

На правах рукописи



ГАЛЯЛТДИНОВ ШАМИЛЬ ФАЗЛУРОВИЧ

**ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И
ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КЛАТРАТОВ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ ОТ
СПОСОБА ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СТРУКТУРЫ «ХОЗЯИНА»**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

21 АВГ 2014



005551854

Казань – 2014

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Горбачук Валерий Виленович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент
Князев Андрей Александрович,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», заведующий кафедрой
технологии косметических средств

кандидат химических наук
Хаматгалимов Айрат Раисович,
ФГБУН Институт органической и
физической химии им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, старший научный сотрудник
лаборатории физико-химического анализа

Ведущая организация:

ФГБУН Институт
элементоорганических соединений им.
А. Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «1» октября 2014 года в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 022.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал Института.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН и на сайте www.iorg.ru.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ученому секретарю совета.

Автореферат разослан «14» августа 2014 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.В. Торопчина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена изучению актуальной проблемы современной физической химии: поиску рецепторов, имеющих особую селективность и прочность связывания летучих субстратов. Решение этой проблемы имеет существенное значение для создания интеллектуальных систем распознавания вкуса и запаха, а также материалов для связывания, хранения газов и паров летучих органических соединений.

Перспективными веществами для решения этих задач являются кристаллические супрамолекулярные рецепторы, способные при связывании субстратов образовывать соединения включения типа «гость-хозяин». Такими свойствами обладают макроциклические рецепторы - каликсарены, связывающие летучие органические соединения и газы благодаря наличию внутримолекулярной полости, и удерживающие их вследствие кооперативности упаковки молекулярных кристаллов. Возможность варьирования структурных характеристик этих рецепторов позволяет управлять их селективностью по отношению к органическим субстратам и термостабильностью соответствующих клатратов «гость-хозяин». Дополнительную возможность управления селективностью «хозяина» обеспечивает варьирование способа приготовления клатратов. Образование полиморфных модификаций некоторых каликсаренов, зависящих от истории приготовления рецептора, например, разложением его клатрата, позволяет создавать материалы для распознавания одного единственного соединения из широкого набора веществ.

Цель работы. Целью диссертационной работы было выяснение зависимости соотношения «структура-свойство» для систем «твердый хозяин-парообразный гость» от различных структурных характеристик тиакаликс[4]аренов и способа приготовления их клатратов. В задачи исследования входили: установление влияния *трет*-бутильных групп в верхнем ободе тиакаликс[4]арена, наличия макроциклической системы у *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, формы молекул рецептора и жесткости его упаковки на селективность образования и термостабильность клатратов, а также сравнение свойств клатратов, приготовленных прямым насыщением «хозяина» «гостем» в бинарных системах и твердофазным замещением связанного «гостя» в клатрате тиакаликс[4]аренов на другой «гость».

Научная новизна и выносимые на защиту положения. Обнаружен необычный анти-ситовый эффект, который заключается в способности «хозяина» к образованию клатратов только с относительно крупными молекулами и отсутствии связывания меньших по размеру «гостей». Этот эффект наблюдается для тиакаликс[4]арена и является причиной повышенной термостабильности клатратов этого «хозяина» с органическими «гостями» по сравнению с клатратами *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, для которого имеет место обычный эффект исключения «гостя» по размеру молекул.

На примере клатратов тиакаликс[4]арена и *трет*-бутилтиакаликс[4]арена показано, что приготовление клатратов твердофазным замещением одного «гостя» на другой снижает селективность связывания «хозяина» по размеру «гостя» и позволяет получить клатраты с большим числом органических «гостей». При этом полученные клатраты являются более термостабильными по сравнению с клатратами, приготовленными в бинарной системе твердый «хозяин» - парообразный «гость». Некоторые «гости», не связываясь в процессе твердофазного замещения, переводят «хозяин» в состояние «без гостя» или уменьшают содержание «гостя» в исходном клатрате.

Впервые обнаружено молекулярное распознавание «гостя» за счет образования рыхлой метастабильной фазы «хозяина», которая напоминает только один «гость» и

лишь после его ухода из продукта замещения. Это свойство наблюдается для клатрата метанола с *трет*-бутилтиакаликс[4]ареном.

Установлено, что в зависимости от размера и гидрофобности связываемого «гостя», кукурбит[6]урил может проявлять рецепторные свойства, как пористого сорбента с жесткой упаковкой, так и клатратообразующего рецептора. При этом гидратация понижает селективность кукурбит[6]урила и сложным образом влияет на рецепторную емкость кукурбит[6]урила в зависимости от размера, гидрофобности и активности связываемого «гостя».

Практическая значимость работы. Результаты, полученные в настоящей работе, могут найти применение при создании новых материалов для связывания, разделения и хранения газов и паров летучих органических соединений, а также в создании селективных сенсоров типа «электронный нос» на пары метанола.

Объем и структура работы. Работа изложена на 147 страницах, содержит 7 таблиц, 91 рисунок и 129 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка условных сокращений, списка литературы и приложения.

В первой главе собраны и систематизированы литературные данные о зависимости селективности связывания «гостей» и термической стабильности клатратов от структурных характеристик органических рецепторов и «гостей», а также от способа приготовления клатратов. В этой главе рассматриваются также общие вопросы, связанные с кооперативностью процессов клатратообразования в системах «гость-хозяин» и влиянием кооперативности на соотношения «структура-свойство», наблюдаемые в этих системах. Во второй главе описаны объекты исследования и экспериментальные методы, применявшиеся в диссертационной работе. Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. В этой главе выполнен анализ наблюдаемых соотношений «структура-свойство»: обсуждается влияние *трет*-бутильных заместителей в верхнем ободе тиакаликс[4]арена, циклической системы *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, жесткости упаковки рецептора на примере кукурбит[6]урила на селективность образования и термостабильность их клатратов. Также проводится сопоставление селективности образования клатратов и их термостабильности в зависимости от способа приготовления клатратов тиакаликс[4]аренов: прямым насыщением «хозяина» «гостем» в бинарных системах и твердофазным замещением связанного «гостя» в клатратах на другой «гость».

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации при поддержке грантов РФФИ № 08-03-01170, 11-03-01215-а, совместных проектов РФФИ №11-03-90445-Укр_ф_а и 13-03-90434-Укр-а, государственных контрактов № 14.740.11.0377 и № 16.552.11.7083.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании ФЦКП физико-химических исследований веществ и материалов КФУ.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на итоговых научных конференциях КФУ (Казань, 2012, 2013 гг.), на IX, X и XI научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2009, 2011, 2012 гг.), на Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, 2009 г.), на XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2010» (Йошкар-Ола, 2010 г.), на международном Бутлеровском конгрессе по органической химии (Казань, 2011 г.), на

третьей международной конференции по многофункциональным, гибридным и наноматериалам (Италия, Сорренто, 2013 г.).

Личный вклад автора. Автором было выполнено 90% экспериментальной работы по диссертации. Доля участия автора при написании статей – 50% от объема публикаций, при написании тезисов докладов – 80%.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 3 статьях, опубликованных в двух зарубежных и одном российском изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также в тезисах 10 докладов на конференциях различного уровня. Публикации по теме диссертационной работы написаны в соавторстве с д.х.н., проф. Горбачуком В.В., осуществлявшим руководство исследованием и принимавшим участие в обсуждении результатов и написании статей и тезисов докладов, доц. Зиганшиным М.А., принимавшим участие в обсуждении результатов и написании статей. Проф. Кальченко В.И., с.н.с. Драпайло А.Б. и с.н.с. Вишневский С.Г. (Институт органической химии НАНУ, Киев) предоставили образцы тиакаликс[4]аренов, 2,2'-тиобис-4-*трет*-бутилфенола и 2-[3-[3-(5-*трет*-бутил-2-гидроксифенилтио)-5-*трет*-бутил-2-гидроксифенилтио]-4-*трет*-бутилфенола, а образец кукурбит[6]урилла был предоставлен проф. Фединым В.П. (Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск). Порошковая дифрактометрия образцов тиакаликс[4]аренов, кукурбит[6]урилла и их клатратов была выполнена д.х.н. Губайдуллиным А.Т. Сенсорное устройство типа кварцевых микровесов изготовлено при участии Захарычева Д.В., к.х.н. Хаярова А.И. и Галлялдинова М.К. Часть ТГ/ДСК измерений для продуктов насыщения кукурбит[6]урилла органическими «гостями» была выполнена к.х.н. Герасимовым А.В. Автор выражает всем искреннюю благодарность за внимание к работе и поддержку проводимых исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты исследования.

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны *трет*-бутилтиакаликс[4]арен (1), тиакаликс[4]арен (2), 2,2'-тиобис-4-*трет*-бутилфенол (3), 2-[3-[3-(5-*трет*-бутил-2-гидроксифенилтио)-5-*трет*-бутил-2-гидроксифенилтио]-5-*трет*-бутил-2-гидроксифенилтио]-4-*трет*-бутилфенол (4) и кукурбит[6]урилл (К6У), рис. 1.

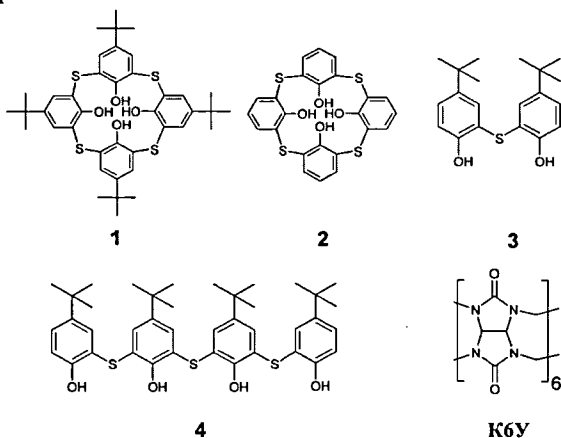


Рис. 1. Структуры «хозяев», использованных в данной работе.

В качестве вещества «гостя» была использована вода и органические соединения различной структуры и группового состава с температурой кипения в интервале 40-117 °С: спирты, нитрилы, ацетон, хлорсодержащие соединения, бензол, толуол, циклогексан, *n*-гексан и пиридин. Эти соединения являются коммерческими реактивами с содержанием основного компонента >99%.

2. Методы исследования.

В качестве экспериментальных методов исследования в диссертационной работе были использованы: совмещенный метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим определением газообразных продуктов разложения (совмещенный ТГ/ДСК/МС анализ), статический метод парофазного газохроматографического анализа (ПГХА), рентгеновская порошковая дифрактометрия и метод микровзвешивания с помощью кварцевых микровесов.

3. Влияние заместителей в верхнем ободе тиакаликс[4]аренов на соотношения «структура-свойство» для их клатратов в бинарных системах «гость-хозяин».

Для выяснения влияния *трет*-бутильных заместителей в верхнем ободе тиакаликс[4]аренов на селективность образования и термостабильность клатратов, а также выбора клатратов для последующего изучения замещения, были приготовлены клатраты тиакаликс[4]аренов в бинарных системах прямым насыщением твердых «хозяев» парами органических «гостей». Содержание «гостя» в полученных клатратах и их термическая стабильность были определены с помощью совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа.

Эффект исключения по объему для клатратов трет-бутилтиакаликс[4]арена (1), полученных в бинарных системах.

Для изучения влияния размера «гостя» на параметры клатратов *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (1), было изучено связывание паров органических соединений с различным групповым составом и размером молекул этим «хозяином». Примеры результатов термоанализа для клатратов «хозяина» 1 с метанолом и 1,2-дихлорэтаном (ДХЭ) приведены на рис. 2. Соответствующие параметры клатратов по данным термоанализа: потеря массы Δt , %, содержание «гостя» в клатратах S , моль «гостя» / моль «хозяина», температура начала ухода «гостя» T_1 , температура ДТГ (дифференциального термогравиметрического) пика $T_{ДТГ}$ и энтальпия ухода «гостя» ΔH_c , приведены в Табл. 1.

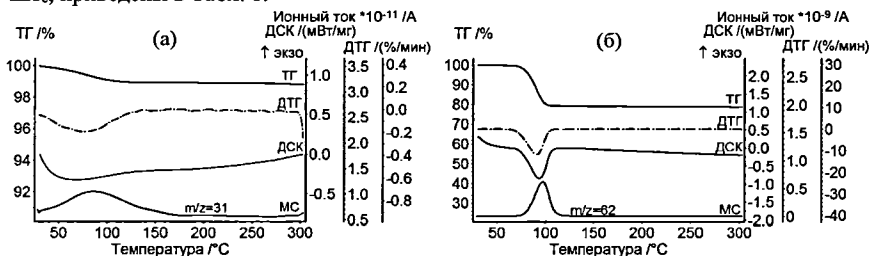


Рис. 2. Результаты совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа для клатратов 1-0,24CH₃ОН (а) и 1-1,90ДХЭ (б). МС кривые: CH₃ОН - *m/z*=31, ДХЭ - *m/z*=62.

Было обнаружено, что «хозяин» 1 не связывает воду и бензол. Этанол, трихлорэтилен, толуол, пиридин и циклогексан связываются этим каликсареном не выше следового уровня. Потеря массы Δt для продуктов насыщения 1 этими «гостями» составляет $0,22 \pm 0,74\%$, а содержание «гостя» S меняется в интервале от

0,02 до 0,05 моль на 1 моль «хозяина», что слегка выше порога чувствительности используемого термоанализатора.

Все клатраты, приготовленные насыщением «хозяина» 1 парами «гостей» в бинарных системах, теряют «гость» в одну ступень. Состав стабильных клатратов близок к соотношению 1:1 моль «гостя» / моль «хозяина» для всех «гостей», кроме метанола и ДХЭ, Табл. 1.

Более низкое содержание метанола в клатрате с «хозяином» 1, $S = 0,24$ (моль «гостя» / моль «хозяина»), рис. 2а, Табл. 1, вызвано низкой стабильностью этого клатрата. Остальные клатраты, за исключением клатрата с ДХЭ, имеют стехиометрию 1:1 и при этом являются более стабильными с ДТГ пиками в интервале температур 138÷169 °С, Табл. 1. Содержание «гостя» в клатрате 1 с ДХЭ составляет 1,90 моль / моль «хозяина». Этот клатрат устойчив на воздухе при комнатной температуре, но теряет «гость» при более низкой температуре ($T_{ДТГ} = 91^{\circ}\text{C}$) по сравнению с остальными клатратами, кроме клатрата с метанолом.

Таблица 1. Данные совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа для клатратов каликсарена 1 (динамическая атмосфера аргона с потоком 75 мл/мин, скорость нагрева 10 °С/мин).

«Гость»	Δt , %	S	T_1 , °С	$T_{ДТГ}$, °С	ΔH_e , кДж/моль
CH ₃ OH	1,05	0,24	66	75	— ^a
CH ₃ CN	4,96	0,92	132	153	27±3
(CH ₃) ₂ CO	7,17	0,96	118	138	26±2
CH ₂ Cl ₂	9,55	0,89	128	169	28±2
CHCl ₃	13,3	0,93	141	156	32±2
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	20,7	1,90	79	91	41±1
CCl ₄	16,4	0,92	129	150	35±1

^a Энтальпия ухода «гостя» не определена.

На ДСК-кривых разложения каждого из изученных клатратов 1 наблюдается только один эндотермический пик, соответствующий уходу «гостя». При этом не наблюдается полиморфных превращений «хозяина» без потери массы. Соответствующие значения энтальпии ухода «гостей» ΔH_e находятся в диапазоне 27-41 кДж на 1 моль «гостя» и близки к энтальпиям испарения этих «гостей» ΔH_v при 25 °С. Это означает, что «хозяин» 1 эффективно схлопывается после ухода «гостя». Отличие наблюдается только в случае клатрата с 1,2-дихлорэтаном (ДХЭ): энтальпия ухода «гостя» из клатрата составляет 41 кДж/моль, что выше энтальпии испарения этого «гостя» (35,22 кДж/моль).

Анализ полученных результатов показывает, что для «хозяина» 1 имеет место эффект исключения по размеру «гостя». «Хозяин» 1 способен к образованию клатратов только с молекулами «гостей» малого размера. При этом вода и относительно крупные молекулы не связываются. Отсутствие образования клатрата с водой обусловлено другой причиной: перенос воды из чистой жидкости в клатрат с гидрофобным 1 требует преодоления слишком большого порога связывания по ее активности из-за разрыва двух водородных связей в расчете на одну молекулу воды.

Анти-ситовый эффект при образовании клатратов тиакаликс[4]арена (2) в бинарных системах.

Для оценки влияния трет-бутильных заместителей в верхнем ободе тиакаликс[4]арена на селективность связывания и термостабильность клатратов, было изучено связывание паров органических «гостей» различной структуры тиакаликс[4]ареном («хозяин» 2) в бинарных системах. «Хозяин» 2 не имеет трет-бутильных заместителей в верхнем ободе. Полученные результаты были

сопоставлены с данными для *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (1). Пример результатов термоанализа клатрата «хозяина» **2** с пиридином приведен на рис. 3. Параметры клатратов, устойчивых на воздухе: потеря массы Δm , %, содержание «гостя» S , моль «гостя» / моль «хозяина», температура начала ухода «гостя» T_1 и энтальпия ухода «гостя» из клатрата ΔH_e приведены в Табл. 2.

Обнаружено, что «хозяин» **2** способен связывать бензол, толуол, циклогексан, трихлорэтилен, хлороформ, тетрахлорметан и пиридин с образованием клатратов, устойчивых на воздухе. Вода, метанол, этанол, ацетонитрил, ацетон, хлористый метилен и 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) не связываются «хозяином» **2** в количествах, превышающих ошибки эксперимента (0,2% по весу).

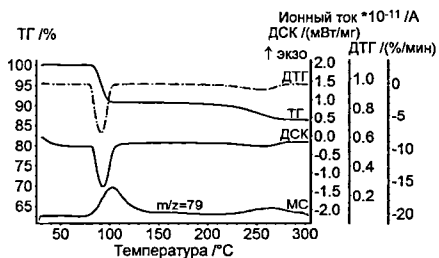


Рис. 3. Результаты совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа клатрата $2 \cdot C_5H_5N$. МС кривая $m/z=79$ соответствует уходу C_5H_5N .

Таблица 2. Данные совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа для клатратов каликсарена **2** (динамическая атмосфера аргона с потоком 75 мл/мин, скорость нагрева 10 °С/мин).

«Гость»	MR_D , $cm^3/моль$	Δm , %	S	T_1 , °С	ΔH_e , кДж/моль
$CHCl_3$	21,3	6,69	0,30	221	31±6
C_2HCl_3	25,3	6,58	0,27	233	40±10
CCl_4	26,4	6,46	0,22	176	35±8
C_6H_6	26,3	3,77	0,25	204	31±8
$C_6H_5CH_3$	31,1	4,36	0,25	185	40±6
η - C_6H_{12}	27,7	2,28	0,14	186	32±2
C_5H_5N	24,2	13,7 (9,28 ^a)	1,00 (0,32 ^b)	84; 225	72±2; 38±5

^a потеря массы на первой ступени разложения клатрата;

^b содержание «гостя» в клатрате после первой ступени разложения.

Все изученные клатраты «хозяина» **2**, за исключением клатрата с пиридином, рис. 3, в ходе термоанализа теряют связанный «гость» в одну ступень, Табл. 2. Для клатрата с пиридином этот процесс происходит в две ступени, рис. 3. Дальнейшее нагревание образцов изученных клатратов выше 280 °С не приводит к существенной потере массы, связанной с уходом «гостя». Это было доказано использованием совмещенного термоанализа в комбинированном режиме с изотермической стадией при 280 °С. Пример термоанализа для клатрата с пиридином с использованием комбинированного режима приведен на рис. 4.

Содержание «гостей» в клатратах «хозяина» **2** составляет $S=0,22 \pm 0,30$ моль / моль «хозяина» для всех «гостей», кроме пиридина и циклогексана, Табл. 2. Содержание циклогексана в его клатрате составляет 0,14 моль, пиридина - 1 моль. Клатрат с пиридином является наименее термостабильным среди остальных клатратов по данным для первой ступени разложения с температурой начала ухода «гостя» $T_1=84$ °С. На этой ступени он теряет две трети связанного «гостя» с образованием клатрата $2 \cdot 0,32C_5H_5N$, который по составу и температуре начала ухода «гостя» $T_1=225$ °С

близок к остальным клатратам. Для других клатратов температура начала ухода «гостя» T_1 находится в интервале 176÷233 °С.

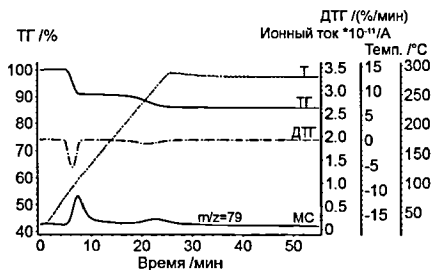


Рис. 4. Результаты совмещенного ТГ/МС анализа клатрата $2 \cdot 1,03C_5H_5N$ с использованием комбинированного режима. Параметры клатрата: $\Delta m=14,04$, $S=1,03$, T_1 : 86, 215. МС кривая $m/z=79$ соответствует уходу C_5H_5N .

При разложении клатратов «хозяина» **2** со всеми изученными «гостями» на кривых ДСК наблюдаются только эндо-эффекты, соответствующие уходу «гостя» из клатрата, рис. 3, Табл. 2, и отсутствуют тепловые эффекты, соответствующие полиморфным переходам, без потери массы в интервале температур 30-300 °С. Величины тепловых эффектов ухода «гостя», кроме энтальпии ухода пиридина по данным для первой ступени, меняются в диапазоне 31÷40 кДж/моль, что близко к значениям энтальпий парообразования ΔH_V соответствующих «гостей». Это говорит о том, что фаза «хозяина» полностью схлопывается после ухода «гостя» с образованием плотной фазы. Энтальпия ухода пиридина при 84 °С составляет 72 кДж/моль, что намного больше энтальпии его парообразования $\Delta H_V=40$ кДж/моль. Эта разница может соответствовать эндотермическому переходу в более рыхлую упаковку промежуточного клатрата $2 \cdot 0,32C_5H_5N$ или разрыву возможной водородной связи между пиридином и «хозяином» **2**.

«Хозяин» **2** без «гостя» и его клатраты были охарактеризованы методом порошковой дифрактометрии. Порошковая дифрактограмма исходного осушенного **2**, рис. 5г, близка к дифрактограмме, смоделированной на основе монокристалльных данных для клатрата $2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, рис. 5в, [1]. Небольшие сдвиги в рефлексах соответствуют изменению размеров ячейки с $a=14,908(2)$, $c=18,268(2)$, $P6_3/m$, для $2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ [1] до $a=14,5725(2)$, $c=18,6537(5)$, $P6_3$, наиболее вероятной ячейке для осушенного «хозяина» **2** без «гостя». Порошковая дифрактограмма клатрата $2 \cdot C_5H_5N$, рис. 5а, существенно отличается от порошковой дифрактограммы осушенного «хозяина» **2** без «гостя», рис. 5г. Анализ порошковой дифрактограммы клатрата $2 \cdot C_5H_5N$ показал, что наиболее вероятной ячейкой является ромбическая с пространственной группой симметрии $Pmn2_1$ и размерами $a=13,8605(5)$, $b=10,1418(2)$, $c=9,3916(2)$. Эти размеры соответствуют существованию меньшей ячейки с объемом $V=1320,18(6) \text{ \AA}^3$ по сравнению с ячейкой осушенного «хозяина» **2** без «гостя», $V=3430,5(1) \text{ \AA}^3$. Возможной причиной уменьшения размеров ячейки является разрушение гексагональной упаковки осушенного «хозяина» **2** со сферическими размерными агрегатами при образовании клатрата $2 \cdot C_5H_5N$.

Порошковая дифрактограмма промежуточного клатрата $2 \cdot 0,32C_5H_5N$, рис. 5б, свидетельствует о его гексагональной упаковке с пространственной группой симметрии $P6_3$ и размерами $a=15,0159(1)$, $b=18,0309(2)$ и $V=3520,90 \text{ \AA}^3$. Такое изменение упаковки из ромбической в гексагональную может быть причиной высокого значения энтальпии ухода пиридина $\Delta H_e=72$ кДж/моль из клатрата $2 \cdot C_5H_5N$ на первой ступени разложения, Табл. 2. Рост объема ячейки в 2,7 раз при переходе от $2 \cdot C_5H_5N$ к $2 \cdot 0,32C_5H_5N$ может быть причиной относительно высокой температурой ухода «гостя» из клатратов «хозяина» **2**.

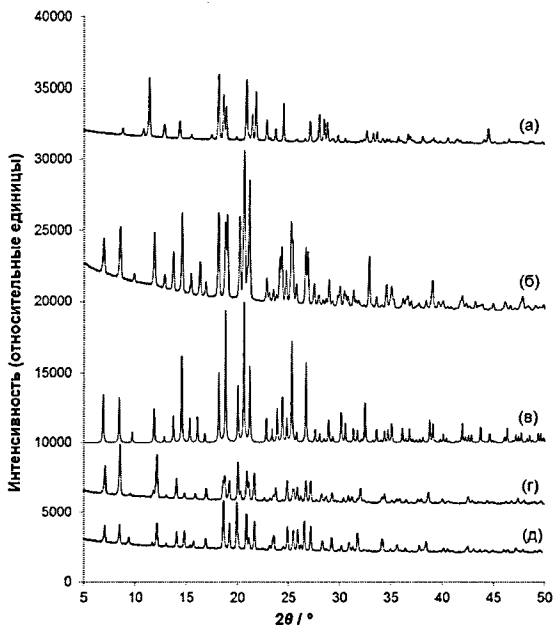


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы для (а) клатрата $2 \cdot C_5H_5N$; (б) промежуточного клатрата $2 \cdot 0,32C_5H_5N$; (в) клатрата $2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ по монокристалльным данным [1]; (г) осушенного «хозяина» 2; (д) продукта твердофазного замещения пиридина на метанол $2 \cdot 0,65CH_3OH$. Значения интенсивности на дифрактограмме (б) были поделены на 3.

Полученные данные для клатратов «хозяина» 2, Табл. 2, показывают, что этот «хозяин» проявляет селективность по размеру «гостя», противоположную той, что наблюдается для *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (1): так называемый анти-ситовый эффект. Этот эффект проявляется в том, что в бинарных системах «хозяин» 2 связывает только относительно крупные молекулы с молекулярной рефракцией MR_D от 21,3 до 31,1 $cm^3/моль$, но не связывает молекулы с меньшим размером. «Хозяин» 2 связывает такие крупные молекулы, как бензол, толуол, циклогексан, трихлорэтилен и пиридин, которые не связываются каликсареном 1, имеющим ббльший размер молекулярной полости, Табл. 1. При этом «хозяин» 2 не связывает такие малые молекулы, как метанол, ацетонитрил, ацетон, дихлорметан и 1,2-дихлорэтан, которые образуют клатраты с 1 в аналогичных условиях, Табл. 1. Такие «гости», как хлороформ и тетрахлорметан, которые могут связываться обоими «хозяевами», образуют с «хозяином» 2 более термостабильные клатраты на 80 и 47 °С, соответственно, Табл. 1, 2.

Причиной более низкой емкости «хозяина» 2 по сравнению с *трет*-бутилтиакаликс[4]ареном (1) и повышенной термостабильности его клатратов может быть особая упаковка исходного «хозяина» и его клатрата, рис. 6, [1].

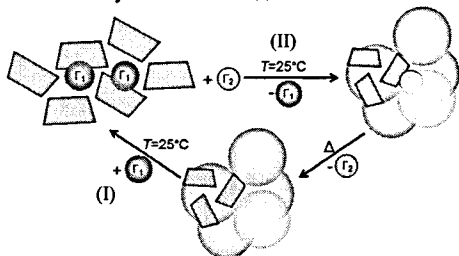


Рис. 6. Схема приготовления клатратов каликсарена 2 и вид упаковок для «хозяина» 2 без «гостя», клатрата $2 \cdot C_5H_5N$ и продукта замещения.

Таким образом, изменение структуры тиакаликс[4]арена в результате удаления *трет*-бутильных заместителей в верхнем ободе приводит к существенному изменению характера селективности «хозяина» по размеру «гостя» и к повышению термостабильности его клатратов с хлороформом и тетрагидрометаном, которые связываются обоими «хозяевами».

4. Влияние способа приготовления клатратов тиакаликс[4]аренов на селективность связывания «гостей» и термостабильность клатратов.

Рост термостабильности и снижение селективности образования для клатратов трет-бутилтиакаликс[4]арена (1), полученных твердофазным замещением «гостя».

Для изучения влияния способа приготовления на состав клатратов *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (1) и их термостабильность, было изучено замещение 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) в клатрате 1·1,90ДХЭ на другой «гость». Этот клатрат является удобным материалом для твердофазного замещения «гостя» на другой «гость», поскольку он имеет относительно рыхлую упаковку «хозяина» с одной молекулой ДХЭ внутри полости каликсарена и с другой в межполостном пространстве, образованном соседними чашами каликсаренов [2]. Состав этого клатрата и его порошковая дифрактограмма, рис. 7г, близки к данным, полученным для монокристалла 1·2ДХЭ, рис. 7в, [2].

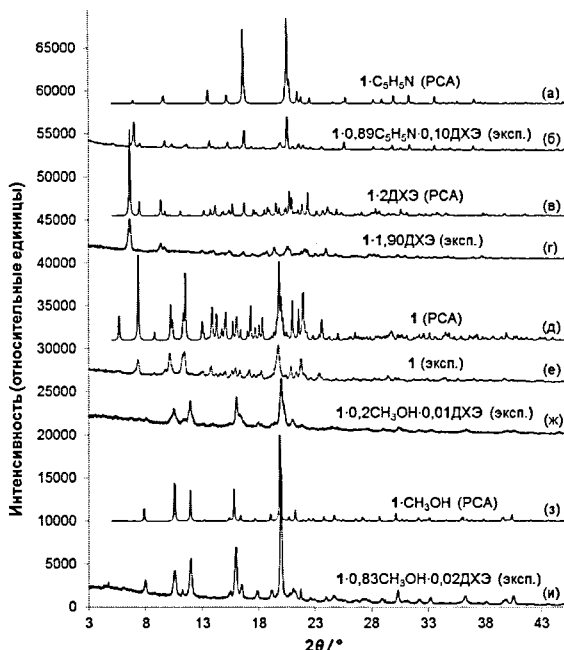
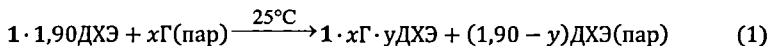


Рис. 7. Порошковые дифрактограммы для исходного «хозяина» 1 (е), его метастабильной β-фазы (ж) и клатратов, приготовленных в бинарных системах «гость-хозяин 1» (г), а также твердофазным замещением дихлорэтана (б), (и). Дифрактограммы (а), (в), (д) и (з) рассчитаны по монокристалльным данным РСА для каликсарена 1 и его клатратов [1-3]. Значения интенсивности на дифрактограммах (г) и (е) были умножены на 4.

Таким образом, сначала может быть замещена молекула ДХЭ, находящаяся в межполостном пространстве, а затем происходит обмен «гостя» местами с соседней инкапсулированной молекулой ДХЭ. Оба этих процесса должны иметь меньшую величину кинетического барьера, чем в клатратах 1:1, в упаковке которых «гости»

находяться внутри чаш, которые образуют колонны типа «голова к хвосту» [1]. Низкая термостабильность клатрата 1·1,90ДХЭ может иметь такую же причину.

Замещение в клатрате 1·1,90ДХЭ было изучено для 13 «гостей» (Г) и протекало по следующей схеме:



Примеры результатов термоанализа для продуктов замещения ДХЭ на метанол и бензол приведены на рис. 8, а соответствующие параметры: потеря массы Δt , %, содержание остаточного ДХЭ ($S_{\text{ДХЭ}}$) и второго «гостя» ($S_{\text{Г}}$) на 1 моль «хозяина», температура начала ухода «гостя» T_1 , температура ДТГ пика $T_{\text{ДТГ}}$, и энтальпия ухода «гостя», рассчитанная на 1 моль связанных «гостей» ΔH_1 приведены в Табл. 3.

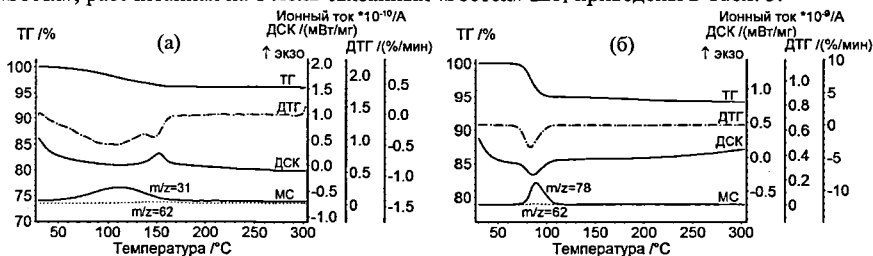


Рис. 8. Результаты совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа для продуктов замещения ДХЭ в клатрате 1·1,90ДХЭ: (а) на метанол; (б) на бензол. МС кривые: CH_3OH - $m/z=31$, ДХЭ - $m/z=62$, C_6H_6 - $m/z=78$.

В результате замещения по схеме (1) «хозяин» 1 образует клатраты с этанолом, бензолом, циклогексаном и пиридином, которые не связываются при прямом насыщении «хозяина» «гостем» в бинарных системах. Соответствующее содержание этих «гостей» в клатратах близко к 1:1 для этанола, пиридина и циклогексана и 1:2 для бензола, Табл. 3. Клатраты с этанолом и бензолом содержат 0,01 и 0,02 моль незамещенного ДХЭ ($S_{\text{ДХЭ}}$) на 1 моль «хозяина», соответственно. При замещении на циклогексан и пиридин в клатрате остается значительное количество незамещенного ДХЭ: $S_{\text{ДХЭ}} = 0,17$ и $S_{\text{ДХЭ}} = 0,10$, соответственно. При этом полученный замещением клатрат с пиридином имеет дифрактограмму, рис. 7б, близкую к той, что рассчитана для монокристалла 1· $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, рис. 7а [3], но с несколькими избыточными рефлексами малой интенсивности.

Содержание метанола в клатрате 1·0,83 CH_3OH ·0,02ДХЭ, приготовленного по схеме (1), рис. 8а, Табл. 3, в 3,5 раза больше, чем в клатрате, полученном прямым насыщением «хозяина» «гостем» в бинарных системах, Табл. 1. Порошковая дифрактограмма клатрата 1·0,83 CH_3OH ·0,02ДХЭ, приготовленного замещением, рис. 7и, практически совпадает с дифрактограммой, рассчитанной для монокристалла 1· CH_3OH , рис. 7з, который был получен кристаллизацией из раствора 1 в *n*-ксилоле при добавлении метанола [1].

В клатратах 1, полученных замещением 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) на дихлорметан и ацетонитрил содержится на 20 и 40% больше «гостя», соответственно, чем в клатратах, полученных прямым насыщением «хозяина» этими «гостями» в бинарных системах, Табл. 1. Ацетон и хлороформ связываются примерно в одинаковом количестве как при замещении, Табл. 3, так и при прямом насыщении, Табл. 1. Для тетрахлорметана не наблюдается различий в содержании «гостя» в клатрате и продукте замещения. При этом продукт замещения содержит некоторое количество незамещенного ДХЭ в количестве 0,14 моль на 1 моль «хозяина», Табл. 3.

Таблица 3. Данные термоанализа для продуктов замещения, полученных выдерживанием клатрата 1·1,90ДХЭ с парами жидких органических «гостей» при $P/P_0=1$ и $T=25^\circ\text{C}$.^a

«Гость»	MR_D см ³ /моль	$\Delta m, \%$	S_T	$S_{ДХЭ}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_{ДТГ}, ^\circ\text{C}$	ΔH_1 , кДж/моль
H ₂ O	3,7	14,6	<0,1	1,22	68	82 ^b	39±2 ^a
CH ₃ OH	8,2	3,77	0,83	0,02	70	109;147 ^b	-12±2 ^e
C ₂ H ₅ OH	13,0	6,02	0,98	0,01	129	169	39±3 ^d
CH ₃ CN	11,1	7,79	1,29	0,08	164	200	27±4
(CH ₃) ₂ CO	16,2	8,22	1,07	0,03	173	189	30±3
CH ₂ Cl ₂	16,4	11,9	1,10	0,04	189	228	39±4
CHCl ₃	21,3	14,2	0,98	0,02	150	161	27±1
C ₃ H ₅ N	24,2	10,1	0,89	0,10	104	115	28±2
C ₆ H ₆	26,3	5,00	0,46	0,02	75	83	28±2
CCl ₄	26,4	17,7	0,91	0,14	131	146	35±2
<i>γ</i> -C ₆ H ₁₂	27,7	13,4	1,12	0,17	128	142	32±1

^a Потеря массы для продуктов замещения ДХЭ на C₂HCl₃ и C₆H₅CH₃ составляет 0,70 и 0,74%, соответственно, в температурном интервале 120-280 °С; ^b ДТГ пик соответствует уходу ДХЭ из клатрата; ^c энтальпия ΔH_1 ухода ДХЭ; ^e энтальпия экзотермического пика коллапса на 1 моль «хозяина» при 152 °С, другие значения ΔH_1 посчитаны на 1 моль связанных «гостей»; ^d ДСК пик при 158 °С.

Такие «гости», как CH₃OH, CH₃CN, (CH₃)₂CO и CH₂Cl₂, связываясь в больших количествах, при замещении образуют более термостабильные клатраты на 34-59 °С, чем при прямом насыщении «хозяина» 1 «гостем» в бинарных системах, Табл. 1, 3. Возможно, в результате замещения клатрат 1·1,90ДХЭ схлопывается с образованием более плотной упаковки по сравнению с упаковкой исходного каликсарена. При этом нет влияния способа приготовления на термическую стабильность клатратов с «гостями» с большим размером, такими как хлороформ и тетрахлоорметан. Наблюдается синусоидальная зависимость температуры ДТГ пика от параметра размера «гостя» MR_D с максимумом для дихлорметана и минимумом для бензола, Табл. 3. Таким образом, «хозяин» 1 более селективен по температуре ДТГ пика при замещении, чем при прямом насыщении «хозяина» «гостем», Табл. 1, 3.

Заметные отличия в характере связывания 1 при замещении наблюдаются для таких «гостей» как толуол, трихлорэтилен и вода. «Хозяин» 1 не связывает эти «гости» выше следового уровня, при этом они вытесняют связанный ДХЭ из клатрата 1·1,90ДХЭ. Насыщение клатрата 1·1,90ДХЭ парами толуола и трихлорэтилена приводит к образованию каликсарена без «гостя», Табл. 3. Вода вытесняет одну треть связанного ДХЭ из его клатрата, что приводит к образованию клатрата с содержанием уходящего «гостя» $S_{ДХЭ} = 1,22$, Табл. 3. Полученный продукт замещения имеет очень малое содержание воды ($S_T < 0,1$). Возможно, такие «гости» как H₂O, C₆H₅CH₃ и C₂HCl₃ снимают кинетический барьер ухода ДХЭ из его клатрата.

Низкая степень ухода 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) из его клатрата с 1 при насыщении парами воды может быть связана с низкой растворимостью ДХЭ в жидкой воде по сравнению с толуолом и трихлорэтиленом, которые присутствуют в изученных системах при замещении. Предельный коэффициент активности ДХЭ в воде составляет $\gamma^{\infty} = 641$, а в толуоле эта величина составляет только $\gamma^{\infty} = 1,21$. Поэтому при уходе из клатрата, ДХЭ может образовать очень разбавленные растворы (~1:60 по объему в системах с 10 мг клатрата и 100 мкл второго «гостя») в жидком C₆H₅CH₃ и C₂HCl₃ с очень низкой термодинамической активностью, что смещает равновесие в

сторону полного ухода ДХЭ из клатрата. В водных растворах ДХЭ образует насыщенный раствор уже при соотношении ДХЭ : вода, равном 1:150 по объему. Таким образом, как минимум 60% ДХЭ должно остаться в паровой фазе и в фазе клатрата при равновесии. Увеличение содержания воды в изученных системах до 0,50 и 1,50 мл уменьшает остаточное содержание связанного ДХЭ в клатрате с 14,6 до 8,25 и 2,04% (по массе), соответственно, рис. 9. Таким образом, можно контролировать остаточное количество ДХЭ, варьируя соотношение вода/клатрат в системе.

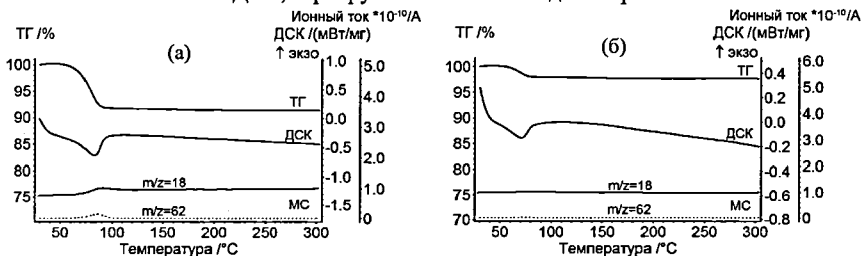


Рис. 9. Результаты совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа продуктов замещения, приготовленных выдерживанием образца клатрата 1·1,90ДХЭ с парами H₂O в течение 5 дней при 25 °С. Объем жидкой воды в системе: 0,5 мл (а) и 1,5 мл (б). МС кривые: H₂O - m/z=18, ДХЭ - m/z=62.

Для того чтобы проверить, является ли активность уходящего 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) единственным фактором, определяющим уход «гостя» из клатрата 1·1,90ДХЭ в системах с H₂O, C₆H₅CH₃ и C₂H₅Cl₃, был выполнен эксперимент, в котором происходит только десорбция ДХЭ из клатрата и отсутствуют пары второго «гостя». Для этого, клатрат 1·1,90ДХЭ выдерживали с нелетучим растворителем - полиэтиленгликолем (ПЭГ-400) в течение 72 часов в аналогичных условиях. Содержание ДХЭ в полученном продукте составляет 1,79 моль /моль «хозяина» по данным термоанализа, рис. 10.

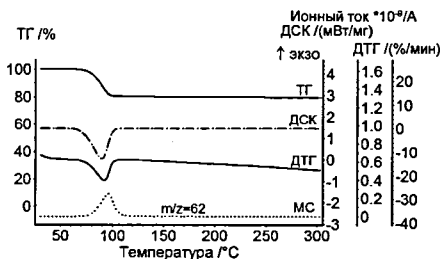


Рис. 10. Результаты совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа продукта, приготовленного выдерживанием образца клатрата 1·1,90ДХЭ с жидким ПЭГ-400 в течение 72 часов при 25 °С. МС кривая m/z=62 соответствует уходу 1,2-дихлорэтана (ДХЭ).

Таким образом, в системе с ПЭГ-400 протекает очень медленная десорбция с потерей «гостя» чуть выше экспериментальных ошибок. Эта убыль содержания ДХЭ в клатрате 1·1,90ДХЭ намного ниже по сравнению с понижением, вызванным такими «гостями» как H₂O, C₆H₅CH₃ и C₂H₅Cl₃. Эти «гости» играют как активную роль в уходе ДХЭ из его клатрата с «хозяином» 1.

При разложении изученных продуктов замещения 1, кроме продукта замещения ДХЭ на метанол, на ДСК кривых наблюдаются эндо-эффекты ухода «гостей». Энтальпия ухода «гостя», рассчитанная на 1 моль связанных «гостей», ΔH₁, меняется в диапазоне от 26 до 39 кДж/моль, Табл. 3. Эти значения близки к значениям

энтальпии ухода «гостя» из клатратов, полученных прямым насыщением «хозяина» «гостем» в бинарных системах, Табл. 1, за исключением дихлорметана, который при замещении ДХЭ, имеет более отрицательное значение энтальпии ухода «гостя» ΔH_1 . На ДСК кривой продукта замещения ДХЭ на метанол наблюдается экзотермический пик, рис. 8а, причины которого обсуждаются ниже в разделе 5.

Таким образом, при замещении происходит снижение селективности «хозяина» 1 по размеру «гостя». Ряд «гостей», таких как H_2O , $C_6H_5CH_3$ и $C_2H_5Cl_3$, «хозяином» 1 не связываются при замещении, но вытесняют ДХЭ из его клатрата. При этом клатраты, полученные замещением, оказываются более термостабильными по сравнению с клатратами, приготовленными в бинарных системах «гость-хозяин».

Преодоление анти-ситового эффекта и рост термостабильности для клатратов тиакаликс[4]арена (2), полученных твердофазным замещением «гостя».

Для изучения влияния способа приготовления клатратов на их состав и термическую стабильность, было изучено твердофазное замещение «гостя» в клатрате «хозяина» 2 с пиридином на ряд органических «гостей». Исходный клатрат «хозяина» 2 с пиридином обладает наибольшим содержанием «гостя» и наименьшей термостабильностью по первой ступени разложения, Табл. 2. Схема замещения приведена на рис. 6 (способ II).

Разложение продуктов замещения было изучено с помощью совмещенного ТГ/МС анализа в комбинированном режиме с изотермической стадией при 280 °С, поскольку продукты замещения теряют связанный «гость» неполностью в термоанализе в нормальном динамическом режиме ниже температуры плавления каликсарена. Пример полученных результатов термоанализа для продукта замещения пиридина на метанол приведен на рис. 11. Параметры приготовленных продуктов замещения по данным ТГ/МС измерений: потеря массы Δm , %, содержание остаточного пиридина (S_F) и второго «гостя» (S_T) на 1 моль «хозяина», температура начала ухода «гостя» T_1 , - приведены в Табл. 4.

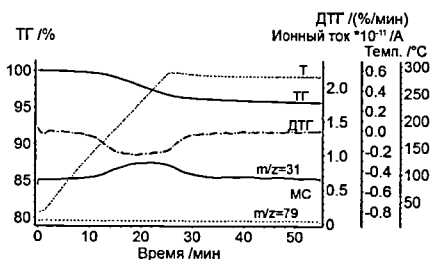


Рис. 11. Результаты совмещенного ТГ/МС анализа продукта насыщения пиридина в клатрате 2- C_5H_5N на метанол. МС кривые: CH_3OH - $m/z=31$, C_5H_5N - $m/z=79$.

Анализ полученных данных показывает, что замещение пиридина по способу II, рис. 6, наблюдается для всех изученных «гостей», которые могут связываться «хозяином» 2 при прямом насыщении в бинарных системах, Табл. 2. Исключением является толуол, который вытесняет одну треть пиридина из его клатрата, и при этом сам не связывается. Замещение протекает также для метанола, этанола, ацетонитрила, ацетона, дихлорметана и 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) (рис. 11, Табл. 4), которые не способны к клатратообразованию в бинарной системе «твердый хозяин - паробразный гость». Исключение составляет вода, которая отсутствует в продукте замещения, но вытесняет 11% исходного пиридина из клатрата. Неполное замещение наблюдается для циклогексана и бензола, в клатратах которых остается 0,13 и 0,14

моль пиридина, соответственно, Табл. 4. Остальные «гости» вытесняют пиридин полностью.

Большинство клатратов «хозяина» **2**, приготовленных замещением, Табл. 4, имеют более высокую термостабильность по сравнению с клатратами, приготовленными прямым насыщением «хозяина» «гостем» в бинарных системах, Табл. 2. Прирост в величине температуры начала ухода «гостя» из клатрата T_1 для продуктов замещения меняется от 24 до 46 °С. Исключением является клатрат с циклогексаном, термостабильность которого не зависит от способа приготовления. Среди изученных «гостей» циклогексан является наибольшим «гостем», который связывается обоими способами, Табл. 2, 4. Учитывая, что еще более крупный толуол не способен замещать пиридин, это можно рассматривать как некий эффект исключения «гостя» по размеру, проявляемый клатратом $2 \cdot C_5H_5N$.

Таблица 4. Данные совмещенного ТГ/МС анализа для продуктов замещения «хозяина» **2**, полученных выдерживанием клатрата $2 \cdot C_5H_5N$ с парами жидких «гостей» при $P/P_0=1$ и $T=25^\circ C$.

«Гость»	MR_D , см ³ /моль	Δt , %	S_T	S_{P_y}	T_1 , °C
H ₂ O	3,72	12,39(7,79 ^a)	-	0,89(0,56 ^b)	82; 219
CH ₃ OH	8,2	4,03	0,65	-	157
C ₂ H ₅ OH	13,0	2,00	0,22	-	260
CH ₃ CN	11,1	2,36	0,29	-	231
(CH ₃) ₂ CO	16,2	3,61	0,32	-	277
CH ₂ Cl ₂	16,4	2,63 (0,31 ^a)	0,16 (0,02 ^b)	-	73; 256
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	20,9	1,99	0,1	-	257
CHCl ₃	21,3	7,18	0,32	-	256
C ₂ HCl ₃	25,3	5,68	0,23	-	257
CCl ₄	26,4	7,72	0,27	-	222
C ₆ H ₆	26,3	5,04	0,20±0,03	0,14±0,03	241
C ₆ H ₅ CH ₃	31,1	5,39	0,01	0,34	242
<i>n</i> -C ₆ H ₁₂	27,7	5,12	0,19±0,03	0,13±0,03	189

^a потеря массы на первой ступени разложения клатрата;

^b состав клатрата, образующегося после первой ступени разложения клатрата.

Малые «гости» с $MR_D \leq 20,9$ см³/моль, которые не способны связываться «хозяином» **2** при прямом насыщении, за исключением воды, также образуют термостабильные клатраты при замещении пиридина. Среди этих «гостей» наименее стабильный продукт замещения с температурой начала ухода «гостя» $T_1=157$ °C образует метанол с $MR_D = 8,2$ см³/моль. «Гости» большего размера образуют очень стабильные клатраты с температурой начала ухода «гостя» T_1 в интервале 231÷277 °C, Табл. 4. Наиболее стабильный клатрат с $T_1=277$ °C образуется при замещении пиридина на ацетон. Для этого клатрата характерна наибольшая разница между температурой ухода «гостя» и температурой его кипения $T_1 - T_k = 221^\circ C$. Особыми свойствами обладает клатрат с дихлорметаном, который теряет малое количество связанного «гостя» (0,02 моль) при относительно низкой температуре ($T_1=73^\circ C$). Оставшиеся 0,14 моль дихлорметана уходят при более высокой температуре ($T_1=256^\circ C$). В ряду «гостей»: метанол, ацетонитрил, этанол, ацетон, - термостабильность клатратов растет с ростом параметра размера «гостя» - его мольной рефракции, MR_D , Табл. 4.

«Хозяин» **2** при твердофазном замещении одного «гостя» на другой образует более термостабильные клатраты со всеми изученными «гостями» по сравнению с ранее изученным *трет*-бутилтиакаликс[4]ареном (**1**), Табл. 3, 4. Наибольшая разница в температурах начала ухода «гостя» T_1 наблюдается для бензола, а наименьшая - для циклогексана, который является наибольшим «гостем», способным связываться обоими «хозяевами» при замещении.

Содержание «гостей» S в продуктах замещения «хозяина» **2** сложным образом зависит от параметра размера «гостя» MR_0 , Табл. 4. Для всех изученных клатратов, кроме клатрата с метанолом, содержание «гостя» S (моль «гостя» / моль «хозяина») составляет меньше одной третьей, Табл. 4. Клатрат с метанолом содержит $S = 0,65$ моль «гостя» / моль «хозяина». Низкое содержание «гостя», $S=0,1$, наблюдается для клатрата с 1,2-дихлорэтаном (ДХЭ), который является наибольшим изученным «гостем», неспособным связываться «хозяином» **2** при прямом насыщении «хозяина» «гостем» в бинарных системах (способ I, рис. 6). Для «гостей», клатраты которых могут быть приготовлены и прямым насыщением в бинарных системах, и замещением, разница в величинах S не превышает сумму экспериментальных ошибок, Табл. 2, 4.

Несмотря на относительно большое содержание «гостя», клатрат **2**·0,65MeOH, приготовленный замещением пиридина, рис. 5д, имеет гексагональную упаковку, близкую к упаковке осушенного «хозяина» **2**, рис. 5г, согласно полученным порошковым дифрактограммам. Анализ порошковой дифрактограммы показал, что продукт замещения **2**·0,65MeOH имеет следующие параметры кристаллической решетки: $a=14,5437(1)$, $c=18,8812(3)$, $V=3458,69(8)$ и пространственную группу симметрии $R\bar{3}$. Таким образом, даже образование этого клатрата с большим содержанием «гостя» приводит к переходу из относительно малостабильной ромбической упаковки клатрата **2**·C₅H₅N к стабильной гексагональной упаковке с молекулами «гостя» внутри тригональных бипирамид, образованных сферическими тримерными единицами «хозяина» **2**, рис. 6.

Специфическая гексагональная упаковка «хозяина» **2** может служить причиной повышенной термостабильности его клатратов. Сферические тримерные агрегаты «хозяина» **2** без «гостя», которые образуются во внешних слоях кристалла клатрата при его нагревании, являясь непроницаемыми для малых молекул «гостей», находящихся внутри кристалла. Этот анти-ситовый эффект является дополнением к гистерезису образования/разложения клатрата, вызванным порогом по термодинамической активности при связывании «гостя» «хозяином». Таким образом, при связывании «гостя» возникает двойной кинетический барьер, и требуется высокая температура для его ухода из клатрата.

Таким образом, при замещении происходит снижение селективности «хозяина» **2** по размеру «гостя» и растет число связываемых соединений. Путем твердофазного замещения «гостя» в клатрате удастся преодолеть анти-ситовый эффект, проявляемый «хозяином» **2** при прямом насыщении «хозяина» «гостем» в бинарной системе, а также повысить термостабильность его клатратов.

5. Молекулярное распознавание метанола по полиморфному переходу в *трет*-бутилтиакаликс[4]арене после ухода «гостя» из продукта замещения.

Способность каликсарена к запоминанию «гостя», которая проявляется в наличии полиморфных переходов в фазе «хозяина» после ухода «гостя», может быть использована для молекулярного распознавания индивидуальных органических соединений. Продукт замещения на метанол **1**·0,83C₆H₅OH·0,02ДХЭ является единственным, на ДСК кривой которого наблюдается экзотермический пик с

энтальпией коллапса $\Delta H_1 = -12 \pm 2$ кДж/моль, рис. 8а. При разложении этого продукта замещения нет четкого эндотермического эффекта ухода «гостя», как и при разложении клатрата $1 \cdot 0,24\text{CH}_3\text{OH}$, рис. 2а, из-за ухода метанола в широком температурном интервале. Однако при нагревании выше 130°C , когда большая часть метанола уже ушла, наблюдается экзотермический пик при 152°C , практически совпадающий с пиком ухода остаточного количества ДХЭ на МС кривой при 150°C . Этот экзо-эффект можно считать результатом фазового перехода от метастабильной β_0 -фазы «хозяина» **1**, образующейся после ухода метанола, к плотной α -фазе «хозяина» **1** без «гостя».

Тот факт, что переход от β_0 к α -фазе действительно является фазовым, подтверждается порошковыми дифрактограммами этих продуктов, которые существенно отличаются, рис. 7е, ж. При этом порошковая дифрактограмма «хозяина» без «гостя» (α -фаза), рис. 7е, соответствует дифрактограмме, рассчитанной на основе монокристалльных данных РСА для **1**, рис. 7д, [3]. Причиной образования рыхлой β_0 -фазы может быть следовое количество незамещенного ДХЭ в «хозяине» **1** и особая предыстория, включающая замещение «гостя».

Величина наблюдаемого экзо-эффекта практически не зависит от предварительной обработки исходного клатрата $1 \cdot 0,83\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,02\text{ДХЭ}$. Образец этого клатрата после нагревания в термоанализаторе при 100°C в течение 30 минут в потоке аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры показывает результаты термоанализа, соответствующие продукту состава $1 \cdot 0,2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,01\text{ДХЭ}$ с энтальпией коллапса $\Delta H_1 = -10 \pm 1$ кДж/моль, рис. 12. Этот экзо-эффект протекает в температурном интервале от 111 до 169°C с потерей массы $0,42\%$, что лишь немного больше обычного уровня смещения базовой линии в этом температурном интервале. Таким образом, этот фазовый переход можно считать полиморфным. Порошковая дифрактограмма рыхлой β_0 -фазы «хозяина» **1** по положению основных рефлексов практически совпадает с дифрактограммой продукта замещения $1 \cdot 0,83\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,02\text{ДХЭ}$, но указывает на более аморфный характер метастабильного образца, рис. 7ж, и.

Таким образом, полиморфный переход «хозяина» **1** при нагревании его клатрата с метанолом, полученного замещением, свидетельствует о запоминании метанола этим «хозяином». Этот эффект памяти о «госте», наблюдаемый только после его ухода из клатрата, приготовленного твердофазным замещением, наблюдается впервые. Разложение других продуктов замещения «хозяина» **1** не приводит к образованию метастабильных полиморфов.

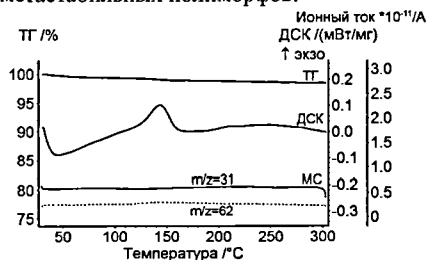


Рис. 12. Данные совмещенного ТГ/ДСК/МС для рыхлой метастабильной β_0 -фазы «хозяина» **1**. МС кривые: CH_3OH - $m/z=31$, ДХЭ - $m/z=62$.

Способность каликсарена **1** запоминать метанол после его ухода из продукта замещения является примером абсолютного молекулярного распознавания. Память о метаноле может быть прочитана в ходе ДСК-эксперимента. При этом ни один другой «гость» не запоминается «хозяином» **1**. Это первый пример запоминания метанола

«хозяином» 1 и первый, когда эффект памяти об ушедшем «госте» наблюдается только после замещения.

6. Влияние наличия макроциклической системы у *трет*-бутилгаликаликс[4]арена (1) на свойства его клатратов.

Для изучения влияния наличия макроциклической системы у *трет*-бутилгаликаликс[4]арена (1) на способность рецептора к клатратообразованию, а также на параметры его клатратов, в настоящей работе было изучено связывание паров органических соединений немакроциклическим димерным аналогом каликсарена 1 – 2,2'-тиобис-4-*трет*-бутилфенолом (3) и соответствующим тетрамерным аналогом – «хозяином» 4. Для этого были определены отклики сенсоров типа кварцевых микровесов при связывании ряда «гостей» «хозяевами» 3 и 4, а также состав и термостабильность образующихся при этом продуктов насыщения с помощью совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа. Примеры полученных данных для «хозяина» 3 приведены на рис. 13 и 14, соответственно.

Полученные данные сенсорного эксперимента показывают, что происходит растворение «хозяина» 3 в парах органического «гостя». Об этом свидетельствует рост сенсорного отклика этого «хозяина» с каждой следующей пробой «гостя», рис. 13, и результаты визуального наблюдения за формой тонкого слоя «хозяина» 3 на поверхности кварцевого резонатора, которая меняется после насыщения «хозяина» 3 парообразным «гостем». Такое же поведение наблюдается и для «хозяина» 4.

Образование раствора происходит также при нагревании твердого продукта насыщения «хозяина» 3 хлороформом, который плавится при $T_{пл} = 77^\circ\text{C}$, рис. 14, с образованием жидкого раствора. Уход хлороформа (кривая с $m/z=83$) с началом при $T = 89^\circ\text{C}$ (по ТГ кривой) происходит из этого раствора. Для сравнения, клатраты каликсарена 1 при нагревании раствора со связанным «гостем» не образуют. Например, температура начала ухода «гостя» из клатрата 1 с хлороформом равна $T_1=141^\circ\text{C}$, Табл. 1, что намного ниже температуры плавления этого «хозяина», $T_{пл} = 347^\circ\text{C}$, измеренной в настоящей работе.

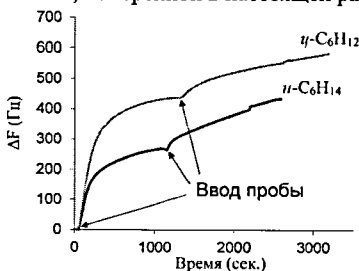


Рис. 13. Сенсорные отклики «хозяина» 3 на пары органических «гостей» с термодинамической активностью $P/P_0=0,8$, $T=25^\circ\text{C}$. Сенсорные отклики приведены к массе покрытия рецептора ~ 500 нг. Отклики соответствуют последовательному вводу двух проб жидкого «гостя» в ячейку сенсора: $\eta\text{-C}_6\text{H}_{12}$ – 60, 60 мкл; $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – 100, 100 мкл.

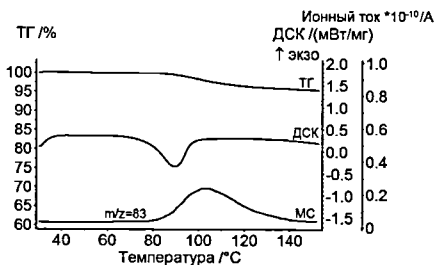


Рис. 14. Результаты совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа продукта насыщения «хозяина» 3 парами хлороформа. МС кривая $m/z=83$ соответствует уходу хлороформа.

Следовательно, отсутствие у «хозяев» 3 и 4 макроциклической системы приводит к значительному росту их растворимости в парах «гостей». В результате продукты, образующиеся в ходе насыщения твердого в исходном состоянии «хозяина» парообразным «гостем», получаютя фактически высушиванием соответствующего жидкого раствора. Данные о свойствах этих продуктов оказываются несопоставимыми с данными о свойствах клатратов калликсарена 1, приготовленных стандартным способом: насыщением твердого 1 парами «гостей» в бинарных системах, где фазовый контакт между твердым «хозяином» и жидким «гостем» отсутствует.

7. Влияние жесткости упаковки рецептора и его гидратации на селективность связывания «гостей» на примере кукурбит[6]урилла.

Для изучения влияния жесткости упаковки рецептора на селективность образования клатратов с разными «гостями», для *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (1) и кукурбит[6]урилла (К6У) была сопоставлена способность к связыванию различных «гостей» в клатратах, приготовленных при одинаковой активности «гостя». «Хозяин» К6У обладает относительно жесткой упаковкой в кристаллах, по-видимому, из-за особой бочкообразной формы его молекул, не способных к самовключению, в отличие от калликсарена 1, для которого самовключение возможно [3] и наблюдается существенное изменение упаковки при образовании/разложении клатратов, рис. 7. Жесткость упаковки К6У подтверждается отсутствием существенных изменений порошковой дифрактограммы гидрата К6У при его дегидратации [4].

Методом парофазного газохроматографического анализа были получены изотермы сорбции паров различных «гостей» на К6У, предварительно осушенном до содержания воды $h = 1,7 \pm 0,4$ моль воды на моль рецептора при 25°C. Полученные изотермы приведены на рис. 15.

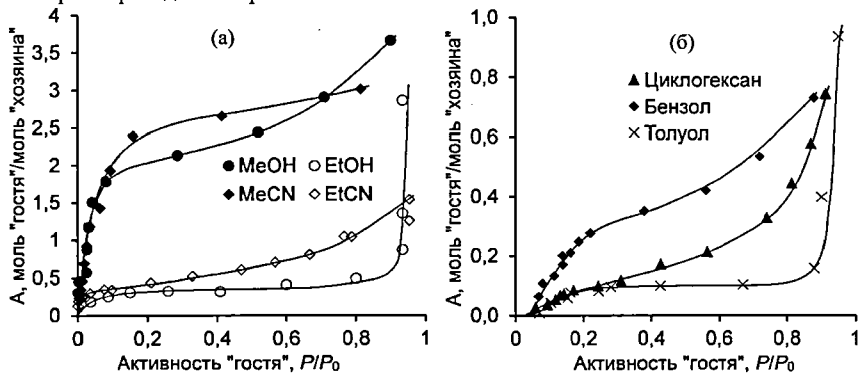


Рис. 15. Изотермы сорбции паров органических соединений на осушенном кукурбит[6]урилле (К6У) при 25 °С. Исходная гидратация К6У составляет $1,7 \pm 0,4$ моль воды на моль рецептора.

Было обнаружено, что изотермы сорбции паров метанола, этанола, ацетонитрила и пропионитрила «хозяином» К6У имеют начальный лэнгмюровский участок без порога по активности «гостя», рис. 15а. При этом на изотермах сорбции метанола, ацетонитрила и пропионитрила нет участка насыщения, а на изотерме сорбции этанола он присутствует. Изотермы сорбции с подобной формой характерны для процессов сорбции на пористых сорбентах с жесткой упаковкой, таких как цеолиты [5]. Полученные изотермы по форме отличаются от изотерм сорбции «гостей» *трет*-

бутилтиакаликс[4]ареном (1), для которых наблюдается порог по термодинамической активности «гостя» [6].

На изотермах сорбции более крупных гидрофобных «гостей» (бензола, толуола и циклогексана) «хозяином» **К6У** наблюдается порог связывания по активности «гостя», рис. 15б. Подобная сигмоидальная форма изотерм сорбции характерна для сорбции клатратообразующими рецепторами с подвижной упаковкой [6]. Для кукурбитурила **К6У**, тем не менее, существенных изменений в упаковке при связывании бензола не наблюдается, согласно полученным в настоящей работе порошковым дифрактограммам для соответствующих образцов.

Анализ полученных изотерм сорбции свидетельствует о том, что **К6У** проявляет высокую селективность по отношению к парам гомологов метанол/этанол, ацетонитрил/пропионитрил и бензол/толуол. Для активности «гостя» $P/P_0=0,3$ при переходе от первого ко второму соединению в каждой паре «гостей» содержание адсорбированного вещества падает в 5,3, 6,1 и 3,1 раза, соответственно, что указывает на наличие существенного эффекта исключения «гостя» по объему. При этом селективность **К6У** к паре метанол/этанол ниже, чем у *трет*-бутилтиакаликс[4]арена (1), который способен связывать только метанол из этой пары гомологов, Табл. 1. Однако, к паре ацетонитрил/пропионитрил **К6У** более селективен, чем 1, образующий с этими двумя «гостями» клатраты одинакового состава [6]. Наблюдаемая селективность **К6У** к паре бензол/толуол более чем вдвое выше по сравнению с селективностью цеолита NaX по отношению к этой же паре сорбатов при их активности $P/P_0=0,3$ [5]. Эти факты свидетельствуют в пользу описания процесса сорбции изученных гостей кукурбитурилом **К6У** как клатратообразования.

Выполненный в настоящей работе термоанализ продуктов насыщения осушенного **К6У** парообразными «гостями» показывает низкую термостабильность этих продуктов для большинства изученных «гостей»: превышение ДТГ пика ухода гостя по сравнению с его температурой кипения не превышает 20°C за исключением дихлорметана, для которого эта величина равна 51 °С. Типичный пример полученных кривых термоанализа для продукта насыщения **К6У** хлороформом приведен на рис. 16. Наблюдаемая ТГ кривая показывает, что уход «гостя» начинается при комнатной температуре. В этом отношении **К6У** существенно отличается от тиакаликс[4]аренов 1 и 2, клатраты которых с большинством изученных «гостей» имеют участок термостабильности, Табл. 1, 2, рис.2-4.

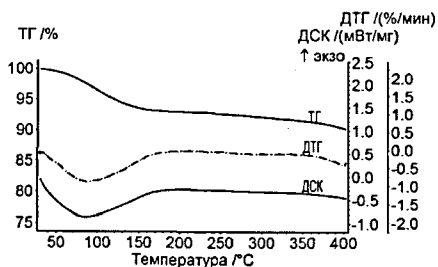


Рис. 16. Результаты совмещенного ТГ/ДСК анализа продукта насыщения хлороформом осушенного **К6У** с исходным содержанием воды 0,8 моль/моль «хозяина».

Таким образом, в зависимости от размера и гидрофобности молекулы «гостя», кукурбит[6]урил может проявлять свойства как пористого сорбента с жесткой упаковкой, так и клатратообразующего рецептора.

Влияние гидратации на селективность связывания «гостей» кукурбит[6]урилом.

Для изучения влияния гидратации на селективность связывания кукурбит[6]урила (К6У) были получены изотермы сорбции паров метанола, этанола, ацетонитрила, пропионитрила, бензола и толуола гидратированным рецептором с фиксированной гидратацией ($h = 8,2 \pm 0,5$ моль воды/моль рецептора). Полученные результаты были сопоставлены с изотермами сорбции осушенным К6У, рис. 17.

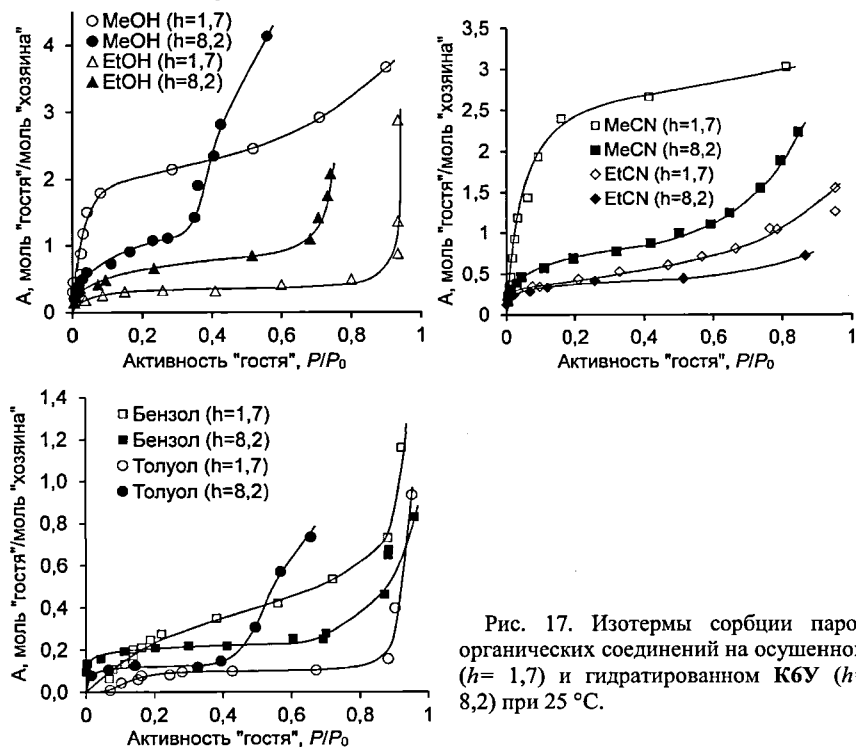


Рис. 17. Изотермы сорбции паров органических соединений на осушенном ($h = 1,7$) и гидратированном К6У ($h = 8,2$) при 25 °С.

Форма начального участка до активности $P/P_0 < 0,3$ на изотерме сорбции метанола и до $P/P_0 < 0,6$ на изотерме сорбции этанола гидратированным К6У такая же, как и осушенным, т.е. имеет лэнгмюровский участок без порога связывания по активности, рис. 17. В то же время изотермы сорбции бензола и толуола гидратированным К6У не имеют порога связывания по активности, который наблюдался ранее на изотермах сорбции этих «гостей» осушенным К6У. Подобный эффект может быть связан с образованием смешанного клатрата в системе при низкой активности «гостя», что приводит к исчезновению порога. Таким образом, гидратация приводит к понижению селективности К6У к органическим «гостям» по порогу связывания.

Обнаружено, что гидратация К6У заметно снижает сорбцию метанола при его активности $P/P_0 < 0,3$, ацетонитрила – во всем диапазоне активностей, пропионитрила – при $P/P_0 > 0,3$. Причиной, по-видимому, служит конкуренция воды и органического «гостя» за места связывания в фазе «хозяина». Для этанола и толуола наблюдается повышение сорбции с гидратацией К6У для всех активностей «гостя». Для метанола

и этанола резкий рост сорбции при активностях 0,35 и 0,65, соответственно, обусловлен образованием отдельной жидкой фазы водного раствора «гостя».

Более сложное влияние гидратации наблюдается для бензола, для которого имеет место повышение сорбции при активности $P/P_0 < 0,15$ и понижение при $P/P_0 > 0,15$, рис. 17.

Гидратированный кукурбитурил К6У проявляет более низкую селективность связывания, чем осушенный. Например, при переходе от метанола к этанолу содержание «гостя» при его активности $P/P_0 = 0,3$ в продукте насыщения гидратированным К6У падает в ~1,6 раз, при переходе от ацетонитрила к пропионитрилу - в ~2 раза, при переходе от бензола к толуолу - в ~1,7 раз. Полученное понижение содержание «гостя» в продуктах насыщения гидратированного К6У ниже, чем в продуктах насыщения осушенного К6У.

Таким образом, гидратация понижает селективность кукурбит[6]урилла и сложным образом влияет на его рецепторную емкость в зависимости от размера, гидрофобности и активности связываемого «гостя».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружен необычный анти-ситовый эффект, который заключается в способности «хозяина» к образованию клатратов только с относительно крупными молекулами и отсутствии связывания меньших по размеру «гостей». Этот эффект наблюдается для тиакаликс[4]арена и является причиной повышенной термостабильности клатратов этого «хозяина» с органическими «гостями» по сравнению с клатратами *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, для которого имеет место обычный эффект исключения «гостя» по размеру молекул.

2. На примере клатратов тиакаликс[4]арена и *трет*-бутилтиакаликс[4]арена показано, что приготовление клатратов твердофазным замещением одного «гостя» на другой снижает селективность связывания «хозяина» по размеру «гостя» и позволяет получить клатраты с большим числом органических «гостей». При этом полученные клатраты являются более термостабильными по сравнению с клатратами, приготовленными в бинарной системе твердый «хозяин» - парообразный «гость». Некоторые «гости», не связываясь в процессе твердофазного замещения, переводят «хозяин» в состояние «без гостя» или уменьшают содержание «гостя» в исходном клатрате.

3. Впервые обнаружено молекулярное распознавание «гостя» за счет образования рыхлой метастабильной фазы «хозяина», которая запоминает только один «гость» и лишь после его ухода из продукта замещения. Это свойство наблюдается для клатрата метанола с *трет*-бутилтиакаликс[4]ареном.

4. Установлено, что в зависимости от размера и гидрофобности связываемого «гостя», кукурбит[6]урил может проявлять рецепторные свойства, как пористого сорбента с жесткой упаковкой, так и клатратообразующего рецептора. При этом гидратация понижает селективность кукурбит[6]урилла и сложным образом влияет на рецепторную емкость кукурбит[6]урилла в зависимости от размера, гидрофобности и активности связываемого «гостя».

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akdas, H. Thiacalixarenes: synthesis and structural analysis of thiacalix[4] arene and of p-tert-butylthiacalix[4]arene / H. Akdas, L. Bringel, E. Graf, M.W. Hosseini, G. Mislin, J. Pansanel, A.D. Cian, J. Fischer // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V.39. – P.2311-2314.

2. Iki, N. Synthesis of p-tert-Butylthiacalix[4]arene and its Inclusion Property / N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyanari, T. Miyashi, S. Miyano // *Tetrahedron*. – 2000. – V.56. – P.1437–1443.
3. Bilyk, A. Systematic structural coordination chemistry of p-tert-butyltetra-thiacalix[4]arene: 1. Group 1 elements and congeners / A. Bilyk, A.K. Hall, J.M. Harrowfield, M.W. Hosseini, B.W. Skelton, A.H. White // *Inorg. Chem.* – 2001. – V.40, I.4. – P.672-686.
4. Lim, S. Cucurbit[6]uril: Organic molecular porous material with permanent porosity, exceptional stability, and acetylene sorption properties / S. Lim, H. Kim, N. Selvapalam, K.-J. Kim, S. J. Cho, G. Seo, and K. Kim // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - V.47. - P. 3352–3355.
5. Брек, Д. / Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
6. Gorbachuk, V.V. Nonlinear structure-affinity relationships for vapor guest inclusion by solid calixarenes / V.V. Gorbachuk, A.G. Tsifarkin, I.S. Antipin, B.N. Solomonov, A.I. Konovalov, P. Lhotak, I. Stibor // *J. Phys. Chem. B* – 2002. – V.106. – P.5845-5851.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Galyaltdinov, S.F. Unusually high selectivity of guest exchange in tert-butylthiacalix[4]arene clathrate producing more thermostable inclusion and memory of guest / S.F. Galyaltdinov, M.A. Ziganshin, A.B. Drapailo, V.V. Gorbachuk // *J. Phys. Chem. B* – 2012. – V.116. – P.11379–11385.
2. Галялtdинов, Ш.Ф. Рецепторные свойства 2,2'-тиобис-4-трет-бутилфенола – ациклического аналога трет-бутилтиакаликс[4]арена, по отношению к пареообразным органическим соединениям / Ш.Ф. Галялtdинов, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, В.И. Кальченко, А.Б. Драпайло, С.Г. Вишнеvский // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т.29, №1. – С.15-21.
3. Galyaltdinov, S.F. Anti-sieve effect in guest inclusion by thiacalix[4]arene giving a surge in thermal stability of its clathrates prepared by solid-phase guest exchange / S.F. Galyaltdinov, M.A. Ziganshin, A.T. Gubaidullin, S.G. Vyshnevsky, O.I. Kalchenko, V.V. Gorbachuk // *CrystEngComm*. – 2014. - V.16. - P.3781–3787.
4. Галялtdинов, Ш.Ф. Изучение рецепторных свойств кукурбит[6]урила по отношению к пареообразным органическим соединениям / Ш. Ф. Галялtdинов, А. В. Герасимов, М. А. Зиганшин, В. В. Горбачук, В. П. Федин // *Сборник тезисов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем»*. – Казань, 5-8 октября 2009. – С.11.
5. Галялtdинов, Ш. Ф. Рецепторные свойства кукурбит[6]урила по отношению к пареообразным органическим соединениям / Ш. Ф. Галялtdинов, А. В. Герасимов, М. А. Зиганшин, В. В. Горбачук, В. П. Федин // *Сборник тезисов IX научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века»*. – Казань, 7-8 декабря 2009. – С.24.
6. Галялtdинов, Ш. Ф. Рецепторные свойства кукурбит[6]урила по отношению к пареообразным органическим гостям в бинарных и тройных системах / Ш. Ф. Галялtdинов, А. В. Герасимов, М. А. Зиганшин, В. В. Горбачук, В. П. Федин // *Сборник тезисов XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2010» – Йошкар-Ола, 28 июня-2 июля 2010*. – С.48.
7. Галялtdинов, Ш. Ф. Кукурбит[6]урил как рецептор паров органических соединений в бинарных и тройных системах / Ш. Ф. Галялtdинов, А. В. Герасимов, М. А. Зиганшин, В. В. Горбачук, В. П. Федин // *Сборник тезисов X научной конференции*

- молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 28-29 марта 2011. – С.32.
8. Galyaltdinov, Sh. F. The receptor properties of cucubit[6]uil toward vapors of organic substances / Sh. F. Galyaltdinov, A. V. Gerasimov, M. A. Ziganshin, V. V. Gorbachuk, V. P. Fedin // Book of Abstracts of International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150 th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds. – Kazan, Russia, September 18-23, 2011. – P.275.
 9. Галялтдинов, Ш. Ф. Изучение замещения в клатратах трет-бутилтиакаликс[4]арена / Ш. Ф. Галялтдинов, В. В. Горбачук // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев - 2012». – Санкт-Петербург, 3-6 апреля, 2012. – С.229-230.
 10. Галялтдинов, Ш. Ф. Замещение в клатратах трет-бутилтиакаликс[4]арена / Ш.Ф. Галялтдинов // Сборник тезисов XXI Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – Москва, 9-13 апреля, 2012. – С.479.
 11. Галялтдинов, Ш. Ф. Замещение 1,2-дихлорэтана в клатратах трет-бутилтиакаликс[4]арена / Ш. Ф. Галялтдинов, М. А. Зиганшин, В. В. Горбачук, В. И. Кальченко // Тезисы докладов XI научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КФУ «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 17 мая, 2012. – С.25.
 12. Galyaltdinov, Sh. F. Using the formation of calixarene porous polymorphs for a genuine molecular recognition / V. V. Gorbachuk, M.A. Ziganshin, Sh. F. Galyaltdinov, G. D. Safina // Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. – Sorrento, Italy, March 3 – 7, 2013.
 13. Galyaltdinov S.F. High selectivity of guest exchange in calixarene clathrates // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Moscow, June 24-28, 2013. – P.344.



Подписано в печать 09.07.2014.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman».
Тираж 80 экз. Заказ 36/7.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28