

包 结 聚 合*

竹本喜一 宫田千二**

(日本国大阪大学工学部)

提要 本文主要叙述以脱胆酸(DCA)为包结体的包结聚合的研究历史。各种烯类单体、双烯、环状双烯、双炔、氯代丙烯腈等聚合单体在DCA管道中的包结聚合行为及不对称包结聚合。

关键词 包结聚合、不对称包结聚合、脱胆酸、二烯单体、环状二烯单体、烯类单体、双炔、2-氯代丙烯腈

一、前 言

近年来包结化合物的化学,尤其是晶格型包结化合物在分子设计及其应用方面的研究深受人们的关注。某些具有管道结构的化合物能控制客体分子的迁移和转动,因此有别于客体分子在溶液中或固相中的运动状态。众所周知客体分子在通道中能进行许多特殊的有机反应和定向聚合等众多新型的反应^[1,2]。

关于包结聚合,1956年Clasen首次研究了双烯单体在硫尿管道复合物中的聚合^[3]。1960年White和Brown又深入研究了在尿素和硫尿管道中 γ 射线照射下的包结聚合,发现若丁二烯单体和它的衍生物能包结在尿素和硫尿的主体分子中就能进行选择性的定向聚合^[4,5]。Chatani等进行了包结聚合的结构研究,对各种包结聚合产物的晶体结构进行了分析^[6]。在这些包结聚合的研究中多使用尿素和硫尿作为主体分子。

本报告着重叙述烯类、二烯单体与具有规则层状结构的甾族化合物脱胆酸(DCA)、原胆酸(apoCA)和胆酸(CA)形成管道复合物的包结聚合。此类包结聚合具有如下的优点:(1)适用于不同类型的单体;(2)具有良好的区域配向性和立体定向性;(3)自由基的寿命长;(4)空间尺寸与反应性、

定向性之间有着良好的依赖关系。

先简单地回顾一下DCA管道复合物包结聚合过去的研究情况,而后将重点谈一谈这种聚合行为的一些特点。

二、DCA包结聚合的研究状况

人们早已熟知,DCA能与许多有机物质形成稳定的分子间复合物。最早于1916年Wieland作了报道,尔后众多的科技人员开展了这一领域的研究工作^[7]。Craven和DeTitta测定了DCA和醋酸形成1:1复合物的晶体结构^[8]。实验结果表明此1:1复合物

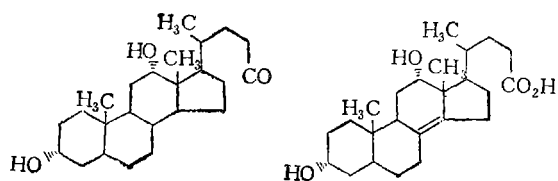


竹本喜一 1969年至今任日本国大阪大学工学部教授,目前兼任德国多所大学及中国南开大学客座教授。主要从事金属络合物催化的烯类聚合,含核酸碱基的功能性单体、聚合物的合成,包结化学及各种烯类单体的

包结聚合,甲壳质等天然高分子的研究工作。近期出版了《高分子效应》和《功能性单体和聚合物》英文版专著。1964年获日本化学会青年化学奖,1989年获日本化学会奖。

* 本文为竹本喜一教授1990年10月在兰州精细化学和功能高分子国际学术会议上的邀请报告。翻译时作了一些删减。

** 现任日本岐阜大学工学部应用化学系副教授。



脱胆酸 (DCA)

原胆酸 (apoCA)

为一包结体, 醋酸分子链位于DCA分子氢键层所形成的管道中。

Desanctis等研究了DCA和邻二碘苯及菲形成2:1和3:1复合物的晶体结构^[9]。此晶体为正交晶系, 一单元中有4个和12个DCA分子, 主体分子以氢键集聚在一起, 沿着b轴和c轴形成双层状, 客体分子钻入管道中与c轴平行并带有亲水的内表面, 碳氢部分堆积在一起以范德华力的形式与DCA分子接近。他们还测定了DCA、DMSO(二甲亚砜)和H₂O 2:1:1管道复合物的晶体结构^[10]、DCA、乙醇和水3:2:1管道复合物的晶体结构^[11]。此种状态下客体分子是一亲水底物, DCA主体分子成为螺旋状, 羟基位于管道内侧以增强与客体分子间的氢键作用力。

DCA为天然手性物质能用作分辨消旋化合物。从此意义上看, DCA包结管道中的烯类、双烯的聚合的研究工作更具吸引力。

1975年人们发现DCA能与各种聚合单体形成包结化合物^[12]。将单体加入DCA甲醇溶液中很容易制得单体与DCA的包结化合物, 此包结化合物在室温中可放置几小时。我们研究室详细地研究了这类针状结晶的单体——DCA的包结化合物的自由基聚合。此包结化合物于-78℃以剂量为 2.0×10^5 r/h的钴60源辐射5小时, 发生了聚合反应, 对苯二酚之类的阻聚剂对此聚合反应不起作用, 聚合发生后其晶体仍保持原状。另外还发现2,3取代的丁二烯包结化合物聚合后的分解温度为213~215℃, 而聚合前的分解温度为158~160℃。用电镜的方法观察到用甲醇去除DCA后得到的双烯聚合物颗粒

具有纤维状的结构。此结果非常类似于这些单体在硫尿管道复合物中聚合所观察到的现象^[2]。

在密闭状态中2,3-二甲基丁二烯聚合物在240~250℃熔融, 而2,3-二氯丁二烯聚合物在300℃仍不熔融。这两种聚合物不溶于沸苯中, 能溶于150℃四氢化萘中。前者不溶于沸氯苯中, 后者仅微溶。红外光谱和X光衍射鉴定结果表明以DCA为主体分子的包结聚合方法可得到高1,4反式2,3取代丁二烯聚合物。以后的一些研究结果表明几乎所有通用的烯类单体, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯和醋酸乙烯酯都很容易与DCA形成类似的包结化合物。

三、DCA管道中包结聚合的特征

人们较详细地研究了在不同反应条件下2,3-二氯丁二烯在DCA管道复合物中的自由基诱导聚合^[14]。随着反应温度和辐射剂量的增加, 聚合反应速度也随之增大。在空气中的反应速率比在真空中低很多。一般认为氧能与添加物作用而在管道中阻碍聚合反应的进行, 它的表现活化能为14.3 kJ/mol。差热分析和红外光谱的测定表明在管道中单体逐渐转化为聚合物。

2,3-二甲基丁二烯在DCA管道中以类似的方式发生聚合^[15]。2,3-二甲基丁烷的加入引起聚合物收率的骤降, 同时对苯二酚对聚合反应稍有影响。其聚合反应行为与2,3-二氯丁二烯极为相似, 其表现活化能为57.6 kJ/mol。长寿命活的自由基的存在, 在管道中单体逐渐转化为聚合物以及在管道中有效的立体控制这些特征决定了聚合行为、添加物的性质及聚合物的结构。

丁二烯的自由基引发聚合也可在DCA管道复合物中发生^[6]。为了制备含丁二烯的管道复合物, 用丁二烯有效地置换DCA-丙酮复合物中的丙酮。此聚合物除1,4单元外还含有相当量的1,2单元。不同的添

加物明显地影响聚合行为，特别是聚合物的收率和微观结构。

表 1 概括了二烯单体在 DCA 管道复合物中用 γ 射线引发聚合的结果。

表 2 列举了烯类单体—DCA加合物的形式。用TGA、(热解重量分析)、NMR (核磁共振) 及元素分析的方法来测定主客体分子的比例，值得注意的是某些环状单体，如双烯酮、丁内酯及三噁烷等也能与 DCA形成管道复合物。

制备单体—DCA加合物的两种方法为重结晶法和置换法，后者较佳。图 1 为其中的示例，2,3-二甲基丁二烯—DCA管道加合物的形成，很容易用2,3-二甲基丁二烯单体置换不同类型的DCA管道中的客体分子

表 1 双烯单体在DCA管道复合物中的 γ 射线包结聚合^[1]

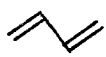
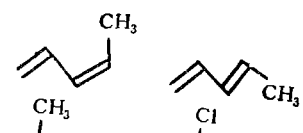
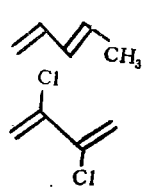
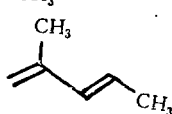
双 烯 单 体	辐射后的熔点, °C	聚合物结构
	195~198	1,4-反式, 1,2-结构
	195~198	1,4-反式, 手性
	213~215	1,4-反式
	165~170	1,4-反式, 手性

表 2 烯类单体—DCA加合物^[17]

单 体	加合物的形成 ^(a)	摩尔比 ^(b)	熔点, °C
丙烯酸	S	3	158
甲基丙烯酸	R, S	3	
丙烯酸甲酯	R, S	4	
甲基丙烯酸甲酯	R, S	4	
醋酸乙烯酯	R, S	4	
苯乙烯	S	2	148
丙烯腈	R		
甲基丙烯腈	R		

(a) R为重结晶方法, S为用甲醇的溶剂法; (b) DCA与客体分子的比例。

子^[18]。

2,3-二甲基丁二烯单体的包结聚合中温度的影响如图 2 所示。从中可看出聚合反应在0°C时能明显发生^[15], 而反式1,3-二甲基间戊二烯在0°C只有少量的聚合, 丁二烯在低于0°C也能聚合。

在低温延长后辐射聚合时间能提高聚合物的收率,但在高温下延长作用不大。此结果表明在管道中能产生长寿命的自由基, 发生自由基型的活的聚合。DCA管道复合物中2,3-二氯丁二烯的聚合, 其引发速率为辐射剂量速率的0.9个量级^[14]。聚合速率与辐射剂量速率接近一级关系表明, 在管道聚合中双分子的终止几率是很小的, 非终止反应、单分子终止或其它类型占主导地位。另外, 管道中的增长自由基具有较长的寿命这一事实还可被聚合中所发生的现象及用ESR (电子自旋共振) 方法所捕获的自由基所证

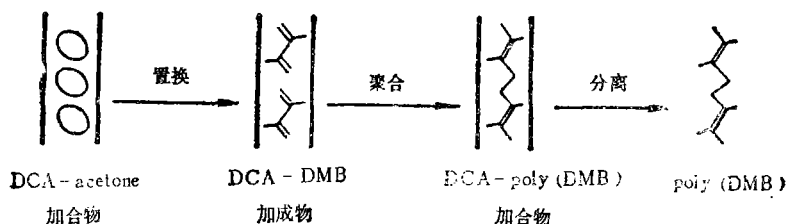


图 1 2,3-二甲基丁二烯 (DMB) 在DCA管道中包结和聚合过程^[18]

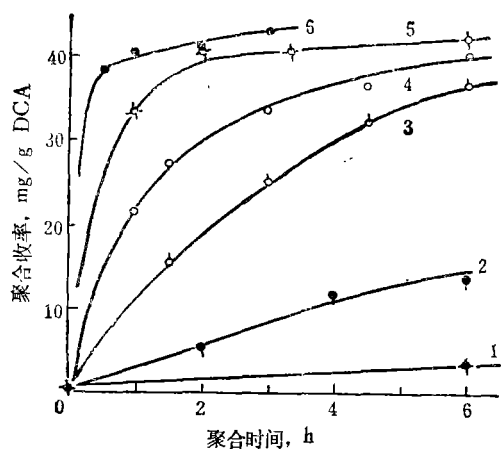


图 2 2,3-二甲基丁二烯在DCA管道复合物中
温度对聚合的影响

(1) -23°C; (2) -14°C; (3) 0°C; (4) 10°C;
(5) 20°C; (6) 30°C; DCA 1.0g, 单体0.3ml,
甲醇4.0ml, 辐射剂量1.0Mrad, 辐射温度
-196°C^[15]

实^[14]。

人们还进一步研究了存在某些非聚合性有机化合物如烷烃和极性分子时2,3-二甲基丁二烯在DCA管道中的包结聚合。发现这些化合物完全能与2,3-二甲基丁二烯单体相混、进入DCA管道中,因此降低了聚合速率,并与所添加物的结构有关。图3表明聚合物收率与正烷烃碳链长度之间的关系。图中还可看出,与正戊烷、正辛烷、正壬烷相比正己烷的加入对聚合物的收率有较大的下降,而正癸烷、正十五碳烷和正戊烷对聚合收率下降不太明显,此结果表明客体的DCA管道中能混入合适链长的正烷烃,链太长或太短效果均不好^[19]。实验结果还表明DCA管道中容易混入支链和环状的己烷异构体,体现了客体化合物进入DCA管道的匹配性。聚合反应的控制在于丁二烯中还不充分,在2,3-二取代双烯中较为有效,这也是基于客体单体在DCA管道中的相容性。

DCA管道聚合法得到的共聚物的结构不同于一般自由基聚合。前者共聚物的组成取决于包结在DCA管道中共单体的难易,

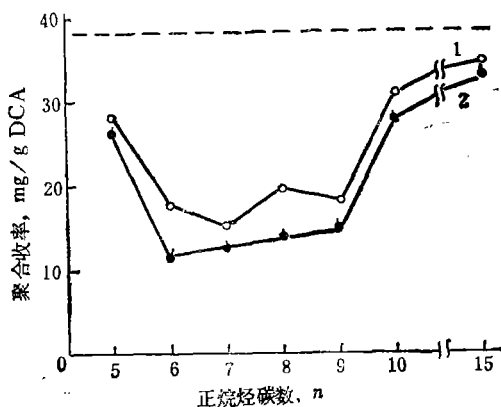


图 3 正烷烃与2,3-二甲基丁二烯对
DCA管道的渗入竞争聚合物收率与正烷烃
链长间的相互关系 (正烷烃与单体的摩尔
比: 1—1.5; 2—1.0)^[10]

而不取决于增长的末端链的反应活性。用DCA管道,我们成功地得到一系列具有均一、共聚组分的共聚物^[20]。

我们还发现二叔丁基过氧化物这种通用型的自由基引发剂也可作为二烯单体在DCA和apoCA管道中包结聚合的引发剂。包结聚合过程中我们成功地获得管道中活的增长的聚合物自由基的ESR谱图,进一步证实了此聚合反应属于自由基反应类型^[21]。

四、多种单体包结聚合的特点

主体分子极强的包结能力赋予它能聚合多种带极性或大取代基的双烯单体^[21,22]。迄今为止常用的几种主体分子能包结聚合的单体列于表3中。胆酸可包结100多种带有不同取代基的双烯单体,而尿素、硫尿、全氯三苯(菲烷)只能用于少数的几种单体。目前这种包结聚合已发展成为一种非常广泛的一维聚合方法。

包结聚合的另一特点是空间尺寸与聚合的相关性^[23]。DCA和apoCA为我们提供一对测定空间尺寸效应非常合适的管道,因为前者的管道尺寸比后者小^[24]。如表4所示,4-甲基-1,3-戊二烯在这二种管道中均

表 3 在管道中可聚合的单体

主体分子	单 体
尿 素	
硫 尿	
菲 烷	
DCA	
apo AC	

表 4 甲基取代丁二烯在不同条件下在 DCA和apoCA管道中的包结聚合

单 体	主体分子	聚合条件		收率 %
		温度 ℃	时间 天	
	DCA	0	2	微量
		50	1	25
	apo CA	0	2	23
		50	1	37
	DCA	100	4	微量
	apo CA	50	1	34

能聚合,而2,4-二甲基-1,3-戊二烯就不同。单体尺寸大小及极性的微小变化导致在管道中聚合性能的突变。此例子可说明包结聚合中主客体分子间尺寸的相关性,当客体分子不能包结到管道内时聚合反应就不能发生。

包结聚合的再一特点是由于一维空间的阻碍作用向产生对定域选择性和立体选择性的有效的“通过空间”的诱导作用。得到的大部分聚合物含有头-尾相接的1,4反式结构。例如,我们用500MHz¹H核磁和125MHz¹³C核磁证实了聚甲基1,3-戊二烯酸酯高度的定域性。此聚合反应可被判定为 α - ω 、头-尾型的聚合。以后的研究还表明这种聚合方法对1,3,5-庚三烯,1,3,5-辛三烯

等三烯类单体也非常有效。拓宽的125MHz¹³C核磁谱图算出为75%聚甲基1,3-戊二烯酸酯的全同异构体,它非常接近于不对称的诱导作用^[25]。

五、双炔和环状二烯的包结聚合

人们已知最简单的双炔、丁二炔,于-20~30℃温度范围内可在DCA和apoCA管道中自发平稳地聚合,此聚合伴随着颜色的逐变,从无色变到紫色,到棕色最后得到带有金属光泽的黑色材料。红外和拉曼光谱表明所得聚合物含有1,4加成多共轭主链^[26]。这种聚双炔具有二类内消旋结构,烯炔($=CR-C\equiv C-CR=$)_n和丁三烯($-CR=C=C=CR-$)_n结构。拉曼光谱表明由包结聚合得到的全共轭聚1,3-丁二炔骨架主要为烯炔结构而非丁三烯结构。此外还详细地研究了此聚合物的ESR光谱及光学特性^[27]。

我们使用DCA为主体分子研究了环状双烯单体、环戊二烯、1,3-环己二烯、1,3-环庚二烯、1,5-环辛二烯和2,5-降冰片二烯的包结聚合。这些环状双烯单体都能形成单体-DCA的加成物,但只有前3种单体能发生聚合反应,得到的聚合物主要为1,4-结构,1,3-环己二烯单体几乎100%得到1,4结构。ESR测定表明环戊二烯和1,3-环己二烯

在DCA管道中所发生的包结聚合为自由基反应^[28]。

六、不对称包结聚合

1976年曾报道用顺式1,3-戊二烯作为单体,利用DCA作为手性主体分子的包结聚合可得到具有光学活性的聚合物^[20]。此聚合物($[\alpha]_D^{25} = -21^\circ$)臭氧化成甲基琥珀酸,其光学活性为 $+3.5^\circ$,相应的光学纯度为20%,表现出通常的R构型^[30]。使用苯稠菲作为主体分子的包结聚合中光活性聚合物并非从顺式单体得到,而是从反式单体($[\alpha]_D^{25} = +7.5^\circ$)得到,此结果不同于DCA的包结聚合。

另一光活性聚合物,聚(反式-2-甲基戊二烯),可用DCA为主体分子的不对称包结聚合的方法,由它的前手性单体来制备^[31]。值得注意的是此法得到的聚合物与迄今所知一般合成的烯烃、双烯聚合物相比具有相当高的旋光性($[\alpha]_D^{25} = +940^\circ$),更为有趣的是此旋光性随着温度的改变而可逆地变化。随着温度的升高,光学活性逐步下降,70℃时低于10%。当温度下降并经较长的时间后其光学活性又恢复到原来的数值。光学活性随溶剂的改变变化也很大,在二氧六环和邻二氯苯中的光学活性大于四氯化碳和环己烷溶剂。聚合物的CD(圆二色光谱)谱图中分子的椭圆度(θ)由长波长到短波长逐渐增大^[32]。2-甲基戊二烯与4-甲基戊二烯的共聚物,当4-甲基戊二烯的含量很低时也具有很高的光学活性及光学活性随温度变化的可逆性。当共聚物中4-甲基戊二烯含量升高时,光学活性很快下降,当其含量达20%时几乎没有光学活性^[20]。此现象也可说明在不同溶剂中聚合物的构型变化。

(E)-2-甲基-1,3-戊二烯和(Z)-2-甲基-1,3-戊二烯在DCA和apoCA管道中的不对称包结聚合也作了详细的研究。为得到高的光学收率,聚合反应在低温进行,单体和

apoCA的摩尔比为1:1,辐射光强度低于1Mrad。最高的光学收率为36%,为1,3-戊二烯衍生物用管道复合物和其它不对称合成方法的最高值^[33,34]。我们又成功地进行了(E,E)-2,4-己二烯在DCA和apoCA管道中的包结聚合,得到了高光学活性的反式1,4单元的聚合物^[35]。

此后一系列包结聚合的研究中我们找出了热稳定自由基的临界限度及带有大取代基丁二烯衍生物的聚合性能^[21]。研究了带有极性取代基1,3-丁二烯衍生物在DCA管道中的聚合反应。用DCA为主体分子的包结聚合技术可得到高光学活性的聚合物^[22]。研究了带乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基等烷基取代的1-烷基1,3-丁二烯在DCA和apoCA中寿命生成自由基引发的不对称包结聚合,叙述了其生成自由基的ESR研究结果^[37]。



R为Cl, COOCH₃, CN

七、2-氯丙烯腈在DCA和apoCA管道中的包结聚合

聚乙炔等导电聚合物近年来引起人们很大的关注。这些高取向聚合物由于其链段的排列极大地影响到聚合物的物理性质和化学特性,因此倍受青睐。2-氯丙烯腈能很好地包结到DCA管道中,聚合成为高度线性的聚合物。此聚合物在140~200℃脱氯化氢可得到高共轭的导电聚合物^[38](见图4)。

我们还制备了高取向可溶性反式1,4-聚卤代丁二烯,它可作为聚乙炔的先驱聚合物,研究了其脱卤代氢反应及所得聚合物的结构^[39]。

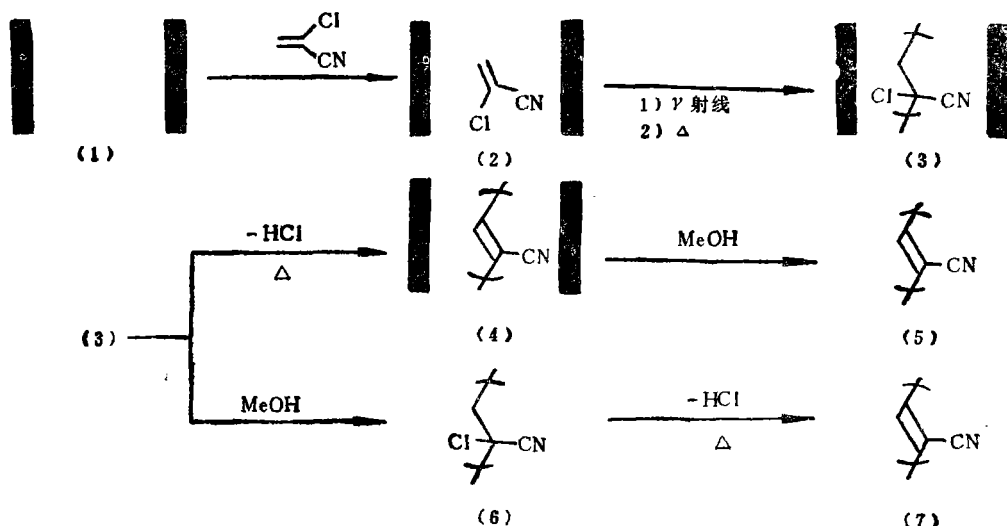


图 4 用DCA和apoCA作为主体分子的包结聚合及脱氯化氢的过程示意图^[38]

八、结 束 语

本报告主要介绍包结聚合的研究状况。一些低分子客体分子能在主体分子所形成的管道中包结。特别要强调的是生物的一些重要功能都与形成高分子-高分子间包结物的能力有关。例如, 输送脂肪、甘油硬脂酸酯、软骨细胞的蛋白质-类脂复合物, 虾黄质的颜色结构以及血红蛋白和白蛋白的可逆复合结构都可归结于高分子-高分子间包结物^[1]。将来, 人们对包结化学的兴趣将会急剧增大, 其研究范围将逐渐延伸到生物化学和生物技术的新的边缘领域。

(方世壁译)

参 考 文 献

- [1] Takemoto, K., "Chemistry of Inclusion Compounds", Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1969; Takemoto K. and Miyata M., *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, C18, 83, 1980; Takemoto, K., Miyata, M. and Kimura, K., "Inclusion Compounds.....From Fundamentals to the Future. Technology.....", Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1989.
- [2] Farina, M., in "Inclusion Compounds", Vol. 3, p. 297, Academic Press (Atwood J. L., Davies J. E. D., MacNicol D. D., eds.) 1984.

- [3] Clasen, H., *Z. Elektrochem.*, 60, 982, 1956.
- [4] Brown, J. F. and White D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5671, 1960.
- [5] White, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5678, 1960.
- [6] Chatani, Y., *Prog. Polym. Sci. Japan.*, 7, 149, 1974; Chatani Y., Nakatani, S. and Tadokoro, H., *Macromolecules.*, 3, 481, 1970.
- [7] Herndon, W. C., *J. Chem. Educ.*, 44, 724, 1967.
- [8] Craven, B. M. and DeTitta, G. T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 530, 1972.
- [9] DeSanctis, S. C., Giglio, E., Pavel V. and Quagliata C., *Acta Cryst.*, B28, 3656, 1972.
- [10] DeSanctis, S. C., Ciglio, E., Pavel, V. and Quagliata, C., *Acta Cryst.*, B35, 226, 1979.
- [11] DeSanctis, S. C., Coiro, V. M., Giglio, E., Pagliuca, S., Pavel, N. V. and Quagliata, C., *Acta Cryst.*, B34, 1928, 1978.
- [12] Sobotka, H. and Goldberg, A., *Biochem. J.*, 26, 905, 1932.
- [13] Miyata, M. and Takemoto, K., *J. Polym. Sci., Polymer Lett. Ed.*, 13, 221, 1975.
- [14] Miyata, M. and Takemoto, K., *Angew. Makromol. Chem.*, 55, 191, 1976.
- [15] Miyata, M., Morioka, K. and Takemoto, K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 2987, 1977.
- [16] Miyata, M. and Takemoto, K., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A12, 637, 1978.
- [17] Miyata, M. and Takemoto, K., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 55, 279, 1976.
- [18] Miyata, M. and Takemoto, K., *Makromol. Chem.*, 179, 1167, 1978.
- [19] Miyata, M., Shinmen, K. and Takemoto, K., *Angew. Makromol. Chem.*, 72, 151, 1978.

- [20] Miyata, M., Shinmen, K. and Takemoto, K., unpublished.
- [21] Miyata, M., Noma, F., Osaki, Y. and Takemoto, K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 24, 457, 1986.
- [22] Miyata, M., Tsuzuki, T. and Takemoto, K., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 8, 501, 1987.
- [23] Miyata, M., Akizuki, S., Tsutsumi, H. and Takemoto, K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 26, 229, 1988.
- [24] Miyata, M., Tsuzuki, T., Takemoto, K. and Kamachi, M., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 45, 1988.
- [25] Popovitz-Biro, R., Chang, H. C., Lahav, M. and Leiserowitz, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4043, 1985.
- [26] Miyata, M. and Takemoto, K., unpublished.
- [27] Miyata, M., Noma, F., Okanishi, K., Tsutsumi H. and Takemoto, K., *J. incl. Phen.*, 5, 249, 1987.
- [28] Tsutsumi, H., Miyata, M. and Takemoto, K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 25, 3079, 1987.
- [29] Tsutsumi, H., Miyata, M. and Takemoto, K., *Angew. Makromol. Chem.*, 165, 109, 1989.
- [30] Audisio, G. and Silvani, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 481, 1976.
- [31] Audisio, G., Silvani, A. and Zetta, L., *Intl. Symp. Macromol. Chem., Tashkent*, 2, 16, 1978.
- [32] Miyata, M. and Takemoto, K., *Polym. J.*, 9, 111, 1977.
- [33] Miyata, M., Shinmen, K., Sanda, H. and Takemoto, K., unpublished.
- [34] Miyata, M., Kitabara, Y., and Takemoto, K., *Polym. J.*, 13, 111, 1981.
- [35] Miyata, M., Kitabara, Y. and Takemoto, K., *Makromol. Chem.*, 184, 1771, 1983.
- [36] Miyata, M., Noma, F., Tsuzuki, T. and Takemoto, K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 25, 389, 1987.
- [37] Miyata, M., Tsuzuki, T., Takemoto, K. and Kamachi, M., *Polym. J.*, 20, 711, 1988.
- [38] Miyata, M., Okanishi, K. and Takemoto, K., *Polym. J.*, 18, 185, 1986.
- [39] Tsutsumi, H., Okanishi, K., Miyata, M. and Takemoto, K., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 8, 135, 1987.

Inclusion Polymerization

Takemoto Kiichi and Miyata Miki*^{*}

(Faculty of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565, Japan)

Summary This review is concerned particularly with the polymerization of vinyl and diene compounds in canal complexes formed by regular sheeted structure of steroidal compounds, such as deoxycholic acid (DCA), apocholic acid (apoCA) and cholic acid (CA). The historical studies on the polymerization, feature of the inclusion polymerization in DCA canals, characteristics of inclusion polymerization for comprehensive monomers, diacetylene, cyclic diene monomers and 2-chloroacrylonitrile, and asymmetric inclusion polymerization etc. were discussed in detail.

Key words inclusion polymerization, asymmetric inclusion polymerization, deoxycholic acid (DCA), diene monomer, cyclic diene monomer, vinyl monomer, diacetylene, 2-chloroacrylonitrile

*) Present address: Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University, Gifu 502, Japan