

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 6, с. 901–909

СИНТЕЗ

УДК 541.64.542.952.547.315

САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА В КАНАЛАХ ДЕЗОКСИХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2002 г. Г. Н. Чехова*, Ю. Г. Кригер*, Ю. И. Амосов**, Ю. В. Шубин*, Т. В. Басова*,
А. Р. Семенов*, Л. И. Юданова*

*Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

**Институт катализа им. К.Г. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 06.03.2001 г.
Принята в печать 17.07.2001 г.

В клатратной матрице дезоксихолевой кислоты осуществлена самопроизвольная полимеризация мономера диацетилена. По ходу синтеза наблюдались переходы кватратная фаза —> некватратная фаза —> кватратная фаза. Соединение дезоксихолевой кислоты с полидиацетиленом и полимеры, полученные “в массе” и в каналах компонента-“хозяина”, исследованы методами РСА, ДТА и КР-спектроскопии. В КР-спектре для полидиацетилены “в массе” наблюдались полосы при 1188 и 1536 см⁻¹, характерные для аморфных диацетиленовых полимеров. Для канального полидиацетилены фиксировались в области 500–2200 см⁻¹ семь из десяти полос, относящихся к кристаллическому полидиацетилену (736, 902, 1177, 1283, 1515, 1582 и 2140 см⁻¹). Данные РСА для полимера “в матрице” свидетельствуют о наличии периода повторяемости вблизи 4.9 Å, для полимера “в массе” – 3.8 Å.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу низкоразмерных систем, в частности одномерных проводящих систем (молекулярных проводов), продиктован рядом причин. Во-первых, – создание сверхпроводников. После бурного всплеска работ по синтезу и исследованию высокотемпературных оксидных сверхпроводящих материалов снова происходит возвращение интереса к идее Литтла об использовании длинных полимерных цепей для создания сверхпроводников. Во-вторых, ожидается, что в одномерных проводящих системах возможно возрастание нелинейности оптических свойств вблизи края полосы поглощения, связанное с насыщением

экзитонных переходов. Это позволит использовать подобные системы в качестве нелинейных оптических сред для быстродействующих оптических переключателей, в частности при создании оптических нейрокомпьютеров. Наконец, интерес продиктован существованием в одномерных проводящих системах явления электронно-структурной неустойчивости, которое рассматривается как физическая основа функционирования молекулярных электронных устройств [1]. Необходимо более детальное исследование этого явления с точки зрения молекулярной электроники. Материалы, вопросы синтеза которых рассмотрены в настоящей работе, могут служить идеальными модельными объектами для подобного рода исследований, а создаваемые молекулярные провода можно рассматривать как элемент будущих электронных устройств.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32378а).

E-mail: Krieger@che.nsk.su (Кригер Юрий Генрихович).

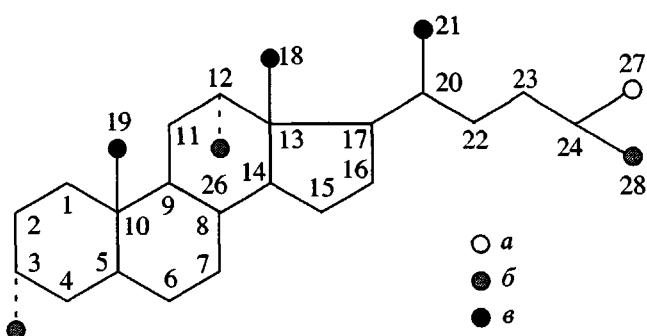


Рис. 1. Молекула дезоксихолевой кислоты [21]: *a* – атом кислорода, *b* – группа OH, *c* – группа CH₃. Гидроксильные группы 25, 26 расположены под плоскостью рисунка, метильные группы 18, 19, 20 – над плоскостью.

С целью подавления электронно-структурной неустойчивости в одномерных проводящих системах предлагается избавиться от ее первопричины – трансляционной симметрии. Для этого планируется создание кристалла, в котором проводящие нити отделены друг от друга диэлектрической матрицей и образуют вместе с ней несоразмерную структуру, сверхпериод которой намного превышает область делокализации электрона. В обычных системах размер этой области наоборот существенно превосходит период решетки, что и приводит к синхронизации при перестройке структуры. В качестве кристаллов с требуемыми свойствами мы планируем использовать канальные клатраты. Интересной особенностью клатратных соединений с канальным типом полостей является возможность существования в них несоразмерного состояния, обусловленного несовпадением периодов подсистемы “гостевых” молекул и матрицы “хозяина”. Существование несоразмерной структуры такого сорта в соединениях включения было впервые показано в нашей ранней работе с использованием техники ЯКР [2] и в дальнейшем подтверждено расчетами, выполненными методом атом-атомных потенциалов [3], а также исследованием клатратов мочевины с *n*-парафинами различной длины.

В качестве основного сопряженного полимера в настоящей работе выбран полидиацетилен и соответственно его исходный мономер – диацетилен. Такой выбор продиктован следующими соображениями. Полидиацетилен – один из наиболее простых и изученных сопряженных полимеров, обладающий такими интересными физико-химическими свойствами, как высокая подвижность электронов (в сотни раз превышающая подвижность электронов в кремнии) и высокая оптическая восприимчивость третьего порядка, что обуславливает соответствующие нелинейные эффекты.

Очень важная особенность диацетилена в том, что его полимеризация относится к классу топохимических реакций, которые могут протекать в твердом теле без использования радиационного излучения, выделения побочных продуктов и без разрушения кристалла.

В качестве клатратообразующей системы молекул использовали дезоксихолевую кислоту. 3 α ,12 α -Дигидрокси-5 β -холан-24-овая кислота (ДСА) выделяется из известных клатратообразователей уникальным свойством образовывать соединения включения с чрезвычайно разнообразными органическими веществами. При этом включаемые молекулы различно отличаются химической природой, размерами и конфигурацией. Так, соединения включения с ДСА образуют жирные кислоты, кетоны, спирты, парафины [4], ксилоны, нафталин, бензойная кислота, бензальдегид, камфара, фенолы, карвон, салол, холестерин, фenantрен, антрацен, стрихнин, азобензол, β -каротин, холестерол [5–7], ферроцен [8, 9] (первый пример органометаллического соединения, включенного в канал ДСА), ацетофенон [10].

Понимание природы столь редкого явления обязано структурным исследованиям. Оказалось, что ДСА помимо неклатратной аморфной фазы [11] образует тетрагональную [12], гексагональную [13–15], моноклинную [16, 17] и орторомбическую [18–22] модификации, имеющие полости молекулярного размера. Разнообразие структур авторы работы [15] связывают с особенностью строения молекулы “хозяина”. Молекула ДСА имеет гидрофобную часть с тремя выступающими метильными группами и гидрофильную сторону с одной карбоксильной и двумя гидроксильными группами (рис. 1). Именно гидрофобность и гидрофильность разных сторон одной и той же молекулы ДСА обусловливают ее свойство “универсального хозяина”. При сборке соединения включения молекулы ДСА взаимодействуют с неполярными молекулами “гостями” своей гидрофобной стороной преимущественно силами Ван-дер-Ваальса, а с полярными – гидрофильной стороной преимущественно Н-связями. При этом подвижность боковой цепи фрагментов молекулы 17–20–22–23 и 22–23–24–27 и изменение конформации цикла 13–14–15–16–17 (конверт–полукресло) (рис. 1) обеспечивают ту необходимую гибкость, которая способствует наилучшей комплементарности полости и молекулы “гостя”.

Так, в моноклинной структуре [16] молекулы ДСА связаны псевдоосью второго порядка и объединены Н-связями в сдвоенные слои, параллельные плоскости *ac*; молекулы “гости” расположены между сдвоенными слоями в каналах, вытянутых вдоль оси *a*. Взаимодействие между “гостем”

и “хозяином” носит ван-дер-ваальсов характер. В гексагональной структуре [15] молекулы ДСА образуют спирали вокруг b_5 -оси, удерживаясь друг с другом и молекулами-“гостями” водородными связями. Стенки канала образуют гидрофильные поверхности. Авторы работы [15] рекомендуют использовать эту модификацию в качестве матрицы для получения нового вида полимеров. В орторомбической структуре [21] молекулы “хозяина” связаны между собой Н-связями с образованием бислоев вдоль осей b и c ; вдоль оси a между ними существует ван-дер-ваальсов взаимодействие. Трансляционная степень свободы вдоль оси b двухслойных ДСА создает возможность изменений в размерах каналов и ориентации “гостевых” молекул. Этим объясняется способность ДСА включать широкий круг “гостевых” молекул с формированием орторомбических кристаллов, имеющих достаточно близкие параметры элементарных ячеек. Способность ДСА к образованию соединений включения с мономерами диенового ряда успешно использована для проведения специфической канальной полимеризации [23, 24]. Краткие сообщения о полимеризации диацетилена в присутствии ДСА можно найти в работах [25, 26], авторы которых наблюдали процесс полимеризации на поверхности кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В работе использовали ДСА (реактив фирмы “Sigma”); гидроксид калия квалификации х.ч.; этанол и пиридин, очищенные по методикам [27]; ацетон и метанол квалификации о.с.ч.; диацетилен, синтезированный авторами настоящего сообщения.

Из известных способов синтеза диацетилена [28–31] мы использовали несколько измененную методику [28], выгодно отличающуюся высоким выходом и чистотой получаемого продукта. При этом дегидрогалоидирование 1,4-дихлорбутина-2 проводили 20%-ным раствором гидроксида калия (в этанольной среде в присутствии пиридина) в атмосфере азота, очищенного от остаточного кислорода, при медленном повышении температуры реактора от 60°C в начале синтеза до 72–73°C в конце. Улавливаемый при –80...–100°C диацетилен представлял собой бесцветные пластинки или белоснежные хлопья, имел $T_{\text{пп}} = -34.9(\pm 0.2)$ °C и $T_{\text{кпп}} = 10.3(\pm 0.2)$ °C. Кварцевую пробирку-приемник с диацетиленом запаивали (при давлении $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. после трех-четырех циклов плавление–замораживание с постоянным вакуумированием) и помещали для хранения в жидкий азот [28].

Получение соединения включения ДСА–полидацетилен (ПДА)

Выбор метода синтеза соединения включения ДСА–диацетилен. Основными методами получения соединений включения являются [32–38] смешивание компонента-“гостя” и компонента-“хозяина” с последующим перемешиванием (или растиранием) и выдерживанием во времени, изопиестрирование, использование температурного хода растворимости компонента-“хозяина” в компоненте-“госте”, прибавление насыщенного раствора “хозяина” в инертном относительно клатратообразования растворителе к компоненту – “гостю”, замещение одного “гостя” другим в сформированной клатратной фазе (реализован на канальных [38] и слоистых [39] соединениях включения).

Методы с использованием растворителей были исключены из-за большой вероятности получения смешанных соединений включения: в рентгеноструктурных работах показано одновременное включение в каналы ДСА воды и этанола [15], воды и ДМФА [40]. Совместное нахождение в канале ДСА молекул растворителя и диацетилен может в той или иной степени привести к пространственному разделению молекул диацетилен (в работе [15] такая ситуация описана для “гостевой” подсистемы из молекул воды и этанола). Чередование в каналах молекул “гостей” разного вида, очевидно, затруднит ожидаемую полимеризацию диацетилена, необходимым условием протекания которой является соседствующее положение его молекул [41]. Таким образом, особенности физических и химических свойств как диацетилена (относительно низкие температуры конденсированного состояния, способность при температурах выше 0°C к спонтанной самопроизвольной полимеризации с образованием взрывчатых веществ [28]), так и ДСА (образование соединений включения практически со всеми обычными растворителями [15, 35, 40], медленная кинетика формирования клатратных фаз [20], склонность к образованию растворов в “гостевой” подсистеме [40]), существенно ограничивают число приемлемых методов синтеза ее индивидуальных соединений включения.

На основании изложенного из перечисленных методов более приемлемым представляется последний, который оказался довольно эффективным при работе даже с неустойчивыми кватратными каркасами [38, 39]. В работе [25] также отмечено, что для диеновых мономеров из двух методов получения соединений включения мономер–ДСА, а именно, перекристаллизации и замещения, последний оказывается лучшим. Тем не менее, из указанных методов получения соедине-

Условия синтеза соединения включения ДСА–ПДА и ПДА и их свойства

Образец	Загрузка			Продолжительность синтеза, месяцы	Цвет конечного продукта (и по ходу синтеза)	$T_{разл}$, °C
	диацетилен, г	ДСА, г	мольное отношение диацетилен : ДСА			
I	0.4	3.5	0.9 : 1	1.5	Светло-коричневый + бежевый (через слабо-розовый и кремовый)	153
II	0.4	2.8	1.1 : 1	9	Коричневый (через розовый и фиолетовый)	156
III	0.4	2.4	1.3 : 1	7	Темно-коричневый + черный с металлическим блеском (через розовый, фиолетовый и коричневый)	151
IV	0.4	–	–	7	Темно-коричневый + черное зеркало	–

ний включения мы предпочли первый, правда, с использованием так называемой активной формы "хозяина" – метод, широко применяемый, например, при исследовании канальных соединений включения мочевины, тиомочевины [36, 38, 42] и клатратов на основе комплексов Шеффера [43]. При этом соединение ДСА–ацетон, полученное медленным изотермическим испарением растворителя из насыщенного раствора ДСА в ацетоне, подвергали вакуумированию (10–12 ч при 130–135°C) до постоянной массы. Приготовленная таким образом ДСА ($T_{пл} = 177^{\circ}\text{C}$) имела, по данным РСА, иную дифракционную картину, нежели соединение ДСА–ацетон, и была использована в качестве "активной" формы при синтезе соединения включения ДСА–диацетилен.

Соотношение компонентов "гостя" и "хозяина". На стадии загрузки при проведении синтеза соединения включения соотношение "хозяина" и "гостя" варьировали в сторону увеличения диацетилен (таблица). Это делалось с целью восполнения дефицита "гостя", который может возникнуть в процессе полимеризации: в общем случае канальная длина линейной молекулы диацетиlena 8.2 Å заметно больше таковой соответствующего звена полимера. Период каналов "хозяина" в орторомбической (вдоль оси *c*) и моноклинной (вдоль оси *a*) кратратных модификациях ДСА практически один и тот же и составляет 7.1–7.2 Å (или кратен этой величине). Полимеризацию диеновых соединений проводили, как правило, при эквимольном соотношении "гость" : "хозяин" [44, 45].

Стадия по синтезу соединения включения ДСА–диацетилен состояла в прибавлении к навеске "активной" формы ДСА нужного количества диацетилена (перегонка при -30°C с последующим вакуумированием, запаиванием ампулы и взвешиванием) и выдерживании реакционных смесей (таблица, образцы I–III) при -20°C . Так как наличие достаточно затяжного индукционно-

го периода отмечалось ранее при изучении канальных соединений включения [38, 42, 46] даже в присутствии растворителя, ускоряющего процесс кратратообразования, образцы при -20°C выдерживали не менее двух недель. Появление за этот срок нежно-розового равномерного окрашивания реакционной смеси свидетельствовало, на наш взгляд, об образовании соединения включения ДСА–диацетилен и служило сигналом для перехода в режим постепенного повышения температуры – заключительную стадию синтеза соединения включения ДСА–ПДА. Повышение температуры образцов от -20 до $+45^{\circ}\text{C}$ сопровождалось некоторыми изменениями (цвет, сыпучесть, наличие неоднородности и т.д.). В таком же температурном режиме выдерживали ампулу, содержащую чистый диацетилен (таблица, образец IV). По истечении указанных в таблице сроков ампулы вскрывали, продукты синтеза исследовали методами ДТА, РСА, КР-спектроскопии. После удаления матрицы (метанол, этанол) выделенные полимеры также исследовали перечисленными методами.

Спектры КР получали на приборе "Triplemate, SPEX", снаженном CCD-детектором и микроскопом для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния с возбуждением лазерной линией 488 нм.

Дифрактограммы соединений включения и "активной" ДСА снимали при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр) в кварцевой кювете. Рентгенографическое исследование полимеров проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_{α} , графитовый монохроматор, регистрация в шаговом режиме). Для исключения вклада фона кюветы в регистрируемый спектр образцы готовили в виде тонких слоев на кювете из монокристаллического кремния.

Термические кривые получали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), масса образца 20–22 мг, держатель образца – открытый тигель, эталон Al_2O_3 , скорость нагревания в атмосфере He 10 град/мин, диапазон нагревания 20–600°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты синтеза, полученные в описанных условиях, на первый взгляд обладали довольно разными свойствами. Так, образец I представлял собой бежево-коричневый порошок с единичными коричневыми кристаллами; образец II коричневого цвета обладал явной кристалличностью (самый однородный по окрашиванию продукт); продукт III был смесью темно-коричневого порошка и черных кристаллов с металлическим блеском. ДТА высушенных продуктов синтеза I–III регистрировал эндо-эффекты при 153, 156 и 151°C; температуры начала деструкции ДСА – при 350, 330 и 340°C соответственно. Для свежевскрытых невысущенных образцов I–II наблюдались небольшие эндо-эффекты и при более низких температурах, например, для образца II – при 45 и 72°C (рис. 2, кривые 1 и 1'). Последний факт мы объясняем наличием в продуктах синтеза некоторого количества низкомолекулярных олигомеров, дающих с ДСА термически менее устойчивые соединения включения, нежели ПДА.

В пользу этого предположения свидетельствует интенсивное желто-оранжевое окрашивание маточника при обработке продуктов синтеза растворителями. Наличие олигомеров обусловлено, на наш взгляд, как кинетическим фактором (количество вещества, окрашивающего растворитель, убывает от образца I к образцу III; в той же последовательности возрастает выход твердого полимера), так и различием возможными особенностями строения каналов в структурах ДСА–диацетилен и ДСА–ПДА при предполагаемой перестройке матрицы в процессе роста полимерной цепи. В начальный момент растворения из ДСА–ПДА выделялись в виде взвеси тончайшие частицы, которые со временем необратимо укрупнялись. Выход твердых полимеров составлял 54, 81 и 93% для образцов I, II, III соответственно и зависел в основном от времени полимеризации. Твердые полимеры не растворялись в обычных растворителях. В случае наименьшего содержания низкомолекулярных олигомеров (III) мольное соотношение [звено C_4H_2] : ДСА = 0.9 : 1, что достаточно близко к цитируемому в литературе для большинства соединений включения ДСА соотношению компонентов “гость” : “хозяин”, равному единице [25].

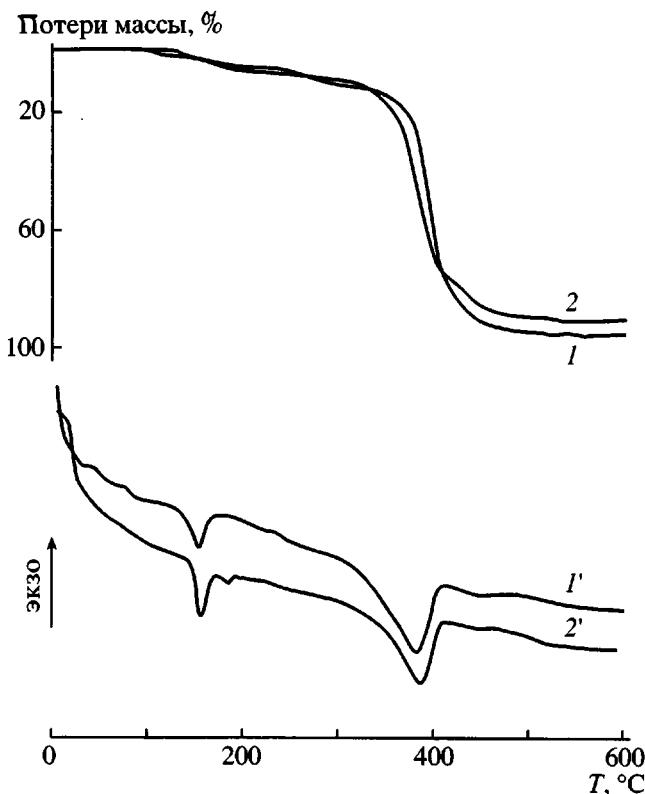


Рис. 2. Кривые ТГА (1, 2) и ДТА (1', 2') продукта синтеза (таблица, образец II) после вскрытия ампулы (1, 1') и вакуумирования (2, 2').

Так как размеры плоской молекулы мономера диацетиленена (длина 8.2, “толщина” 3.4 Å) и бесконечной цепи ПДА (эффективная “толщина” по нашим оценкам, проведенным согласно схеме topoхимической полимеризации [47], составляет около 4.4 Å) заметно отличаются, результаты рентгенофазового анализа были довольно неожиданными. По данным РСА, образцы I–III оказались изоструктурными. Отмеченная в таблице неоднородность по цвету не находит подтверждения при детальном сравнительном анализе дифрактограмм. Очевидно, наличие разного количества олигомеров, отличающихся длиной цепи, и возможность существования клатратной структуры ДСА с частично незаполненными каналами [22] дают разнообразие цветовой гаммы, наблюдаемое визуально.

Учитывая резкое отличие дифрактограммы “активной” формы ДСА от дифрактограмм продуктов синтеза (рис. 3), мы считаем, что происходящая в ходе синтеза ДСА–ПДА последовательность изменений фаз кватратная \longrightarrow некватратная \longrightarrow кватратная свидетельствует о полимеризации по крайней мере большей части диацетиленена не в межкристаллитном пространстве, как отмечали в работе [26], а в каналах кватратной модификации

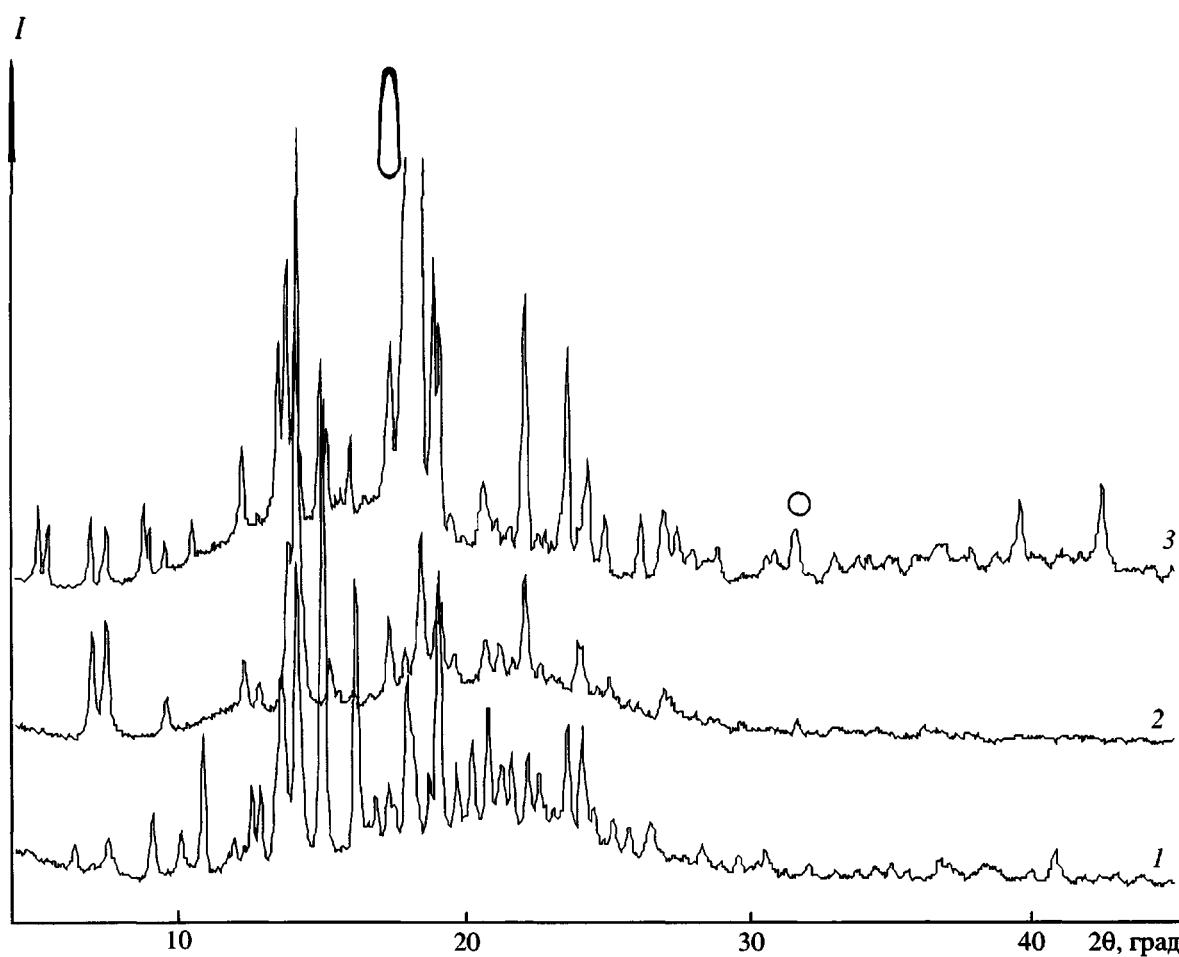


Рис. 3. Дифрактограммы “активной” формы ДСА (1), соединений ДСА–ПДА (2) и ДСА–ацетон (3). Кружками отмечены рефлексы тефлоновой пленки, изолирующей кювету с образцом.

ДСА, формирующейся под влиянием изменяющегося во времени “гостя”. Реализация гексагонального соединения из-за малости полостей (4.0 \AA [15]) и в основном из-за разной природы каналов (гидрофильные) и молекул “гостей” (гидрофобные) маловероятна. Интерпретация данных РСА применительно к ромбической упаковке, также не привела к успеху. По-видимому, эффективная “толщина” цепочки полимера-“гостя” недостаточна для стабилизации каналов ($7.4 \times 4.0 \text{ \AA}$ [21]) этой модификации ДСА. Наличие в качестве “гостей” олигомеров диацетилена разной длины может быть также одной из причин понижения симметрии кристалла.

На рис. 4 представлены КР-спектры образцов ПДА, синтезированных в разных условиях. В спектре образца IV (таблица), полученного “в массе”, наблюдается уширенная полоса в области 1536 cm^{-1} . Согласно данным работы [48], такие спектры типичны для аморфных диацетиленовых полимеров с низкой степенью кристалличности. Другая картина характерна для ПДА, синтезированного в каналах матрицы ДСА. КР-спектры ДСА–ПДА в области 500 – 2200 cm^{-1} содержат

семь полос, относящихся к ПДА [49]. Различие спектров образцов, полученных “в массе” и в канальной матрице, отмечали и ранее при проведении радиационной полимеризации диенов в другой клатратной матрице – гексагональной мочевине [50, 51]. Полосы, принадлежащие ДСА, имеют сравнительно низкую интенсивность и поэтому в спектре клатрата не регистрируются. Отнесение полос для выяснения наличия и относительного содержания ениновой и бутатриеновой мезомерных форм ПДА в ДСА–ПДА находится на стадии обработки. Получить какую-либо информацию из ИК-спектров нам не удалось: спектры ДСА–ПДА полностью совпадают со спектром чистой ДСА, поскольку линии ПДА перекрываются более интенсивными полосами, относящимися к ДСА.

КР-спектры выделенных полимеров существенно изменяются по сравнению со спектрами ДСА–ПДА. Интенсивность полос в области 2140 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$, уменьшается. По внешнему виду спектры выделенного ПДА больше напоминают спектр ПДА, полученного способом IV (рис. 4). Од-

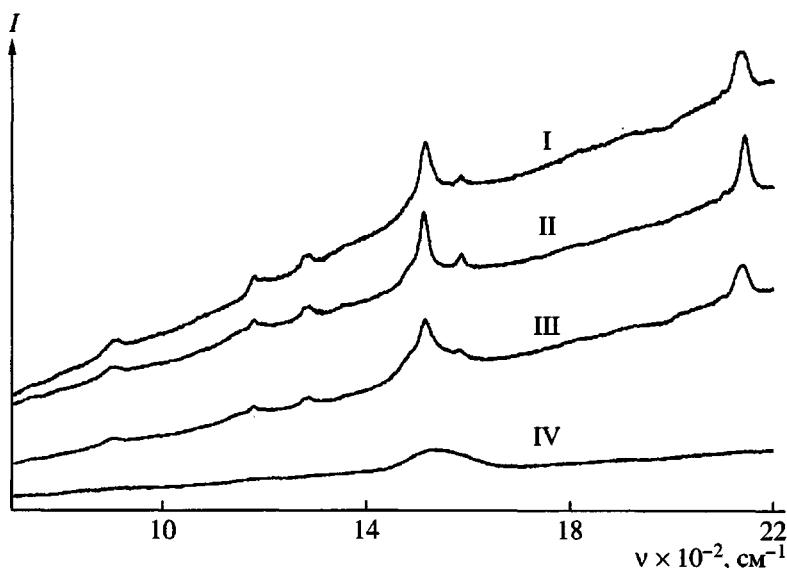


Рис. 4. КР-спектры образцов I-IV (таблица).

нако в зависимости от способа выделения полимера положение полосы, соответствующей валентным колебаниям связи $C=C$, изменяется в довольно широких пределах – от 1546 до 1580 cm^{-1} .

Согласно данным РСА, полученные полимеры – аморфные вещества, отличающиеся своим строением. Дифрактограммы представляют собой широкие гало с несколькими довольно размытыми максимумами (рис. 5), положения которых для ПДА, полученного в “массе”, соответствуют 3.8–3.9 и 2.6–2.7 Å, для полимера, выделенного из соединения включения, – 4.8–5.1 и 2.2–2.3 Å.

Как видно из рис. 5, на дифрактограмме полимера из соединения включения имеется в явном виде один максимум ($2\theta \sim 22^\circ$), совпадающий с основным максимумом для ПДА “в массе”, что, по-видимому, не исключает наличие в образце двух фаз – полимеров разной природы. Если это так, то в нашем случае полимеризация протекает как в межкристаллитном пространстве, что наблюдалось в работах [25, 26], так и в каналах матрицы. В пользу этого свидетельствует тот факт, что относительная величина максимума при $2\theta \sim 22^\circ$ для выделенных из ДСА–ПДА полимеров увеличивается от I (где его практически нет) к III (таблица). Межплоскостное расстояние, соответствующее основному максимуму на дифрактограмме полимера из соединения включения, достаточно близко к литературным данным по периоду повторяемости вдоль нитей макромолекул в кристаллическом ПДА 4.91 Å [41], приготовленном при особых условиях. Другое значение (2.2 Å) мы склонны интерпретировать процессом посткристаллизации

ПДА – уплотнением цепочек выделенного из матрицы полимера [52], эффективная “толщина” которых по оценкам работы [41] составляет около 4.4 Å.

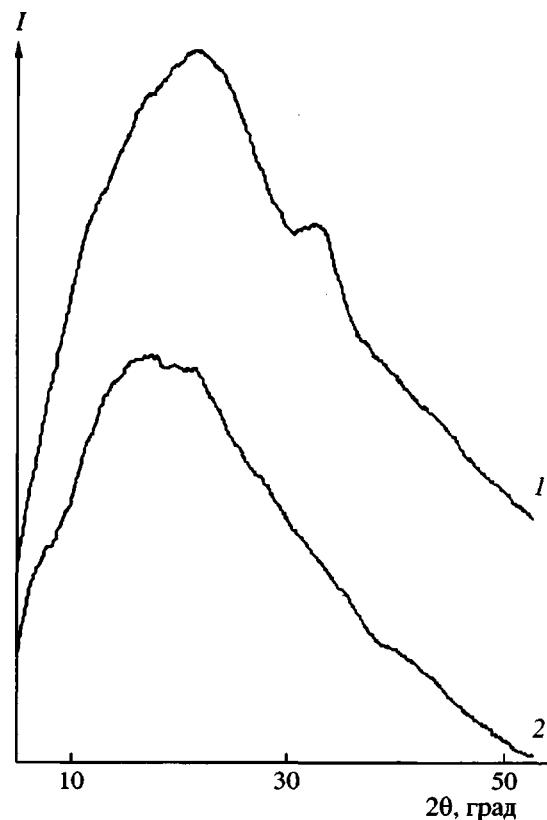


Рис. 5. Дифрактограммы полимеров: 1 – получен “в массе”, 2 – выделен из соединения включения ДСА–ПДА.

Таким образом, в клатратной матрице проведена полимеризация диацетилена. Показано, что в ходе синтеза происходят структурные перестройки в "хозяйской" и "гостевой" подсистемах. Оценены стехиометрия соединения ДСА-ПДА и выход твердого полимера. Полимер, полученный в матрице, – аморфное вещество с вероятным периодом повторяемости вдоль цепи макромолекулы 4.9 Å. ПДА в канале и вне матрицы находится, по-видимому, в разных мезоморфных модификациях.

Авторы выражают благодарность Л.К. Глухих, Л.И. Ринской и Д.В. Пинакову за содействие и помощь в проведении настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кригер Ю.Г. // Журн.структур. химии. 1999. Т. 40. № 4. С. 734.
2. Кригер Ю.Г., Козлова С.Г., Чехова Г.Н., Дядин Ю.А. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 10. С. 3121.
3. Семенов А.Р., Чехова Г.Н., Кригер Ю.Г., Дядин Ю.А. // Журн.структур. химии. 1997. Т. 38. № 5. С. 857.
4. Rheinboldt H. // J. prakt.Chem. 1939. B.153. S.313.
5. Sobotka H. // Chem.Rev. 1934. V.15. P. 311.
6. Fieser L.F., Fieser M. // Steroids. New York: Reinhold, 1959. Ch 3. P. 115.
7. Herndon W.C. // J. Chem. Educ. 1967. V. 44. P. 724.
8. Jones J.G., Schwarzbau S., Lessinger L., Low B.W. // Acta Crystallogr.B. 1982. V. 38. P. 1207.
9. Miki K., Kasai N., Tsutsumi H., Miyata M., Takemoto K. // J. Chem. Soc., Chem. Communns. 1987. P. 545.
10. Miki K., Masui A., Kasai N., Miyata M., Shibakami M., Takemoto K. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 19. P. 6594.
11. Kratky O., Giacomello G. // Monatsh. Chem. 1936. B. 69. S. 427.
12. Bonamico M., Giacomello G. // Cazz. chim. ital. 1962. V. 92. P. 647.
13. Rich A., Blow D.M. // Nature (London). 1958. V. 182. P. 423.
14. Blow D.M., Rich A. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 3566.
15. De Sanctis S.C., Coiro V.M., Giglio E., Pagliuca S., Pavel N.V., Quagliata C. // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 1928.
16. Cerrini S., Pochetti G., Gallese F., Possagno E. // Acta Crystallogr. B. 1993. V. 49. № 6. P. 1087.
17. Caira M.R., Nassimbeni L.R., Scott J.L. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1994. V. 7. P. 1403.
18. Go Y., Kratky O. // Z.phys. Chem. (Leipzig). 1934. B. 26. № 6. S. 439.
19. Caglioti V., Giacomello G. // Gazz. chim. ital. 1939. V. 69. P. 245.
20. Fischmcister H. // Monatsh. Chem. 1959. B. 85. S. 182.
21. De Sanctis S.C., Giglio E., Pavel V., Quagliata C. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. № 12. P. 3656.
22. Craven B.M., De Titta G.T. // Chem. Communns. 1972. P. 530.
23. Miyata M., Takemoto K. // J. Macromol. Sci. A. 1978. V. 12. P. 637.
24. Miyata M., Takemoto K. // Makromol. Chem. 1978. B.179. S.1167.
25. Такемото К., Мицита М. // Успехи химии. 1991. Т.60. № 7. С.1391.
26. Tsutsumi H., Okanishi K., Miyata M., Takemoto K. // Synth.Met. 1987. V. 18. № 1–3. P. 465.
27. Препартивная органическая химия / Под ред. Вульфсона Н.С. М.; Л.: Химия, 1964.
28. Шостаковский М.Ф., Богданова А.В. Химия диацетилена. М.: Наука, 1971.
29. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т. 1.
30. Johnson A.W. // J. Chem. Soc. 1946. P. 1009.
31. Panoporm Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.
32. Крамер Ф. Соединения включения. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
33. Wieland H., Sorge H. // Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 1916. B. 97. S. 1.
34. Нестехиометрические соединения / Под ред. Манделькорна Л. М.: Химия, 1971.
35. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наукова думка, 1982.
36. Патриляк К.И. Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий. Киев: Наукова думка, 1987.
37. Gavalek G. Einschlusverbindungen. Berlin: DV Wissenschaften, 1969.
38. Чехова Г.Н. Дис...канд.хим.наук. Новосибирск: Институт неорганической химии СО АН СССР, 1978.
39. Юданов Н.Ф. Автореф. ... канд.хим.наук. Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 1995.

40. *De Sanctis S.C., Giglio E., Petri F., Quagliata C.* // *Acta Crystallogr. B.* 1979. V. 35. P. 226.
41. *Виноградов Г.А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 135.
42. *Mc Adie H.G., Frost G.B.* // *Can. J. Chem.* 1958. V. 36. № 4. P. 635
43. *Kemula W., Lipkowski J., Sybilska D.* // *Rosc. Chem.* 1974. V. 48. № 1. P. 3.
44. *Takemoto K., Miyata M.* // *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* 1980. V. 18. P. 83.
45. *Miyata M., Akizuki S., Tsutsumi H., Takemoto K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1988. V. 26. № 1. P. 229.
46. Чехова Г.Н., Дядин Ю.А., Троценко Д.Д. // Изв. СО РАН СССР. Сер. хим. наук. 1977. № 4. Вып. 2. С. 38.
47. *Wegner G.* // *Molecular Metals* / Ed. by Hatfield W.E. New York: Plenum Press, 1979. P. 209.
48. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / Под ред. Булавченко А.Л. М.: Химия, 1980.
49. *Lewis W.F., Batchelder D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 60. P. 232.
50. *Иванов В.С., Сухих Т.А., Медведев Ю.В., Брегер А.Х., Осинов В.Б., Гольдин В.А.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 5. С. 782.
51. *Главати О.Л., Полак Л.С.* // Нефтехимия. 1962. Т. 11. № 3. С. 318.
52. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л.: Гостехиздат, 1952.

Spontaneous Polymerization of Diacetylene in Channels of Deoxycholic Acid

G. N. Chekhova*, Yu. G. Kriger*, Yu. I. Amosov, Yu. V. Shubin*,
T. V. Basova*, A. R. Semenov*, and L. I. Yudanova***

*Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. akademika Lavrent'eva 3, Novosibirsk, 630090 Russia

**Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

Abstract—The spontaneous polymerization of a diacetylene monomer was carried out in the clathrate matrix of deoxycholic acid. Clathrate phase → nonclathrate phase → clathrate phase transitions were observed in the course of synthesis. The inclusion compound of deoxycholic acid and poly(diacetylene), as well as polymers synthesized in bulk and in the channels of the “host” component, were studied by X-ray analysis, DTA, and Raman spectroscopy. The Raman spectrum of the bulk poly(diacetylene) displayed bands at 1188 and 1536 cm⁻¹ characteristic of amorphous diacetylene polymers. For the channel poly(diacetylene), seven of ten bands assigned to the crystalline poly(diacetylene) were detected in the 500–2200 cm⁻¹ range (736, 902, 1117, 1283, 1515, 1582, and 2140 cm⁻¹). The X-ray patterns of the polymer produced in the matrix showed a translation period of ~4.9 Å, while for the bulk polymer, this parameter proved to be 3.8 Å.