

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PAWEŁ PARZUCHOWSKI, GABRIEL ROKICKI

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

## Makrocykle fenolowo-formaldehdowe w układach polimerowych

### CZ. II. OTRZYMYWANIE Z WYKORZYSTANIEM POLIREAKCJI STOPNIOWYCH<sup>\*)</sup>

PHENOL-FORMALDEHYDE MACROCYCLES IN POLYMER SYSTEMS.  
PART II. PREPARATION METHODS INVOLVING STEPWISE POLYRE-  
ACTIONS

**Summary** — A review with 29 references covering synthesis, properties and uses of polymers containing in-built phenol-formaldehyde macrocycles (calixarenes) with particular reference to the methods used to bond calixarenes to polymer chains. New methods are described to prepare multicalixarene oligomers endowed with dendritic and supramolecular structures. There are two principal routes to polymer systems including covalently linked calixarene units, *viz.*, (i) to make a calixarene to react with a suitably functionalized polymer and (ii) to prepare a calixarene monomer and to polymerize or copolycondense it with commercial monomers. Route (ii) allows better-defined products to be prepared, because it eliminates the possibility of an incomplete reaction of functional groups of the polymer that in route (i) was used as a matrix. Calixarene monomers have been incorporated into polymer backbones by using functional groups within the narrow (Figs. 1 and 2) and the wide rim (Figs. 3 and 4). A drawback to the route is that, when linked to the polymer chain, calixarene ionophores can distort the binding sites *via* interactions of the polymer backbone with macrocycle's receptor groups and thus result in reduced selectivity of complexation by the ionophore. In some cases conjugation of a calixarene with the polymer backbone can result in enhanced ionophore's activity, *e.g.*, on account of the cumulated bonds formed in the polymer chain. Application of immobilized calixarenes in conducting polymers (Figs. 5 and 6) and to nonlinear optics (Figs. 5—7) is described. Other multicalixarene systems are also described (Figs. 9—13).

**Key words:** phenol-formaldehyde macrocycles, calixarenes, calixarene ionophores, polymeric calixarenes, synthesis and applications.

W pierwszej części przeglądu przedstawiono metody immobilizowania makrocykli fenolowo-formaldehdowych

(kaliksarenów) na złożu polimerowym w wyniku modyfikacji gotowego polimeru, jak również polimeryzacji i kopolimeryzacji monomerów kaliksarenowych. Ponadto podano podstawowe dziedziny zastosowań

<sup>\*)</sup> Cz. I. por. *Polimery* 2000, 45, 225.

kaliksarenów oraz zalety stosowania immobilizowanych na polimerach receptorów kaliksarenowych zamiast ich monomerycznych analogów.

W niniejszej części przedyskutowano metody otrzymywania polimerycznych kaliksarenów z wykorzystaniem grup funkcyjnych wąskiego i szerokiego obrzeża makrocykli fenolowo-formaldehadowych w procesach polikondensacji i poliaddycji stopniowej. Przedstawiono też inne, oryginalne metody otrzymywania układów multikaliksarenowych, takich jak dendrymery kaliksarenowe i oligomery supramolekularne. Przegląd literatury został tu ograniczony do układów kaliksarenowych zawierających więcej niż dwie jednostki makrocykliczne w cząsteczce. Układy z dwiema jednostkami tzw. "podwójne kaliksareny" zostały szerzej opisane w pracach [1–3].

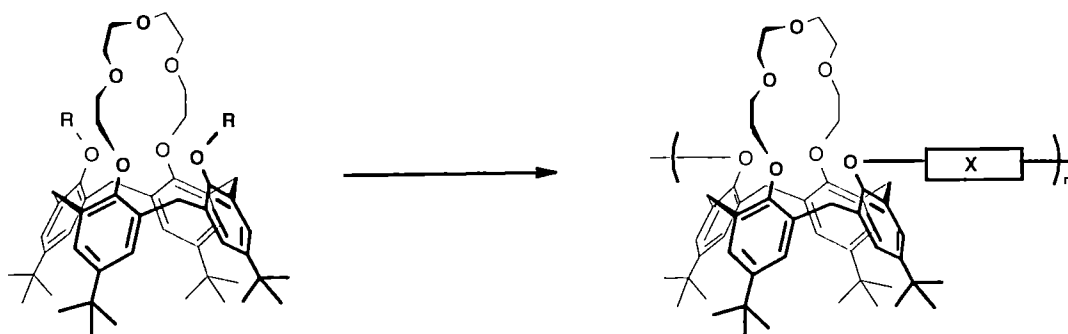
#### POLIMERY KALIKSARENOWE OTRZYMYWANE W PROCESIE POLIKONDENSACJI I POLIADDYCJI Z WYKORZYSTANIEM GRUP FUNKCYJNYCH WĄSKIEGO OBRZEŻA

Kaliks[4]areny łatwo ulegają selektywnej funkcjonalizacji z wykorzystaniem grup OH wąskiego obrzeża ka-

likсарену, zwłaszcza prowadzącej do dwupodstawionych pochodnych eterowych i estrowych. Otrzymane z dużą wydajnością pochodne kaliksarenów z dwiema wolnymi grupami fenolowymi można wykorzystać w typowych procesach syntezy polimerów, w których stosuje się jako monomery bisfenole, np. bisfenol A.

Zhong i inni przedstawili syntezę i właściwości kompleksujące serii nowych polimerów bicyklicznych kaliksarenów z mostkiem eteru koronowego w wąskim obrzeżu. Polimery te mogą być wykorzystane jako faza stacjonarna w chromatografii gazowej (rys. 1) [4].

Kaliks[4]areny z mostkiem poli(oksyetylenowanym) w wąskim obrzeżu wykazują zdolność selektywnego kompleksowania jonów litowców [5]. Kaliksaren 1 z pięcioma atomami tlenu w mostku wykazuje selektywność względem jonów potasowych. Został on w zależności od rodzaju grup funkcyjnych i komonomeru użyty do syntezy różnych układów polimerowych (rys. 1). Polieter 2 otrzymano poddając kaliksaren 1 reakcji z ditylanem glikolu trietylenowego w obecności wodoru sodowego w THF. Poliester 3 otrzymano w reakcji 1 z chlorkiem kwasu dekanodiowego w podobnych warunkach. Produkt 4c wymagał wcześniejszego alkilowania 1 bromooctanem etylu w obecności NaH i hy-



R =		X =	
1	H	2	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2$
4a	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	3	$\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}$
4b	$\text{CH}_2\text{COOH}$	4c	$\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOCH}_2$
5a	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	5c	$(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O} \left( \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O} \right)_m \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{11}$
5b	$(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_2\text{CH}_3$		
		gdzie: $\text{Y} = \left( \text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \right)_p \text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	

Rys. 1. Polimery z wbudowaną jednostką bicyklicznego kaliksarenu, zawierającą mostek eteru koronowego  
Fig. 1. Polymer with an in-built bicyclic calixarene unit containing a crown ether bridge

drolizy powstałego estru **4a** do kwasu **4b**, który kondensowano z dekametylenodiaminą otrzymując poliamid **4c**.

Oligomer siloksanowy **5c** został otrzymany na drodze modyfikacji **1** najpierw tosyłanem undecenylu w obecności NaH, w wyniku czego otrzymano dieter **5a** z łańcuchami zakończonymi wiązaniami podwójnymi. Dieter ten w reakcji z dichlorometylosilanem w obecności  $H_2PtCl_6 \cdot Pr_3OH$  utworzył **5b**, który poddano polikondensacji z cząsteczkami oleju silikonowego zakończonymi ugrupowaniami silanolowymi i następnie reakcji z nadmiarem chlorotrimetylosilanu. Średnie ciężary cząsteczkowe otrzymanych oligomerów wyznaczone metodą osmometrii bezmembranowej wahały się w granicach 5000—7000.

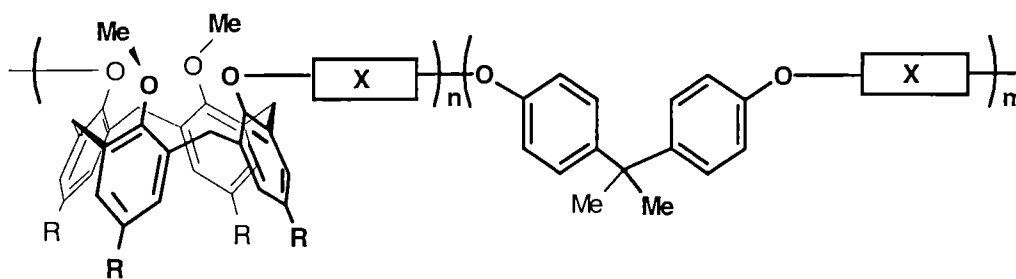
Badania ekstrakcji pikrynianów litowców oraz pikrynianu amonu do fazy organicznej z udziałem oligomerycznych kaliksarenów wykazały, że wydajność ekstrakcji i jej selektywność zależą od rodzaju połączenia pomiędzy jednostkami kaliksarenowymi. Pod względem efektywności transportu powyższe produkty można ustawić w szeregu  $4c > 2 > 3 > 5c$ , natomiast selektywność transportu jonów potasowych względem sodowych zmienia się w szeregu tych oligomerów w kierunku przeciwnym.

Silikonowy oligomer **5c** zastosowano jako wypełnienie do kolumn w chromatografii gazowej. Kolumna kapilarna pokryta metodą statyczną 0,5-proc. roztworem **5c** w dichlorometanie wykazywała dużą efektywność rozdzielania. Na szczególną uwagę zasługuje zdolność do rozdzielania izomerów pozycyjnych, np. *o*-, *m*- i *p*-chlorofenolu, difenoli i ksilenów. Większość monomerycznych pochodnych kaliksarenowych nie nadaje się do stosowania jako faza stacjonarna w chromatografii gazowej ze względu na ich wysokie wartości tempe-

ratury topnienia i trudności z pokryciem kolumn kapilarnych. Natomiast niska temperatura zeszklenia, duża odporność termiczna oraz obecność w oligomerze **5c** hydrofilowych i lipofilowych ugrupowań (mogących oddziaływać ze związkami różnego typu) zapewnia dobre właściwości selektywnego rozdzielania przez kolumnę pokrytą tym oligomerem.

Dondoni i współpracownicy opisali syntezę wielkocząsteczkowych kopolimerów i kopoliestrów zawierających 1,3-podstawiony kaliks[4]aren i bisfenol A w łańcuchu głównym oraz właściwości receptorowe otrzymanych materiałów (rys. 2) [6]. Do polimerów **6**, **7**, **8** udało się wprowadzić maksymalnie do 50% mol. jednostek kaliksarenowych. Zwiększanie zawartości kaliksarenu w mieszaninie monomerów nie powodowało wbudowania się jego większej ilości do polimeru, ale prowadziło do spadku wydajności reakcji nawet do 20%. Semikrystaliczne polimery kaliksarenowe charakteryzowały się temperaturą topnienia w zakresie 210—250°C. Temperatura zeszklenia zawierała się w przedziale 80—120°C w zależności od składu i ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Polimer **6** został wykorzystany do ekstrakcji jonów srebra. Zauważono liniową zależność pomiędzy jego stężeniem w układzie pomiarowym, a wydajnością ekstrakcji pikrynianu srebra do fazy organicznej. Ponadto zaobserwowano, że polimer ekstrahował około stukrotnie więcej pikrynianu niż odpowiadający mu kaliksaren monomeryczny (tetraeter metylowy kaliks[4]arenu). Większy stopień ekstrakcji  $Ag^+$  przez kopolimer **6** wynika z większej liczby pierścieni aromatycznych, które znajdują się w położeniach umożliwiających oddziaływanie  $\pi$ -elektronów odpowiedzialnych za kompleksowanie jonów srebra [7].



	X =	R =
6	CH <sub>2</sub>	H
7	CH <sub>2</sub>	t-Bu
8	<i>p</i> -CO(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CO	H

Rys. 2. Kopolimery kaliksarenu z bisfenolem A  
Fig. 2. Calixarene—bisphenol A copolymers

POLIKONDENSACJA Z WYKORZYSTANIEM SZEROKIEGO  
OBRZEŻA KALIKSARENÓW

Łatwość selektywnej funkcjonalizacji wąskiego obrzeża umożliwia selektywne podstawienie w pozycjach *para* szerokiego obrzeża kaliksarenu.

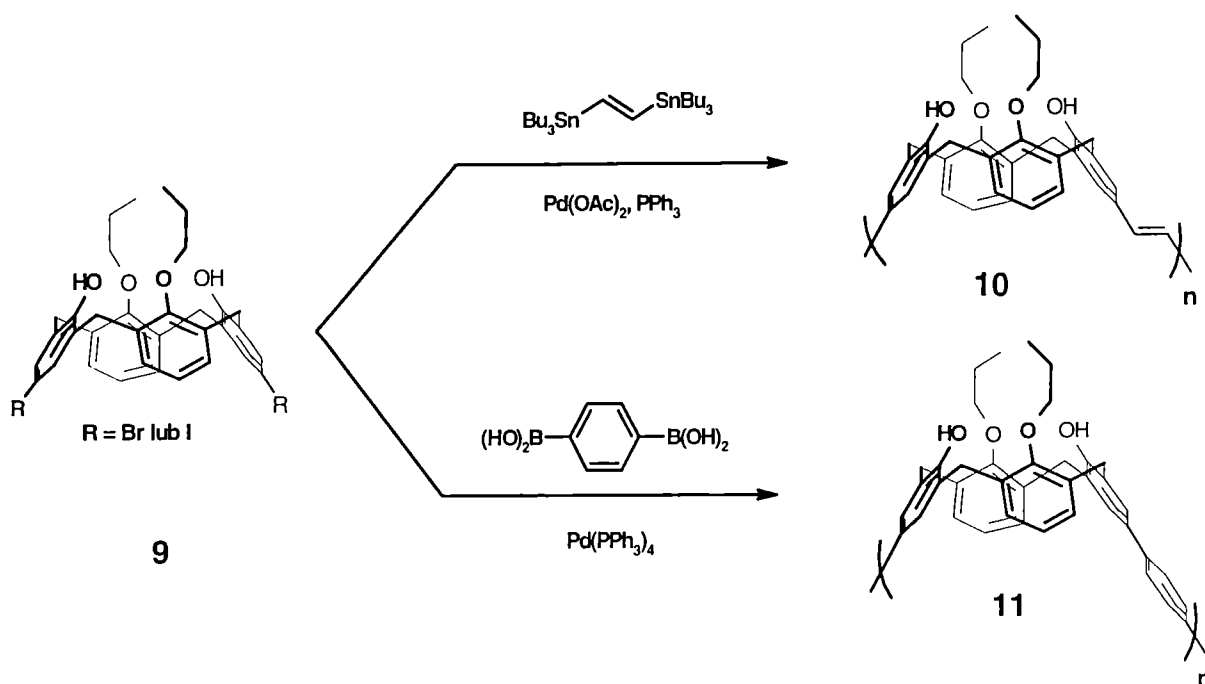
Dondoni i inni przedstawili syntezę nowych oligomerów kaliksarenowych, połączonych w pozycjach *para* dwóch przeciwległych pierścieni benzenowych kaliks[4]arenu mostkami 1,2-winylenowymi i otrzymanych w reakcji Stillego [8] lub mostkami *p*-fenylenowymi i otrzymanych w reakcji Suzuki (rys. 3) [9–14]. Struktura oligomerów wykazuje podobieństwo do struktury poli(fenyleno-winyleny) i poli(*p*-fenyleny) — polimerów z układem sprzężonych wiązań podwójnych, wykorzystywanych w elektronice i optoelektronice (LED — *Light Emitted Diode* czyli dioda elektroluminescencyjna). Przedstawiony na rys. 3 kaliksaren **9** został poddany reakcji z 1,2-winylenową pochodną tributylocyny (IV), w rezultacie czego z wydajnością 64% otrzymano oligomer **10**, który charakteryzował się średnim ciężarem cząsteczkowym w granicach 1030–1740. Analiza spektrograficzna MALDI-TOF wykazała, że największą frakcją stanowił tetramer o różnych zakończeniach łańcucha. Drugim z prezentowanych oligomerów (**11**) był produkt reakcji **9** z kwasem 1,4-fenylenobis(boronowym) [15–16]. Podobnie jak w poprzednim przypadku, wydajność reakcji wyniosła 61%. Ciężar cząsteczkowy głównej frakcji wskazywał na obecność oligomerów **11** zawierających trzy jednostki kaliksarenowe w cząsteczce. Autorzy nie zauważyli wzrostu stałej kompleksowania jonów srebra zarówno oligomeru **10**, jak i oligomeru **11**, w porównaniu z monome-

rycznym kaliksarenem, co tłumaczy niewielkim ciężarem cząsteczkowym i sztywnością cząsteczki tych oligomerów.

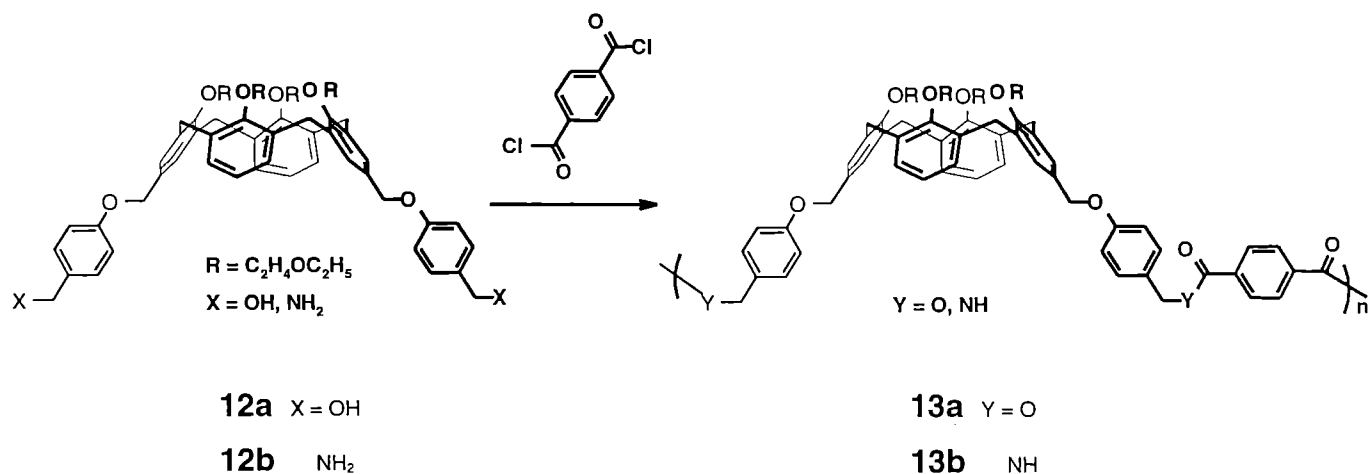
Także Blanda i Adou wykorzystali do syntezy polimerów kaliksarenowych grupy funkcyjne szerokiego obrzeża makrocyklu (rys. 4). Poliester **13a** i poliamid **13b** otrzymali kondensując w dimetyloacetamidzie monomery **12a** i **12b** zawierające dwie grupy funkcyjne w przeciwległych pierścieniach z pozycji *para* z równomolowymi ilościami chlorku tereftaloilu [17]. Otrzymane z wydajnościami, odpowiednio, 66 i 50% oligomery charakteryzowały się ciężarem cząsteczkowym rzędu 50 000. Zastosowanie monomerów zawierających łączniki dystansujące w postaci dodatkowych pierścieni aromatycznych doprowadziło do zwiększenia ciężaru cząsteczkowego oligomerów w porównaniu z oligomerami **10** i **11**. Ugrupowania 2-etoksyetylenowe wprowadzone do wąskiego obrzeża kaliksarenu tworzyły centrum koordynacji dla jonów litowców; autorzy nie podali jednak żadnych danych dotyczących porównania selektywności oligomeru kaliksarenowego i jego monomerycznego analogu.

KALIKSARENY IMMOBILIZOWANE NA POLIMERACH  
PRZEWODZĄCYCH

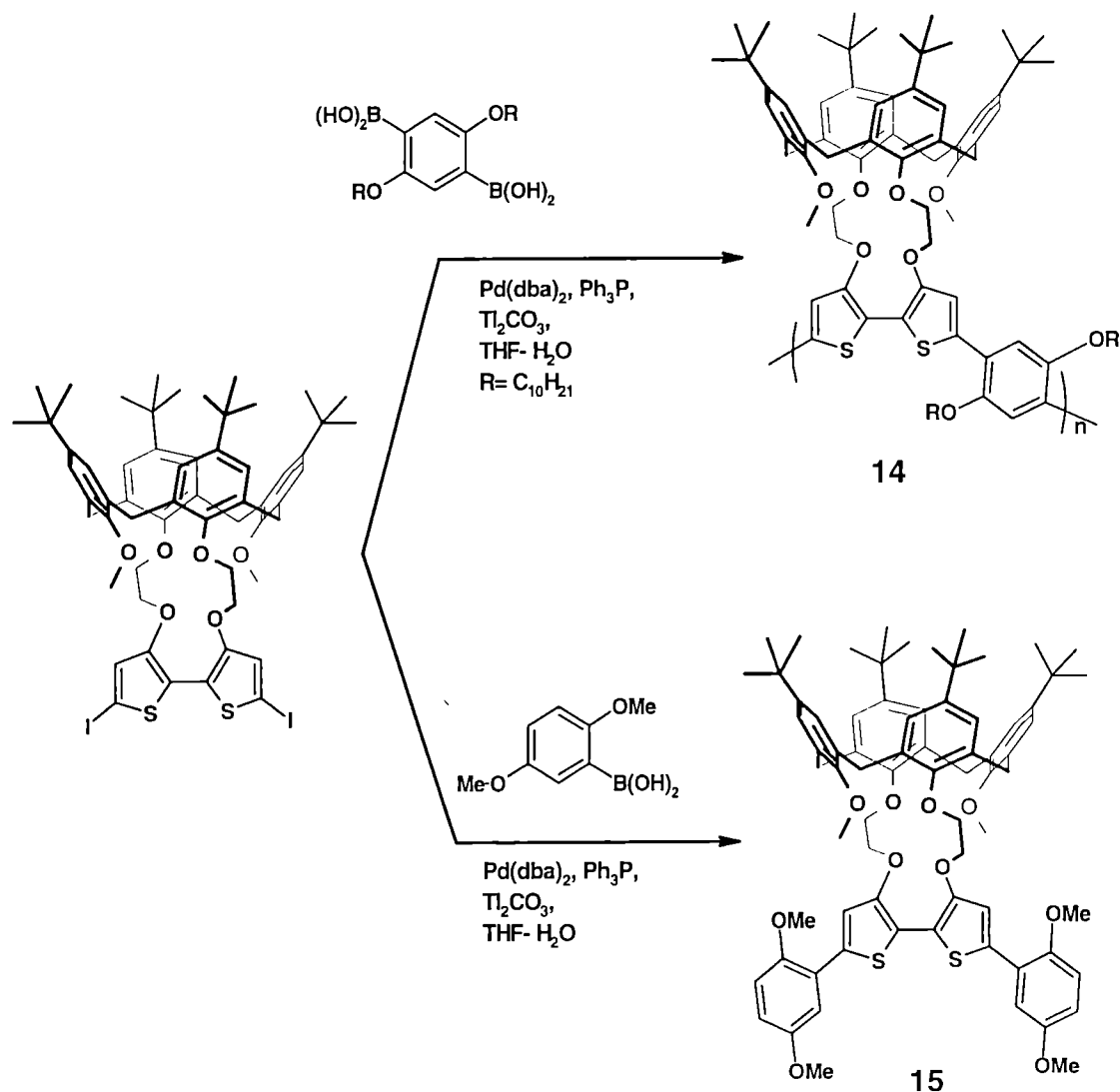
Polimery ze sprzężonym układem wiązań podwójnych wykazują wyjątkowe właściwości fotofizyczne, które można wykorzystywać do wytwarzania różnego rodzaju sensorów o zwiększonej czułości. Większa czułość wynika ze zdolności przenoszenia miejsc wzbudzonych i ekscytonów wzdłuż sprzężonych wiązań po-



Rys. 3. Oligomery kaliksarenowe otrzymane w reakcji Stillego i Suzuki  
Fig. 3. Calixarene oligomers prepared by the Stille—Suzuki cross-coupling reaction



Rys. 4. Poliester i poliamid z makrocyklami kaliksarenu w łańcuchu głównym  
 Fig. 4. Polyester and polyamide with calixarene macrocycles in the main chain

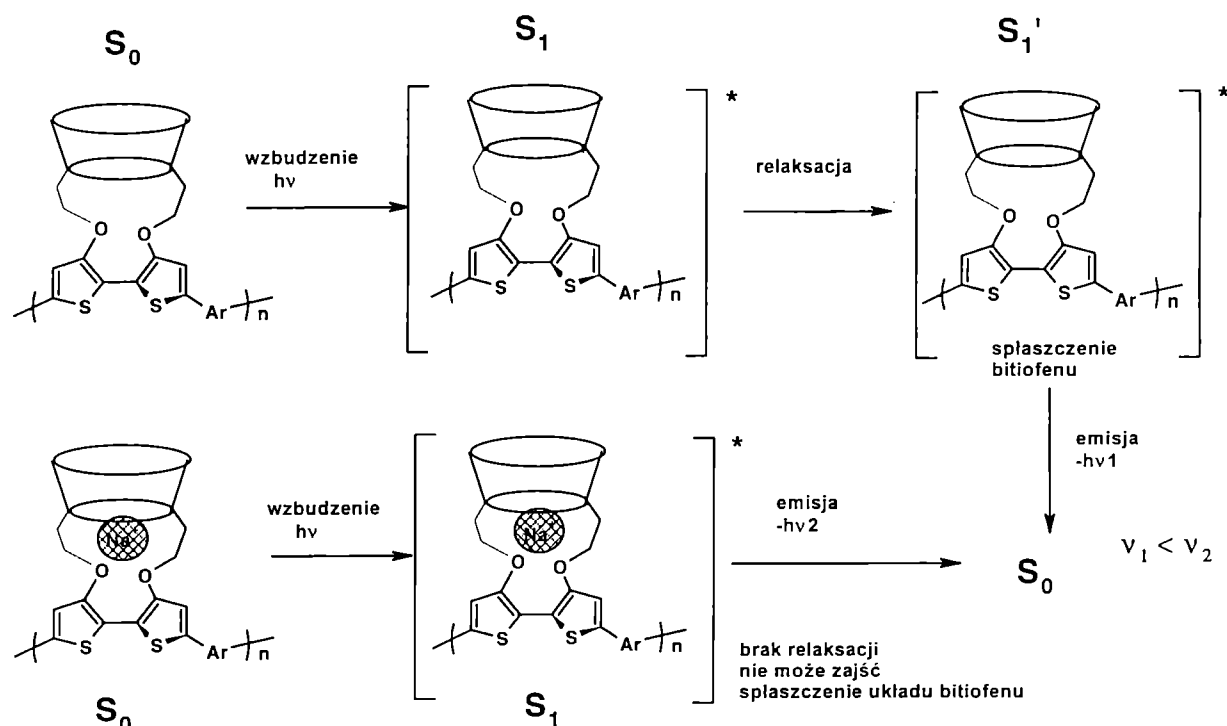


Rys. 5. Kaliksareny immobilizowane na polimerze ze sprzężonym układem wiązań podwójnych  
 Fig. 5. Calixarenes immobilized on a polymer endowed with the conjugated double bond system

dwójnym łańcucha polimerowego i bocznych grup zdolnych do rozpoznawania molekularnego. Stąd tylko część miejsc receptorowych może być zajęta, aby wywołać zmianę w odpowiedzi np. fluorescencji. Kontrastuje to z zachowaniem pojedynczych cząsteczek-receptorów, w przypadku których odpowiedź sensora rośnie liniowo wraz ze wzrostem stężenia substancji analizowanej. Tylko dwa stany cząsteczki są możliwe: skompleksowany i nieskompleksowany, z wykluczeniem migracji energii.

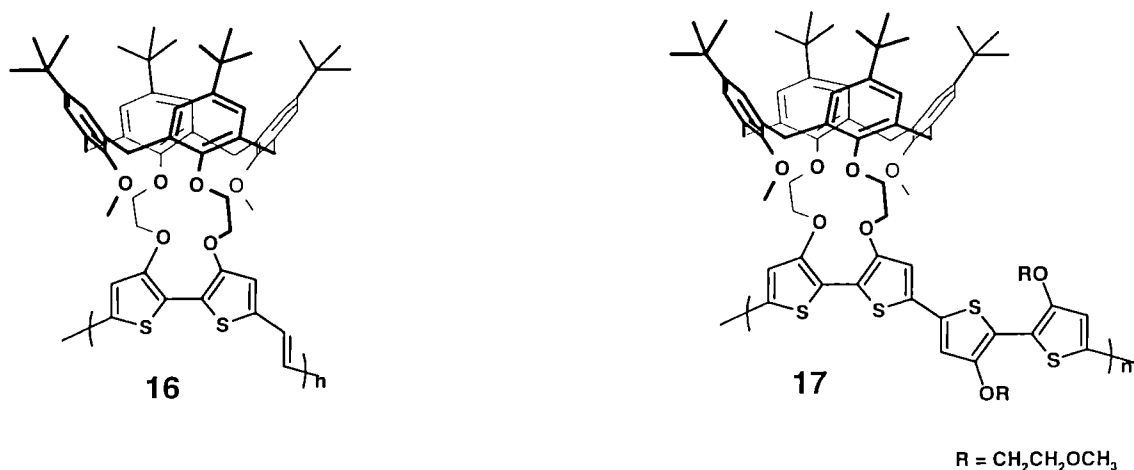
Swager i inni zaprezentowali polymer ze sprzężonym układem wiązań podwójnych i z wbudowanym kaliksarenowym jonoforem selektywnym na jony sodowe

(rys. 5) [18]. Otrzymany polymer 14 był pomarańczowym ciałem stałym o ciężarze cząsteczkowym 4500 i poldispersyjności  $D = 1,55$ . Widma absorpcyjne i emisyjne sprzężonego poli(fenylene bitiofenu) 14 i monomerycznego związku modelowego 15 zmierzone w funkcji stężenia jonów litowych, sodowych, potasowych i wapniowych wykazywały charakterystyczne zmiany tylko w obecności jonów sodowych. Co prawda, wiązanie jonów sodowych powodowało tylko minimalne zmiany w widmach absorpcyjnych polymeru 14 i związku wzorcowego 15, ale za to miało istotny wpływ na ich widma emisyjne, przy czym polymer 14 wykazywał znacznie większe przesunięcia charakterystycznych



Rys. 6. Mechanizm powstawania zmian w widmie emisyjnym polymeru 14 w obecności jonów sodowych

Fig. 6. The mechanism of formation of changes in the polymer's emission spectrum in the presence of sodium ions



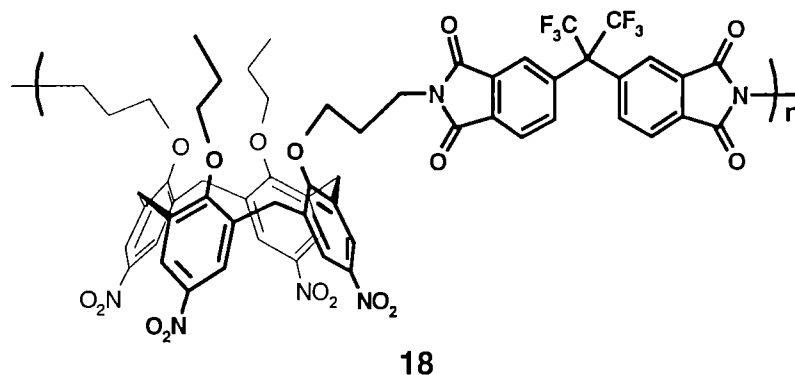
Rys. 7. Przewodniki polimerowe z receptorami kaliksarenowymi

Fig. 7. Polymeric conductors with calixarene receptors

pasem widma emisyjnego w odpowiedzi na obecność jonów sodowych niż wzorcowy związek monomeryczny. Zmiany w widmie emisyjnym wynikają zdaniem autorów z dwóch przyczyn: wymuszenia zmian konformacji podczas wiązania jonów sodowych przez jednostki receptorowe i migracji energii wzdłuż łańcucha (rys. 6).

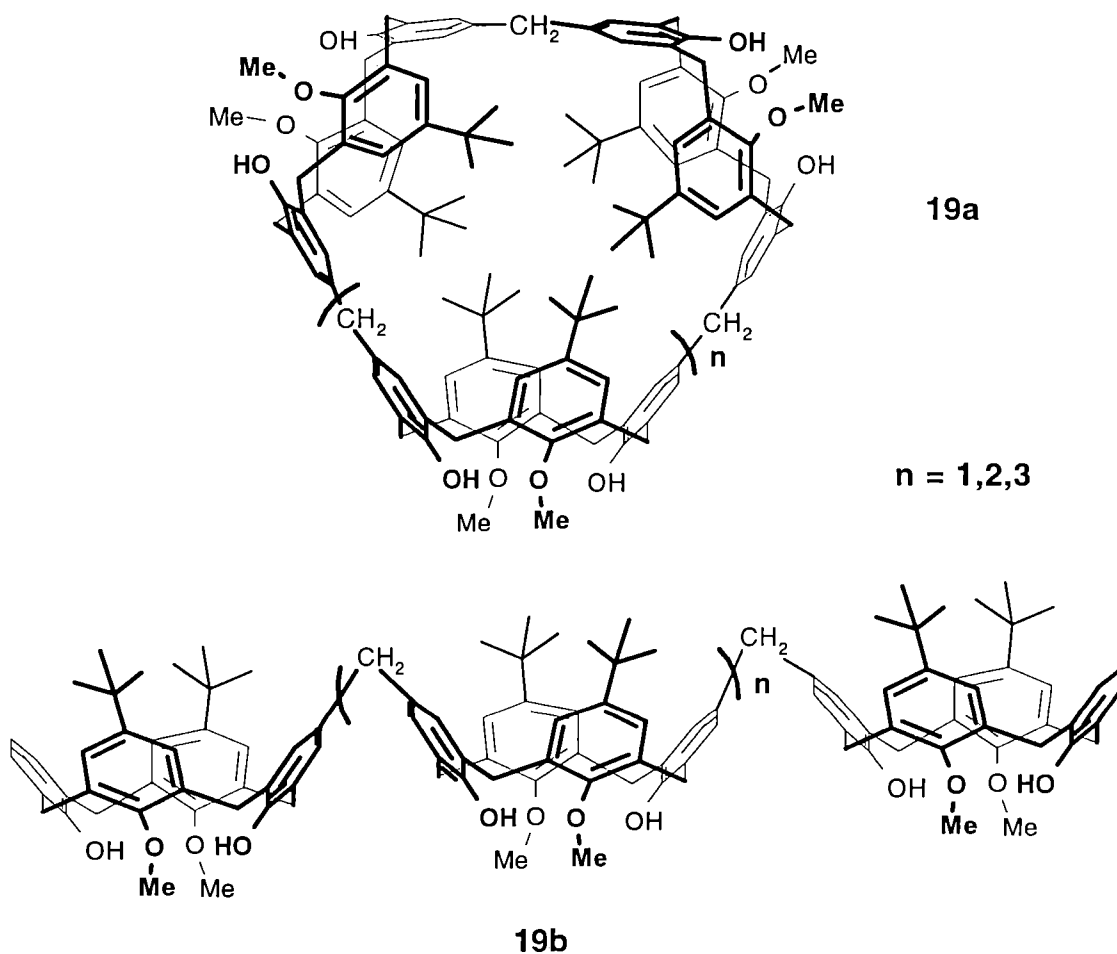
Również kolejne z tej samej serii przewodniki polimerowe 16 i 17 (rys. 7) wykazywały zwiększony sygnał

optyczny w obecności jonów sodowych [19]. W przypadku polimeru 17 nie występowały zmiany w widmie absorpcyjnym w obecności jonów litowych i potasowych, podczas gdy jony sodowe obecne w układzie pomiarowym powodowały przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fali czerwonej. Inaczej reagował na ich obecność polimer 16, którego pasmo absorpcji przesunęło się o 24 nm w kierunku fali niebieskiej. Autorzy



Rys. 8. Poliimid z merami kaliksarenowymi

Fig. 8. Polyimide with calixarene units



Rys. 9. Oligomery kaliksarenowe z mostkami metylenowymi w szerokim obrzeżu

Fig. 9. Calixarene oligomers with methylene bridges in the wide rim

tłumaczą zmiany absorpcji różnym ułożeniem łańcucha polimerowego i centrum koordynacji w wolnym polimerze i w jego kompleksie z jonami sodowymi.

#### POLIMERY KALIKSARENOWE W OPTYCE NIELINIOWEJ

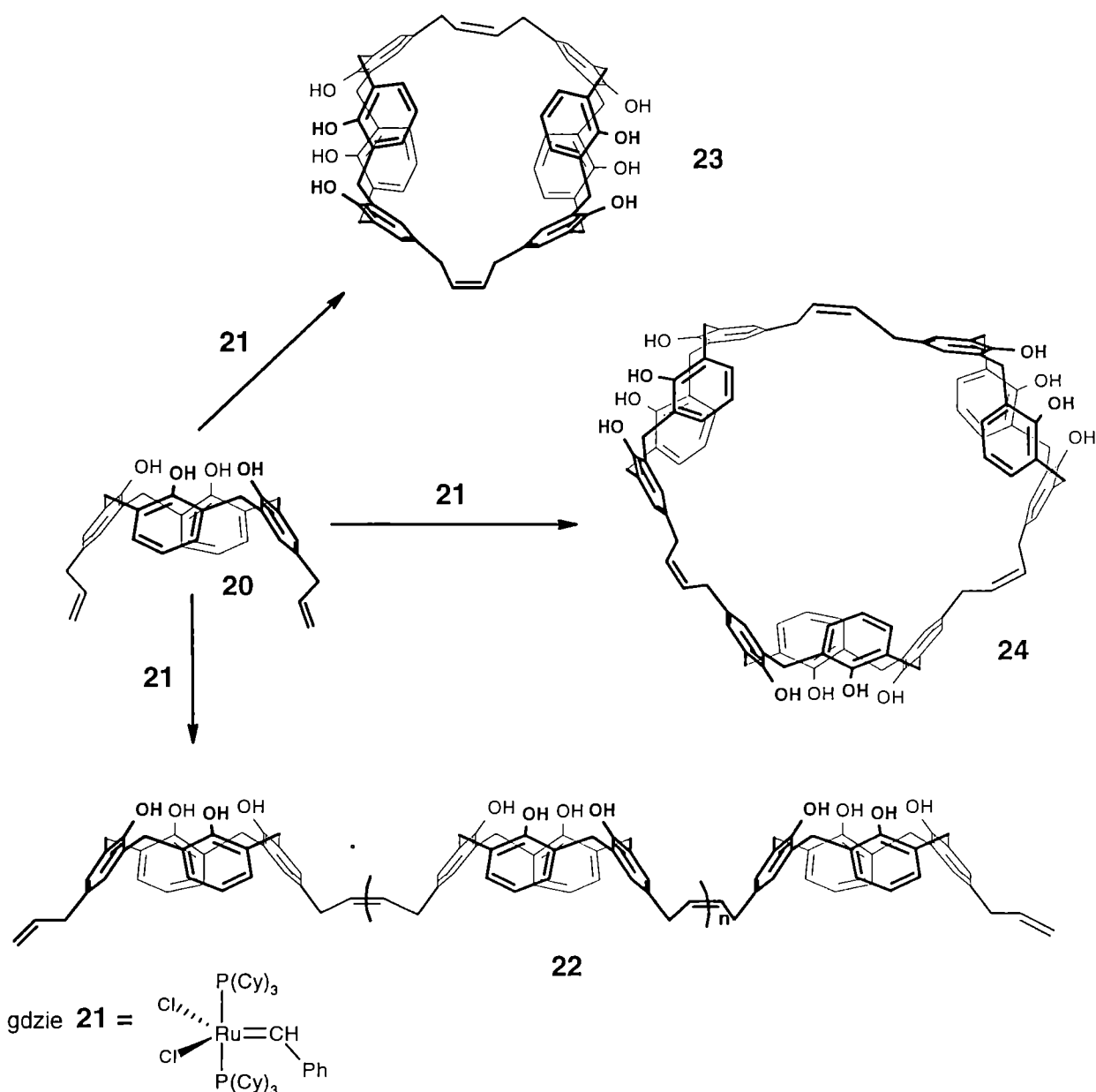
Polimery kaliksarenowe mogą znaleźć zastosowanie również w optyce nieliniowej. Makrocykl zawierający cztery elektronodonorowe grupy propoksyłowe w wąskim obrzeżu i cztery elektroakceptorowe grupy nitrowe w szerokim obrzeżu (rys. 8) wykazywał dużą hiperpolaryzowalność drugiego rzędu ( $B_z = 3 \cdot 10^{-30}$  esu przy 1064 nm) i nie absorbował promieniowania powyżej 400 nm [20–21].

Ze względu na duży moment dipolowy ( $\mu = 13,8$  D)

cząsteczka kaliksarenu może być ukierunkowywana w polu elektrycznym. Wbudowanie takich jednostek do polimeru o wysokiej temperaturze zeszklenia umożliwia otrzymanie materiału, który po ochłodzeniu zachowuje przez długi czas strukturę nadaną w polu elektrycznym w temperaturze przekraczającej  $T_g$ . Poliimid 18, którego temperatura zeszklenia wynosi 238°C został zaprojektowany jako materiał do konstrukcji urządzeń do podwajania częstotliwości promieniowania UV i przeszedł pozytywnie pierwsze testy [22].

#### INNE UKŁADY MULTIKALIKSARENOWE

W literaturze można znaleźć także doniesienia dotyczące układów o ściśle zdefiniowanej strukturze za-



Rys. 10. Układy multikaliksarenowe otrzymane w reakcji metatezy grup allilowych  
Fig. 10. Multicalixarene systems prepared by metathesis of allyl groups



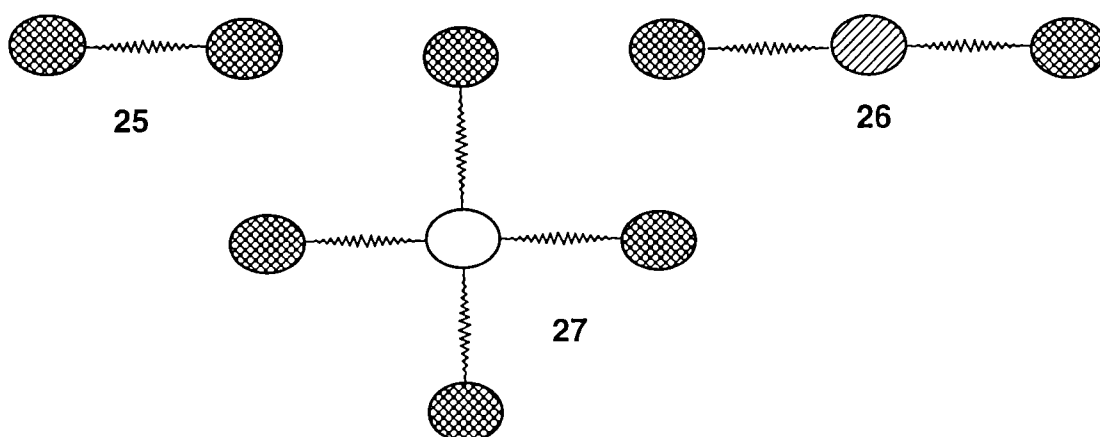
wierających kilka jednostek kaliksarenowych w cząsteczce. Przykładem mogą być cykliczne i liniowe oligomery przedstawione na rys. 9 [23]. Autorzy wykorzystali do ich syntezy reakcję dimetylowego eteru kaliks[4]arenu, selektywnie pozbawionego dwóch grup *t*-butylowych, z nadmiarem eteru chlorometylowome-tylowego. Zamiast oczekiwanego produktu bischloro-metylowania w reakcji Friedla-Craftsa otrzymali mieszaninę oligomerów, którą rozdzielili za pomocą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej. Z największą wydajnością (12%) powstawał cykliczny trimer 19a ( $n = 1$ ).

Podobne układy otrzymano w reakcji metatezy alilowych pochodnych kaliksarenów (rys. 10) [24–25]. W wyniku metatezy kaliksaren 20 w obecności katalizatora rutenowego 21 dawał dwa liniowe produkty 22: dimer ( $n = 0$ ) (25%) i trimer ( $n = 1$ ) (20%) oraz z wydajnością 5% cykliczny dimer 23. Okazało się, że rozpuszczalnik wywiera znaczny wpływ na przebieg tej reakcji. Głównym produktem reakcji prowadzonej w dichlorometanie był cykliczny trimer 24.

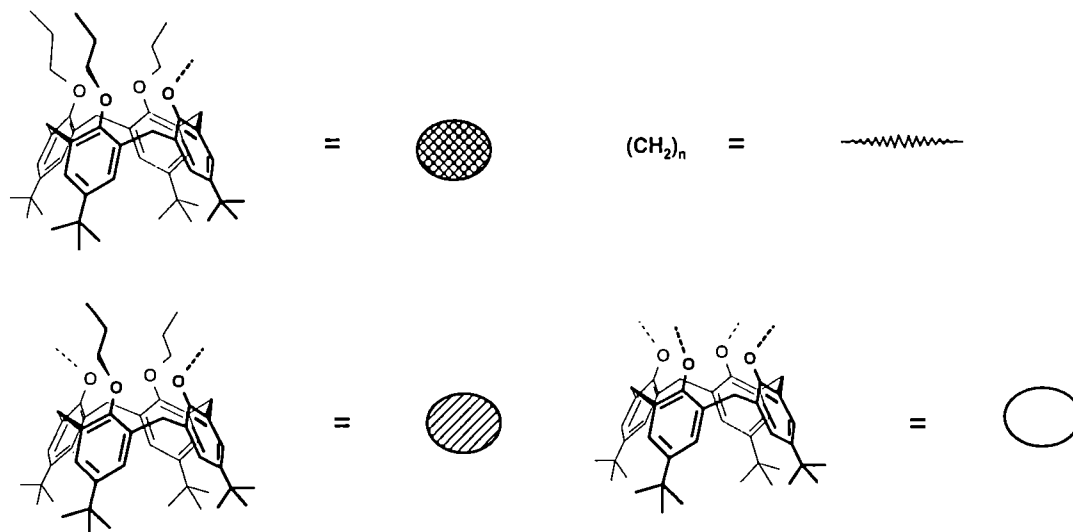
Shinkai jako pierwszy podjął próbę syntezy roz-

gałęzionych układów kaliksarenowych [26]. Zastosował jedną z najprostszycy metod bezpośredniego połączenia atomów tlenu wąskiego obrzeża łańcuchami alifatycznymi w reakcji odpowiednio podstawionego kaliksarenu z dwufunkcyjnym odczynnikiem alkilującym [np.  $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ] (rys. 11). Na pierwszym etapie eter trialkilowy kaliksarenu poddawano reakcji z nadmiarem odczynnika alkilującego. Otrzymany w ten sposób kaliksaren podstawiony łańcuchem alkilowym z końcowym atomem bromu był następnie użyty do alkilacji podstawowego kaliksarenu oraz jego eterów di- i trialkilowych. W ten sposób otrzymano układy zawierające dwa (25), trzy (26) lub pięć pierścieni kaliksarenowych (27) w cząsteczce; wydajności reakcji nie przekraczały jednak 50% (rys. 11). Reakcje prowadzono głównie w obecności NaH w DMF lub w mieszaninie DMF i THF.

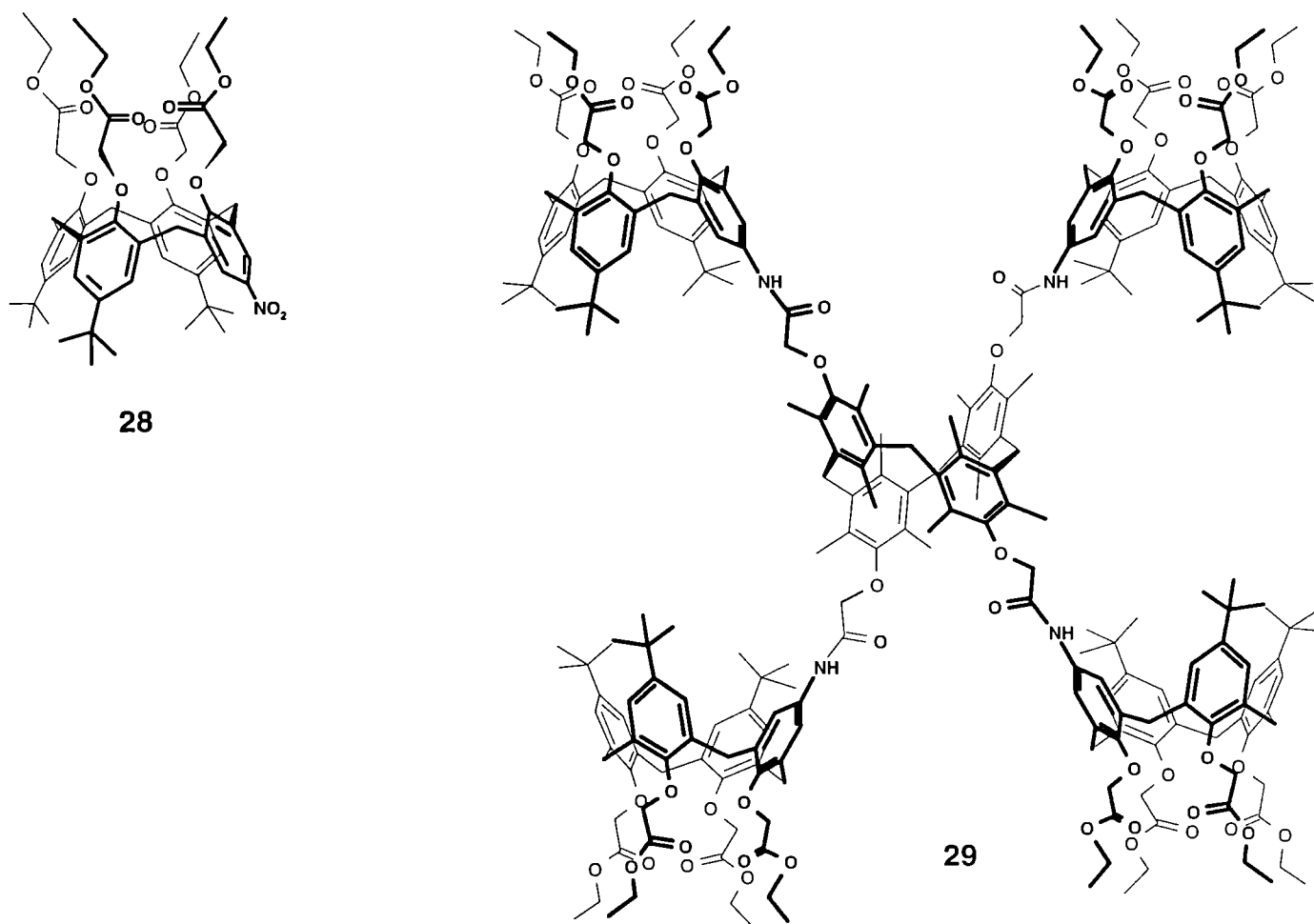
Oligomery o ściśle kontrolowanej architekturze przestrzennej zaprezentowane w kolejnym doniesieniu [27] są przykładem prekursorów kaliksarenów o budowie dendrymerycznej (rys. 12). Przedstawiono w nim metodę syntezy struktur o 2, 3 lub 5 pierścieniach kaliksarenowych w cząsteczce z wykorzystaniem kaliksare-



Objaśnienia



Rys. 11. Rozgałęzione kaliksareny połączone łańcuchami alkilowymi  
Fig. 11. Branched calixarenes connected by alkyl chains

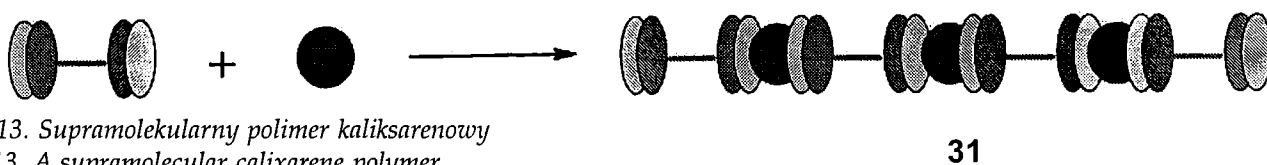
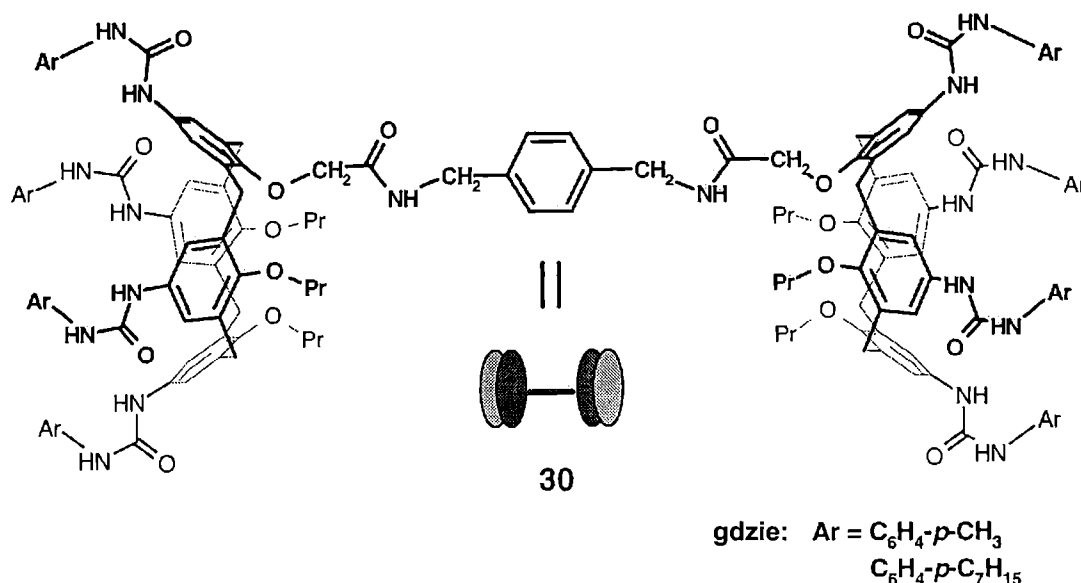


Rys. 12. Prekursor kaliksarenów o budowie dendrymerycznej  
Fig. 12. The precursor of dendritic calixarenes

nu-syntonu 28. Jako rdzeń rozgałęzionych oligomerów zastosowano szereg wielofunkcyjnych chlorków kwasowych pochodnych benzenu, *p*-*tert*-butylokaliks[4]arenu oraz kaliks[4]arenu w konformacji 1,3-przemiennej, składającego się z jednostek 2,4,6-trimetylofenolowych. Jako kaliksaren-synton zastosowano makrocykl z jedną, łatwą do aktywacji poprzez uwodornienie, grupą nitrową w szerokim obrzeżu oraz z czterema grupami etero-estrowymi w wąskim obrzeżu zdolnymi do aktywacji na drodze hydrolizy i przekształcenia w chlorki kwasowe. Analiza spektroskopowa  $^1\text{H-NMR}$  oraz spektrograficzna MALDI-TOF potwierdziła budowę rozgałęzionych systemów kaliksarenowych (np. 29). Przeprowadzono badania ich właściwości kompleksotwórczych. Dendrymery multikaliksarenowe mogą w przyszłości być wykorzystane do opracowania układów zdolnych do stopniowego uwalniania jonów lub substancji małowcząsteczkowych. Możliwe jest również wykorzystanie ich jako "pułapek jonowych", które po skompleksowaniu jonów można by było usunąć z układu przez zwykłą filtrację lub wirowanie.

Rebek i inni zaproponowali zupełnie odmienne podejście do syntezy układów polimerowych zawierających

pięściem kaliksarenowe [28, 29]. Rysunek 13 przedstawia monomer 30, który w odpowiednich warunkach może tworzyć liniowe polimery (31) z wykorzystaniem procesu kompleksowania "cząsteczek-gości". Monomer zawiera dwie jednostki kaliksarenowe połączone ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi w wąskim obrzeżu każdego z makrocykli. Połączenie realizowano w taki sposób, aby uniemożliwić tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy szerokimi obrzeżami obu makrocykli. Wykorzystano do tego celu *para*-dwupodstawiony benzen jako łącznik usztywniający cząsteczkę tak, żeby osie obu makrocykli skierowane były równoległe. Do tworzenia układu polimerowego wykorzystano jako "cząsteczkę-gościa" *p*-difluorobenzen w roztworze deuteriochloroformu. Stwierdzono na podstawie przesunięć sygnałów protonów w spektroskopii  $^1\text{H-NMR}$  tworzenie nowego typu układu supramolekularnego, ale nie dawało to pewności czy rzeczywiście tworzył się supramolekularny polimer. Dopiero zastosowanie benzenu jako "cząsteczki-gościa" w roztworze deuterowanego *p*-ksylenu dowiodło powstawania polimericznego układu supramolekularnego. Świadczyła o tym wzrastająca w czasie lepkość układu



Rys. 13. Supramolekularny polimer kaliksarenowy  
Fig. 13. A supramolecular calixarene polymer

i nowy sygnał w widmie NMR od zamkniętej w mikrokapsułkach kaliksarenowych cząsteczki benzenu w postaci ostrego singletu przy 4,3 ppm. Równie łatwo, jak tworzenie układów polimerowych tego typu, zachodził ich rozpad.

#### WNIOSKI

Jeden z głównych kierunków rozwoju chemii związków wielkocząsteczkowych wiąże się z syntezą i właściwościami polimerów specjalnego stosowania (ang. *speciality polymers*). Niewątpliwie do tej grupy należy zaliczyć polimery zawierające wbudowane makrocykle kaliksarenowe. Biorąc pod uwagę ściśle zdefiniowaną budowę przestrzenną kaliksarenów oraz możliwość modyfikacji poprzez wprowadzanie różnych grup receptorowych oraz zmiany rozmiaru luki molekularnej można stwierdzić, że stanowią one potencjalny materiał do wykorzystania w wielu dziedzinach, głównie w urządzeniach analitycznych i optoelektronice. Występujące u nich łańcuchy polimerowe nie tylko pełnią rolę matrycy, ale w wielu wypadkach współdziałają z wbudowanym kaliksarenem, intensyfikując efekt jego oddziaływań.

#### LITERATURA

1. Wąsikiewicz W.: Rozprawa doktorska, Wydział Chemiczny PW 1997.
2. Wąsikiewicz W., Rokicki G., Kielkiewicz J., Böhrner V.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, **33**, 214.
3. Wąsikiewicz W., Rokicki G., Kielkiewicz J., Paulus E. F., Böhrner V.: *Monatsh. Chem.* 1997, **128**, 863.
4. Zhong Z. L., Tang C. P., Wu C. I., Chen Y. Y.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 1737.
5. Nijenhuis W. F., Buitenhuis E. G., de Jong F., Sudhölter E. J. R., Reinhoudt D. N.: *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 7963.
6. Dondoni A., Ghiglione C., Marra A., Scoconi M.: *Chem. Commun.* 1997, 673.
7. Ikeda A., Tsuzuki H., Shinkai S.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1994, 2073.
8. Dondoni A., Ghiglione C., Marra A., Scoconi M.: *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 9535.
9. Stille J. K.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1986, **25**, 508.
10. Mitchell T. N.: *Synthesis* 1992, 803.
11. Farina V., Krishnamurthy V., Scott W. J.: *J. Org. React.* 1997, **50**, 1.
12. Bao Z., Chan W. K., Yu L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 12426.
13. Babudri F., Cicco S. R., Farinola G. R., Naso F., Bolognesi A., Porzio W.: *Macromol. Rapid. Commun.* 1996, **17**, 905.
14. Miyaura N., Suzuki A.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 2457.
15. Rehahn M., Schlüter A. D., Wegner G., Feast W. J.: *Polymer* 1989, **30**, 1060.
16. Frahn J., Karakaya B., Schäfer A., Schlüter A. D.: *Tetrahedron* 1997, **53**, 15459.
17. Blanda M. T., Adou E.: *Chem. Commun.* 1998, 139.

18. Crawford K. B., Goldfinger M. B., Swager T. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 5187.
19. Swager T. M.: *Acc. Chem. Res.* 1998, **31**, 201.
20. Kelderman E., Heesink G. J. T., Derhaeg L., Verbiest T., Klaase P. T. A., Verboom W., Engbersen J. F. J., van Hulst N. F., Persoons A., Reinhoudt D. N.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1992, **31**, 1074.
21. Kelderman E., Derhaeg L., Heesink G. J. T., Verboom W., Engbersen J. F. J., van Hulst N. F., Clays K., Persoons A., Reinhoudt D. N.: *Adv. Mater.* 1993, **5**, 925.
22. Kenis P. J. A., Noordman O. F. J., van Hulst N. F., Engbersen J. F. J., Reinhoudt D. N., Hams B. H. M., van der Vorst C. P. J. M.: *Chem. Mater.* 1997, **9**, 596.
23. Zheng Y. S., Huang Z. T.: *Tetrahedron Letters* 1998, **39**, 5811.
24. Pitarch M., McKee V., Nieuwenhuyzen M., McKervey M. A.: *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 946.
25. McKervey A. M., Pitarch M.: *Chem. Commun.* 1996, 1689.
26. Lhotak P., Shinkai S.: *Tetrahedron* 1995, **51**, 7681.
27. Mogck O., Parzuchowski P., Nissinen M., Böhmer V., Rokicki G., Rissanen K.: *Tetrahedron* 1998, **54**, 10053.
28. Castellano R. K., Rebek J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 3657.
29. Castellano R. K., Rudkevich D. M., Rebek J.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1997, **94**, 7132.

Otrzymano 26 IV 1999 r.