwodowi taśmy, przy $n = 1$ jedna cząsteczka pierścieniowa w obwodzie dwa razy większym. Przy dalszym zwiększaniu ilości półskrętów otrzymalibyśmy związki topologiczne naprzemian typu katenanowego

(przy "n" parzystym) i węzłowego (przy "n" nieparzystym). Im większe "n", tym powstający związek posiadałby bardziej skomplikowaną budowę, większy stopień zasupłania. Okazało się, że można znaleźć w chemii reakcję chemiczną, która dokładnie przypomina operacje skręcania i rozcinania wstęgi Möbiusa. Jest nią reakcja dysproporcjonowania cykloolefin w obecności katalizatorów kompleksowych np. $WCl_6 - EtAlCl_2 - EtOH$. Reakcję tę z udziałem cykłododecenu pod kątem syntezy związków topologicznych badali Wołowsky, Ben-Efraim, Batich i Wasserman [18].



Rys.7. Schemat metatezy cykłododecenu [18]

Ilustruje ją schemat na rys.7.

Schemat ten ukazuje możliwość występowania skrętnych konformacji pomiędzy poszczególnymi reakcjami dysproporcjonowania wiązań podwójnych, prowadzących do układów topologicznych. Produkty reakcji badane były za pomocą spektroskopii masowej. Dla próbek mieszaniny poreakcyjnej rejestrowane były widma masowe przy stopniowo wzrastającej temperaturze. Widma charakte-

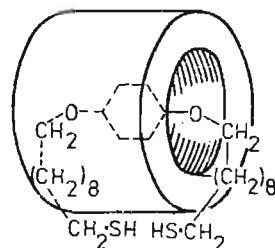
ryzowały się tym, że pojawiające się początkowo piki odpowiadające niższym oligomerom cykłododecenu (dimerowi i trimerowi) zanikały w miarę podnoszenia temperatury próbki, a następnie począwszy od określonej temperatury obserwowana była ich reintensyfikacja. Zanik pików dimeru i trimeru następował oczywiście na skutek odparowywania niższych frakcji produktów dysproporcjonowania. Ich niespodziewaną reintensyfikację natomiast autorzy badań tłumaczą rozkładem wyższych frakcji, posiadających budowę topologiczną typu katenanów. Jako potwierdzenie tej hipotezy autorzy przyjęli brak reintensyfikacji piku cykłododecenu, który ze względu na wymiary cząsteczki nie mógł brać udziału w procesie katenacji. W części nierozpuszczalnej produktu dysproporcjonowania autorzy doszukują się układów multikatenanowych opierając się na fakcie, że w temperaturze $500^{\circ}C$ produkt wydziela cykliczne oligomery C_{24} , C_{36} , C_{48} i C_{60} .

reprezentowane w widmie jako jedyne substancje na tle pików o zupełnie niskich liczbach masowych, odpowiadających produktom całkowitego rozkładu.

W literaturze spotyka się prace, w których autorzy próbują opisać matematycznie statystykę powstawania związków topologicznych [2], [11], [19]-[22] oraz podają funkcje termodynamiczne, charakteryzujące te związki [23]. W najkorzystniejszych układach proces katenacji statystycznej nie przekracza wydajności 4 - 4,5%.

2.2. KIEROWANE SYNTEZY MAŁOCZĄSTECZKOWYCH ZWIĄZKÓW TOPOLOGICZNYCH

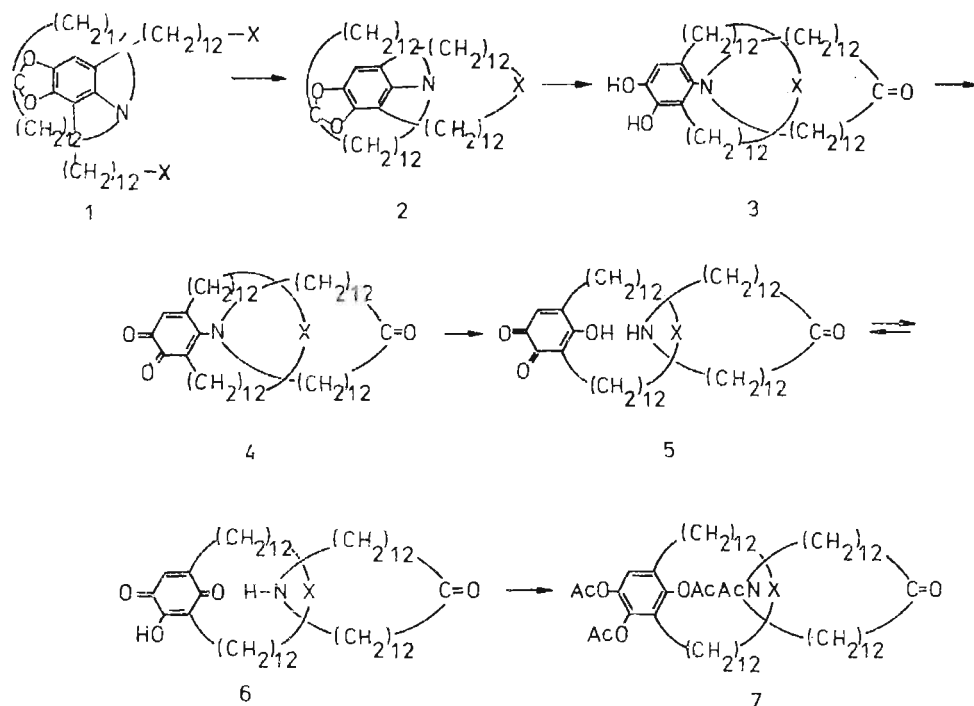
Pierwszej, nieudanej zresztą, próby syntezy katenanu w sposób kierowany dokonali Luttringhaus, Cramer i inni [5], stosując jako związek makrocykliczny jeden z homologów cyklicznych dekstryn Schardingera, alfa-cyklodekstrynę. Otrzymując wstępnie związek inkluzyjny cyklodekstryny i odpowiedniego długołańcuchowego dwumerkaptanu (rys.8), zawierającego grupy wodorosiarczkowe na końcach łańcucha, autorzy przewidywali utwórczenie katenanu w wyniku reakcji cyklizacji dwumerkaptanu. Nieudane były także próby synte-



Rys.8. Addukt dwumerkaptanu z cyklodekstryną, schematycznie [5]. Cylinder wyobraża cząsteczkę alfa-CD

zy rotaksanu na podobnej drodze reakcji z naftylohydrazyną dialdehydów zawartych w addukcie z cyklodekstrynami [24] oraz reakcji isocyanianu trójfenylopropylowego z adduktem benzydynamy i nambocyklicznego związku bis (N,N-czterometylenobenzydynamy) [25].

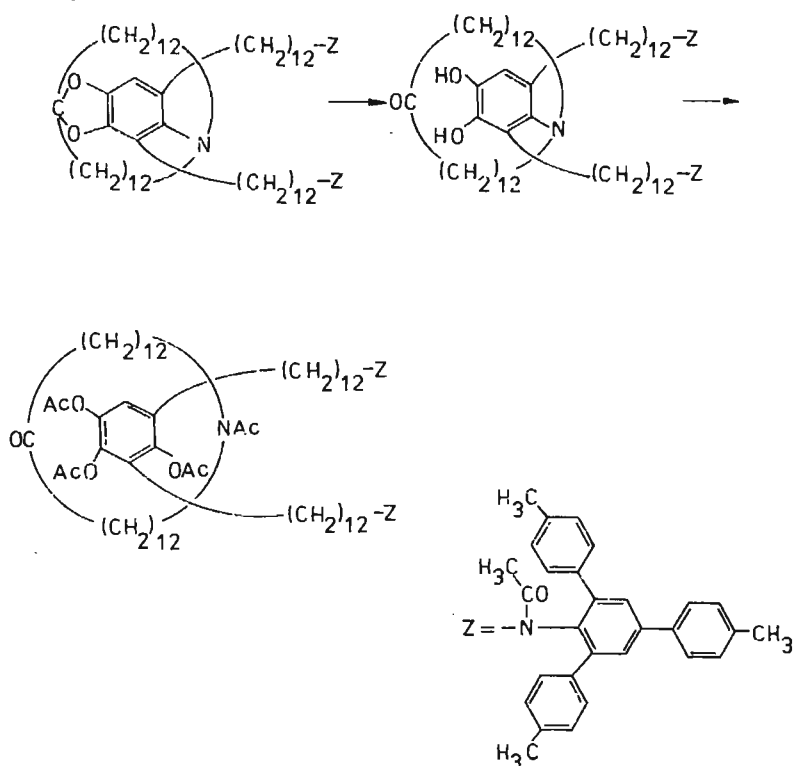
Podstawowe prace w zakresie kierowanej syntezy związków topologicznych wykonane zostały przez szkołę Schilla [3], [9], [10], [26]–[35]. Drogę syntezy obroną przez Schilla ilustruje schemat na rys.9.



Rys.9. Kierowana synteza katenanu wg Schilla

Jest to wieloetapowa synteza, której tylko ostatnie etapy uwidocznione zostały na schemacie. W reakcjach końcowych często biorą udział stosowane przez Schilla związki ansa. Elementem związku 1 posiadającym fundamentalne znaczenie w syntezach Schilla jest grupa ketalowa. Grupa ta podstawiona jest podstawnikami polimetylenowymi, które ze względu na tetraedyczny układ wiązań przy atomie węgla tej grupy skierowane są prostopadle do pierścienia benzenowego. Podstawniki te zawierające wcześniej na końcach chlorowiec połączone zostały ze sobą poprzez grupę aminową pierścienia benzenowego tworząc układ dwucykliczny typu dwuansa. Sam pierścień benzenowy zawiera również dwa polimetylenowe podstawniki zakończone chlorowcem.

Z uwagi na położenie pierścienia benzenowego zajmują one jako uprzywilejowane pozycje prostopadłe w stosunku do "płaszczyzny" układu dwuansa i po odpowiedniej reakcji cyklizacji tworzą związek trójansa 2 o budowie intraannularnej. Cyklizacja w układzie ekstraannularnym jest mało prawdopodobna ze względów przestrzennych. Pierścienie ansa w związku 1 są zbyt małe (18 atomów w pierścieniu), aby podstawniki chlorowcoalkilowe mogły przed cyklizacją zmienić swobodnie już zajmowane pozycje intraannularne [2]. Pozycje ekstraannularne dla tych podstawników byłyby możliwe jedynie na etapie powstawania związku 1 podczas cyklizacji pierwszej pary podstawników chlorowcoalkilowych przy węglu ketalowym. Związek 2 powstaje z wydajnością 20% w stosunku do związku 1. Związek 2 w omawianym schemacie może być nazwany prekatenanem. Kolejne reakcje hydrolizy (i ewentualnie acetylowania) prowadzą bezpośrednio do układu katenanowego. Podobne układy makropierścieniowe stosowane były do syntezy katenanów przez I s e l e i V u e n c [36].



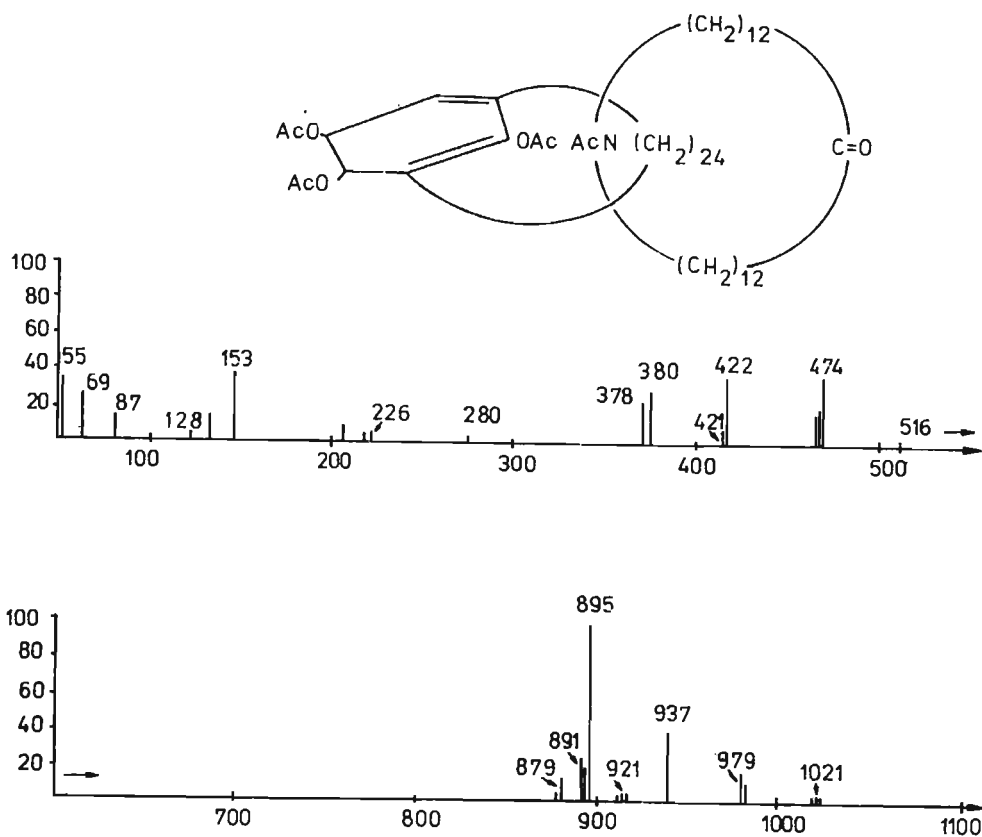
Rys. 10. Kierowana synteza rotaksanu wg Schilla [28]

Jeżeli w związku 1 atomy chlorowca podstawić odpowiednio dużymi grupami i przeprowadzić reakcję hydrolizy otrzymuje się związek topologiczny typu rotaksanu (rys.10) [28].

Z zastosowaniem analogicznych pochodnych dwuansy Schilla i Zurchera [29], [30] otrzymali katenany trójpierścieniowe. W oparciu o związki ansa szkoła Schilla prowadzi również badania nad syntezą związków topologicznych o budowie węzłowej [31], [32].

Związki topologiczne otrzymywane przez Schilla były identyfikowane za pomocą spektroskopii masowej.

Ustalenie budowy topologicznej związku przeprowadza się analizując dokładnie charakter widma masowego. Już ogólny wygląd widma daje wstępne informacje o możliwości topologicznej budowy badanego związku (rys.11). Widmo masowe na ogół składa



Rys.11. Widmo masowe katenanu

się z dwóch grup (dla związku dwu-kładnikowego) pików odsuniętych od siebie o określoną liczbę jednostek masy. Odpowiada to fragmentacji jonu macierzystego związku z rozerwaniem wiązania topologicznego. Jony fragmentaryczne powstające bez rozerwania wiązania topologicznego znajdują się w widmie w grupie pików o wyższych wartościach liczb masowych w pobliżu pików jonu macierzystego związku topologicznego. Odpowiednie im piki, powstałe w wyniku fragmentacji z rozerwaniem wiązania topologicznego znajdują się w grupie pików o niższych liczbach masowych przy wartościach mniejszych o masę jednego z elementów związku topologicznego. W widmie masowym powinny być reprezentowane jony macierzyste poszczególnych składników związku. Dla ilustracji podana zostanie częściowa analiza widma masowego (rys.11) uwzględniająca fragmentację bez rozerwania i z rozerwaniem pierścienia katenanu. Pik przy $m/e = 1021$ odpowiada jonowi macierzystemu cząsteczki katenanu. Masa jego równa jest sumie mas cząsteczkowych obu makrocykli ($600 + 421$). Poprzez kolejne odrywanie się cząsteczek ketenu ($m/e = 42$) z grup acetylowych otrzymujemy w procesie fragmentacji bez rozrywania pierścienia jony o $m/e = 1021 - 42 = 979$, $1021 - 84 = 937$ i $1021 - 126 = 895$. Piki tych jonów o dużej intensywności widoczne są w górnej części widma masowego. Odpowiadające im jony powstałe z rozerwaniem pierścienia o masie cząsteczkowej 421 charakteryzują się $m/e = 979 - 421 = 558$, $937 - 421 = 516$ i $895 - 421 = 474$ i powinny występować w grupie pików o mniejszych liczbach masowych. Intensywność pików przy $m/e = 558$ jest zbyt mała i nie rejestrowana w widmie. Występuje natomiast w widmie pik przy $m/e = 516$ i pik o dużej intensywności przy $m/e = 474$. W widmie powinny wystąpić piki przy $m/e = 600$ i 421 , jako powtórzenie jonu macierzystego po rozerwaniu jednego, lub drugiego pierścienia. Niestety w zamieszczonym widmie zarejestrowany został pik jonu macierzystego tylko jednego makropierścienia o $m/e = 421$ i $422 (M + 1)$. W taki sam sposób można analizować widma innych związków topologicznych.

Warunkiem stosowania spektroskopii masowej do identyfikacji związków topologicznych jest określona lotność badanego związku. Ma ona więc zastosowanie wyłącznie do związków mało-

cząsteczkowych. Dla tych, jak dotąd, wydaje się ona jedyną niezawodną i niezastąpioną metodą identyfikacji struktury topologicznej.

Inne metody badań instrumentalnych w zakresie chemii związków topologicznych miały charakter pomocniczy. Schill i współpracownicy [33] np. badali katenan zbudowany z pierścieni alifatycznych oraz same pierścienie metodą ^1H i ^{13}C NMR. Stwierdzili, że w przypadku ^{13}C NMR następują zmiany w przesunięciach chemicznych dochodzące do 1 ppm w stronę słabszego pola idąc od związków pierścieniowych do katenanu. Według autorów zmiany przesunięć spowodowane są siłami van der Waalsa występującymi pomiędzy składnikami katenanu. W widmach ^1H NMR obserwowali jednak zmianę przesunięć zarówno w stronę słabszego jak i silniejszego pola, spowodowane głównie wpływem rozpuszczalnika.

2.3. SŁOWNICTWO ZWIĄZKÓW TOPOLOGICZNYCH

Stosuje się na ogół i przyjmuje już sposób nazywania związków topologicznych używany przez Schilla. Nazewnictwo Schilla opisuje te związki informatywnie sposobem bardzo prostym [3], [37]. Na początku nazwy systematycznej podaje się w nawiasie kwadratowym ilość składników związku topologicznego. Na końcu umieszcza się natomiast słowo informujące o rodzaju związku (katenan, rotaksan). Najprostszym katenanem np. będzie ogólnie: (2)-katenan. W nazwie bardziej szczegółowej za nawiasem znajdują się będą nazwy poszczególnych składników topologu, umieszczone również w nawiasach kwadratowych, np. /2/-/cyklototriakontan/-/cyklototriakontan/-katenan, /2/-/1,10/-dwufenylodekan/-/cykloeikozan/-rotaksan. Do niedawna panowała pewna dowolność w nazewnictwie ogólnym związków topologicznych, zwłaszcza struktury rotaksanowe nazywane były bardzo różnie, m.in. hooplanes (od nazwy gry hoop-la) oraz cufflinks (spinki do mankietów). Obecnie raczej przyjęły się nazwy ogólne katenany, rotaksany i węzły.

Aktualnie w Chemical Abstracts wszystkie prace dotyczące związków o strukturze nawleczonych cykli, a więc również o

strukturze rotaksanów i węzłów grupowane są pod ogólnym hasłem "catenanes". Bardziej szczegółowych wiadomości odnośnie nazewnictwa struktur i związków topologicznych oraz informatyki w tym zakresie należy szukać w publikacji [37].

3. WIELKOCZĄSTECZKOWE ZWIĄZKI TOPOLOGICZNE

3.1. ZWIĄZKI TOPOLOGICZNE WYSTĘPUJĄCE W PRZYRODZIE

Zanim spróbowano otrzymać wielocząsteczkowe związki topologiczne na drodze syntetycznej, przewidziano [38] i odkryto występowanie ich w przyrodzie. Bardzo ciekawe prace w tym zakresie prowadzą biochemicy zajmujący się kwasami nukleinowymi, zwłaszcza kwasem dezoksyrybunokleincowym (DNA).

Zagadnienie układów topologicznych kwasów nukleinowych wpłynęło na marginesie badania w ogóle mikrostruktur polinukleotydów. Jak wiadomo, większość cząsteczek kwasu DNA występuje w postaci podwójnej spirali, w której pojedyncze, bardzo długie łańcuchy DNA, wiążą się ze sobą parami za pomocą wiązań wodorowych pomiędzy odpowiednimi tzw. zasadami komplementarnymi: adeniną i tyminą oraz guaniną i cytozyną. Ponieważ struktura podwójnej spirali została zaproponowana po gruntownych badaniach przez Watson'a i Crick'a (1953 r.) [39] i wkrótce powszechnie przyjęta jako obowiązująca, zaskoczeniem było odkrycie wirusa z cząsteczką DNA o jednym tylko łańcuchu. Stwierdzono wkrótce, że wirus ten oznaczony symbolem $\phi X174$ posiada jeszcze jedną niezwykłą cechę, a mianowicie jego jednołańcuchowa struktura zamknięta jest w pierścień [40]. W roku 1963 odkryto pierścieniowe struktury również u cząsteczek DNA podwójnie spiralnych. Obecność cyklicznych podwójnie spiralnych DNA stwierdzono m.in. w komórkach bakterii po infekcji wirusem $\phi X174$ [41], [42]. Kosztem treści komórek bakterii na łańcuchu rodzicielskim $\phi X174$ zachodzi synteza potomnych łańcuchów DNA z utworzeniem struktur podwójnych spirali. Ciekawą stroną procesu replikacji z punktu widzenia chemii związków topologicznych jest fakt, że infekcyj-

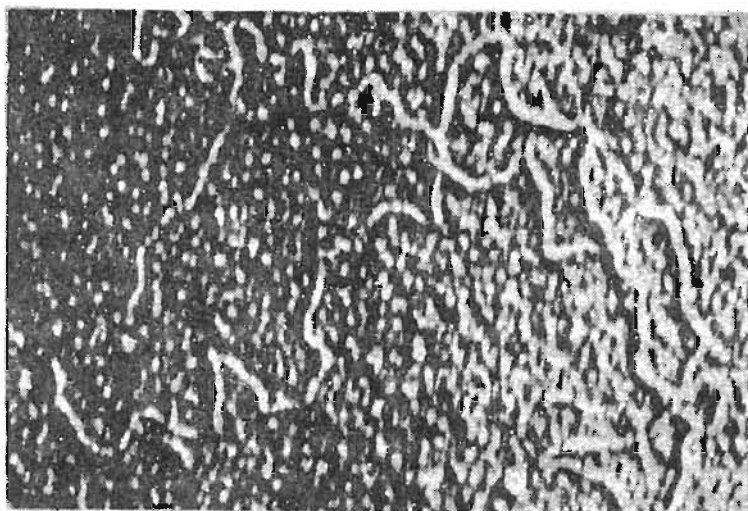
ność w stosunku do bakterii przejawiają jedynie pierścieniowe cząsteczki DNA wirusa ϕ X174 i formą replikatywną wytwarzanego układu jest dwułańcuchowy spiralny DNA również o strukturze pierścienia. Obecnie znanych jest wiele innych przykładów występowania cyklicznych dwułańcuchowych DNA (cyklicznych dubletów) [1]. Istnieją dwa rodzaje struktur pierścieniowych dwułańcuchowego DNA. W jednych dubletach pierścieniowych obie cząsteczki DNA są całkowicie zamknięte w cykle, w innych występują obok cyklu pełnego łańcuchy z jedną, lub więcej przerwami. Nietrudno zauważyć, że dwułańcuchowy DNA o strukturze cyklicznej, w której oba łańcuchy tworzą całkowicie zamknięte pierścienie jest idealnym przykładem związku chemicznego o budowie wielokrotnie skręconej wstęgi Möbiusa [12]. Rozkręcenie dwułańcuchowego cyklicznego DNA (na skutek np. podwyższenia temperatury) bez rozrywania pojedynczych łańcuchów jest pełną analogią do rozcinania wstęgi Möbiusa i prowadzić musi do układów topologicznych, aczkolwiek bardzo skomplikowanych, typu katenanu bądź związku węzłowego.

Rozwinięcie badań nad rozdzielaniem DNA o różnych mikrostrukturach metodą ultrawirowania w roztworze z odpowiednim gradientem gęstości pozwoliło m.in. wyodrębnić układ katenanowy również o prostej budowie, w którym jako ogniva występują po prostu dublety pierścieniowe DNA.

H u d s o n i V i n o g r a d [12] w roku 1967 rozdzielając pierścieniowy dwułańcuchowy DNA na frakcję zawierającą dublety o pierścieniach całkowicie zamkniętych i frakcję z dubletami o pierścieniach również przerywanych, charakteryzujące się różną gęstością, wyodrębnili trzecią frakcję o pośredniej gęstości, w której podejrzewali występowanie połączonych ze sobą obu rodzajów pierścieniowych cząsteczek dwułańcuchowego DNA.

Wykazali oni również w sposób nie budzący żadnych zastrzeżeń, za pomocą mikrografii elektronowej, obecność w tej frakcji układów katenanowych (rys.12). Jako materiał doświadczalny posłużył im DNA z komórki nowotworu ludzkiego, znanej pod nazwą HeLa.

Należy zwrócić uwagę, że przedstawiona na mikrografii cząsteczka posiada co najmniej dwie struktury topologiczne:



Rys.12. Katenan utworzony z cząsteczek DNA. Mikrografia elektronowa

- 1) układ katenanowy dwóch makropierścieni,
- 2) strukturę Möbiusa jednego z makropierścieni.

Układ katenanowy wydaje się być bezsporny. W celu udokumentowania topologii tego układu widoczne na mikrografii miejsca przecinania się pierścieni badane były za pomocą specjalnej techniki. Polegała ona na obserwacji cząsteczki przy zmiennej ostrości obrazu, co pozwoliło ustalić położenie przecinających się łańcuchów pierścieni względem siebie. Na 14 badanych cząsteczek (eksperymenty wykonywane były przez autorów pracy jak i przez 6 innych osób spośród personelu laboratorium) 7 wykazywało cechy związku topologicznego. Żadna z badających osób nie miała wątpliwości co do tego, że w miejscach przecięcia łańcuchy tych cząsteczek nie leżą w jednej płaszczyźnie lecz znajdują się na różnych poziomach, świadcząc o topologicznym charakterze wiązań połączonych pierścieni. Według autorów przynajmniej większość dimerów (monomerem jest dubelt spiralny złożony z 2 pojedynczych cząsteczek DNA) we frakcji o średniej gęstości posiada strukturę katenanu.

Topologiczny charakter wiązań został ustalony również dla wyższych oligomerów ($n > 2$): trimerów, tetramerów, pentame-

rów i heptameru, znalezionych we frakcji niższej (o większej gęstości i pierścieniach całkowicie zamkniętych), a także we frakcji średniej przy większej częstotliwości wirowania.

C l a y t o n i V i n o g r a d [13] stwierdzili również obecność topologicznie związanych cyklicznych dubletów DNA wyodrębnionych z leukocytów człowieka. Wyodrębniane oligomery dubletów miały zasadniczo postać dimerów o budowie katenanu. Wykazano obecność również niewielkiej ilości trimerów i oligomerów wyższych. Badane były próbki pobrane z komórek zdrowych oraz z komórek ludzi chorych na leukemię. DNA ludzi bardziej zaawansowanych w chorobie wykazywał wyższy stopień katenacji.

Występowanie układów katenanowych w DNA wyizolowanym z bakterii *Pseudomonas* BAL 31 po infekcji bakteriofagiem FM2 obserwowali O s t r a n d e r i i n n i [43]. O katenanach DNA donoszą także W a n g [44] oraz S i m p s o n i d a S i l v a [45].

Obserwacja pojedynczych cząsteczek DNA, lub ich prostych połączeń za pomocą mikrografii elektronowej możliwa jest dzięki olbrzymim rozmiarom cząsteczek DNA. Wprawdzie średnica przekroju spirali dwułańcuchowych wynosi ok. 20 Å, zato długość łańcuchów w przypadku np. DNA chromosomu pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*) sięga 1 mm! (masa cząsteczkowa 2 mld). Dzięki sztywności łańcuchów DNA obserwowane są często bądź jako proste pałeczki (w przypadku cząsteczek liniowych), bądź jako rozwinięte cykle, nie zaś w postaci kłębków. Fakt ten stanowi drugi warunek możliwości badania topologii makrocząsteczek za pomocą mikroskopu elektronowego. Można tu odnotować że, jak dla związków małowcząsteczkowych, spektroskopia masowa, tak dla makrocząsteczek (o bardzo dużej masie cząsteczkowej) mikrografia elektronowa jest bezpośrednią i niezawodną metodą identyfikacji związków topologicznych.

Omówione dotąd struktury topologiczne odnosiły się do cząsteczek DNA zamkniętych w cykle wiązaniami kowalencyjnymi.

W a n g i S z w a r t z [11] wykorzystali inną możliwość syntezy topologów, a mianowicie z niektórych cząsteczek DNA liniowych, wykazujących skłonność do dyklizacji poprzez wiązania wodorowe. Syntezy takiej dokonali cyklizując DNA

faga λ w obecności wyodrębnionych wcześniej cyklicznych cząsteczek DNA faga 186. DNA faga λ i DNA faga 186 posiadają na końcach krótkie segmenty jednołańcuchowego polipeptydu. Przy małych stężeniach tworzą one struktury cykliczne poprzez powstające wiązania wodorowe pomiędzy segmentami tej samej cząsteczki. Do syntezy odpowiedniego katenanu użyto DNA znaczonego 5-bromouracylem dla ułatwienia identyfikacji produktów. Produkty reakcji poddawane były ultrawiroowaniu w roztworze z odpowiednim gradientem gęstości (roztwór CsCl w H₂O). Pojawienie się produktów o pośredniej gęstości w stosunku do produktów cyklizacji każdego DNA oddzielnie wskazywało na powstawanie katenanu. W zgodzie z taką sugestią znajdowały się obliczenia kinetyczne dla syntez przy różnych stężeniach pierścieniowego DNA 186. Wydajność katenanu rosła proporcjonalnie do stężenia DNA 186. O obecności dimerycznego katenanu świadczył również brak kohezji pomiędzy obu rodzajami cząsteczek DNA, co wykluczało możliwość łączenia się ich za pomocą wiązań wodorowych międzycząsteczkowo.

3.2. STATYCZNE SYNTEZY POLIMERYCZNYCH ZWIĄZKÓW TOPOLOGICZNYCH

Na wstępie należy przypomnieć o sugestiach występowania układów topologicznych w produktach niektórych polireakcji, omówionych wcześniej. Sugestie te dotyczyły produktów polikondensacji monomerów krzemooorganicznych [6], polichlorku fosfonitrylu [7] oraz najwyższych frakcji produktu metatezy cyklo-dodecenu [18].

Począwszy od roku 1971 ukazało się kilka prac K a r a - g o u n i s a i współpr. [46] - [52], donoszących o otrzymywaniu z małymi wydajnościami polimerycznych i małowcząsteczkowych związków typu katenanów na drodze reakcji kondensacji chlorków kwasów dwukarboksylowych, lub samych kwasów z izocyjanianami, glikolami, bądź z dwuaminami, a także dwuizocyjanianów z glikolami w obecności związków makrocyklicznych. Reakcje prowadzone były na granicy faz z udziałem eterów koronowych i cyklicznych siloksanów jako związków makrocyklicznych.

Typowym przykładem reakcji wg Karagounisa jest kondensacja heksadekanodwukarboksylowego kwasu z 1,12-dodekanodwuaminą, trójmetyloheksametylenodwuwizocyjanianem, lub 1,14-tetradekandiolem w obecności eteru koronowego Crown 60.

Produkty reakcji, otrzymywane przez Karagounisa i współprac., identyfikowane były na podstawie spektroskopii w podczerwieni, widm Ramana oraz NMR. Identyfikacja polegała na ustalaniu zgodności widm z widmami używanych związków makrocyklicznych.

Bardzo ciekawe prace z punktu widzenia chemii związków topologicznych prowadzi się ostatnio w zakresie tzw. systemów IPN (Interpenetrating Polymer Network). W roku 1969, niezależnie od siebie, rozpoczęli intensywne badania nad układami IPN, Frisch [53] i Sperling [54]. Celem badań podjętych przez Frisch'a i współprac. [53], [55]-[62] była m.in. chęć wykazania obecności w systemach IPN wielkocząsteczkowych izomerów topologicznych. IPN można scharakteryzować jako jednofazową mieszaninę usieciowanych dwóch, lub więcej układów utwardzalnych, przy czym procesy sieciowania zachodzą w każdym układzie oddzielnie. Może to być np. utwardzona mieszanina żywicy poliuretanowej i metakrylanu metylu z dwuwinylobenzenem. W układzie żywicy poliuretanowej proces sieciowania następuje poprzez reakcje grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi (reakcje poliaddycji), natomiast sieciowanie układu metakrylanu metylu - dwuwinylobenzenu zachodzi na skutek reakcji polimeryzacji. Jak wiadomo, polimery wykazują raczej ograniczoną mieszalność i dlatego jednofazowość mieszaniny na ogół dotyczy tylko części produktu procesu sieciowania. Logiczne wydaje się poszukiwanie struktur topologicznych w systemach IPN z uwagi na występowanie w nich z pewnością elementów makrocyklicznych. Badania takie są chyba na razie jedynym przykładem badań nad związkami topologicznymi, których wyniki mogą mieć znaczenie nawet na skalę techniczną. W jednej ze swoich prac, poświęconej specjalnie zagadnieniu topologii w IPN, Frisch i współprac. [61] badali wybrane kompozycje w zakresie własności mechanicznych, spektroskopii w podczerwieni, kalorymetrii (DSC) oraz mikrografii elektronowej. Jednym składnikiem kompozycji była zawsze żywica poliuretanowa.

Na 10 badanych mieszanin 9 próbek wykazywało znacznie wyższe wytrzymałości na rozciąganie, niż utwardzone oddzielnie komponenty. Autorzy przypisują zwiększenie wytrzymałości mechanicznej wzrostowi gęstości usieciowania, który w tym przypadku mógł nastąpić jedynie na skutek wzajemnej penetracji topologicznej utwardzanych układów. Poparciem dla tej hipotezy jest brak takiego przyrostu wytrzymałości w przypadku żywicy poliuretanowej o dużej zawartości grup funkcyjnych. Duża gęstość usieciowania chemicznego takiej żywicy mogła być przeszkodą utrudniającą proces wzajemnej penetracji i obniżać statystyczne prawdopodobieństwo katenacji.

Według autorów przyrost wytrzymałości nie mógł być wynikiem łączenia się poszczególnych sieci między sobą za pomocą wiązań chemicznych, czego dowodem była analiza widm w podczerwieni. 4 spośród badanych próbek wykazywały ostre temperatury zeszklenia (wg DSC), pośrednie w stosunku do temperatur poszczególnych układów. Świadczy to o jednofazowości mieszanin i dużym stopniu wzajemnej penetracji. Brak separacji faz dla jednej z tych próbek potwierdzony był badaniami za pomocą mikroskopii elektronowej.

Biorąc pod uwagę ograniczoną mieszalność polimerów jednofazowa struktura niektórych IPN otrzymanych przez Frisch'a i współpr., powstała wbrew przesłankom termodynamicznym. Z punktu widzenia praw termodynamiki bardziej prawdopodobna byłaby zatem równowagowa separacja faz i sytuacja odwrotna wskazywać może na topologiczną interpretację utwardzonych systemów.

Mało przekonujące wyniki badań podają Frisch i współpr. [19] w publikacji dotyczącej syntezy polimerycznego katenanu, w którym jednym składnikiem związku jest usieciowany polibutadien, a drugim (wg przypuszczeń autorów) topologicznie związane z kauczukiem cząsteczki valinomycyny. Valinomycyna jest cyklicznym pepsipeptydem o całkowicie rozwiniętej konformacji pierścieni cząsteczek, zwiększającej możliwość utworzenia związku topologicznego. Eksperyment polegał na sieciowaniu kationowo polibutadienu wymieszanego uprzednio z valinomycyną. Produkt końcowy ekstrahowany toluenem przez 48 h zawierał zaledwie 0,372% valinomycyny. Znaczne usztywnienie kauczuku za-

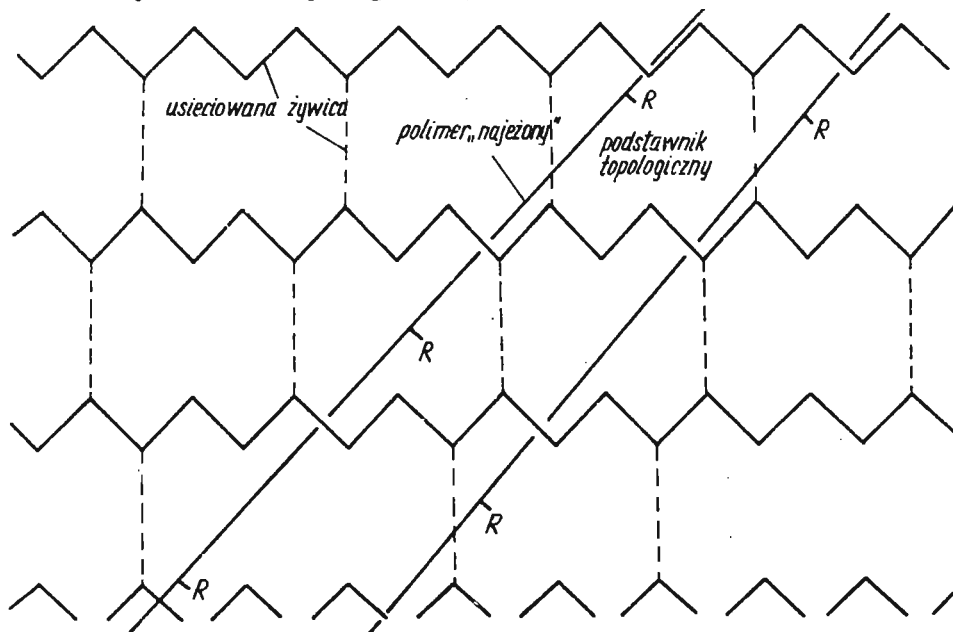
wierającego valinomycynę w porównaniu z kauczukiem usieciowanym bez udziału tego związku autorzy tłumaczą możliwością występowania cząsteczek valinomycyny w postaci połączeń topologicznych z układami pierścieniowymi usieciowanego polibutadienu. Taka interpretacja jest mało uzasadniona ponieważ badania własności mechanicznych autorzy mogli przeprowadzić jedynie na próbkach nieekstrahowanych, zawierających także valinomycynę niezwiązaną. Wydaje się rzeczą równie prawdopodobną, że wiązanie valinomycyny przez sieciowany kauczuk było wynikiem reakcji przenoszenia łańcucha, lub terminacji z udziałem valinomycyny kationowej polimeryzacji nienasyconych elementów polibutadienu.

3.3. BADANIA NAD KIEROWANĄ SYNTEZĄ POLIMERYCZNYCH ZWIĄZKÓW TOPOLOGICZNYCH

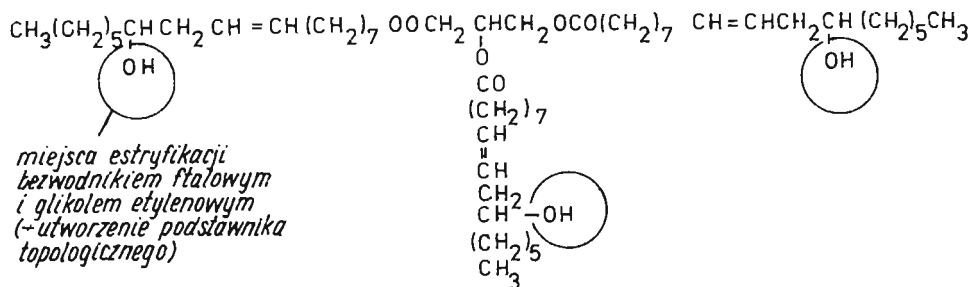
Badania nad syntezą kierowaną związków wielkocząsteczkowych i oligomerów o budowie topologicznej rozpoczął jako pierwszy, autor niniejszej pracy $[63^x]$ - $[68^x]$, $[87^x]$, $[88^x]$ w roku 1968. Wygłoszony komunikat $[64^x]$ w roku 1973 dotyczył badań nad syntezą polirotaksanów w oparciu o beta-cyklodekstrynę, wykonanych we współpracy z prof. Smetsem w czasie rocznego stażu naukowego autora w Louvain. Pierwsza publikacja $[64^x]$ ukazała się w roku 1974 cytowana w Chemical Abstracts w roku 1975. Do roku 1976 nie publikowano żadnych prac o kierowanej syntezie wielkocząsteczkowych związków topologicznych, ani też związków o podobnej budowie. W roku 1976 ukazała się krótka praca $[69]$ na temat syntezy poliamidów z nawleczonymi na łańcuchach polimeru cząsteczkami beta-cyklodekstryny. Autorzy tej pracy nie analizują sposobu połączenia cząsteczek cyklicznych z polimerem ani trwałości związków, chociaż sądząc z wydajności niektórych reakcji (100%) można przypuszczać, że w otrzymanych poliamidach cząsteczki beta-cyklodekstryny łączone są z polimerem rzeczywiście bez udziału wiązań chemicznych. Synteza poliamidów polegała na reakcji dwuamin aromatycznych lub alifatycznych zawartych w adduktach z beta-cyklodekstryną z

chlorkami kwasów tere- i izoftalowego. Gdyby chlorki kwasowe reagowały również z cyklodekstryną, część aminy pozostawałaby w postaci nieprzereagowanej i reakcja nie mogłaby osiągnąć 100% wydajności. Widma IR zamieszczone w pracy nie wykazują znacznej absorpcji w zakresie charakterystycznym dla grup estrowych 1700 cm^{-1} i należy przypuszczać, że chlorki kwasowe reagowały głównie z aminami.

Punktem wyjścia do badań omawianych w dalszej części pracy byłoby intencja wykorzystania struktur makrocyklicznych występujących w utwardzonych żywicach. W znanych dotąd związkach topologicznych co najmniej jeden z elementów jest związkiem makrocyklicznym. Zamierzeniem było znalezienie możliwości uzyskania struktur topologicznych typu polirotaksanu z wykorzystaniem elementów makrocyklicznych żywicy poprzez wprowadzenie do niej polimeru (oligomeru) o budowie liniowej, zawierającego odpowiednio duże (topologiczne) podstawniki. Ostatecznym produktem reakcji miała być utwardzona żywica wzmocniona "najeżonym" dużymi podstawnikami polimerem liniowym przechodzącym współosiowo poprzez elementy makrocykliczne. Schematycznie strukturę układu topologicznego ilustruje rys.13.



Rys.13. Polimer z podstawnikami topologicznymi (R) w usieciowanej żywicę (schematycznie)



Rys. 14. Olej rycynowy estryfikowany bezwodnikiem ftalowym i glikolem

Syntezę opisanego topologu przeprowadzono stosując żywicę poliestrową nienasyconą oraz jako oligomer najeżony produkt estryfikacji oleju rycynowego bezwodnikiem ftalowym i glikolem (rys.14). Według uzyskanych danych [63^x] w najkorzystniejszych kompozycjach otrzymano produkty, w których 40 - 90% wprowadzonego oligomeru w sposób trwały wiązało się z utwardzoną żywicą.

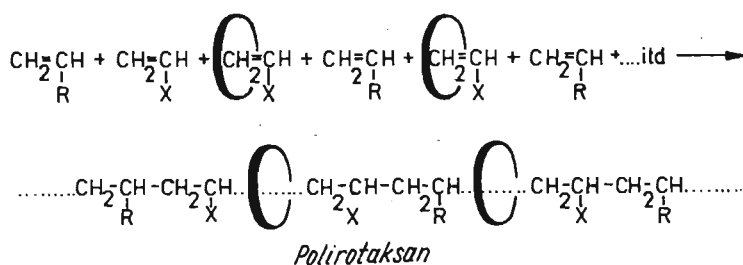
Z badań nad żywicami o strukturach topologicznych zrodziła się myśl syntezy polirotaksanów [64^x]. Po pierwszych niepowodzeniach w pracach z cyklicznym trójetylenotereftalanem oraz cykliczną bis(N-N'-czterometylenobenzydyną) jako związkami makrocyklicznymi badania zasadnicze skierowane zostały na syntezę związków topologicznych z wykorzystaniem jednego z homologów dekstryn Schardingera, a mianowicie beta-cyklodekstryny (beta-CD). Cyklodekstryny stanowią grupę cyklicznych oligomerów D-glikozy, której cząsteczki połączone są ze sobą za pomocą wiązań alfa-1,4-glikozydowych. Cząsteczka beta-CD zawiera 7 reszt glikozydowych w makropierścieniu. Geometrycznie cząsteczki cyklodekstryn zbliżone są do cylindra (rys.8).

Warto przypomnieć, że wcześniejsze próby wykorzystania dekstryn Schardingera do syntezy topologicznych związków małowcząsteczkowych przez jednego z prekursorów chemii związków topologicznych, znanego specjalistę z dziedziny związków makrocyklicznych prof. Luttringhausa zakończyły się niepowodzeniem [5].

Początkowo badania były prowadzone w dwóch kierunkach:

- 1) syntezy polirotaksanów metodą statystyczną.
- 2) syntezy kierowanej.

Prace nad syntezą statystyczną wkrótce zostały przerwane z uwagi na brak pozytywnych wyników badań. Polegały one na kopolimeryzacji w obecności związku makropierścieniowego par monomerów, z których jeden posiadał podstawnik topologiczny. Założywszy, że pewną statystyczną ilość razy łańcuch reagujących ze sobą cząsteczek monomerów przejdzie przez wewnętrzną przestrzeń cząsteczek związku cyklicznego, spodziewano się otrzymać trwałe związki niechemiczne o budowie polirotaksanu (rys. 15) $[64^X]$.



Rys.15. Koncepcja statystycznej syntezy polirotaksanu

3.3.1. Addukty polimeryczne beta - cyklodekstryny otrzymywane radiacyjnie

W badaniach nad syntezą kierowaną wykorzystano właściwość dekstryn cyklicznych do tworzenia krystalicznych związków inkluzyjnych (adduktów) z licznymi substancjami organicznymi. Stwierdzono, że takie związki tworzą się również z niektórymi monomerami winylowymi (styren, metakrylan metylu, chlorek winylidenu i inne) $[64^X]$.

Według danych literaturowych [71]-[75] addukty cyklodekstryn mogą występować w układach krystalicznych o strukturze kanałowej, powstałej na skutek współosiowego ułożenia cząsteczek cyklicznych (rys.16). Wnętrze każdego kanału wypełniają cząsteczki obce.

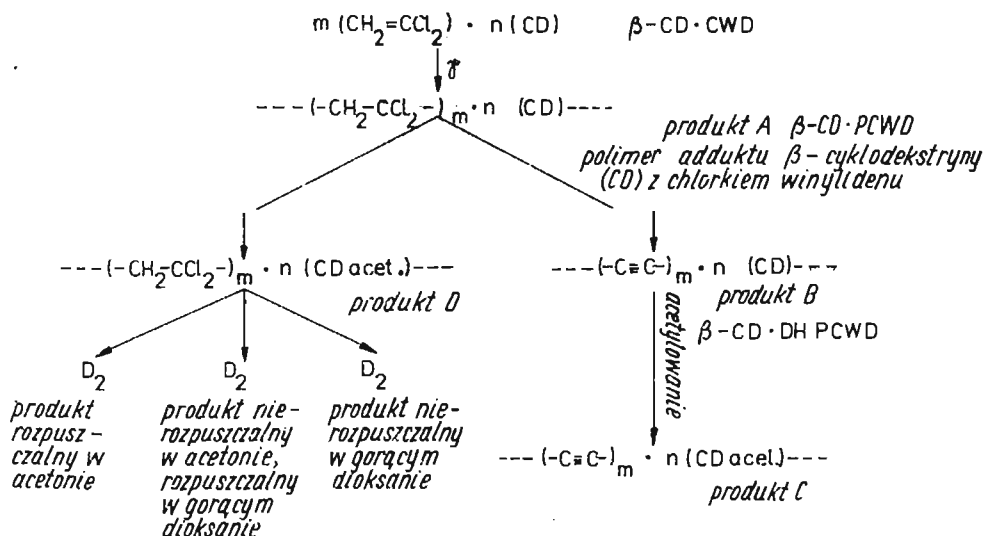


Rys.16. Fragment siatki krystalicznej cyklodekstryny o konstrukcji kanałowej zawierający łańcuch polimeru lub cząsteczki monomeru (schematycznie)

W wyniku polimeryzacji chlorku winylidenu (CWD) i kopolimeryzacji CWD z chlorkiem allilu (CA) w addukcie z beta-CD otrzymano trwałe związki polimeru z cząsteczkami cyklicznymi [64^x]. Polimeryzacja monomerów w kanałowych adduktach beta-CD jest analogią do polimeryzacji monomerów w klatratkach z moczniakiem i tiomoczniakiem [76], [77], przeprowadzonej wcześniej przez Brown'a i White'a oraz do polimeryzacji monomerów w kanałach siatki krystalicznej kwasu choleinowego [78]. Warunki reakcji (naświetlanie promieniami gamma) stosowane przez Brown'a i White'a wykorzystane były również w polimeryzacji w adduktach beta-CD [64^x], [66^x], [67^x].

Produkty polimeryzacji CWD i kopolimeryzacji CWD i CA w adduktach z beta-CD w temperaturze pokojowej można rozpatrywać jako addukty polimeryczne beta-CD·PCWD i beta-CD·(CWD + CA), analogiczne do związków inkluzyjnych małowielkocząsteczkowych. Produkty te zachowują jednak trwałość również w warunkach, w których addukty beta-CD ulegają całkowitej dysocjacji, tzn. pod wpływem działania gorącej wody. Można przypuszczać, że w tych warunkach beta-CD·PCWD i beta-CD·P(CWD + CA) przejawiają własności związków topologicznych. Trwałość związków zostaje zachowana także po ich przekształceniu w postać rozpuszczalną (nietypową dla adduktów) na drodze reakcji dehydro-

chlorowania (łańcucha polimeru) i/lub acetylowania (części węglowodanowej adduktu) (rys.17) [64^X].



Rys.17. Schemat syntezy kierowanej adduktów polimerycznych: $\beta\text{-CD} \cdot \text{PCWD}$ i $\beta\text{-CD} \cdot \text{DH PCWD}$

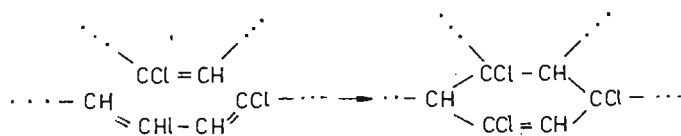
3.3.1.2. Struktura adduktu beta-cyklodekstryny polichloroku winylidenu ($\beta\text{-CD} \cdot \text{PCWD}$)

W rozważaniach nad strukturą adduktu $\beta\text{-CD} \cdot \text{PCWD}$ należy omówić cztery podstawowe zagadnienia:

- 1) strukturę produktu polimeryzacji CWD w addukcie,
- 2) strukturę cząsteczek dekstryny w adduktach polimerycznych,
- 3) rodzaj wiazań pomiędzy łańcuchem polimeru i cząsteczkami dekstryny,
- 4) położenie łańcucha polimeru i cząsteczek dekstryny względem siebie.

3.3.1.2.1. Struktura produktu polimeryzacji chlorku winylidenu w addukcie z beta-cyklodekstryną

Struktura produktu reakcji chlorku winylidenu, poddanego naświetlaniu w addukcie z beta-CD badana była, między innymi, metodą spektroskopii masowej, stosowaną przez Z e m a n a [79] do identyfikacji niektórych polimerów. Próbkę wprowadzano bezpośrednio do źródła spektrofotometru i ogrzewano do temperatury ok. 350°C przy ciśnieniu 10^{-5} Tr. Analizowane były widma masowe produktów rozkładu próbek. Widma MS produktów rozkładu PCWD wycają się potwierdzać [65^x] proponowany [80] dwustopniowy proces destrukcji tego polimeru. W pierwszym etapie powstaje polimer o strukturze $-\text{CH}=\text{CCl}/_n-$, a następnie w etapie drugim ma miejsce reakcja Dielsa - Aldera i w łańcuchu polimeru pojawiają się ugrupowania cyklochlorolefinowe (rys.18).



Rys.18. Reakcja Dielsa-Aldera z udziałem produktu dehydrochlorowania PCWD

Dalsze odrywanie się cząsteczek chlorowodoru prowadzi do układów aromatycznych, przy czym kolejne reakcje I i II etapu procesu rozkładu powodują powstawanie układu aromatycznych pierścieni skondensowanych, a w ostateczności karbonizację polimeru. Odzwierciedleniem etapu I w widmie masowym PCWD jest prawdopodobnie obecność pików jonu macierzystego 1,3,5-trójchlorobenzenu ($m/e = 180$ i 182), który powstaje z pewnością przez cyklizację powstających w rozkładzie dwurodników $\cdot\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}\cdot$.

Etap II może być charakteryzowany obecnością pików jonu czterochloronaftalenu ($m/e = 264$, 266 i 268). W widmach masowych PCWD otrzymywanych przez Zemana występują zarówno piki trójchlorobenzenu jak i czterochloronaftalenu. Widma beta-CD·PCWD [65^x], [67^x] zawierają obok typowych dla beta-CD pików jonów fragmentarycznych ($m/e = 57$, 60 , 73 , 85 , 90 , 126) piki o

$m/e = 180$ i 182 , świadcząc o obecności w addukcie łańcucha PCWD. Obecne są także ślady pików o $m/e = 293, 353, 367, 427, 441$ [81^x]. Piki tej grupy charakteryzują się tym, że odpowiadające im masy tworzą szereg wartości zwiększających się na przemian o 60 i 14 jednostek m/e . Masa 60 odpowiada najprawdopodobniej merom $-CH=CCl-$ w łańcuchu polimeru powstającego z PCWD w I etapie procesu rozkładu. Różnica 14 jednostek masy pomiędzy kolejnymi fragmentami jonu natomiast może odpowiadać pewnej ilości izolowanych grup $-CH_2-$ nie biorących udziału w reakcji dehydrochlorowania [79]. Zeman nie omawia pików powyżej masy jonu czterochloronaftalenu, tym niemniej występowanie wyżej wymienionej grupy pików w widmie PCWD wydaje się uzasadnione. Zastanawia natomiast inny fakt, a mianowicie brak w widmie β -CD·PCWD pików odpowiadających jonowi czterochloronaftalenu. Jest to tym bardziej znamienne, że widmo PCWD otrzymanego również radiacyjnie w próbie kontrolnej bez udziału β -CD zawiera zgodnie z Zemanem zarówno piki trójchlorobenzenu, jak i czterochloronaftalenu. Mogłoby to przeczyć przypuszczeniu, że w addukcie β -CD·PCWD polimerem jest polichlorek winylidenu. Na korzyść jednak PCWD świadczą pewnie badania w podczerwieni wykonane dla niektórych frakcji adduktu [67^x]. Czysty polimer (nie zawierający β -CD), wprowadzając w ilościach śladowych, wyekstrahowany został z β -CD·PCWD działaniem mieszaniny woda - cykloheksanon. Widmo IR tego polimeru bezsprzecznie odpowiada widmu polichloroku winylidenu [67^x]. Zawiera ono wszystkie charakterystyczne dla PCWD pasma absorpcji: 1410, 1360, 1071, 1044, 965, 755 i 657 cm^{-1} .

Działaniem na β -CD·PCWD dwumetyloformamidem [67^x] wyodrębniona była frakcja o dużej zawartości polimeru (71% wag.) z wydajnością 10%. Widmo IR tej frakcji również zawiera podstawowe pasma absorpcji PCWD: 1410, 1360, 1071 i 1044 cm^{-1} . Reprezentuje ona przy tym 1/3 część polimeru zawartego w β -CD·PCWD, a więc świadczy o tym, że nie tylko śladowe ilości, ale i pozostała część polimeru niewymywalna cykloheksanonem jest polichlorkiem winylidenu.

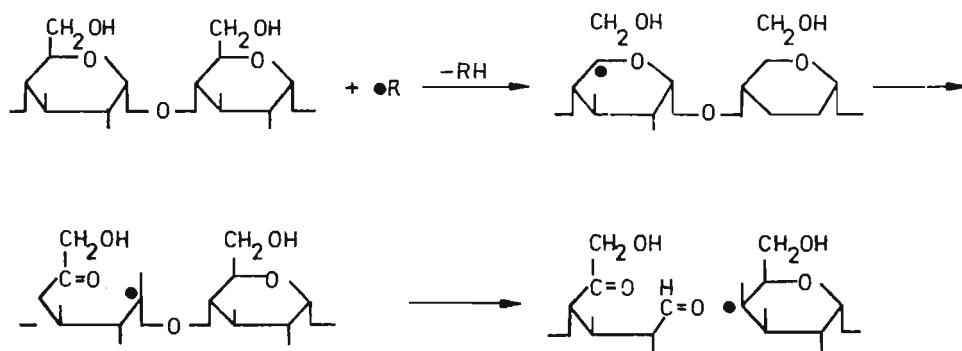
Różnica w widmach masowych PCWD w addukcie i PCWD czystego (brak piku jonu czterochloronaftalenu w widmie pierwszego) wynika więc nie z różnicy w budowie obu polimerów, lecz tkwi

prawdopodobnie w fakcie pozostawania polimeru w kanałach siatki krystalicznej beta-CD. Utrudnia to z całą pewnością tworzenie się pochodnych skondensowanych pierścieni aromatycznych. Ze względów przestrzennych reakcja Dielsa - Aldera zarówno w obrębie tej samej cząsteczki polimeru jak i międzycząsteczkowo wydaje się niemożliwa. Można zatem twierdzić, że produktem naświetlania promieniami gamma CWD w addukcie z beta-CD jest rzeczywiście polichlorek winylidenu. Według danych frakcjonowania [67^x] produkt polimeryzacji zawiera frakcje o stopniu polimeryzacji 1000 i więcej oraz frakcję o stosunkowo niskim stopniu polimeryzacji równym 73.

3.3.1.2.2. Struktura cząsteczek dekstryny w adduktach polimerycznych

W warunkach prowadzenia reakcji polimeryzacji (naświetlanie promieniami gamma) należało brać pod uwagę zagadnienie destrukcji beta-CD w obawie przed możliwością powstawania przynajmniej w części dekstryn o budowie liniowej [82]. Z udziałem wolnych rodników może zachodzić rozrywanie makropierścienia w beta-CD wg schematu podanego na rys.19.

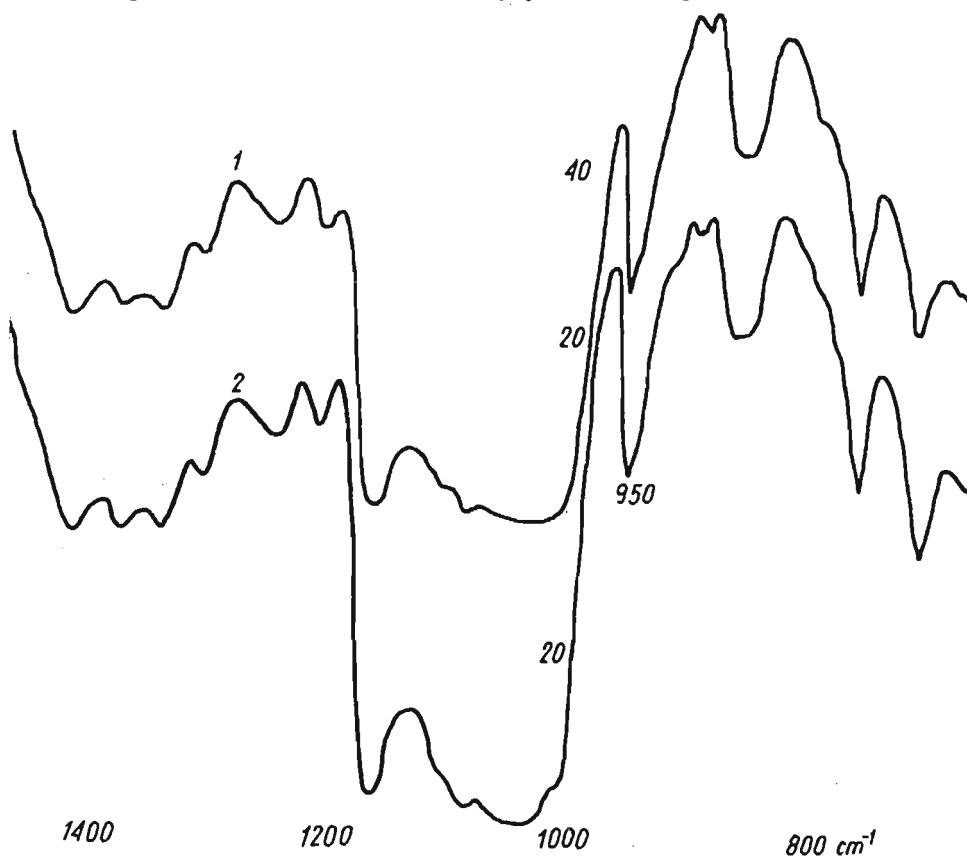
Obecność cyklicznych dekstryn w beta-CD·PCWD wymagała zatem udokumentowania. Miarodajnych wyników dostarczyły badania produktów metodami IR, ¹H i ¹³C NMR oraz chromatografii żelowej.



Rys.19. Mechanizm otwarcia makropierścienia cząsteczki cyklo-dekstryny [82]

Dowodem cyklicznej budowy dekstryn w otrzymywanych adduktach [67^x] jest, między innymi, położenie pasma absorpcji IR charakterystycznego dla drgania pierścienia glikopiranozowego w beta-CD w okolicy 915 - 950 cm^{-1} . Występuje ono w adduktach przy tych samych dokładnie wartościach liczb falowych, jak w widmie czystej beta-CD.

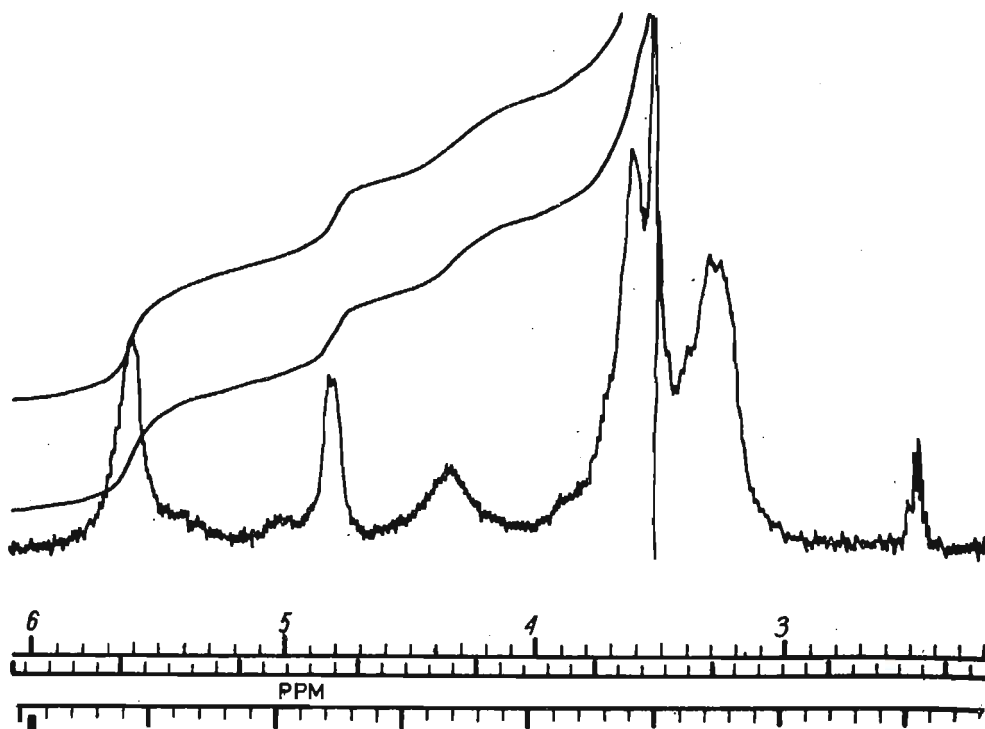
Według Casu i Regiani [83] dla dekstryny z łańcuchem otwartym pasmo to leży w zakresie mniejszych liczb falowych (915 - 928 cm^{-1}), niż w przypadku dekstryn cyklicznych (943 i 948 odpowiednio dla beta- i alfa-CD). Interesujące nas pasmo w widmach IR beta-CD·PCWD i beta-CD·P(CWD + CA) występuje wprawdzie przy nieco wyższej jeszcze liczbie falowej (950 cm^{-1}), ale w tym samym dokładnie miejscu znajduje się również pasmo czystej beta-CD, w widmie wykonanym na tym samym aparacie (Perkin-Elmer) (rys.20). Z pewnością więc pas-



Rys.20. IR (KBr) beta-CD·DH PCWD (1) oraz beta-CD (2)

mo 950 cm^{-1} odpowiada drganiom pierścienia glikopiranozowego w makrocyclicznej cząsteczce beta-CD.

Cząsteczki dekstryn cyklicznych można także identyfikować na podstawie widm $^1\text{H NMR}$ [84]. Wynikiem najpewniejszym jest ustalenie wartości przesunięcia chemicznego dla protonu anomerycznego $\text{C}_1 - \text{H}$ pierścienia glikopiranozowego. Sygnał protonu $\text{C}_1 - \text{H}$ beta-CD występuje w widmie oddzielnie od pozostałych protonów $\text{C} - \text{H}$ pierścienia przy wartości δ 4,81 ppm (DMSO) [67^x], [81^x]. Dla prostych wielocukrów o wiązaniach alfa-1,4-glikozydowych oraz dla amylozy obserwuje się występowanie sygnału protonu anomerycznego w polu niższym przy δ 5 ppm, lub powyżej tej wartości [84]. Spośród badanych adduktów najbardziej czytelne widmo, otrzymane dla beta-CD·P(CWD + CA), zawiera sygnał protonu $\text{C}_1 - \text{H}$ dokładnie przy 4,81 ppm (rys.21) i potwierdza bezsprzecznie cykliczną budowę dekstryn w addukcie.



Rys.21. $^1\text{H NMR}$ beta-CD·P(CWD + CA)

T a b l i c a 1

Rodzaj substancji i warunki pomiaru	Przesunięcia chemiczne atomów węgla beta-CD (ppm)						Intensywności pików odniesione do intensywności piku C ₆					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁ :C ₆	C ₂ :C ₆	C ₃ :C ₆	C ₄ :C ₆	C ₅ :C ₆	
beta-CD; 10% roztwór w DMSO _{d6} wzorzec TMS	101,46	71,84	72,59	81,12	71,63	59,61	1,15	1,87	1,51	1,16	1,86	
beta-CD·P(OXD+CA); 10% roztwór w DMSO _{d6} wzorzec TMS	101,58	71,97	72,67	81,19	71,71	59,66	1,25 1,16	2,00 1,86	1,66 1,54	1,25 1,16	2,00 1,86*	
0,188 g beta-CD rozpusz- zonej w 2,5 ml 5% NaOD wzorzec DMSO _{d6}	65,02	35,28	36,19	43,88	33,97	22,39						
0,188 g frakcji małejczą- steczkowej beta-CD·DH POXD rozpuszczonej w 5% NaOD wzorzec DMSO _{d6}	65,09	35,34	36,24	43,96	34,12	22,57						

* Względne intensywności x 0.93 (mnożnik uwzględniający spadek intensywności piku C₆ dobra-
ny metodą prób i błędów)

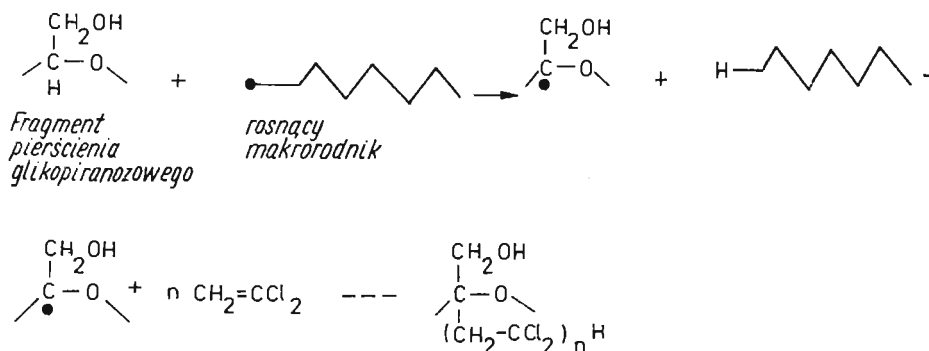
Aczkolwiek analiza widm IR oraz ^1H NMR w wystarczającym stopniu dowodzi zachowania cyklicznej budowy beta-CD w addukcie polimerycznym, dodatkowego dowodu dostarcza analiza widma ^{13}C NMR wykonana dla beta-CD·P(CWD + CA) oraz dla frakcji o małej masie cząsteczkowej dehydrochlorowanego adduktu (beta-CD·DH PCWD) $[67^x]$ (tablica 1). Wyraźne różnice wartości przesunięć chemicznych dla atomów węgla C_1 i C_4 pierścieni glikopiranozowych w dekstrynach cyklicznych i analogicznych związkach liniowych zaobserwowali C o l s o n i inni $[85]$. Różnice te w przypadku amylozy i beta-CD w roztworze NaOH wynosiły dla C_1 1,1 ppm, a dla C_4 2,4 ppm. W przypadku badanych adduktów polimerycznych wystąpiły tylko nieznaczne różnice w wartościach przesunięć, mówiące na korzyść struktury cyklicznej części węglowodanowej adduktów $[67^x]$. Zmiany przesunięć wynosiły 0,07 ppm dla C_1 i 0,08 ppm dla C_4 we frakcji adduktu dehydrochlorowanego, zaś w przypadku beta-CD·P(CWD + CA) 0,12 i 0,07 odpowiednio w stosunku do czystej beta-CD. Warto podkreślić, że dla wszystkich pozostałych węgli, różnice w wartościach przesunięć chemicznych pomiędzy czystą beta-CD i badanymi adduktami nie przekraczały 0,18 ppm. Część cząsteczek beta-CD związanych z polimerem identyfikowana była chromatograficznie w produktach dysocjacji beta-CD·DH PCWD $[67^x]$ (dyskusja poniżej). O zachowaniu cyklicznej budowy beta-CD w beta-CD·PCWD świadczy również zdolność niektórych frakcji beta-CD·DH PCWD do tworzenia związków inkluzyjnych, np. z fluorobenzenem. Dekstryny o budowie liniowej nie są zdolne do tworzenia tego rodzaju połączeń $[67^x]$.

Podsumowując, dotąd przeprowadzoną dyskusję, należy przyjąć, że produktem naświetlania promieniami gamma adduktu beta-CD z CWD jest związek polichlorku winylidenu i beta-cyklodekstryny.

3.3.1.2.3. Rodzaj wiązań pomiędzy łańcuchem polimeru i cząsteczkami beta-cyklodekstryny

Istnieje kilka dowodów potwierdzających brak wiązań chemicznych pomiędzy łańcuchem polimeru i cząsteczkami cyklicznymi

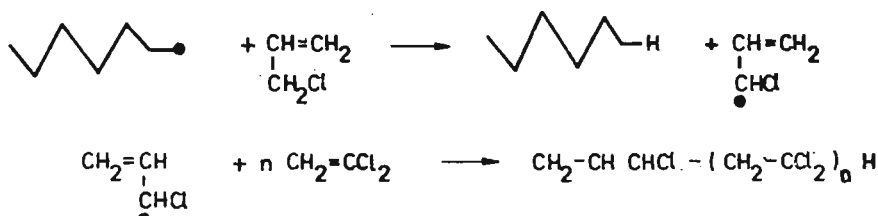
mi w beta-CD·PCWD. Podstawowym założeniem zresztą badań nad dynteżą polimerów o budowie topologicznej poprzez związki inkluzyjne monomerów z cyklodekstrynami było małe prawdopodobieństwo przebiegu reakcji polimeryzacji, lub reakcji ubocznych z udziałem beta-CD. Istniała jednak pewna możliwość łączenia powstającego polimeru z cząsteczkami beta-CD poprzez reakcję przenoszenia łańcucha na beta-CD, zwłaszcza pod wpływem promieniowania gamma [32]. Dla procesu rodnikowego taka reakcja przedstawiona jest na rys.22 (zob. także rys.19).



Rys.22. Reakcja przenoszenia łańcucha na cząsteczkę cyklodekstryny

Wyniki badań nad kopolimeryzacją CWD i CA we wspólnym addukcie z beta-CD [66^x] wskazują, że reakcja przenoszenia łańcucha albo nie zachodzi w ogóle, albo jej udział jest niewielki. W przypadku kopolimeryzacji reakcją konkurencyjną w stosunku do przenoszenia łańcucha na cząsteczkę beta-CD powinna być reakcja przenoszenia na chlorek allilu. Gdyby rzeczywiście łączenie cząsteczek cyklicznych z polimerem następowało na skutek reakcji przenoszenia, w wyniku reakcji konkurencyjnej zawartość beta-CD w polimerycznym addukcie beta-CD·P(CWD + CA) powinna się zmniejszyć w stosunku do beta-CD·PCWD, ponieważ przenoszenie łańcucha na cząsteczkę chlorku allilu nie prowadziłoby do łączenia z łańcuchem cząsteczek beta-CD (rys.23).

Wyniki wskazują, że w przypadku beta-CD·P(CWD + CA) zawartość beta-CD w addukcie jest nawet większa (87,5) niż w beta-CD·PCWD (80%). Można stąd wnioskować, że reakcja przenosze-



Rys.23. Reakcja przenoszenia łańcucha na cząsteczkę chlorku alilu

nia łańcucha nie ma istotnego znaczenia w łączeniu cząsteczek beta-CD z łańcuchem polichlorku winylidenu.

W celu stwierdzenia możliwości udziału innych jeszcze reakcji w tworzeniu wiązań chemicznych w addukcie beta-CD·PCWD przeprowadzona była reakcja polimeryzacji w obecności dekstryn liniowych zamiast beta-CD [64^x]. Stwierdzono, że produktem reakcji w tym przypadku był zawsze czysty PCWD, nie zawierający dekstryn. Wynika stąd jasno, że jedynie struktura pierścieniowa beta-CD odpowiedzialna jest za tworzenie wiązań pomiędzy polimerem i cząsteczkami cyklicznymi. Niestety nie wynika z tego jednocześnie, że powstające wiązania nie są mimo to natury chemicznej. Obawa taka pochodzi stąd, że w przypadku polimeryzacji CWD z udziałem dekstryn liniowych reakcję można było prowadzić jedynie heterofazowo, podczas, gdy w addukcie z beta-CD cząsteczki monomeru i powstający polimer mają bezpośredni kontakt z cząsteczkami cyklicznymi i kinetycznie ewentualna reakcja w adduktach może być w znacznym stopniu uprzywilejowana. Badania w zakresie kopolimeryzacji oraz badania z udziałem dekstryn liniowych podtrzymywały jedynie hipotezę o braku wiązań chemicznych w związku beta-CD i PCWD, jednakże nie udowadniały jej ostatecznie.

Niechemiczny charakter wiązań w addukcie polimerycznym stwierdzono na podstawie badań w zakresie:

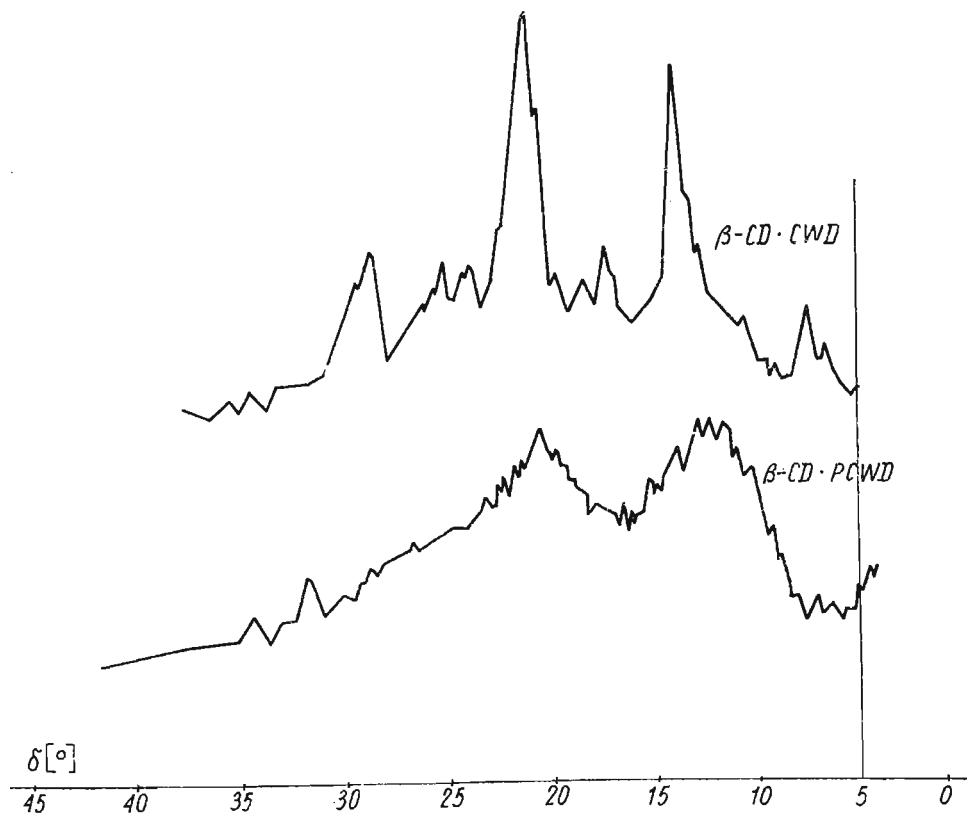
- 1) kopolimeryzacji CWD z metakrylanem metylu (MM) w addukcie,
- 2) rentgenografii,
- 3) spektroskopii ¹³C NMR,
- 4) na drodze dysocjacji adduktu z utworzeniem wolnych cząsteczek beta-CD.

Kopolimeryzacja CWD z MM [66^x] rzuciła istotne światło na zagadnienie wiązań polimer - cząsteczki cykliczne. Wykazała ona, że "rozcienczenie" łańcucha PCWD merami MM prowadzi do osłabienia wiązań polimer - cząsteczki beta-CD, przy czym w przypadku kopolimeru zawierającego tylko 10% wag. merów CWD łańcuch polimeru nie jest zdolny wiązać cząsteczek beta-CD (widmo IR produktu reakcji nie zawiera charakterystycznych pasm absorpcji dla beta-CD w zakresie 1000 - 1200 cm⁻¹ [66^x]). Gdyby założyć występowanie wiązań chemicznych w beta-CD·PCWD, 70 cz.wag. kopolimeru CWD i MM (10 : 90) powinno było wiązać ok. 30 cz.wag. beta-CD (proporcjonalnie do zawartości beta-CD w beta-CD·PCWD; 80 : 20). Ponieważ polimeryzacja adduktu samego MM z beta-CD nie prowadzi w ogóle do trwałych połączeń polimer - cząsteczki cykliczne, należy przypuszczać, że prawdopodobnie w łańcuchu polimeru o składzie 10 : 90 CWD do MM występują już tylko pojedynczo rozproszone mery CWD i trwałość takiego układu rzeczywiście nie powinna być większa od trwałości monomerycznego związku inkluzyjnego CWD z beta-CD. Potwierdzenie tej hipotezy doświadczalnie [66^x] (całkowita dysocjacja adduktu beta-CD·P(CWD+MM)) zgodne jest z założeniem braku wiązań chemicznych w beta-CD·PCWD.

W pewnym stopniu brak wiązań chemicznych w beta-CD·PCWD potwierdzają wyniki badań rentgenograficznych. Z uwagi na to, że siatka krystaliczna beta-CD·CWD w czasie polimeryzacji ulega całkowitej deformacji i beta-CD·PCWD jest substancją bezpostaciową (porównaj dyfraktogramy na rys.24), badania były możliwe tylko dla beta-CD·P(CWD + CA). Produkt ten zachowuje strukturę krystaliczną adduktu monomerycznego [66^x]. Jak wynika z porównania refleksów dyfraktogramów beta-CD·P(CWD + CA) (oraz beta-CD·CWD i beta-CD·MM) (tablica 2) wszystkie substancje wykazują te same odległości międzypłaszczyznowe, a więc siatki krystaliczne we wszystkich przypadkach są jednakowe i tworzą je, te same elementy, wspólne dla nich, tzn. cząsteczki niezmienionej chemicznie beta-CD. Należy zauważyć, że całkowitej pewności odnośnie rodzaju wiązań pomiędzy polimerem i cząsteczkami beta-CD wyniki rentgenograficzne nie dają. W przypadku wewnątrz-pierścieniowej pozycji łańcucha jedno wiązanie chemiczne łańcucha z cząsteczką cykliczną może nie mieć istot-

Wartości "d" (Å) odczytane z dyfraktogramów adduktów

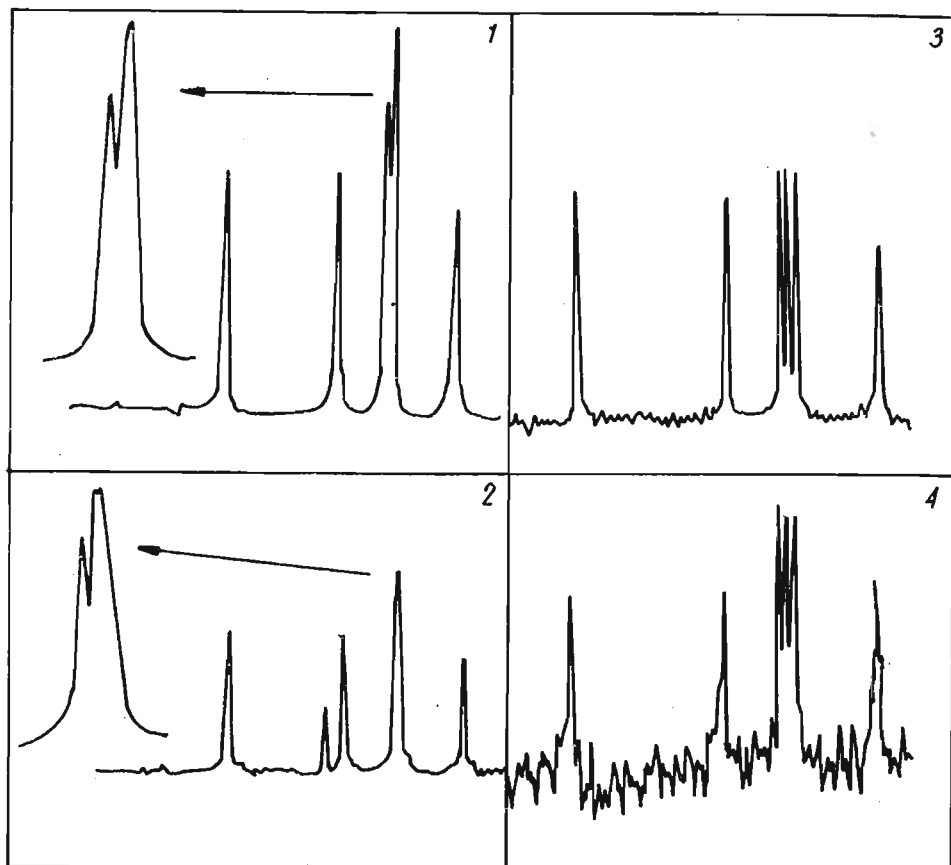
β -CD·CWD	β -CD·MM	β -CD·(CWD+GA)	4,44 w	4,43 w	
			4,20 m	4,25 w	4,30 w
14,8 m	14,8 m	14,8 vw	-	-	-
13,34 s	13,20 w	-	-	4,03 cw	-
12,85 s	12,70 w	12,99 vw	-	-	-
-	9,75 vw	-	3,79 w	3,76 vw	3,73 m
8,998 vw	8,96 vw	9,11 vw			
7,93 m	-	-			
7,56 vs	7,56 vs	7,62 s			
7,11 w	7,07 vw	-			
-	6,60 vw	-			
6,21 w	6,19 w	6,07 w	w - słaba intensywność		
-	5,81 w	-	m - średnia intensywność		
5,72 w	-	5,64 w	s - mocna intensywność		
5,44 w	-	-	v - b.mocna intensywność		
5,20 s	5,22 m	-			
-	-	-			
5,04 vs	5,07 m	5,02 vs			
-	-	-			
-	4,90 s	-			
-	-	-			
4,68 w	-	-			
4,51 m	-	-			



Rys.24. Dyfraktogramy proszkowe adduktu monomerycznego ($\beta\text{-CD}\cdot\text{CWD}$) i adduktu polimerycznego ($\beta\text{-CD}\cdot\text{PCWD}$)

nego wpływu na kanałową strukturę siatki krystalicznej zbudowanej z cząsteczek $\beta\text{-CD}$. Wyniki rentgenograficzne jednak nie przeczą możliwości występowania w addukcie wiązań o naturze niechemicznej. Identyczne, bądź podobne, struktury krystaliczne obserwowane były także w innych przypadkach, o których mowa będzie w dalszej części dyskusji.

Bezsprzecznie o niechemicznym charakterze wiązań polimer - cząsteczki $\beta\text{-CD}$ mówi analiza widma ^{13}C NMR wykonana dla $\beta\text{-CD}\cdot\text{P}(\text{CWD} + \text{CA})$ [67^x]. Addukt kopolimeru i w tym przypadku był dogodniejszym obiektem badań niż $\beta\text{-CD}\cdot\text{PCWD}$, między innymi, z uwagi na dobrą rozpuszczalność w takich rozpuszczalnikach jak DMF i DMSO. Dla samej $\beta\text{-CD}$ uzyskuje się bardzo czytelne widmo ^{13}C NMR (rys.25), z którego łatwo wyliczyć stosunek intensywności pików względem siebie poszczególnych



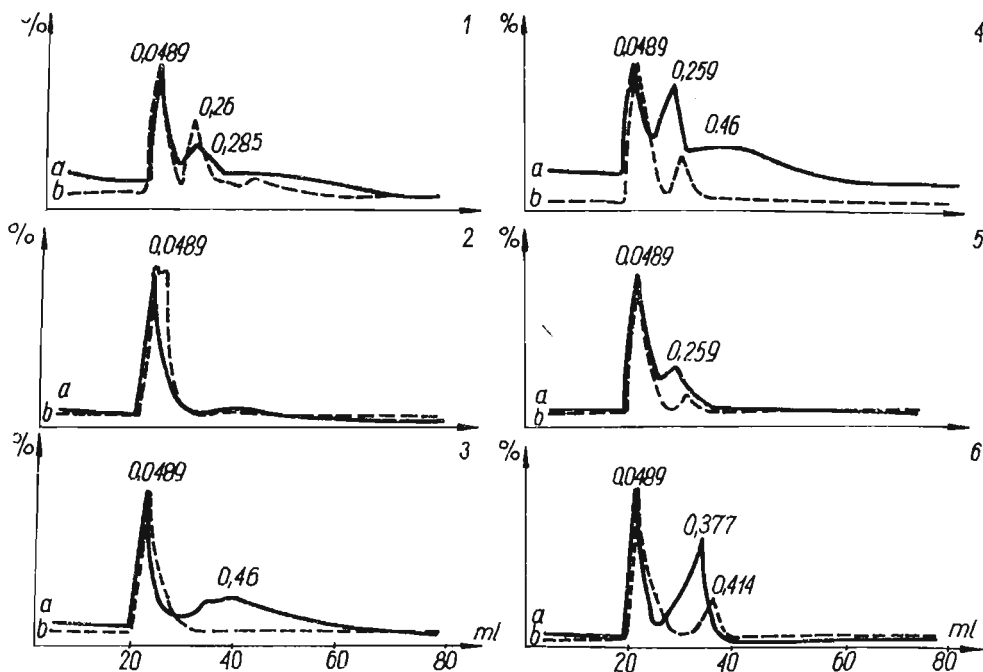
Rys.25. Widma ^{13}C NMR beta-CD w DMSO (1) i w NaOD (3); beta-CD-P(CWD + CA) w DMSO (2); beta-CD-DH PCWD - frakcja małocząsteczkowa w NaOD (4)

atomów węgla w pierścieniach glikopiranozowych (tablica 1). Wychodzą z założenia, że stosunek intensywności pików charakterystycznych dla beta-CD nie powinien ulec zmianie w przypadku adduktów polimerycznych, jeśli beta-CD występuje w tych związkach w postaci chemicznie niezmienionej. W cząsteczce beta-CD mamy 6 grup atomów węgla z 7-ma równocennymi atomami w każdej grupie. W przypadku reakcji chemicznej (gdyby taka miała miejsce), przy dowolnym jednym atomie węgla danej grupy intensywność względna odpowiedniego pik (odniesiona do innego pik tego samego związku) spadnie o $1/7$, czyli o ok. 15% w stosunku do intensywności tego samego pik w widmie beta-CD

wzorcowej. Dla beta-CD·P(CWD + CA) otrzymano widma dobrej rozdzielczości (rys.25) pozwalające na przeprowadzenie analizy ilościowej względnych intensywności pików. Porównane były intensywności pików C_1 , C_2 , C_3 , C_4 i C_5 , odniesione do intensywności pików węgla C_6 w pierścieniach glikopiranozowych w widmie beta-CD·P(CWD+CA) z odpowiednimi wartościami w widmie czystej beta-CD. Okazało się, że intensywności względne pików wszystkich atomów pierścieni glikopiranozowych są praktycznie identyczne (tablica 1), jednakże tylko wtedy, kiedy intensywność pików C_6 w beta-CD·P(CWD+CA) podnieść o 1/14 (liczba 1/14 ustalona została metodą "prób i błędów"). Innymi słowy jedynie intensywność względna pików C_6 w beta-CD·P(CWD + CA), liczona względem intensywności pików dowolnego innego atomu węgla pierścienia glikopiranozowego uległa zmianie i jest mniejsza o 1/14 w stosunku do analogicznej wartości w czystej beta-CD. Oznacza to, że jedynie przy węglu C_6 mogła nastąpić istotna zmiana otoczenia, np. w wyniku reakcji prowadzącej do wiązania chemicznego, ale oznacza to również, że ewentualna reakcja mogła zajść tylko w co drugiej cząsteczce beta-CD. Reakcja w każdej cząsteczce beta-CD musiałaby spowodować spadek intensywności pików dwukrotnie większy, tzn. o 1/7. Według wyników analizy widm ^{13}C NMR zatem co najmniej 50% cząsteczek beta-CD w addukcie beta-CD·P(CWD + CA) nie powinno posiadać wiązań chemicznych z łańcuchem polimeru [67^x].

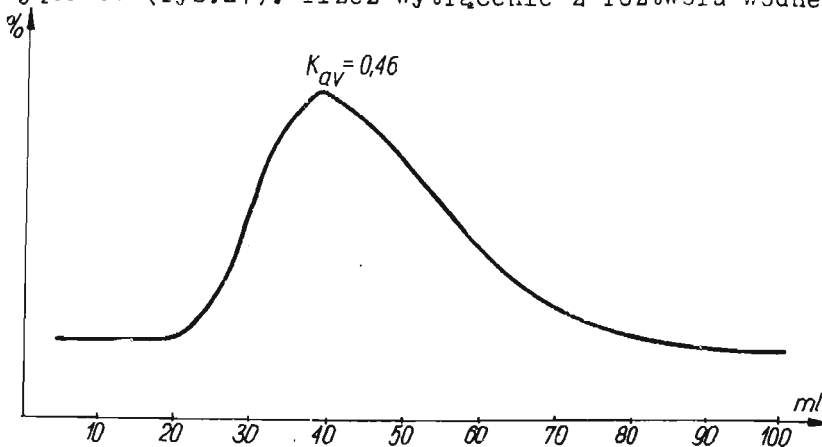
Ostatecznym potwierdzeniem braku wiązań chemicznych pomiędzy PCWD i beta-CD przynajmniej dla części cząsteczek beta-CD są wyniki odpowiedniego frakcjonowania beta-CD·PCWD dehydrochlorowanego (beta-CD·DH PCWD). Stwierdzono, że w określonych warunkach [67^x] (działania fluorobenzenem) związane uprzednio z polimerem niektóre cząsteczki beta-CD ulegają dysocjacji i występują w roztworze w postaci wolnej. Sytuację tę wymownie ilustruje rys. 26.

Eluogram 1 odpowiada ogólnemu produktowi beta-CD·DH PCWD. Głównymi składnikami produktu są 2 frakcje: jedna o współczynniku rozdziału żelowego $K_{av} = 0,0489$ (o większej masie cząsteczkowej) i druga o $K_{av} = 0,26$ wg UV i 0,285 wg IR (o masie mniejszej). Wszystkie składniki absorbują UV, co oznacza, że zawierają polimer (dehydrochlorowany PCWD o sprzężonym ukła-



Rys. 26. Eluogramy produktów frakcjonowania beta-CD·DH PCWD z udziałem fluorobenzenu. Szczegóły w tekście. "a" - wg RI, "b" - wg UV

dzie wiązań nienasyconych [67^x]. Według eluogramu beta-CD·DH PCWD nie zawiera wcale, albo bardzo niewiele, wolnej beta-CD. Beta-CD identyfikowana była jako frakcja o $K_{av} = 0,46$ nie absorbująca UV (rys.27). Przez wytrącenie z roztworu wodnego



Rys.27. Eluogram beta-CD

metanolem ogólnego produktu dehydrochlorowania oddziela się wyższą frakcją ($K_{av} = 0,0489$) od pozostałych składników. Frakcja ta (rys. 2, eluogram 2) poza produktem o $K_{av} = 0,0489$ nie zawiera teraz praktycznie innych składników zwłaszcza wolnej beta-CD. Gdy frakcję o $K_{av} = 0,0489$ poddać w roztworze wodnym działaniu fluorobenzenu $[67^x]$, otrzymamy jako produkt kilka mieszanin opisanych eluogramami 3-6 (rys.26). Zawierają one niezmienną frakcję o $K_{av} = 0,0489$, a niektóre z nich również wolną beta-CD oraz ponownie frakcję niższą polimeru o $K_{av} = 0,259$ i $0,377$ (eluog. 4-6). Z wielkości frakcji oraz na podstawie eluogramów $[67^x]$ można było obliczyć, że wydzielona w postaci wolnej, w wyniku działania fluorobenzenu, beta-CD stanowi 28% od wagi ogólnego produktu beta-CD·DH PCWD. Samo działanie destrukcyjne fluorobenzenu można wytłumaczyć dużą skłonnością tego związku do tworzenia adduktu z beta-CD $[86]$. W przypadku działania na beta-CD·DH PCWD wywołuje on z pewnością dysocjację adduktu, w której prawdopodobnie biorą udział jedynie cząsteczki beta-CD słabo związane z polimerem, z utworzeniem przejściowo własnego adduktu z beta-CD kosztem adduktu polimerycznego. Niezależnie jednak do mechanizmu działania fluorobenzenu faktem jest, że przynajmniej część cząsteczek beta-CD w beta-CD·PCWD z polimerem nie jest chemicznie związane.

3.3.1.2.4. Położenie łańcucha polimeru i cząsteczek beta-cyklodekstryny względem siebie

Bezpośrednio z danych doświadczalnych $[64^x]$ - $[67^x]$, $[87^x]$, $[88^x]$ nie wynika, że w strukturach otrzymywanych polimerycznych adduktów łańcuch zajmuje pozycję współosiową w stosunku do cząsteczek cyklicznych, tzn. znajduje się w układzie intraannularnym (rys.16). Dowodem bezpośrednim będzie pełna struktura adduktów oznaczona rentgenograficznie. W przyszłości taka praca jest zaplanowana. Tym niemniej posiadane już obecnie fakty pozwalają taką hipotezę postawić jako jedynie możliwą. O strukturze intraannularnej świadczy m.in. duża trwałość związków polimerycznych, zwłaszcza beta-CD·PCWD, w porównaniu z ma-

łocząsteczkowymi, a także analogia do związków inkluzyjnych małowcząsteczkowych. Inną, niż intraannularna, budowę adduktów polimerycznych wykluczają posiadane wyniki badań rentgenograficznych [87^x], [88^x].

3.3.1.2.4.1. Trwałość adduktów polimerycznych

Gdyby założyć, że cząsteczki beta-CD stanowią jedynie boczne ugrupowania addycyjne w stosunku do łańcucha polimeru, trwałość beta-CD·PCWD lub beta-CD·P(CWD + CA) nie powinna się różnić od trwałości związków addycyjnych małowcząsteczkowych. Nie powinna bowiem odgrywać żadnej roli w takim przypadku długość łańcucha związku będącego w addukcie z beta-CD. Przykładami polimerycznych adduktów, w których małowcząsteczkowy składnik występuje jako boczne ugrupowanie addycyjne są produkty polimeryzacji adduktów mocznika i tiomocznika z niektórymi monomerami [76], [77]. Addukty te łatwo ulegają dysocjacji z wydzieleniem czystego polimeru pod wpływem wody. Beta-CD·PCWD nie ulega dysocjacji ani pod wpływem wody (rozwieszczalnika dla beta-CD powodującego dysocjację adduktów małowcząsteczkowych) [64^x], ani pod wpływem cykloheksanonu (rozwieszczalnika dla PCWD). Śladowe ilości PCWD wymywane są z adduktu jedynie działaniem wrzącej mieszaniny woda - cykloheksanon [67^x].

3.3.1.2.4.2. Struktura małowcząsteczkowych adduktów beta-cyklodekstryny

Nie ma powodu aby przypuszczać, że inne jest usytuowanie łańcucha polimeru i inne cząsteczek małych w adduktach z cyklodekstrynami. Wprawdzie do niedawna również struktura adduktów małowcząsteczkowych nie była jednoznacznie ustalona, to jednak powszechnie panowała opinia, że cząsteczki "goście" w adduktach z cyklodekstrynami zajmują pozycje wewnątrzpięścienne. Obecnie, w przypadku adduktów małowcząsteczkowych, sprawa została rozstrzygnięta całkowicie na korzyść wewnątrzpięściennej.

cieniowej struktury. Niepodważalnych dowodów dostarczyły badania rentgenograficzne ustalające pełną budowę adduktu alfa-CD i octanu sodowego [73]. W innej pracy [74] poraz pierwszy wykazano oddziaływanie cząsteczek "gości" na jądrowy rezonans magnetyczny atomów wodoru pierścieni glikopiranozowych cząsteczki beta-CD i w ten sposób ustalono współosiową w stosunku do beta-CD pozycję zamkniętych w addukcie cząsteczek. Pracę tę wykonano przy użyciu aparatury NMR o dużej rozdzielczości (100 i 220 MHz). Wychodzą z założenia, że jeśli w związku inkluzyjnym cząsteczki obce zamykane są wewnątrz makropierścienia cyklodekstryny, powinien być obserwowany wpływ asocjacji na przesunięcia chemiczne protonów glikopiranozy, skierowanych do wewnątrz (H-3 i H-5) oraz znajdujących się w pobliżu wnętrza makropierścienia (H-6). Jeżeli natomiast cząsteczki obce zajmują miejsca na zewnątrz pierścienia, powinny ulec zmianie przesunięcia chemiczne protonów H-1, H-2 i H-4, skierowanych na zewnątrz makropierścienia cyklodekstryny. Zgodnie z przewidywaniami wystąpiły różnice przesunięć protonów H-3, H-5 i H-6 w badanych produktach w stosunku do czystej beta-CD. Na kilkanaście badanych związków inkluzyjnych 10 wykazywało zmiany w przesunięciach chemicznych protonów H-3 w zakresie $\Delta\delta = 0,11 - 0,21$ ppm, a 12- w przesunięciach chemicznych protonów H-5 w zakresie $\Delta\delta = 0,11 - 0,28$ ppm. $\Delta\delta$ dla protonów H-6 była mniejsza, ale w większości przypadków powtarzalna i wynosiła $0,06 - 0,08$ ppm. $\Delta\delta$ protonów H-1, H-2 i H-4 nie przekraczała na ogół wartości $0,03$ ppm.

3.3.1.2.4.3. Badania rentgenograficzne

Produkt polimeryzacji (beta-CD·PCWD), jak już wspomniano powyżej, jest substancją bezpostaciową (rys.24) i nie można było dla niego przeprowadzić badań rentgenograficznych. W postaci krystalicznej występuje beta-CD·P(CWD + CA) [66^x] oraz monokrystaliczna frakcja beta-CD·DH PCWD [67^x].

Celem badań rentgenograficznych było określenie parametrów komórki elementarnej siatki krystalicznej [88^x] i na tej podstawie dokonanie oceny struktury polimerycznych adduktów [87^x].

Znając objętość komórki elementarnej oraz grupę przestrzenną układu krystalicznego można wnioskować o wzajemnym położeniu łańcucha polimeru względem cząsteczek beta-CD, a nawet wykluczyć możliwość ekstraannularnej budowy adduktu [87^x].

Z danych dotąd opublikowanych w literaturze [71], [75], [89], [90] odnośnie krystalografii strukturalnej beta-CD i jej adduktów małowcząsteczkowych wynika, że prawdopodobnie w zależności od wielkości cząsteczek włączanych beta-CD krystalizuje w różnych grupach przestrzennych o zmiennych elementach symetrii. Beta-CD, zawierająca 14% wag. wody krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalicznym w grupie przestrzennej $P2_1$. Z wartości stałych sieciowych komórki elementarnej ($a = 15,27 \text{ \AA}$; $b = 10,24 \text{ \AA}$; $c = 20,93 \text{ \AA}$; $\beta = 68,0^\circ$) obliczona objętość komórki wynosi 3032 \AA^3 [89]. Tak samo krystalizuje beta-CD z wyższymi n-alkoholami [71]. Addukt (beta-CD) $_2 \cdot (\text{NaJ})_3 \cdot \text{J}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje również w układzie jednoskośnym, lecz w grupie przestrzennej C2. Objętość komórki elementarnej wynosi dla niego 7037 \AA^3 [75].

H a m i l t o n i inni [90] otrzymali addukt beta-CD z kwasem addamantanokarboksylowym z układem trójskośnym i grupą przestrzenną P1 oraz addukty izomorficzne z 5 innymi związkami w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną C2. Z danych H a m i l t o n ' a [90] wyliczona objętość komórki elementarnej dla grupy P1 wynosi 1660 \AA^3 , zaś dla grupy C2 - 6960 \AA^3 [87^x].

Znając grupy przestrzenne i objętości komórek elementarnych obliczmy teraz, jaka objętość w komórce elementarnej przypada na 1 cząsteczkę beta-CD w omawianych przypadkach. Według wymogów elementów symetrii w kryształach [91] dla każdej z powyższych grup przestrzennych komórka elementarna zawiera określoną ilość identycznych cząsteczek. W grupie P1 komórka zawiera 1 cząsteczkę lub jej wielokrotność "n", w grupie $P2_1$ - 2 cząsteczki lub "n·2" cząsteczek, a w grupie C2 komórka zawiera 2 lub 4 cząsteczki bądź "n·2" lub "n·4" cząsteczek. Znając objętość cząsteczki beta-CD można wskazać rzeczywistą ilość cząsteczek beta-CD w komórce. Objętość cząsteczki beta-CD można obliczyć najłatwiej z danych dla beta-CD, zawierającej wodę krystaliczną [89], po odjęciu objętości przypadającej na czą-

steczki wody. Według takich obliczeń objętość cząsteczki beta-CD wynosi 1357 \AA^3 [87^x]. Oznacza to, że w interesujących nas przypadkach w komórce elementarnej adduktu beta-CD z kwasem adamantanokarboksylowym mieści się najwyżej jedna cząsteczka beta-CD, adduktu z wodą - 2 cząsteczki, adduktu z jodem - 4 cząsteczki, oraz w izomorficznych kryształach, otrzymanych przez Hamiltona - również 4 cząsteczki. Gdy podzielimy teraz objętości komórek elementarnych na ilość cząsteczek beta-CD w komórce, otrzymamy objętość przypadającą na 1 "cząsteczkę" adduktu. Dla odpowiednich adduktów będą to następujące wartości: 1660, 1516, 1760 i 1740 \AA^3 [87^x].

Jak widać z powyższych danych, niezależnie od układu krystalograficznego i grupy przestrzennej, w jakich krystalizują addukty beta-CD z substancjami małowcząsteczkowym, objętość przypadająca na jedną cząsteczkę w komórce elementarnej jest podobna i dla badanych związków mieści się w granicach $1500 - 1760 \text{ \AA}^3$. Zbliżone do siebie wartości objętości "cząsteczek" adduktów są zgodne z ustaloną intraannularną budową małowcząsteczkowych adduktów cyklodekstryn - cząsteczki obce zajmują miejsca w wolnych wewnętrznych przestrzeniach cząsteczek cyklodekstryn nie zwiększając objętości komórki elementarnej [87^x].

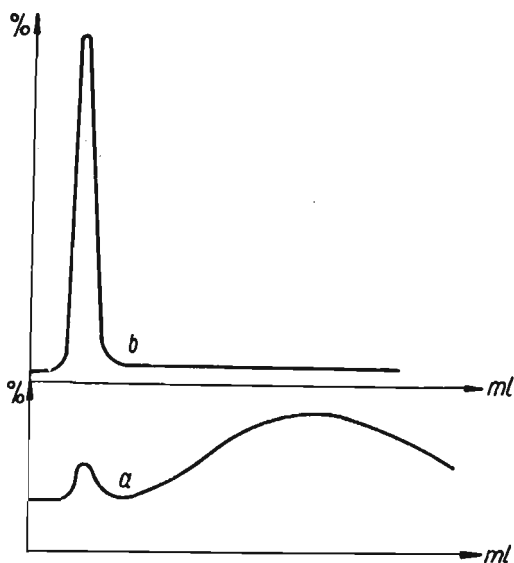
Wracając do omawianych adduktów polimerycznych, należy przypuszczać, że jeśli zakłada się dla nich budowę również intraannularną, objętość komórek elementarnych przypadająca na 1 cząsteczkę beta-CD w tych związkach nie powinna przewyższać wartości dla związków małowcząsteczkowych.

Adduktu beta-CD·P(CWD + CA) nie udało się niestety otrzymać w postaci monokrystalicznej i wyznaczyć dla niego stałych sieciowych. O wymiarach komórki elementarnej tego związku można sądzić jedynie pośrednio porównując dyfraktogramy proszkowe beta-CD·P(CWD + CA) i adduktów małowcząsteczkowych beta-CD·MM oraz beta-CD·CWD (tablica 2) [66^x]. Podobieństwo dyfraktogramów (jednakowe odległości międzypłaszczyznowe "d") wskazuje na podobieństwo komórek elementarnych. Oznacza to, że i objętość komórki elementarnej przypadająca na cząsteczkę beta-CD w addukcie beta-CD·P(CWD + CA) jest zbliżona do wartości charakteryzującej addukty małowcząsteczkowe.

Wartości liczbowe parametrów komórki elementarnej można było ustalić dla tzw. monokrystalicznej frakcji (MF) [83^x]. MF jest jedną z frakcji produktu (beta-CD·DH PCWD) powstałego w wyniku dehydrochlorowania adduktu beta-CD·PCWD. Frakcja ta krystalizuje w postaci pojedynczych kryształów z wodno-alkoholowych roztworów. Monokryształy tej frakcji zawierają 83% wag. wolnej beta-CD oraz 12% beta-CD związanej z polimerem. Polimer stanowi ok. 5% wag. frakcji [67^x]. Monokryształy są zatem produktem współkrystalizacji wolnej beta-SD i polimerycznego adduktu, zawierającego ok. 70% elementów cyklicznych. MF krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P21. Wyznaczone stałe sieciowe są następujące: $a = 14,92 \text{ \AA}$; $b = 15,30$; $c = 14,58$ i $\beta = 120^\circ$ [88^x]. Wyliczona objętość komórki elementarnej wynosi 2877 \AA^3 . Komórka nie mieści więcej niż 2 cząsteczki beta-CD, a więc objętość przypadająca na 1 cząsteczkę beta-CD równa się 1440 \AA^3 . Układ krystaliczny MF różni się od znanych adduktów beta-CD, dla których na ogół wymiary komórek elementarnych są wielokrotnością wielkości 10, 12 i 16 [90]. MF tworzy strukturę pseudoheksagonalną, tzn. o zbliżonych do siebie wartościach a , b i c . Mimo więc, że zdecydowana większość cząsteczek beta-CD znajduje się w postaci wolnej MF krystalizuje w sposób odmienny niż małowcząsteczkowe addukty. Widać wyraźny wpływ polimerycznego adduktu na sposób upakowania samej beta-CD w siatce krystalicznej. Pseudoheksagonalną strukturę krystaliczną tworzy również addukt alfa-CD·2J₂·KJ, któremu przypisuje się także strukturę kanałową o koaksjalnym upakowaniu cząsteczek cyklodekstryny [72]. Najistotniejszy jednak, dla naszych rozważań, jest fakt, że objętość przypadająca na 1 cząsteczkę beta-CD w komórce elementarnej MF nie jest większa, lecz nawet mniejsza od podanych wyżej wartości dla adduktów małowcząsteczkowych. Fakt ten można wytłumaczyć jedynie zakładając wewnątrzkanałowe (intraannularne) położenie łańcucha polimeru w beta-CD·DH PCWD. Pozycja ekstraannularna (długołańcuchowy podstawnik boczny cząsteczki beta-CD) musiałaby prowadzić niewątpliwie do zwiększenia komórki elementarnej, a nie jak wynika z danych krystalograficznych do ściślejszego wręcz upakowania siatki krystalicznej. Intra-

annularna struktura beta-CD·DH PCWD mówi jednoznacznie o takiej samej budowie w przypadku beta-CD·PCWD.

Odkryty został również układ krystaliczny, w którym występują elementy adduktu polimerycznego i czysta beta-CD, identyczny ze strukturą krystaliczną Beta-CD·H₂O [87^x]. Układ ten powstaje z tych samych roztworów, z których krystalizuje MF, jeśli wprowadzić do nich nadmiar czystej beta-CD.

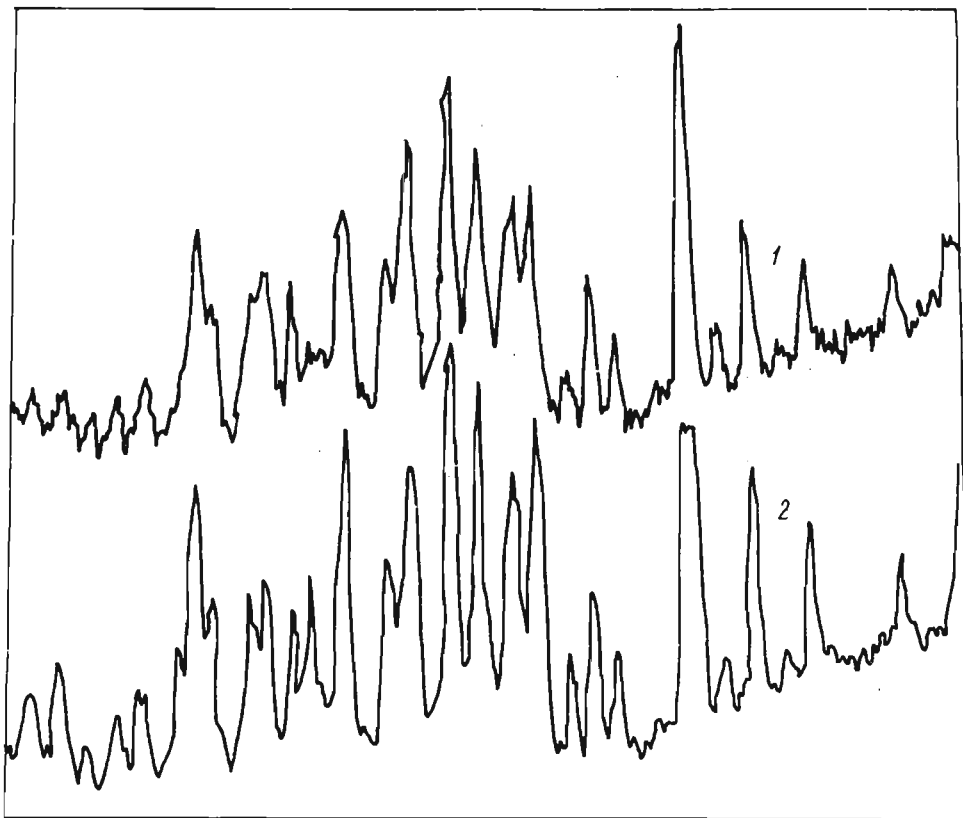


Rys.28. Eluogramy produktu współkrystalizacji czystej beta-CD i adduktu polimerycznego. "a" - wg RI, "b" - wg UV

Rys.28 przedstawia aluogramy produktu współkrystalizacji czystej beta-CD oraz adduktu polimerycznego (6,5% w stosunku do beta-CD).

Na rys.29 natomiast zamieszczone zostały odpowiednie dyfraktogramy. Identyczność dyfraktogramów oraz wynikająca stąd identyczność struktur krystalicznych świadczy o tym, że addukt polimeryczny doskonale pasuje do siatki krystalicznej beta-CD i wyklucza możliwość występowania polimeru jako łańcucha bocznego cząsteczek beta-CD.

Intraannularne położenie łańcucha PCWD z pewnością jest przyczyną dużej trwałości adduktu beta-CD·PCWD w porównaniu z adduktami maźcząsteczkowymi. Z pewnym przybliżeniem można wy-



Rys.29. Dyfraktogramy proszkowe czystej beta-CD (2) i produktu współkrystalizacji beta-CD z adduktem polimerycznym

liczyć siłę z jaką łańcuch polimeru utrzymywany jest w addukcie. Według danych pomiarów masy cząsteczkowej i składu adduktu $[67^x]$ w niższej frakcji stopień polimeryzacji łańcucha polimeru wynosi średnio 73. W adduktach cyklodekstryń rozpatruje się 3 rodzaje sił występujących pomiędzy cząsteczką dekstryny i cząsteczką zamkniętą: wiązania wodorowe [92], siły van der Waalsa [93] i tzw. współdziałanie hydrofobowe wnętrza cząsteczki cyklodekstryny i części hydrofobowej cząsteczki włączonej [94]. Wiązania wodorowe, najmocniejsze spośród wymienionych, związku inkluzyjnego tworzą się przede wszystkim pomiędzy grupami hydroksylowymi dekstryny, jednakże w zależności od rodzaju substancji włączonej mogą powstawać one również z udziałem odpowiednich atomów lub grup atomów cząsteczki

"gościa". W przypadku beta-CD·PCWD słabe wiązania wodorowe (1 - 2 kcal/mol) możliwe są z udziałem atomów chloru [95] w łańcuchu polimeru. Według składu chemicznego beta-CD·PCWD (20% PCWD i 80% wag. beta-CD) [64^x] na jedną cząsteczkę beta-CD przypadają 3 mery - CH₂-CCl₂-. Tworzą one segment o długości ok. 7,60 Å. Wielkość ta w przybliżeniu zgadza się z długością kanału jednej cząsteczki beta-CD (ok. 8,5 Å) według danych literaturowych dla adduktów małocząsteczkowych [75]. Łańcuch polimeru w beta-CD·PCWD jest zatem całkowicie schowany w kanale dokładnie przylegających do siebie cząsteczek beta-CD, jak schematycznie przedstawia rys. 16.

Spośród 6 atomów chloru każdego segmentu łańcucha prawdopodobnie tylko 4 skrajne mogą brać udział w tworzeniu wiązań wodorowych z grupami hydroksylowymi, znajdującymi się tylko na końcach kanału cząsteczki beta-CD. Jeżeli więc wziąć pod uwagę, że na 146 atomów chloru (stopień polimeryzacji 73) wzdłuż łańcucha polimeru 97 (2/3 wszystkich atomów chloru) utworzy wiązania wodorowe, siła wiązania polimeru w kanale siatki krystalicznej adduktu beta-CD·PCWD może sięgać ponad 100 kcal/mol, osiągając wartość kilku wiązań kowalencyjnych. Łańcuchy polimeru we frakcjach wyższych (stopień polimeryzacji ok. 1000) utrzymywane są w kanale z jeszcze większą siłą. Trwałość adduktu beta-CD·PCWD należy rozpatrywać także biorąc pod uwagę możliwość dysocjacji poprzez zsuwanie się kolejnych makrocycli z łańcucha polimeru. Taki proces dysocjacji może dotyczyć, jeśli nie wszystkich, to przynajmniej cząsteczek beta-CD znajdujących się na końcach łańcucha polimeru. W beta-CD·PCWD cząsteczka cyklodekstryny powinna utrzymywać się w sąsiedztwie drugiej cząsteczki za pomocą 7 wiązań wodorowych z udziałem 7 grup O₆H z jednej strony makropierścienia oraz 7 grup O₃H ze strony drugiej analogicznie do ustalonej budowy adduktu alfa-CD z octanem potasowym [73].

Energia wiązań wodorowych zależy oczywiście od odległości na jaką grupy hydroksylowe cząsteczek beta-CD w addukcie mogą zbliżyć się do siebie. Rzeczywiste odległości międzycząsteczkowe będą ustalone jedynie w wyniku zbadania pełnej struktury krystalicznej beta-CD·PCWD. Według aktualnie posiadanych parametrów dla beta-CD·PCWD wiemy, że długość kanału przypadająca na

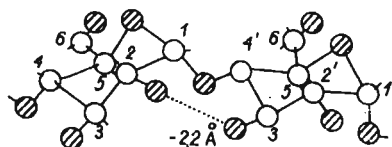
1 cząsteczkę beta-CD wynosi $7,60 \overset{\circ}{\text{Å}}$ i że jest ona mniejsza niż obliczana dla adduktów małowcząsteczkowych (ok. $8,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$), w tym również dla adduktu beta-CD z wodą [75]. Wiadomo już, że stopień upakowania cząsteczek beta-CD w beta-CD·PCWD jest większy niż w adduktach małowcząsteczkowych i niewykluczone, że różnica w upakowaniu wiąże się ściśle z różnicą w odległościach między cząsteczkami beta-CD wzdłuż osi kanału (tzn. z obliczaną długością kanału 1 cząsteczki beta-CD). Możemy zatem śmiało przypuszczać, że długość wiązań wodorowych nie będzie większa niż w adduktach małowcząsteczkowych.

Jeżeli rozpatrzymy addukt beta-CD z wodą, w którym dominują bezspornie wiązania wodorowe i w którym brak jakichkolwiek przeszkód sterycznych (małe wymiary cząsteczek obcych), aby tworzyły się wiązania wodorowe o najwyższej energii, możemy szacować, że w addukcie beta-CD·PCWD występują wiązania wodorowe co najmniej o średniej energii (ściślejsze upakowanie cząsteczek w siatce niż w addukcie z wodą), którą dla grup OH można przyjąć równą ok. 5 kcal/mol [77]. Zatem wszystkie wiązania występujące pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami beta-CD w beta-CD·PCWD utworzą razem siłę ok. 35 kcal/mol, równą słabemu wiązaniu kowalencyjnemu.

W związku małowcząsteczkowym wiązanie takie tylko w sposób nietrwały łączy ze sobą cząsteczki cyklodekstryny, ponieważ każde z wiązań wodorowych może być rozrywane kolejno. Rozważmy, jak sytuacja przedstawia się w przypadku beta-CD·PCWD. Jeżeli przyjrzeć się modelowi takiego adduktu można stwierdzić, że sztywny łańcuch PCWD doskonale przystaje do wnętrza cząsteczki beta-CD i prawie całkowicie ogranicza ruchy wahadłowo-rotacyjne segmentów glikopiranozy wokół wiązań alfa-1,4-glikozydowych. Stwarza to wrażenie, że cząsteczka beta-CD może odsunąć się od cząsteczki sąsiedniej w addukcie beta-CD·PCWD jedynie zrywając wszystkie mostki wodorowe jednocześnie.

Ruchy wahadłowo-rotacyjne można by oceniać na podstawie analizy widm ^1H NMR i ^{13}C NMR wg wartości przesunięć chemicznych wodorów O_2H i O_3H oraz atomów węgla C_2 i C_3 . Grupy O_2H i O_3H biorą udział w tworzeniu mostków wodorowych pomiędzy sąsiednimi pierścieniami glikopiranozowymi beta-CD (rys.30) [84].

Rys.30. Wiązanie wodorowe pomiędzy sąsiednimi pierścieniami glikopiranozowymi makropierścienia cyklodekstryny [84]. Kule białe - atomy tlenu. Atomy wodoru pominięto



Odległości zaś pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich pierścieni glikopiranozowych przy węglach C_2 i C_3 są funkcją rotacji jednostek glikopiranozy wokół wiązania alfa-1,4-glikozydowego [84]. Ograniczenie ruchów wahadłowo-rotacyjnych w beta-CD·PCWD powinno zmniejszać zależność od temperatury odległości pomiędzy grupami O_2H i O_3H w sąsiednich jednostkach. To z kolei musi znaleźć odbicie w mniejszej zależności od temperatury przesunięć chemicznych wodorów O_2H i O_3H oraz atomów węgla C_2 i C_3 w beta-CD·PCWD w porównaniu z beta-CD.

Ścisłe przyleganie łańcucha PCWD do wnętrza cząsteczek beta-CD trudno jest przedstawić graficznie, można natomiast wyrazić je przez porównanie objętości wnętrza cząsteczek beta-CD i segmentu polimeru, który je wypełnia [81^x]. Mając długość łańcucha przypadającego na jedną cząsteczkę beta-CD równą 7,60 Å i średnicę wnętrza, obliczoną według danych dla alfa-CD i gamma-CD (odpowiednio 5,0. i 7,5 Å) [75] równą 6,25 Å otrzymujemy objętość wnętrza = 233 Å³. Objętość segmentu $-(CH_2-CCl_2)_3$ - wypełniającego wnętrze cząsteczki beta-CD można obliczyć przyjmując dla $-CH_2-$ objętość 16,27 i dla $-CCl_2-$ - 46,46 Å³ [96]. Otrzymujemy 188 Å³. Porównanie bezpośrednio otrzymanych objętości wypada niekorzystnie w świetle postulowania dokładnego przystawiania łańcucha PCWD do wnętrza beta-CD. Porównanie takie nie odzwierciedla jednak rzeczywistego upakowania łańcucha we wnętrzu cylindra. Cząsteczki polimeru (i nie tylko polimeru) nawet w swoich własnych sieciach krystalicznych nigdy nie osiągają 100% gęstości upakowania. Gęstość upakowania określa się wzorem $k = z \cdot V_0 / V$, gdzie: z - ilość cząsteczek, V_0 - objętość cząsteczki, V - objętość komórki elementarnej [96]. Dla samego PCWD gęstość upakowania siatki krystalicznej wynosi 0,76 [96]. Nie można oczekiwać, że gęstość upakowania łańcucha PCWD w obecnej sieci krystalicz-

nej będzie większa, tym bardziej w kanale beta-CD, którego rozmiary ustalone są kowalencyjnie i nie mogą ulegać istotnym zmianom w zależności od konfiguracji cząsteczek "gości". Ze stosunku objętości 188 : 233 wynika, że gęstość upakowania łańcucha PCWD we wnętrzu cząsteczki beta-CD wynosi 0,80 i jest zatem większa nawet niż dla sieci krystalicznej czystego PCWD. Duża gęstość upakowania świadczy na korzyść dokładnego przystawania łańcucha PCWD do wnętrza cząsteczki beta-CD i postulowanie konieczności zrywania jednocześnie wszystkich mostków wodorowych pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami beta-CD w procesie dysocjacji jest całkowicie uzasadnione [81^x]. Bezpośrednio wynika z tego większa trwałość beta-CD·PCWD w porównaniu z adduktami małowcząsteczkowymi. Takie rozważanie znajduje również poparcie w fakcie, że w przypadku, gdy polimerem w addukcie jest np. polistyren, polimetakrylan metylu, poliakrylan metylu lub polimetakrylonitryl, w kanale modelu pozostaje jeszcze sporo miejsca i ruchliwość segmentów beta-CD jest znaczna. Addukty zaś beta-CD z tymi polimerami są nietrwałe i dysocjują podobnie jak addukty małowcząsteczkowe [65^x], [66^x].

Czy otrzymane trwałe polimeryczne addukty można rozpatrywać również jako związki topologiczne? Wydaje się, że tak. Jeśli chodzi o beta-CD·PCWD, a to samo dotyczy beta-CD·P(CWD + CA), to w porównaniu z adduktami małowcząsteczkowymi występują te same siły inkluzji, a więc ani pod względem chemicznym (brak wiązań chemicznych), ani pod względem fizycznym (ten sam charakter wiązań międzycząsteczkowych) związki te nie różnią się od siebie. Różnią się natomiast skutecznością działania tych sił. A skuteczność ta wynika bezpośrednio z geometrii układu zawartej w sztywnej cząsteczce PCWD dobrze przystającej do wnętrza cząsteczki beta-CD. Geometria adduktu jest tym podstawnikiem topologicznym, którego tylko formalnie brak w łańcuchu polimeru.

W pracy [67^x] dyskutuje się możliwości występowania wiązań topologicznych w produkcie dehydrochlorowania beta-CD·PCWD (beta-CD·DH PCWD) oraz acetylowych pochodnych beta-CD·PCWD i beta-CD·DH PCWD.

3.3.2. Polimeryzacja adduktu chlorku winylidenu z beta-cyklodekstryną w roztworze

Ważnym kierunkiem badań było poszukiwanie możliwości polimeryzacji adduktu beta-CD·CWD z pominięciem radiacji dla uniknięcia reakcji ubocznych zachodzących pod wpływem promieniowania gamma. Najprościej było przeprowadzić typową polimeryzację rodnikową w roztworze. Na przeszkodzie stał jednak fakt, że związki inkluzyjne cyklodekstryn ulegają łatwo dysocjacji pod wpływem działania rozpuszczalników, zwłaszcza w temperaturze podwyższonej, tzn. w temperaturze wymaganej na ogół przy polimeryzacji wolnorodnikowej. Wydawało się, że przeprowadzenie reakcji w roztworze jest rzeczą trudną. Nieoczekiwanie jednak stwierdzono [65^x] niecodzienne zachowanie się roztworów beta-CD w dwumetyloformamidzie. Zaobserwowano, że w roztworach takich zachodzi łatwo proces krystalizacji po ogrzaniu do temperatury ok. 100°C, podczas, gdy w wyniku chłodzenia roztworu następuje ponowne całkowite rozpuszczenie kryształów. Podobne zjawisko obserwowane było wcześniej dla fenylokarbaminowych pochodnych wielocukrów, zwłaszcza amylozy [97] - sytuacja zupełnie odwrotna w stosunku do normalnego procesu krystalizacji. Okazało się również, że po wprowadzeniu do takiego roztworu dodatkowo niektórych substancji, w tym również chlorku winylidenu, produktem krystalizacji są związki inkluzyjne

T a b l i c a 3

Substancja w addukcie z beta-CD	Zawartość subst. w addukcie % wag.	Stosunek molarowy substancji włączonej do beta-CD
1,1,2,2-czterochloroetan	12,45	1
1,2-dwubromoetan	5,53	0,35
o-dwubromobenzen	4,69	0,23
m-dwuchlorobenzen	12,34	1,04
bromobenzen	14,34	1,08
o-chlorofenol	12,17	1.23

tych substancji z beta-CD. Tablica 3 przedstawia składy molo-
we otrzymanych w ten sposób niektórych adduktów. Należy nad-
mienić, że jest to nowa, nieznaną dotąd metoda otrzymywania
adduktów beta-CD. Wprowadzenie do roztworu CWD powoduje kry-
stalizację już w temperaturze 50°C, co wskazuje na wyraźne
współdziałanie CWD z beta-CD w procesie krystalizacji. Dwume-
tyloformamid okazał się więc rozpuszczalnikiem, w którym nie
tylko nie następuje dysocjacja adduktów beta-CD, lecz wręcz
odwrotnie, powstają one i to w temperaturze podwyższonej,
umożliwiając prowadzenie zwykłej reakcji polimeryzacji rodni-
kowej monomerów w adduktach [65^x].

W wyniku polimeryzacji beta-CD·CWD (w obecności AIBN jako
inicjatora) powstają trwałe produkty połączenia polimeru z
cząsteczkami cyklicznymi, analogiczne do produktów polimery-
zacji radiacyjnej.

Tablica 4 przedstawia zależność wydajności polimeru zwią-
zanego z cząsteczkami cyklicznymi i czystego PCWD oraz składu
adduktu od temperatury polimeryzacji - im wyższa temperatura,
tym większa wydajność polimeru związanego z beta-CD. Polimer
zawierający największą ilość beta-CD powstaje w temperaturze
ok. 100°C.

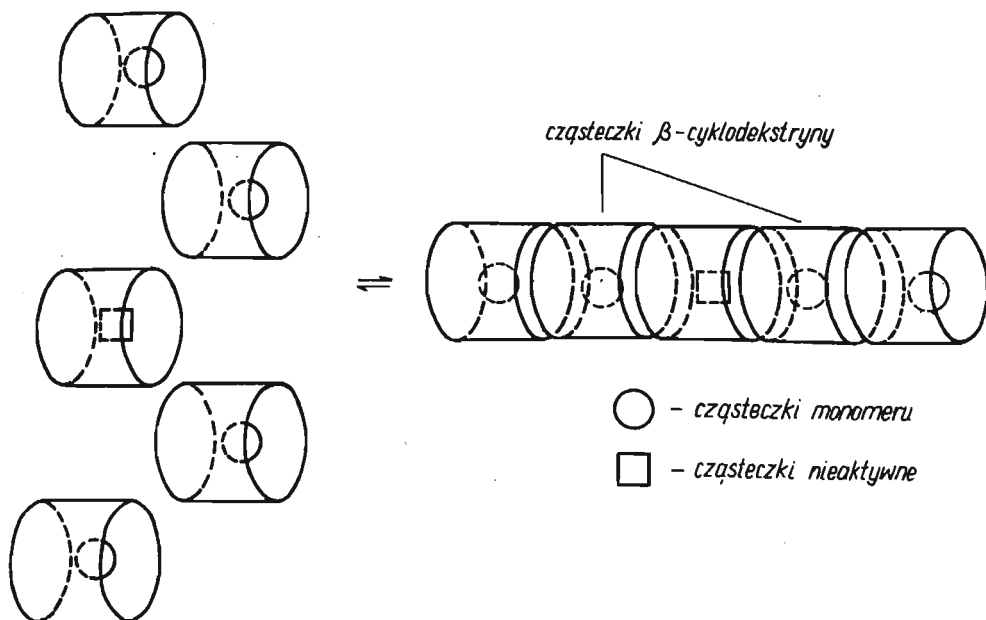
T a b l i c a 4

Temperatura polimeryzacji [°C]	Stosunek wa- gowy PCWD zwią- zanego z beta- -CD do czystego PCWD	Stopień prze- reagowania CWD	Zawartość be- ta-CD w adduk- cie polime- rycznym [%]
50	0,00506	0,573	37
80	0,01860	0,670	35
90	0,04200	0,572	72
100	0,06480	0,315	70
110	0,15800	0,316	69
120	0,21700	0,278	61
130	0,19800	0,400	41
140	0,88600	0,255	50

Powyższe wyniki dotyczą polimeryzacji CWD wprowadzonego w postaci wolnej do roztworu beta-CD w DMF. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że rozpuszczenie w DMF gotowego adduktu beta-CD z CWD prowadzi wyłącznie do polimeru związanego z cząsteczkami beta-CD - brak tutaj produktu ubocznego, tzn. czystego PCWD. Wskazuje to na dużą stabilność monomerycznego związku inkluzyjnego w warunkach polimeryzacji.

Jakkolwiek pojawienie się adduktu krystalicznego w roztworze świadczy o jego powstawaniu, przypuszczać należy, że sama polimeryzacja zachodzi z udziałem klatratów rozpuszczonych, pozostających prawdopodobnie w równowadze z fazą krystaliczną. Addukty krystaliczne wymagałyby prawdopodobnie stosowania silnego źródła inicjowania reakcji [64^x]. Na dowód tego warto odnotować, że wprowadzenie do roztworu DMF gotowego adduktu beta-CD·CWD (zamiast oddzielnie beta-CD i CWD) nie wywołuje zjawiska krystalizacji i w tym przypadku polimeryzacja zachodziła wyłącznie w roztworze.

Wydaje się również, że reakcja polimeryzacji nie przebiega z udziałem oddzielnie występujących w roztworze pojedynczych "cząsteczek adduktu, lecz w odpowiednich asocjatach.



Rys.31. Powstawanie asocjatu "cząsteczek" adduktów w DMF (schematycznie)

Stosunek wagowy beta-CD·styren/ /beta-CD·benzen w mieszaninie reakcyjnej	Lepkość względna polisty- renu w benzenie (η wzgl.)
sam addukt beta-CD styren	1,1221
20 : 1	1,0488
15 : 1	1,0359
10 : 1	1,0174
5 : 1	1,0045

Rys.31 ilustruje schematycznie przypuszczalny mechanizm polimeryzacji adduktów w roztworze DMF. Pojedyncze cząsteczki adduktu monomerycznego łączą się w układy zasocjowane tworząc kanałowe konstrukcje analogiczne do fragmentów siatki krystalicznej klatratów stałych. Prawdopodobnie polimeryzacja monomeru zachodzi dopiero w utworzonych kanałach. Świadczy o tym wpływ na masę cząsteczkową polimeru, jaki wywiera obecność adduktu beta-CD z substancją obojętną w reakcji polimeryzacji. Wpływ taki sprawdzany był na przykładzie polimeryzacji adduktu beta-CD ze styrenem w obecności adduktu beta-CD z benzenem. Oba addukty według dyfraktogramów proszkowych [65^x] posiadają taką samą strukturę krystaliczną, a więc w kanałach asocjatów powinny się znaleźć zarówno cząsteczki styrenu jak i benzenu. Skracanie łańcucha materialnego cząsteczek monomeru przez cząsteczki benzenu powinno prowadzić do zmniejszenia masy cząsteczkowej otrzymywanego polistyrenu. Dane zamieszczone w tabeli 5 potwierdzają taką hipotezę i wykazują, że ilość adduktu benzenowego w mieszaninie reakcyjnej proporcjonalnie zmniejsza lepkość roztworów otrzymywanego polistyrenu. Gdyby polimeryzacja zachodziła pomiędzy pojedynczymi cząsteczkami adduktu obecność benzenu nie powinna mieć istotnego znaczenia, jako, że cząsteczki benzenu nie uczestniczą w polimeryzacji, ani w reakcji terminacji, ani w reakcji przenoszenia łańcucha.

Należy zauważyć, że podobnie jak w polimeryzacji radiacyjnej adduktu krystalicznego, również w przypadku reakcji w roztuszczalniku polimeryzujący CWD nie reaguje z destrynami li-

niowymi, gdy wprowadzić je zamiast dekstryny cyklicznej [65^x]. Sam addukt polimeryczny zachowuje się analogicznie do adduktu radiacyjnego w badaniach metodą spektroskopii masowej. Widmo masowe zawiera piki charakterystyczne dla jonu 1,3,5-trójchlorobenzenu ($m/e = 180$ i 182), natomiast wykazuje brak jonu czterochloronaftalenu ($m/e = 264, 266, 268$). Według chromatografii żelowej [67^x], polimeryczny addukt, otrzymany w roztworze charakteryzuje się mniejszym stopniem polimeryzacji w porównaniu z adduktem radiacyjnym.

4. ZWIĄZKI BETA-CYKLODEKSTRYNY Z OLIGOMERAMI SILOKSANOWYMI

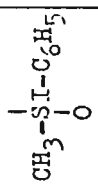
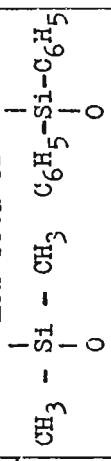
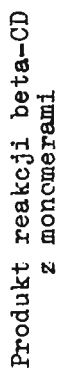
Jak już wiadomo, dekstryny Schardingera tworzą związki inkluzyjne z licznymi substancjami organicznymi. Szczególnie łatwo powstają addukty z chlorowcopochodnymi węglowodorów [9E]. Celem omawianej pracy było zbadanie zachowania się chlorowcopochodnych związków krzemooorganicznych w procesie inkluzji w obecności wody. Związki krzemooorganiczne nie były dotąd badane jako addukty z cyklicznymi dekstrynami.

Praca ma charakter rozpoznawczy i wykonana została z myślą o rozszerzeniu badań nad syntezą polimerów (oligomerów) topologicznych w oparciu o monomery krzemooorganiczne.

Ogólnie znaną techniką otrzymywania związków inkluzyjnych jest działanie określonej substancji, najczęściej organicznej, na wodny roztwór dekstryn cyklicznych. W wyniku tego powstaje krystaliczny osad związku inkluzyjnego. Obecność wody w środowisku reakcji w przypadku monomerów krzemooorganicznych musi spowodować natychmiast hydrolizę podstawników chlorowych i kondensację powstałych silanoli z utworzeniem polisiloksanów. Mało prawdopodobna w obecności wody, chociaż całkowicie wykluczyć jej nie można, jest możliwość reagowania chlorosilanów z grupami hydroksylowymi cyklodekstryny i tworzenie z nią związku chemicznego poprzez wiązanie $-Si-C-C$. W warunkach eksperymentu wykluczone były w zasadzie inne reakcje chemiczne pomiędzy cyklodekstryną i monomerami krzemooorganicznymi, które zachodziłyby z istotną wydajnością.

T a b l i c a 6

Produkt reakcji beta-CD z monomerami	Stosunek ilościowy protonów wg ¹ H NMR				Liczba moli monomerycznych cząstek przypadających na 1 mol beta-CD
	O ₂ H+O ₃ H	C1H	O6H	-CH ₃ - -C ₆ H ₅	
100% DMDCS	2	1	1	2.00	2.30
90% DMDCS + 10% DFDCS	2	1	1	1.40	1.70
70% DMDCS + 30% DFDCS	2	1	1	0.73	1.00
50% DMDCS + 50% DFDCS	2	1	1	0.67	0.80
30% DMDCS + 70% DFDCS	2	1	1	0.50	0.60
100% DFDCS	2	1	1	-	-
100% MFDCS	2	1	1	0.34	0.90



W prowadzonych badaniach [68^x] próbowano odpowiedzieć na trzy zasadnicze pytania:

1) czy i jakie monomery krzemoorganiczne tworzą związki inkluzyjne z cyklodekstryną?

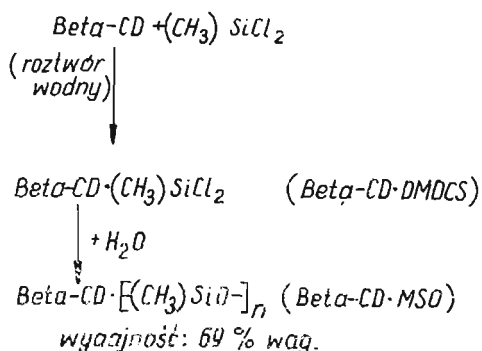
2) co dzieje się po reakcji z wodą?

3) czy w warunkach eksperymentu powstają wiązania chemiczne -Si-O-C- pomiędzy dekstryną i związkiem krzemu?

W badaniach stosowano beta-CD, a jako związki krzemu następujące pochodne silanu: dwumetylodwuchlorosilan (DMDCS), metylo-trójchlorosilan (MTCS), dwufenyldwuchlorosilan (DFDCS), dwumetylodwuetoksylsilan, metylofenylochchlorosilan (MFDCS), fenylotrójchlorosilan (FTCS), dwumetylodwuacetoksylsilan, dwuetoksydwuchlorosilan i czterochlorek krzemu [68^x].

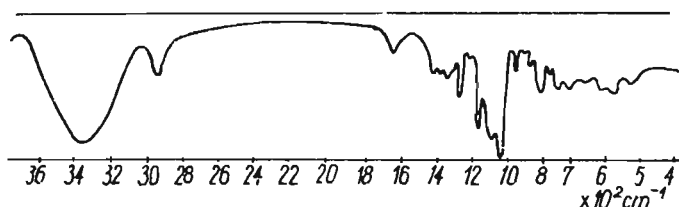
4.1. ZWIĄZKI BETA-CYKLODEKSTRYNY Z PRODUKTAMI HYDROLIZY DWUMETYLODWUCHLOROSILANU

Podczas wyklęcania DMDCS z roztworem wodnym beta-CD natychmiast wydziela się krystaliczny produkt reakcji. Prawdopodobnie powstałe związki tworzą się według schematu przedstawionego na rys.32.



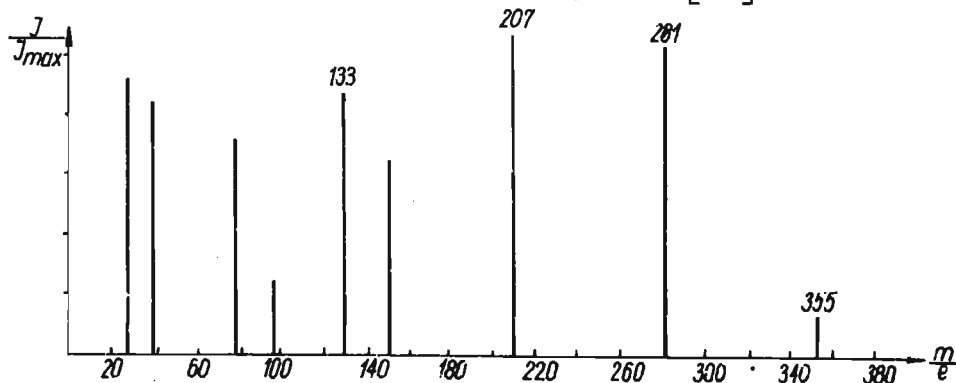
Rys.32. Schemat powstawania adduktów beta-CD z siloksanami

Produkt reakcji powstaje z wydajnością 69% wag. w stosunku do wyjściowego beta-CD. Produkt jest nietopliwym proszkiem drobnokrystalicznym, nierozpuszczalnym w wodzie, całkowicie rozpuszczalnym w DMF i DMSO. Widmo IR produktu (rys.33) wykazuje duże podobieństwo do widma beta-CD (rys.20). Posiada ono



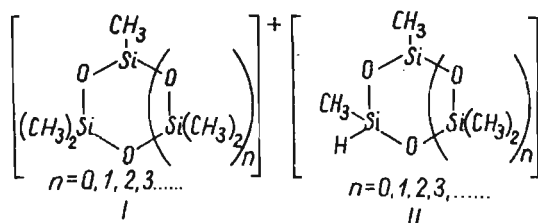
Rys.33. Widmo IR beta-CD·MSO

jednocześnie pasma absorpcji charakterystyczne dla elementów metylosiloksanowych: 1270 , 910 , 810 i 780 cm^{-1} [99]. W widmie ^1H NMR występują sygnały o stosunku ilościowym protonów odpowiadającym czystej beta-CD (tablica 6) oraz widoczne są sygnały protonów grup metylowych polisiloksanu w obszarze δ 0 ppm. Zgodnie z danymi literaturowymi są one przesunięte o $0,08$ ppm w stosunku do sygnałów wzorcowych $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ [100]. W widmie brak natomiast sygnału grupy OH w cząsteczce siloksanu. Zgodnie z wzorem korelacyjnym [101] powinien on występować przy δ $5,4$ ppm. Brak tego sygnału należy wiązać z cykliczną budową związków siloksanowych (MSO) zawartych w adduktach z beta-CD. O budowie pierścieniowej siloksanów świadczą jednoznacznie widna masowe adduktów (przykładowo rys.34) [68^x].



Rys.34. Widmo masowe beta-CD·MSO

Występują w nich intensywne piki przy wartościach $M/e = 133$, 207 i 281, odpowiadające fragmentarycznym jonom o budowie I oraz 193, 267 i 341 (niekiedy), odpowiadające fragmentarycznym jonom II (rys.35) [102], [103], czyli jonom fragmentów cyklicznego dimeru, trimeru i tetrameru. Słabe sygnały fragmentów



Rys.35. Jony cyklicznych oligomerów dwumetylosiloksanowych (produktów fragmentacji) [102], [103]

wyższych oligomerów cyklicznych ($M/e = 415, 355$) również widoczne są w niektórych widmach $[68^X]$. Należy podkreślić brak w widmach masowych jakichkolwiek pików charakterystycznych dla produktów kondensacji o budowie liniowej: $M/e = 147, 221$ i 295 [102], [103]. Beta-CD·MSO ma charakter oligomeru o masie cząsteczkowej 2000 - 3500 (v.p.DMF) $[81^X]$.

Addukty beta-CD nie są związkami absolutnie trwałymi, chociaż określoną trwałość zachowują nawet w roztworze wodnym w temperaturze wrzenia i mogą być z niej krystalizowane. Pod wpływem dłuższego działania gorącej wody ulegają nieodwracalnemu procesowi dysocjacji z wydzieleniem oleju silikonowego oraz wolnej cyklodekstryny (wg IR i ^1H NMR) $[68^X]$. Widmo ^1H NMR oleju nie zawiera sygnałów powyżej $\delta 0,12$ ppm, a więc nie przeczy cyklicznej budowie siloksanów metylowych (brak $\delta 5,40$ ppm dla $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$).

Tworzenie się cyklicznych siloksanów w adduktach z beta-CD świadczy zasadniczo o braku wiązań chemicznych pomiędzy beta-CD i MSO w adduktach beta-CD·MSO. Potwierdzeniem tego są wyniki badań kontrolnych z udziałem dekstryn liniowych. W produktach reakcji nie stwierdzono w tym przypadku obecności związków dekstryny z oligomerami siloksanowymi.

O braku wiązań chemicznych w beta-CD·MSO można było również wnioskować analogicznie do beta-CD·PCWD z porównania dyfraktogramów proszkowych adduktów siloksanowych z odpowiednimi dyfraktogramami adduktów małowcząsteczkowych [68^x]. Np. beta-CD·MSO daje dyfraktogram identyczny z dyfraktogramem beta-CD·(MM + CWD). Oznacza to, że dla tych związków istnieje wspólny element struktury dający w obu przypadkach taką samą siatkę krystaliczną. Elementem tym mogą być jedynie chemiczne niezmiennione cząsteczki beta-CD [68^x].

Brak wiązań chemicznych w beta-CD·MSO wynika także z rozpuszczalności adduktu. W rezultacie reakcji chemicznych pomiędzy beta-CD i DMDCS musiałyby powstawać nierozpuszczalne produkty usieciowania przy uwzględnieniu dużej wydajności procesu (69%). Beta-CD bowiem w stosunku do DMDCS jest związkiem co najmniej 7 funkcyjnym (jeśli rozpatrywać możliwość reagowania tylko z grupami OH I rzęd.) i reakcje chemiczne z udziałem obu tych związków powinny niezmiennie prowadzić do produktów przestrzennie usieciowanych. Gdyby założyć, że DMDCS reaguje tylko w obrębie jednej cząsteczki beta-CD z dwiema sąsiednimi grupami OH, a nie międzycząsteczkowo, dając produkty nieusieciowane mimo dużych wydajności reakcji, przeczyłyby temu wyniki badań nad reakcją, która została przeprowadzona z udziałem różnych ilości DMDCS w stosunku do beta-CD. Wyniki te wskazują, że powstają produkty zawsze o tej samej zawartości elementów krzemoorganicznych: 2 mery $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ na 1 cząsteczkę beta-CD, niezależnie od stosunku ilościowego substratów [68^x]. W takiej sytuacji byłoby trudno wytłumaczyć, dlaczego w reakcji chemicznej biorą udział zaledwie 4 grupy OH spośród 21 obecnych w cząsteczce beta-CD (w tym 7 grup OH I rz.). Nie następuje również przyrost zawartości części siloksanowej w wyodrębnionym produkcie po kolejnym dodaniu nowej porcji DMDCS. Przyrost taki powinien być obserwowany, gdyby reakcja chemiczna pomiędzy substratami miała rzeczywiście miejsce.

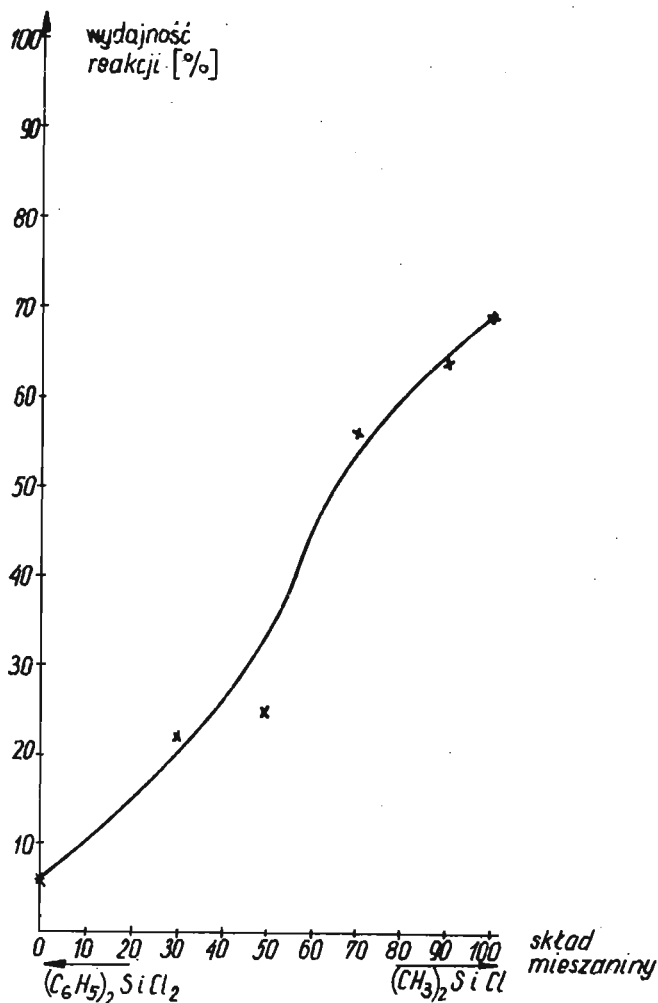
Ostatecznie brak wiązań Si-O-C potwierdza zawartość grup OH w związanej cyklodekstrynie. Nie różni się ona od zawartości tych grup w czystej beta-CD. Widma NMR ¹H 8 próbek wykazały niezmienny stosunek wodorów ($\text{O}_2\text{H} + \text{O}_3\text{H}$) : O_6H : C_1H

jak 2 : 1 : 1 przy całkowitej zgodności przesunięć z czystą beta-CD (tablica 6) [68^x].

Ilość dowodów na brak wiązań chemicznych pomiędzy beta-CD i MSO w produkcie reakcji wydaje się wystarczająca i produkt należy zaliczyć do związków o charakterze addycyjnym. Związek ten nie jest jednak typowym związkiem inkluzyjnym, jakie tworzą dekstryny cykliczne z innymi substancjami. Przede wszystkim ulega on z wodą dysocjacji w sposób nieodwracalny, co oznacza, że wydzielona część siloksanowa nie wykazuje tendencji do ponownego łączenia się w związek inkluzyjny z beta-CD. Związki inkluzyjne nie powstają także przez działanie na roztwór beta-CD oligomerami siloksanowymi zawierającymi oligomery cykliczne, otrzymanymi oddzielnie bez udziału beta-CD [68^x]. Stąd można wnioskować, że cząsteczki siloksanowe powstające z udziałem beta-CD zostały w sposób wymuszony zatrzymane in situ w obrębie cząsteczek beta-CD, gdzie znalazły się na skutek wcześniejszego utworzenia związku inkluzyjnego DMDCS. Można więc postawić hipotezę, że cząsteczki cyklicznych oligomerów metylsiloksanowych wiążą się z cząsteczkami beta-CD w sposób czysto mechaniczny, bądź tworzą się związki inkluzyjne o nietypowych własnościach.

4.2. ZWIĄZKI BETA-CYKLODEKSTRYNY Z PRODUKTAMI HYDROLIZY MIESZANINY DWUMETYLODWUCHLOROSILANU I DWUFENYLODWUCHLOROSILANU

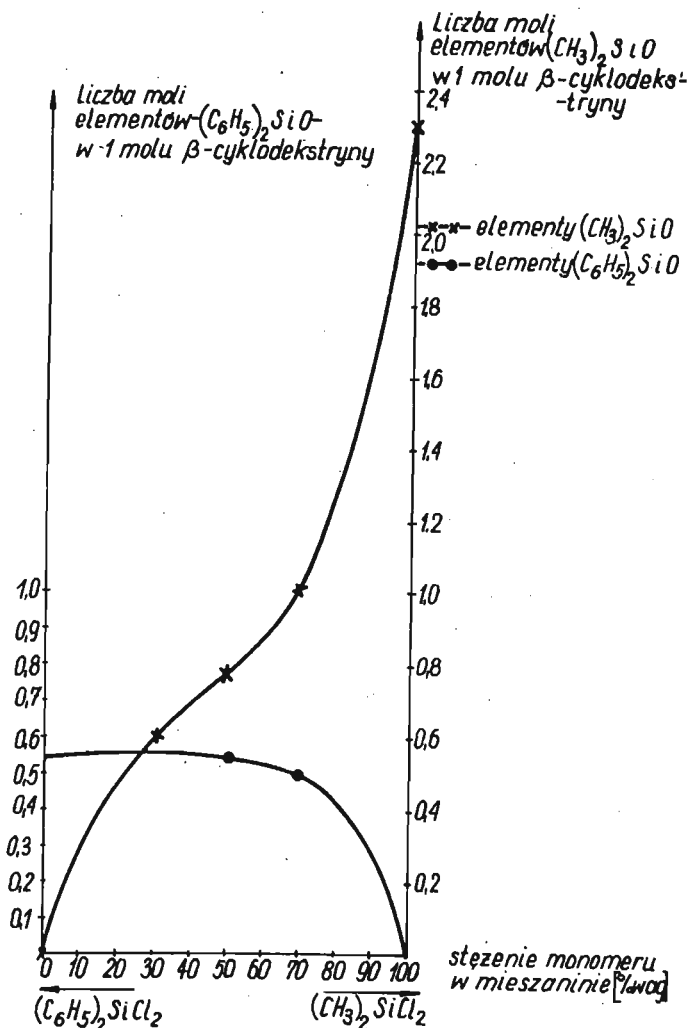
Analogicznie do prób z czystym DMDCS tworzą się krystaliczne związki z oligomerami siloksanowymi beta-CD·(MSO + FSO) w wyniku działania na beta-CD mieszaniną DMDCS i DFDCS. W zależności od składu wyjściowej mieszaniny monomerów powstają addukty z różną wydajnością i o różnym składzie molowym. Z wykresu na rys. 36 wynika, że wydajność procesu maleje wraz ze zwiększeniem zawartości DFDCS w mieszaninie wyjściowej, a czysty DFDCS daje addukt z wydajnością 6,2% wag., czyli ponad 10-krotnie mniej niż DMDCS (69%). Wydajność procesu jeszcze bardziej spada, gdy rodnik fenylowy obok metylowego występuje w cząsteczce tego samego monomeru. Widać to na przykładzie mety-



Rys.36. Zależność wydajności reakcji powstawania adduktów siloksanowych od składu mieszaniny wyjściowych monomerów krzemorganicznych

lofenyldwuchlorosilanu, który tworzy addukt z beta-CD z mniejszą wydajnością (16%) niż mieszanina monomerów o tym samym stosunku molowym grup metylowych i fenylowych (30% wag. DMDCS + 70% wag. DFDCS - 22% wydajności) [68^x].

Skład adduktu beta-CD·(MSO + FSO) w zależności od składu mieszaniny wyjściowej monomerów ilustruje wykres na rys. 37.



Rys.37. Zależność składu adduktów siloksanowych od składu mieszaniny reakcyjnej

Jak widać, zawartość elementów - $C_6H_5_2SiO$ - w produkcie początkowo wzrasta wraz ze wzrostem stężenia DFDCS w mieszaninie monomerów. Od stężenia 30% wzwyż zawartość ta utrzymuje się na stałym poziomie i równa jest w przybliżeniu zawartości tej jednostki strukturalnej w przypadku czystego DFDCS (0,57 mola na 1 mol beta-CD). Zawartość natomiast elementów -

CH_3_2SiO - rośnie w sposób ciągły osiągając wartość 2,3 mola dla czystego DMDCS.

Bardzo istotną charakterystyką procesu powstawania adduktów beta-CD·(MSO + FSO) jest to, że, jak wynika z analizy widm masowych [68^x], w adduktach przejściowych beta-CD·(DMDCS + DFDCS) oba monomery reagują oddzielnie dając dwa rodzaje oligomerów: metylosiloksanowe (MSO) i fenylosiloksanowe (FSO). Dla wszystkich mieszanin otrzymuje się widma masowe, które odpowiadają dokładnie sumie widm (pików) dla produktów otrzymywanych z czystych monomerów [68^x]. Brak jest sygnałów nowych, któreby mogły świadczyć o produktach współkondensacji.

Według widm masowych, występujące w adduktach, oligomery metylosiloksanowe mają budowę wyłącznie cykliczną, analogicznie do adduktów otrzymanych z czystego DMDCS [68^x]. Struktury liniowe występują natomiast w związkach fenylosiloksanowych. W widmach NMR dają się obserwować sygnały przy wartościach , które zgodnie z wzorem korelacyjnym (101) można przypisać końcowym grupom OH (dla oligomerów fenylosiloksanowych otrzymano 7,02 ppm, dla metylofenylosiloksanowych 6,69 ppm) [68^x].

Brak współkondensacji DMDCS i DFDCS dowodzi, że kolejność procesów, w jakiej zachodzi powstawanie końcowego produktu, jest taka jak zaznaczona na rys.31, tzn. najpierw powstaje związek inkluzyjny chloropochodnej krzemooorganicznej, a dopiero potem następuje hydroliza monomerów odseparowanych w pewnym stopniu od siebie w siatce krystalicznej beta-CD.

Dysocjacja beta-CD·(MSO + FSO), aczkolwiek znacznie wolniejsza od beta-CD·MSD i beta-CD·FSO, pod wpływem gorącej wody zachodzi również nieodwracalnie. Widma ¹H NMR wydzielonych olejów charakteryzowały się obecnością następujących sygnałów δ : 0,08; 0,12; 7,02; 7,45 i 7,60 ppm. Brak sygnału δ 5,40 ppm świadczy na korzyść cyklicznych struktur siloksanów metyloowych. Addukty beta-CD·(MSO + FSO) nie powstają także w wyniku działania na roztwór beta-CD oddzielnymi otrzymanymi produktami wspólnej hydrolizy i kondensacji mieszaniny monomerów DMDCS i DFDCS. Można i w tym przypadku wnioskować więc, że produkty kondensacji w adduktach mają charakter nietypowych związków inkluzyjnych.

4.3. PRÓBY SYNTEZY ADDUKTÓW Z INNYMI MONOMERAMI

Spośród badanych monomerów, poza DMDCS i DFDCS, addukty typu beta-CD - oligomery siloksanowe tworzy również MFDCS. o którym mowa w dyskusji powyżej. Pozostałe monomery, a więc metylotrójchlorosilan, trójfenylochlorosilan, dwuetoksydwuchlorosilan, dwumetylodwumetoksylan, dwumetylodwuacetoksylan oraz czterochlorek krzemu, dają produkty kondensacji nie zawierające cząsteczek beta-CD.

Zdolność poszczególnych monomerów krzemoorganicznych do tworzenia adduktów z beta-CD zależy prawdopodobnie od wielu czynników. Do najważniejszych należą chyba następujące:

- 1) przynależność monomeru do grupy związków wykazujących ogólnie tendencję do tworzenia z cyklodekstrynami związków inkluzyjnych, np. przynależność do związków chlorowcopochodnych,
- 2) umiarkowana szybkość hydrolizy monomeru i kondensacji, współmierna z szybkością powstawania adduktów,
- 3) trwałość związku końcowego.

Jeżeli zdolność monomeru do tworzenia adduktów z beta-CD mierzyć wydajnością reakcji, to można zestawić monomery w następujący szereg: dwumetylodwuchlorosilan > mieszanina dwumetylodwuchlorosilanu i dwufenylochwuchlorosilanu > metylofenylochwuchlorosilan > dwufenylochwuchlorosilan. Metylotrójchlorosilan i czterochlorek krzemu prawdopodobnie nie spełniają warunku drugiego, jako monomery bardzo aktywne dające szanse reakcji hydrolizy i kondensacji wcześniej zanim mógłby nastąpić proces inkluzji [104].

5. PODSUMOWANIE

Prace nad polimeryzacją i polikondensacją monomerów w adduktach z beta-cyklodekstryną wykazały możliwość syntezy niechemicznych związków polimerów (oligomerów) z cząsteczkami makrocyklicznymi. Otrzymane układy przejawiają cechy struktur o wiązaniach czysto mechanicznych i stanowią chyba istotny wkład w dziedzinę chemii związków topologicznych. Opracowane

kierowane syntezy wielkocząsteczkowych związków o budowie topologicznej, w przeciwieństwie do wieloetapowych syntez Schilla, charakteryzują się dużą prostotą wykonania oraz znaczną wydajnością reakcji.

Podsumowując stan badań nad związkami topologicznymi wypada zauważyć, że o ile chemię związków topologicznych zapoczątkowały prace w zakresie chemii związków małowcząsteczkowych, o tyle rozwój tej nowej gałęzi chemii organicznej będzie należał przede wszystkim do związków wielkocząsteczkowych, których rozmiary cząsteczek sprzyjają powstawaniu różnego rodzaju struktur "zasupłanych". Nowe prace nad cyklicznymi układami w plikondensatach, niekiedy czysto teoretyczne, z uwagi na ograniczone jeszcze możliwości eksperymentalne wykorzystujące jedynie warsztat matematyczny, stymulują badania nad polimerami o budowie topologicznej [105] - [107]. Tymczasem do największych chyba sukcesów w dziedzinie polimerów należy zaliczyć wyniki badań uzyskane przez biochemików w zakresie topologii polinukleotydów.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Eckert J.; Chem.Tech., 1974, 305.
- [2] Frisch H.L., Wasserman E.; J.Amer. Chem.Soc., 83, 3789 (1961).
- [3] Schill G., Catenanes, Rotaxanes, and Knots, Academic Press, New York and London, 1971.
- [4] Ross S.D., Coburn E.R., Leach W.A., Robinson W.B.; J.Polymer Sci., 13, 406(1954); Zahn H.; Angew.Chem., 68, 164 (1956); Zahn H., Rathgeber P., Rexroth E., Krzikalla R., Lauer W., Miro P., Spoor H., Smidt F., Seidel B., Hildebrand S.; ibid., 229; Zahn H., ibid, 69, 270 (1957); Broun C.J., Hill A., P.V. Youle, Nature (London) 177, 128 (1956); Patnode W., Wilcock D.F.; J.Am.Chem. Soc., 68, 358 (1964) i prace późniejsze.
- [5] Luttringhaus A., Cramer F., Prinzbach H., Henglein F.M.; Justus Liebigs Ann.Chem., 613, 185 (1958).

- [6] Frisch H., Martin J., Mark H.; Montash. Chem., 84, 250 (1953); Mark H., *ibid*, 83, 545 (1952).
- [7] Patat F., Derst P.; Angew.Chem., 71, 105 (1959).
- [8] Wasserman E.; J.Amer.Chem.Soc., 82, 4433 (1960).
- [9] Schill G.; Chem.Ber., 100, 2021 (1967); Schill G.; Habilitation Thesis, University of Freiburg, 1964.
- [10] Schill G., Luttringhaus A.; Angew. Chem., 76, 567 (1964); Angew. Chem. Int.Ed.Engl., 3, 546 (1964).
- [11] Wang J.C., Scharz H.; Biopolymers, 5, 953 (1967).
- [12] Hudson B., Vinograd J.; Nature (London), 216, 647 (1967).
- [13] Clayton D.A., Vinograd J.; Nature (London), 216, 652 (1967).
- [14] Luttringhaus A., Isele G.; Angew. Chem., 79, 945 (1967); Angew. Chem. Int.Ed.Engl., 6, 956 (1967).
- [15] Isele G.; nieopublikowane dane wg [3].
- [16] Harrison I.T., Harrison S.; J.Amer. Chem.Soc., 89, 5723 (1967).
- [17] Harrison I.T.; Chem.Comm., 231 (1972).
- [18] Wasserman E., Ben-Efraim D.A., Wolowsky R.; J.Amer.Chem.Soc., 90, 3286 (1968); Wolowsky R.; *ibid*, 92, 2132 (1970); Ben-Efraim D.A., Batich C., Wasserman E.; *ibid*, 92, 2133 (1970).
- [19] Callahan D., Frisch H.L., Clempner D.; Polymer Eng. Sci., 15, 70 (1975).
- [20] Rouvray D.H.; C.R.Acad.Sci. (C), 1973, 239-41; *ibid*, 1974, 331-3.
- [21] Wang J.C.; Accounts Chem.Res., 1973, 232-6, wg C.A. 79, 62753
- [22] Krivoshei I.V.; Zh. Struct. Khim., 1973, 587-8
- [23] Krivoshei I.V., Tsukanow V.D.; Zh. Struct.Khim., 1970, 354-6.
- [24] Freudenberg K., Cramer F.; *odnošnik 14 w pracy* [5].
- [25] Stetter H., Lihotzky R.; *prace niepublikowane wg* [21].
- [26] Vetter W., Schill G.; Tetrahedron, 23, 3079 (1967).

- [27] Schill G., Beckmann W., Vetter W.; *Angew. Chem.*, 85, 661 (1973).
- [28] Schill G., Zollenkopf H.; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 721, 53 (1969); *Nachr.Chem.Tech.*, 15, 149 (1967).
- [29] Schill G., Zurcher C.; *Angew. Chem.* 81, 996 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8, 988 (1969).
- [30] Schill G., Zurcher C., Vetter W.; *Chem.Ber.*, 106, 228-35 (1973).
- [31] Schill G., Henschel R., Boueckmann J.; *Liebigs Ann.Chem.*, 1974, 709-33.
- [32] Boeckmann J., Schill G.; *Tetrahedron*, 1974, 1945-57.
- [33] Fritz H., Logemann E., Schill G., Winkler T.; *Chem.Ber.*, 1976, 1258-68.
- [34] Schill G., Zurcher C.; *Chem.Ber.*, 1977, 2046-66.
- [35] Vetter W., Logemann E., Schill G.; *Org.Mass.Spectrom.*, 12, 351-69 (1977).
- [36] Isele G.L., Vuano B.M.; *Justus Liebigs Ann.Chem.*, 1976, 1903-13
- [37] Dubois J.E., Panaye A.; *Bull.Soc.Chim. Fr.*, 1975, 1401-6.
- [38] Kostyanovski R.G.; *Khim.Zhizn (Moskwa)*, s. 34 (1965).
- [39] Watson J.D., Crick F.H.C.; *Nature*, 171, 737 (1953).
- [40] Fiers W., Sinsheimer R.L.; *J.Mol.Biol.*, 5, 424 (1962).
- [41] Kleinschmidt A.K., Burton A., Sinsheimer R.L.; *Science*, 142, 961 (1963).
- [42] Burton A., Sinsheimer R.L.; *Science*, 142, 962 (1963).
- [43] Ostrander D.A., Gray H.B. Jr., Robertson D.L.; *Biochim. Biophys. Acta*, 1974, 296-304, *wg C.A.* 81, 74594.
- [44] Wang J.; *Biopolymers*, 9, 489 (1970).
- [45] Simpson L., de Silva A.; *J.Mol.Biol.*, 56, 443 (1971); *wg C.A.* 75, 13513.
- [46] Karagounis G., Pandi-Agathokli J.; *Prakt.Akad.Athenon*, 1970 (publ. 1971), 118-26; *wg C.A.* 77, 165111g (1972).
- [47] Karagounis G., Pandi-Agathokli J., Kontaraki E.; *Chem.Chron.*, 1972, 130-46; *wg* 77, 140576.

- [48] Karagounis G., Pandi-Agathokli J.; Prakt.Panellenion Chem. Synedrion, 4th 1972 (publ. 1974), 213-17; wg C.A. 84, 180683.
- [49] Karagounis G., Pandi-Agathokli J., Petassis E., Alexakis A.; Folia Biochim. Biol. Graeca, 1973, 31-41; wg C.A. 80, 133980t (1974).
- [50] Karagounis G., Kontaraki E., Petassis E.; Prakt.Akad.Athenon, 1973, 197-208; wg C.A. 82, 58164.
- [51] Karagounis G., Pandi-Agathokli J., Kontaraki E.; Proc.Int.Conf.Colloid Surf.Sci., 1975, 671-8, ed. Wolfram E., Akad.Kidao, Budapest; wg C.A. 85, 63372.
- [52] Karagounis G., Pandazi M.; Proc. Int.Conf.Raman Spectrsc., 5th, 1976, 72-73, Schmid E.D.; Brandmüller J., Kiefer W., ed., H.F. Schulz Verlag, Freiburg; wg C.A., 89, 128615j (1978).
- [53] Frisch H.L., Klempner D., Frisch K.C.; J.Polymer Sci. (B), 7, 775 (1969).
- [54] Sperling L.H., Freidmann D.W.; J. Polymer Sci. (A-2), 7, 425 (1969).
- [55] Klempner D., Frisch H.L., K.C.; J. Polymer Sci. (A-2), 8, 921 (1970).
- [56] Matsuo M., Kwei T.K., Klempner D., Frisch H.L.; Polym.Eng.Sci., 10, 327 (1970).
- [57] Klempner D., Frisch H.L.; J.Polymer Sci. (B), 8, 525 (1970).
- [58] Frisch K.C., Klempner D., Makherjee S.K., Frisch H.L.; J.Appl.Polym.Sci., 18, 189 (1974).
- [59] Frisch K.C., Klempner D., Antczak T., Frisch H.L.; J.Appl.Polym.Sci., 18, 683 (1974).
- [60] Frisch K.C., Klempner D., Migdal S., Frisch H.L.; Polym. Eng. Sci., 14, 76 (1974).
- [61] Frisch K.C., Klempner D., Frisch H.L., Ghiradella H.; "Topologically Interpenetrating Polymer Networks" in: Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks, edited by Sperling L.H., Plenum Press, New York and London (1974).
- [62] Klempner D.; Angew.Chem., 90, 194-13 (1978).
- [63^M] Maciejewski M., Kozłowski A.; Praca nieopublikowana.
- [64^M] Maciejewski M., Smets G., Konferencja naukowa: "Modyfikacja Polimerów Winylowych", Wrocław

- 1973; Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, 16, 57-59 (1974), C.A., 83, 43826e (1975).
- [65*] Maciejewski M., Gwizdowski A., Pęczak P., Pietrzak A., J. Macromol. Sci.Chem., praca przyjęta do druku.
- [66*] Maciejewski M.; J. Macromol. Sci.Chem., praca przyjęta do druku.
- [67*] Maciejewski M.; praca wysłana do druku.
- [68*] Maciejewski M.; Panasiwicz M., Jarmińska D.; J. Macromol. Sci.Chem., praca przyjęta do druku.
- [69] Ogata N., Sanui K., Wada J.; J. Polym. Sci., Lett. Ed., 1976, 459-462.
- [70] Silver F.M., Dobinson F.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, 2535-8, C.A. 87, 169072.
- [71] Cramer F.; Ber., 84, 851 (1951).
- [72] Mandelcorn L.; Non-Stoichiometric Compounds, tłum. na ros., izd. chemia, Moskwa, 1971, s. 549.
- [73] Hybl A., Rundle R.E., Williams D.E.; J. Amer. Chem. Soc., 87, 2779 (1965).
- [74] Demarco P.V., Thakkar A.L.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1970, 2.
- [75] Cramer F., Bergmann U., Manor Ph.C., Noltemeyer M., Saenger W.; Justus Liebig's Ann. Chem., 1976, 1169-79.
- [76] Brown J.F., White D.M.; J. Amer. Chem. Soc., 82, 5671 (1960).
- [77] White D.M.; *ibid*, 82, 5678 (1960).
- [78] Miyata M., Morioka K., Takemoto K.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, 2987-2996.
- [79] Zeman A.; Angew. Makromol. Chem., 1973, 31, 1-24.
- [80] Barton S.S., Boulton G., Harrison B.H., Kemo W.; Trans. Faraday Soc., 1971, 67, 3534-9.
- [81*] Maciejewski M., dane nieopublikowane.
- [82] Komiyama Takashi, Yamada Tetsuya, Nara Shozo; Agric. Biol. Chem. - 1976, 40, 1917-21.
- [83] Casu B., Reggiani M.; Stärke, 1966, 218-229.
- [84] Casu B.; Chim. Ind., 48, 921-930 (1966).
- [85] Colson P., Jennings H.J., Smith J.C.P.; J. Amer. Chem. Soc., 96, 8081 (1974).
- [86] Cramer F., Henglein F.H.; Ber., 90, 2561 (1957).

- [87*] Maciejewski M., Durski Z.; Praca nieopublikowana.
- [88*] Durski Z., Maciejewski M. i inni; Praca nieopublikowana.
- [89] French D., Rundle R.E.; J.Amer.Chem.Soc., 64, 1651 (1942).
- [90] Hamilton J.A., Steinrauf L.K., van Eetten R.L.; Acta Cryst. (1968), B24, 1560.
- [91] Kitajgorodskij A.I.; Organiczeskaja Kristalografia, izd. AN ZSRR, Moskwa, 1955.
- [92] Cramer F., Kampe W.; J.Amer.Chem.Soc., 87, 1115 (1965).
- [93] French D.; Advan.Carbohydrate Chem., 12, 250 (1957);
Cramer F.; Angew.Chem., 73, 49 (1961).
- [94] Nemethy G., Schegara H.A.; J.Chem.Phys., 36, 3401 (1962).
- [95] Zumwalt L.R., Badger R.M.; J.Amer.Chem.Soc., 62, 305 (1940);
Pimentel G.C., Muecclellam; The Hydrogen Bonds, ed. Linus Pauling W.H., Freeman and Co.; San Francisco (1960).
- [96] Wunderlich B.; Fizika Makromolekuł., izd. Mir, Moskwa, 1976.
- [97] Wolff I.A., Rist C.E.; J.Amer.Chem.Soc., 70, 2779 (1948).
- [98] French D., Levin M.L., Pazur J.H., Norberg E.; J.Amer.Chem.Soc., 71, 353-356 (1949).
- [99] Silverstein R.M., Bassler G.C.; Spektroskopowe Metody Identyfikacji Związków Organicznych, PWN, Warszawa, 1970.
- [100] Hampton J.F., Lucefield C.W., Hyde J.F.; Inorg. Chem., 4, 1659 (1965).
- [101] Kieshkov A.P., Andronow W.F., Drozdov W.A.; Zh.Fiz.Khim., 46, 2817 (1972).
- [102] Bieman K.; Mass Spectrometry: Organic Chemical Applications, MacGraw-Hill, New York, 1962.
- [103] Reynon J.H.; Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry, Elzevier, Amsterdam, 1968.
- [104] Andrianov K.A.; Zh. Obshch.Khim., 16, 663 (1946).
- [105] Gordon M., Ross - Murphy S.B.; Pure Appl.Chem., 43, 1 (1975).

- [106] Ziabicki A., Walasek J.; *Macromolecules*, 11, 471-6 (1978).
- [107] Erukhovich I.V.A.; *Wysokomol. Soedin.*, (A), 20, 114-18 (1978).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ, ИМЕЮЩИХ ТОПОЛОГИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ

К р а т к о е с о д е р ж а н и е

Настоящая работа посвящается исследованиям в области синтеза и идентификации топологических низко- и высокомолекулярных соединений. Приводятся также результаты исследований, проведенных автором настоящей работы, касающихся синтеза топологических полимеров с ротаксановой структурой. Рассматриваются статистические и направленные процессы синтеза топологических соединений, осуществленного:

1) путем циклизации линейных длинноцепочечных молекул в присутствии макроциклических соединений (статистический синтез катенанов и поликатенанов);

2) путем реакции 1,10-декандиола с трифенилметилхлоридом в присутствии макроциклических соединений (статистический синтез ротаксанов);

3) путем сложного процесса химических превращений ди- и триансасоединений (направленный синтез катенанов и ротаксанов);

4) путем интерпенетрации омесей полимерных отверждаемых систем (IPN - Interpenetrating Polymer Network).

Приводится перечень работ, в которых указывается на возможность образования топологических соединений (катенанов и узловых соединений) в реакции диспропорционирования циклических олефинов. Описывается способ изолирования топологических структур ДНА.

В работе приводятся также сведения о способах идентификации топологических соединений с использованием прежде всего масс-спектрологии, электронной микрографии и рентгенографических исследований.

INVESTIGATIONS ON THE SYNTHESIS OF TOPOLOGICAL COMPOUNDS

S u m m a r y

An obtaining and identification of topological compounds of low and high molecular weight has been reviewed. A part of the review contains data obtained by author himself in the synthesis of polyrotaxanes.

* - prace autora rozprawy oznaczone zostały gwiazdką

Statistical and directed syntheses of topological compounds have been described. Fundamental paths of syntheses are following:

1) a cyclization of linear long chain compounds in the presence of macrocyclic molecules (statistical synthesis of catenanes and polycatenanes),

2) the reaction of 1,10-decanediol with triphenylmethyl chloride in the presence of macrocyclic molecules (stat.Synth. of rotaxanes),

3) step by step process with di- and triansa compounds taking part in reactions (directed synth. of catenanes and rotaxanes),

4) an interpenetrating of mixtures of crosslinking polymer systems (IPN - Interpenetrating Polymer Networks).

In some papers which it is referred to in the review a possibility of a topology to occur in metathesis of cycloolefins has been indicated.

There talk about an isolation of topological systems from DNA molecules too. Identification methods of topological structures based maily on the mass spectroscopy, electron micrography and X-ray patterns are described.

1. WSTĘP	3
2. MAŁOCZĄSTECZKOWE ZWIĄZKI TOPOLOGICZNE	6
2.1. Statystyczne syntezy związków topologicznych	6
2.2. Kierowane syntezy małowcząsteczkowych związków topologicznych	11
2.3. Słownictwo związków topologicznych	16
3. WIELKOCZĄSTECZKOWE ZWIĄZKI TOPOLOGICZNE	17
3.1. Związki topologiczne występujące w przyrodzie.	17
3.2. Statystyczne syntezy polimerycznych związków topologicznych	21
3.3. Badania nad kierowaną syntezą polimerycznych związków topologicznych	24
3.3.1. Addukty polimeryczne beta-cyklodekstryny otrzymywane radiacyjnie	27
3.3.1.2. Struktura adduktu beta-cyklodekstryny i polichloroku winylidenu (beta-CD·PCWD)	29
3.3.1.2.1. Struktura produktu polimeryzacji chloroku winylidenu w addukcie z beta-cyklodekstryną ..	30
3.3.1.2.2. Struktura cząsteczek destryny w adduktach polimerycznych	32
3.3.1.2.3. Rodzaj wiązań pomiędzy łańcuchem polimeru i cząsteczkami beta-cyklodekstryny	36
3.3.1.2.4. Położenie łańcucha polimeru i cząsteczek beta-cyklodekstryny względem siebie	45
3.3.1.2.4.1. Trwałość adduktów polimerycznych	46
3.3.1.2.4.2. Struktura małowcząsteczkowych adduktów beta-cyklodekstryny	46
3.3.1.2.4.3. Badania rentgenograficzne	47
3.3.2. Polimeryzacja adduktu chloroku winylidenu z beta-cyklodekstryną w roztworze	57
4. ZWIĄZKI BETA-CYKLODEKSTRYNY Z OLIGOMERAMI SILOKSANOWYMI	61
4.1. Związki beta-cyklodekstryny z produktami hydrolizy dwumetylodwuchlorosilanu	63
4.2. Związki beta-cyklodekstryny z produktami hydrolizy mieszaniny dwumetylodwuchlorosilanu i dwufenyldwuchlorosilanu	67
4.3. Próby syntezy adduktów z innymi monomerami ...	71
5. PODSUMOWANIE	71
6. BIBLIOGRAFIA	72
7. STRESZCZENIA	78

