

0- 770000

*На правах рукописи*

**ЯКИМОВА ЛЮДМИЛА СЕРГЕЕВНА**

**КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА И  
ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА С ПАРООБРАЗНЫМИ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ ГОСТЯМИ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ  
СИСТЕМАХ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2008

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Зиганшин Марат Ахмедович
Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Горбачук Валерий Виленович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук Кацюба Сергей Александрович  доктор химических наук, профессор Ремизов Александр Борисович
Ведущая организация:	Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится 21 мая 2008 года в 10:00 на заседании Диссертационного совета Д 022.005.01 при Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова Каз НЦ РАН.

Автореферат разослан «15» апреля 2008 года.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000437323

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Р.Г. Муратова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Диссертационная работа посвящена изучению актуальной проблемы современной физической химии: выяснению особенностей клатратообразования «гость-хозяин» с участием твердых рецепторов в присутствии двух гостей. Решение этой проблемы важно для создания интеллектуальных систем распознавания вкуса и запаха, разработки материалов для связывания и хранения паров и газов, которые можно использовать при решении задач экологии и энергетики.

Перспективными объектами для этих задач являются супрамолекулярные рецепторы, способные к образованию клатратов при связывании субстратов. Связывание летучих соединений внутри капсул различной формы и размера обеспечивает повышенную селективность, хорошее сродство и высокую чувствительность рецептора к субстрату, а также термическую и кинетическую стабильность их клатратов. Такими свойствами обладают каликсарены и циклодекстрины, способные связывать разнообразие органические вещества и газы благодаря наличию молекулярной полости.

**Цель работы.** Целью настоящей работы было выявление особенностей взаимодействия «гость-хозяин» с образованием клатратов для каликсаренов и бета-циклодекстрина: возможности твердофазного замещения гостя, инкапсулированного в клатрате на другой гость, а также роли воды при связывании субстрата гидрофильным рецептором – бета-циклодекстрином.

**Научная новизна и выносимые на защиту положения.** В диссертационной работе впервые проведено комплексное исследование рецепторных свойств адамантилкаликс[4]арена, каликс[4]арена, замещенного по верхнему ободу паратолуилмочевинными группами и по нижнему ободу оксидецильными группами, и бета-циклодекстрина в твердой фазе по отношению к летучим органическим соединениям. Определены термодинамические параметры образования, состав и параметры термостабильности их клатратов. Впервые изучено твердофазное замещение гостя в клатратах каликсаренов. Показано, что это замещение может быть количественным для гостя, находящегося внутри устойчивой капсулы димера каликсарена. Впервые на основе термодинамических данных внутри установлено, что гидратация бета-циклодекстрина повышает его сродство к гидрофобным субстратам. Разработана экспериментальная методика количественной оценки обратимости связывания гостя тонким слоем каликсарена на поверхности пьезоэлектрического сенсора, которая увеличивает число определяемых параметров, коррелирующих со структурой детектируемых органических веществ.

**Практическая значимость работы** Разработанные методики и подходы к изучению рецепторных свойств изученных каликсаренов и бета-циклодекстрина существенно расширяют возможность применения этих рецепторов в искусственных системах распознавания запаха типа «электронный нос», системах хранения и транспорта газов, а также позволяют выявить структурные критерии, необходимые для молекулярного дизайна производных каликсаренов и циклодекстринов с заданными свойствами.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 160 страницах, содержит 15 таблиц, 82 рисунка, 113 библиографических ссылок и приложение (17 страниц). Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.

В первой главе обсуждаются литературные физико-химические данные об образовании и свойствах клатратов каликсаренов и циклодекстринов с летучими органическими соединениями и газами. Во второй главе описаны объекты исследования и экспериментальные методики, применявшиеся в диссертационной работе. Третья глава посвящена анализу полученных экспериментальных данных. В ней обсуждаются результаты изучения клатратообразования с участием производных каликсаренов и бета-циклодекстрина в системах парообразный гость - твердый хозяин, твердофазного

замещения гостя в этих клатратах на другой гость, термодинамические данные, подтверждающие увеличение сродства бета-циклодекстрина к гидрофобным субстратам с ростом гидратации этого рецептора. Обсуждаются полученные данные о составе и термической стабильности клатратов, о рецепторных свойствах адамантилкаликс[4]арена в кварцевых пьезоэлектрических сенсорах и обратимости связывания органических соединений тонким слоем этого хозяина.

**Работа выполнена** на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина» Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках тематического плана научно-исследовательских работ КГУ по заданию Федерального агентства по образованию, Рег. № 1.18.01 «Термодинамика межмолекулярных взаимодействий органических соединений с белками, синтетическими рецепторами и мицеллярными растворами», при поддержке грантов РФФИ №01-03-32079, 03-03-96188-р2003 Татарстан, 05-03-33012 и совместного гранта Министерства образования и науки РФ и Американского фонда гражданских исследований и развития «Фундаментальные исследования и высшее образование» (REC-007), Гранта РТ для государственной поддержки молодых ученых, №03-4/2004(Г), Государственного контракта № 02.442.11.7284, шифр 2006-РИ-19.0/001/183.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на III-VII научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов «Материалы и технологии XXI века» (Казань 2003, 2004, 2005, 2006, 2007 г.), на итоговой научной конференции КГУ (Казань 2006, 2007 г.), на IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003 г.), на XVII Международном съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), на междисциплинарной конференции с международным участием «Новые биокibernетические и телемедицинские технологии 21 века для диагностики и лечения заболеваний человека» (НБИТТ-21) (Петрозаводск, 2003), на XIV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2004 г.), на II, III и IV Международных конференциях «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Казань, 2002, 2004, 2006 г.), на Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, 2005 г.), на Международном симпозиуме по обонянию и «электронному носу» ISOEN (С.-Петербург, 2007 г.), на XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (Суздаль, 2007 г.).

**Личный вклад автора.** Автором диссертации было выполнено 80% экспериментальной работы. Доля участия автора при написании статей – 30% от объема публикаций, при написании тезисов на конференции – 50%.

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 3 статьях, опубликованных в двух зарубежных и одном центральном российском изданиях, а также в тезисах 21 доклада на конференциях. Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с к.х.н., доц. Зиганшиным М.А., осуществлявшим руководство исследованием и д.х.н., проф. Горбачуком В.В., принимавшем участие в обсуждении результатов и написании статей и тезисов. Член-корр. РАН Антипин И.С., д-р Бёмер В., д-р Хабишев В.Д. и к.х.н. Миронов Н.А. принимали участие в обсуждении результатов и написании статей. Д-р Сидоров В.А. и д-р Высоцкий М. синтезировали изученные каликсарены и принимали участие в обсуждении результатов. Д.х.н. Губайдуллин А.Т. и к.г.-м.н. Морозов В.П. выполнили порошковый рентгеноструктурный анализ образцов клатратов. Д.х.н. Ковалев В.В. и к.х.н. Тафеенко В.А. выполнили монокристалльный рентгеноструктурный анализ клатрата адамантилкаликс[4]арена. Захарычев Д.В. и к.х.н. Хайров А.И. участвовали в

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИМ. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО  
КАЗАНСКОГО ГОС. УНИВЕРСИТЕТА

изготовлении сенсорного устройства типа кварцевых микровесов. Автор выражает им искреннюю благодарность за внимание к работе и поддержку проводимых исследований. Под руководством автора диссертации выполнены курсовая и дипломная работы Хаярова Х.Р.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Объекты исследования.

В диссертационной работе изучены клатраты адамантилкаликс[4]арена (1), каликс[4]арена, замещенного по верхнему ободу фрагментами пара-толилмочевины и по нижнему ободу оксидецильными группами, (2) и бета-циклодекстрина (БЦД), рис. 1.

В работе изучено образование и разложение клатратов этих хозяев с летучими органическими гостями различной структуры и группового состава. Были исследованы системы «парообразный гость – твердый хозяин» в отсутствие жидкой фазы, как наиболее простые для определения и анализа параметров клатратообразования.

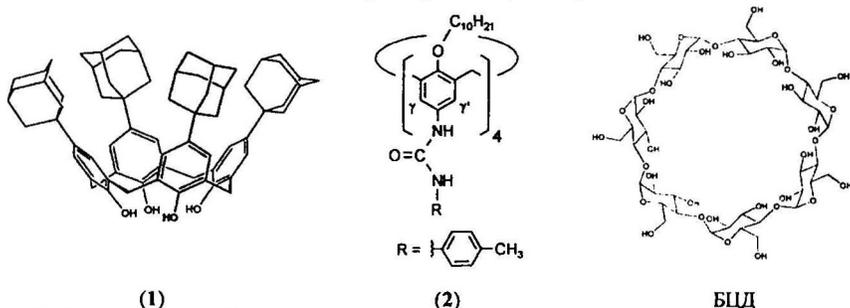


Рис. 1. Адамантилкаликс[4]арен (1), капсулообразующий каликс[4]арен (2) и бета-циклодекстрин (БЦД).

Был изучен процесс клатратообразования для хозяев в их термически стабильной форме, приготовленной путем длительного нагревания их клатратов в вакууме при высокой температуре, определяемой термостабильностью вещества хозяина. Рецепторные свойства каликсарена 1 были изучены также для его тонкого слоя на поверхности кварцевого резонатора.

Влияние воды на рецепторные свойства бета-циклодекстрина по отношению к нейтральным органическим соединениям было изучено в тройных системах «БЦД+гость+вода». Также была исследована возможность твердофазного замещения гостя, инкапсулированного в димерных капсулах хозяина (2), и в клатратах хозяина (1) на другой гость.

### 2. Образование клатратов в системах парообразный гость–твердый хозяин.

Образование клатратов в диссертационной работе изучалось путем измерения изотерм сорбции паров гостя твердым хозяином с помощью статического метода парофазного газохроматографического анализа (ПГХА). Были определены изотермы сорбции метанола, этанола, ацетонитрила, пропионитрила, нормального пропанола, изопропанола, бензола и хлороформа сухим БЦД, ацетонитрила, пропионитрила, бутиронитрила, бензола, толуола, этилбензола, *n*-гептана, *n*-октана, циклогексана, тетрахлорметана и хлороформа хозяином 1, бензола, толуола и циклогексана хозяином 2. Всего определено 22 изотермы сорбции. Примеры полученных изотерм сорбции органических соединений твердыми хозяевами представлены на рис. 2.

В большинстве случаев изотермы сорбции имеют одноступенчатую форму с порогом связывания гостя по его термодинамической активности, ниже которого сорбция гостя отсутствует или незначительна (рис. 2А). Выше этого порога образуется насыщенный клатрат, и изотерма имеет горизонтальный участок. При высоких значениях относительного давления пара (термодинамической активности) гостя,  $P/P_0 > 0.85$ , наблюдается кооперативный рост содержания гостя в конденсированной фазе, обусловленный образованием жидкой фазы в системе (рис. 2Б,В).

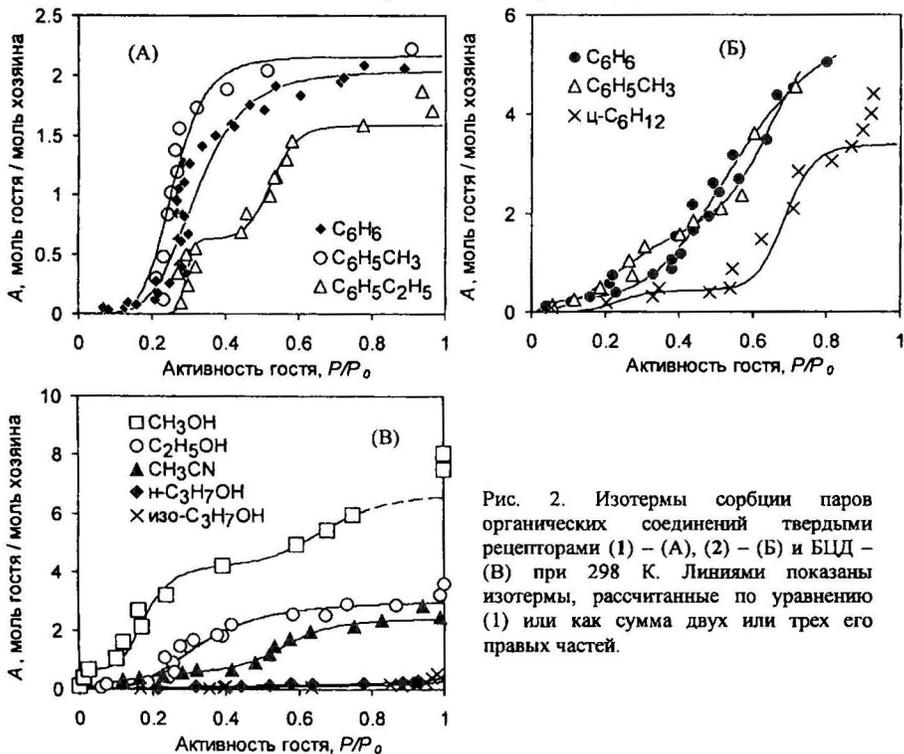


Рис. 2. Изотермы сорбции паров органических соединений твердыми рецепторами (1) – (А), (2) – (Б) и БЦД – (В) при 298 К. Линиями показаны изотермы, рассчитанные по уравнению (1) или как сумма двух или трех его правых частей.

В некоторых случаях связывание гостя происходит в 2-3 ступени, соответствующих образованию промежуточных клатратов. Это наблюдается для сорбции паров метанола бета-циклодекстрином, паров этилбензола хозяином 1, а также паров бензола, толуола и циклогексана хозяином 2.

В соответствии с правилом фаз Гиббса, наличие на изотермах участка насыщения гостем твердой фазы хозяина и порога связывания гостя по его активности свидетельствует о переходе от фазы хозяина без гостя к фазе соединения включения (клатрата). Об изменении молекулярной упаковки в твердой фазе, вследствие этого перехода, свидетельствуют данные порошковой рентгенографии, полученные в настоящей работе для каликсарена 1.

Одноступенчатые изотермы сорбции аппроксимировались с помощью уравнения:

$$A = SC(P/P_0)^N / (1 + C(P/P_0)^N) \quad (1)$$

где  $A$  и  $P/P_0$  – экспериментально определяемые состав твердой фазы (моль гостя / моль хозяина) и термодинамическая активность гостя (отношение давления пара гостя в системе  $P$  к давлению пара над его чистой жидкостью  $P_0$ ), соответственно;  $S$  – стехиометрия насыщенного соединения включения,  $C$  – константа сорбции,  $N$  – параметр кооперативности. Многоступенчатые изотермы аппроксимировались суммой нескольких уравнений этого вида.

Аппроксимация полученных изотерм сорбции с помощью уравнения (1) позволяет с удовлетворительной точностью получить два параметра:  $S$  и  $(\ln C)/N$  или активность гостя  $a_{0,SS}$  при 50% насыщении хозяина гостем, табл. 1:

$$a_{0,SS} = \exp(-(\ln C)/N) \quad (2)$$

Табл. 1. Термодинамические параметры изотерм сорбции паров органических соединений порошками адамантилкаликс[4]арена **1**), каликсарена **2**, сухого бета-циклодекстрина (БЦД) с содержанием воды менее 1 вес.%,  $T = 298$  К.

Хозяин	Гость	$a_{0,SS}^a$	$S^b$	$N^a$	$\delta$	$\Delta G_c / \text{кДж моль}^{-1} \text{ }^a$	
БЦД	$\text{CH}_3\text{OH}$	0.01; 0.18; 0.68	6.7(0.66; 3.7)	3; 1; 10	0.03	-3.8(-11.4; -4.2;-1)	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.33	3	3.5	0.08	-2.8	
	$\text{CH}_3\text{CN}$	0.21; 0.57	2.5 (0.93)	1; 9	0.04	-2.3(-3.8; -1.4)	
	$\text{CH}_3\text{CN}$	0.30	1.87	11	0.12	-3.0	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	0.52	3.0	16	0.05	-1.6	
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	0.62	2.6	12	0.08	-1.1	
	$\text{CHCl}_3$	0.37	3.1	9	0.05	-2.4	
	$\text{C}_6\text{H}_6$	0.32	2.0	5	0.04	-2.8	
	$\text{CCl}_4$	0.47	4.4	9	0.06	-1.9	
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{12}$	0.53	4.2	16	0.03	-1.6	
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.26	2.2	6	0.04	-3.4	
	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	0.40	1.72	3	0.04	-2.3	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	0.29; 0.52	1.58 (0.63)	30;15	0.01	-2.2 (-3.0; -1.6)	
	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0.45	2.3	9	0.02	-2.0	
	$\text{C}_6\text{H}_6$	0.05; 0.57	6.1 (0.30)	2; 4	0.09	-1.7(-7.4; -1.4)	
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{12}$	0.24; 0.69	3.4 (0.45)	6; 18	0.07	-1.3(-3.6; -0.9)	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.34; 0.66	6.2 (2.7)	2; 10	0.03	-1.7(-2.7; -1.0)	
	2	$\text{C}_6\text{H}_6$	0.05; 0.57	6.1 (0.30)	2; 4	0.09	-1.7(-7.4; -1.4)
		цикло- $\text{C}_6\text{H}_{12}$	0.24; 0.69	3.4 (0.45)	6; 18	0.07	-1.3(-3.6; -0.9)
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.34; 0.66	6.2 (2.7)	2; 10	0.03	-1.7(-2.7; -1.0)

Примечания: <sup>a</sup> параметры отдельных ступеней изотерм сорбции; <sup>b</sup> в скобках даны значения состава клатрата, образующегося на первой ступени - для двухступенчатых изотерм или на первой и второй ступени - для трехступенчатых изотерм сорбции; <sup>a</sup> в скобках даны значения  $\Delta G_c$  для отдельных ступеней изотерм сорбции;  $\delta$  – стандартное отклонение аппроксимации, рассчитанное по сумме квадратов кратчайших расстояний от экспериментальных точек до теоретической кривой. Ошибка определения величины  $a_{0,SS}$  составляет 10% при  $a_{0,SS} < 0.1$  и 5% при  $a_{0,SS} > 0.1$ . Ошибка определения величины  $S$  – 5%.

Величина  $a_{0,SS}$  связана с энергией Гиббса клатратообразования при переносе 1 моля гостя из состояния «чистая жидкость» в насыщенный клатрат, табл. 1:

$$\Delta G_c = RT \int_0^1 \ln(P/P_0) dY = RT \ln a_{0,SS} \quad (3)$$

Здесь  $Y = A/S$  – степень насыщения хозяина гостем.

Для многоступенчатых изотерм сорбции величина  $\Delta G_c$  рассчитывалась как среднее взвешенное значение величин  $\Delta G_c^{(i)}$  для каждой ступени изотермы сорбции:

$$\Delta G_c = \frac{\sum S_i \Delta G_c^{(i)}}{\sum S_i} \quad (4)$$

где  $S_i$  – число молей гостя, связанного на  $i$ -той ступени изотермы сорбции.

Полученные данные показывают, что для ряда изученных гостей наибольшей сорбционной емкостью обладает капсулообразующий каликсарен 2, имеющий крупные заместители на нижнем и верхнем ободах макроцикла, табл. 1. Каликсарен 1 с объемными группами в верхнем ободке также имеет большую сорбционную емкость и большой порог связывания по сравнению с ранее изученным *трет*-бутилкаликс[4]ареном [V.V. Gorbachuk et al. / J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2000. V.11. 2287]. При этом хозяин 1 не связывает метанол и этанол при их относительных давлениях пара ниже 0.85. Сухой БЦД способен связывать в заметных количествах лишь метанол, этанол и ацетонитрил.

### 3. Рентгеноструктурный анализ клатрата адамантилкаликс[4]арена с толуолом.

Свойства клатратов каликсаренов могут существенно зависеть от структурных особенностей упаковки хозяина и гостя в твердой фазе. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) была определена структура клатрата адамантилкаликс[4]арена, полученного кристаллизацией из раствора этого хозяина в толуоле, при 298К, рис. 3.

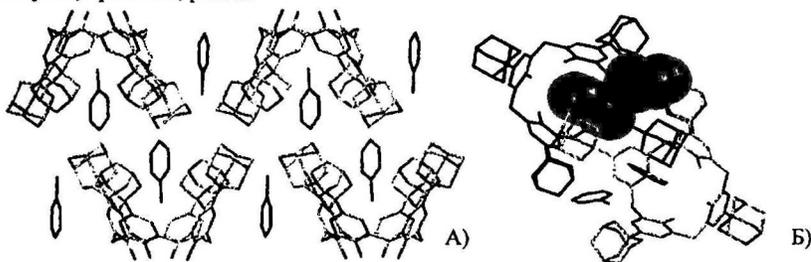


Рис. 3. Молекулярная упаковка клатрата  $1 \cdot 2C_6H_5CH_3$  по данным РСА: А) вид вдоль кристаллографической оси  $a$ ; Б) вид вдоль кристаллографической оси  $c$ .

В соответствии с данными РСА, этот клатрат имеет состав  $1 \cdot 2C_6H_5CH_3$ , совпадающий с составом, рассчитанным по изотерме сорбции толуола хозяином 1, табл. 1.

В этом клатрате молекулы хозяина располагаются «голова к голове», образуя структуру подобную кирпичной кладке. При этом чаши каликсарена накрывают друг друга только одной адамантильной группой, рис. 3Б. Вследствие такой упаковки обе молекулы гостя находятся в одном канале и имеют большую степень свободы для ухода из вещества хозяина или для замещения на другой гость, чем молекулы гостя инкапсулированные в чашах *трет*-бутилкаликс[4]арена [A. Arduini et al. / *Supramol. Chem.* 1998. V.10. P. 125]. Эта особенность может облегчить регенерацию каликсарена 1 в сенсорах.

Полученные данные РСА позволили идентифицировать продукт насыщения порошка адамантилкаликс[4]арена парами гостя. Было установлено, что порошковая дифрактограмма продукта, приготовленного насыщением порошка каликсарена 1 пареообразным толуолом при 298К, практически совпадает с дифрактограммой, рассчитанной по данным монокристалльного РСА для клатрата  $1 \cdot 2C_6H_5CH_3$ , выращенного из раствора хозяина в госте, рис. 4, что свидетельствует об идентичности клатратов, полученных этими способами.

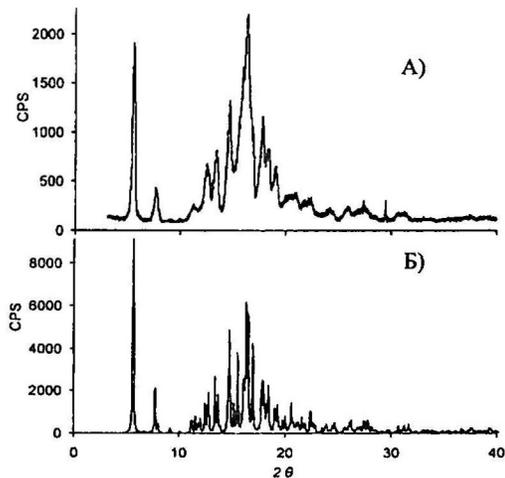


Рис. 4. А) Порошковая дифрактограмма клатрата каликсарена 1 с толуолом, приготовленной насыщением порошка хозяина 1 паробразным толуолом при  $P/P_0 = 1$ ; Б) Порошковая дифрактограмма клатрата каликсарена 1 с толуолом, рассчитанная по данным РСА для монокристалла клатрата  $1 \cdot 2C_6H_5NH_3$ , выращенного из раствора хозяина в госте.

#### 4. Термическая стабильность клатратов и их фазовые превращения при нагревании.

Состав и параметры термостабильности клатратов каликсаренов 1, 2 и БЦД, полученных насыщением порошка хозяина паробразным гостем при  $P/P_0=1$ , были определены термогравиметрическим методом (ТГ) в статической атмосфере воздуха и совмещенным методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) в динамической атмосфере аргона. Типичные кривые ТГ, ДСК и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) разложения клатратов приведены на рис. 5.

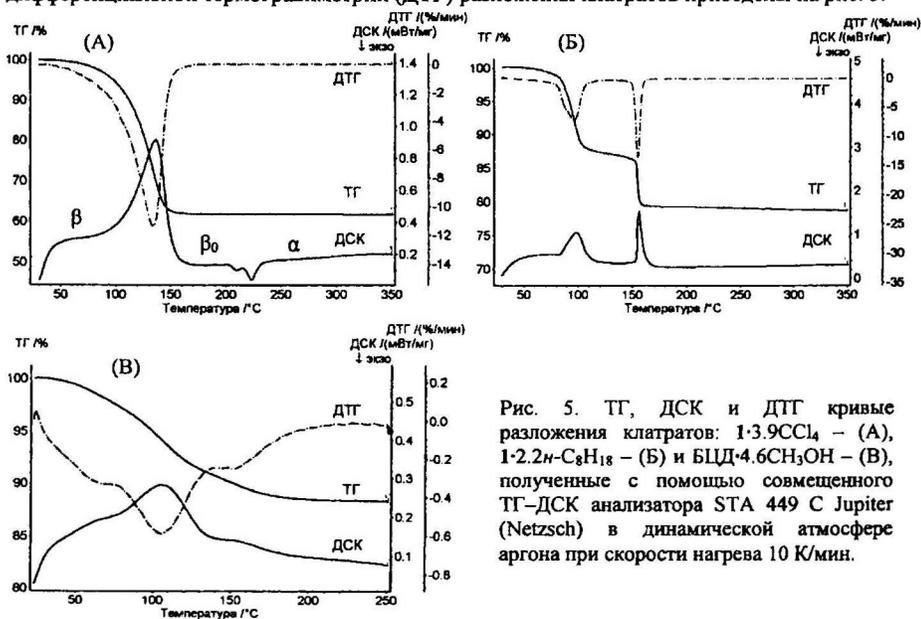


Рис. 5. ТГ, ДСК и ДТГ кривые разложения клатратов:  $1 \cdot 3.9CCl_4$  – (А),  $1 \cdot 2.2n-C_8H_{18}$  – (Б) и БЦД·4.6CH<sub>3</sub>OH – (В), полученные с помощью совмещенного ТГ-ДСК анализатора STA 449 С Jupiter (Netzsch) в динамической атмосфере аргона при скорости нагрева 10 К/мин.

В большинстве случаев клатраты изученных каликсаренов и БЦД теряют связанный гость в одну ступень (рис. 5А, В). В отдельных случаях это происходит в две ступени (рис. 5Б). Число ступеней образования клатратов на изотермах сорбции и разложения клатрата для одной пары гость-хозяин не совпадает.

Для клатратов, нестабильных при комнатной температуре, убыль массы образца предварительно определялась в изотермических условиях. Затем для образца, стабильного при комнатной температуре, проводился термогравиметрический эксперимент. В табл. 2 приведены результаты ТГ-ДСК анализа для клатратов адамантилкаликс[4]арена. Для этого хозяина не обнаружено клатратов с метанолом и этанолом, устойчивых при комнатной температуре.

Гость	$S_{TG}$	$T_c (T_{col}) / ^\circ C$	$\Delta H_c /$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_{col} /$ кДж·моль <sup>-1</sup>	Табл. 2. Данные совмещенного ТГ-ДСК анализа разложения клатратов каликсарена 1, полученные в условиях динамической атмосферы аргона (20 мл/мин) и скорости нагрева 10 К/мин. <sup>а</sup>
CH <sub>3</sub> CN	1.73	102	45		
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN	2.4	139 (232)	26	-19	
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	2.6	111; 147; 218 <sup>б</sup> (227)	63 <sup>в</sup>	-6	
CHCl <sub>3</sub>	3.0	100; 120 <sup>б</sup> (248)	31 <sup>в</sup>	-17	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.90	164	53		
CCl <sub>4</sub>	3.9	134 (223)	53	-9	
<i>цикло</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4.0	132 (222)	46	-7	
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.84	124 (228)	56	-15	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	2.0	144	67		
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1.93	139 (226)	64	-11	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.84	110	54		
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2.2	96; 155 <sup>б</sup>	28; 26 <sup>з</sup>		
<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.93	200	48		

Примечания: <sup>а</sup>  $T_c$  – температура ДТГ пика,  $T_{col}$  – температура коллапса  $\beta_0$ -фазы,  $\Delta H_c$  – энтальпия разложения клатрата в расчете на 1 моль гостя,  $\Delta H_{col}$  – энтальпия коллапса хозяина в расчете на 1 моль хозяина; <sup>б</sup> величины  $T_c$  для отдельных ступеней разложения клатрата; <sup>в</sup> средняя энтальпия ухода гостя  $\Delta H_c$  по первым двум ступеням разложения клатрата; <sup>з</sup> энтальпии первой и второй ступени разложения клатрата. Ошибка определения  $\Delta H_c$  составляет 5-7%, для клатратов с CH<sub>3</sub>CN, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN, CHCl<sub>3</sub> и *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> – 10%, ошибка  $\Delta H_{col}$  – 1 кДж/моль.

Полученные при этом величины стехиометрии клатратов  $S_{TG}$  согласуются с величинами, рассчитанными по изотермам сорбции паров гостя порошком хозяина, табл. 1.

Согласно полученным данным, клатраты адамантилкаликс[4]арена с изученными органическими соединениями обладают наибольшей термической устойчивостью по сравнению с клатратами других изученных хозяев. Наименее стабильными оказались клатраты каликсарена 2, которые начинают терять вещество гостя уже при комнатной температуре. При температурах  $T_c = 55\div 69^\circ C$  разлагаются устойчивые клатраты этого хозяина. Разложение хозяина 2 начинается при 140<sup>о</sup>C. Температуры ДТГ пиков разложения клатратов сухого БЦД находятся в интервале 64÷106<sup>о</sup>C.

Для клатратов адамантилкаликс[4]арена с пропионитрилом, *n*-бутиронитрилом, хлороформом, тетрахлолметаном, циклогексаном, *n*-гексаном и *n*-гептаном после ухода вещества гостя в области температур 220–250<sup>о</sup>C наблюдаются экзотермические пики на ДСК кривой без потери массы образца (рис. 5А). Наличие таких пиков свидетельствует об образовании рыхлой упаковки ( $\beta_0$ -фаза) при разложении насыщенного клатрата ( $\beta$ -фаза) с последующим ее коллапсом (схлопыванием) в более плотную форму ( $\alpha$ -фаза). Термодинамический цикл образования / разложения клатрата каликсарена 1 с четыреххлористым углеродом показан на рис. 6.

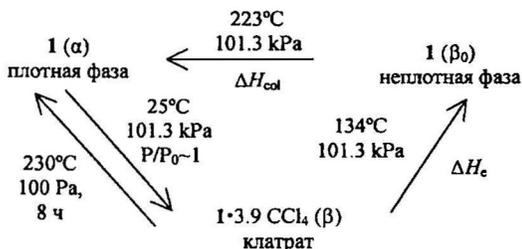


Рис. 6. Термодинамический цикл образования / разложения клатрата каликсарена 1 с четыреххлористым углеродом.

Значения энтальпий эндотермического ухода гостя  $\Delta H_e$  из клатрата 1 в большинстве случаев находятся в интервале 45–65 кДж моль<sup>-1</sup>, также как и для клатратов *трет*-бутилкаликс[5]арена [М.А. Ziganshin et al. / *Org. Biomol. Chem.* 2007. V.5. P.1472]. Некоторые клатраты (1•2.4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN и 1•2.2*n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) разлагаются с существенно меньшими затратами энергии, табл. 2. При этом даже для изученных гомологических рядов гостей у величины  $\Delta H_e$  нет простой зависимости типа «структура–свойство».

Энтальпия экзотермических пиков  $\Delta H_{cool}$  позволяет оценить остаточный свободный объем в фазе хозяина 1 после ухода гостя по схеме, предложенной в работе [A.V. Yakimov et al. / *Org. Biomol. Chem.* 2008. V.6. P.982]. Согласно этому расчету, свободный объем составляет от 10% для бутиронитрила до 100% для пропионитрила от мольного объема уходящего гостя. Образование пористой фазы при уходе гостя из клатратов является важным для применения каликсарена в сенсорах, поскольку пористость сорбента предполагает отсутствие порога сорбции по активности сорбата.

**5. Рецепторные свойства каликсарена 1 на поверхности сенсоров по отношению к нейтральным органическим соединениям. Влияние третьего компонента на обратимое клатратообразование.**

Полученные данные о термостабильности клатратов и изотермах сорбции паров органических соединений термически стабильной фазой хозяина без гостя ( $\alpha$ -фаза) могут быть использованы для оценки обратимости взаимодействия гость–хозяин в сенсорах. В диссертационной работе эта оценка была выполнена для кварцевых пьезоэлектрических сенсоров (QCM) на основе адамантилкаликс[4]арена (1).

Для этого был использован сенсор с четырьмя датчиками (кварцевые резонаторы с собственной частотой 10 МГц), на три из которых нанесен тонкий слой хозяина 1 массой 1 мкг и средней толщиной 80 нм высушиванием капли его раствора в толуоле. Сенсорный эксперимент проводился в статическом режиме. Датчики с хозяином находились в ячейке, термостатируемой при 298 К, на дно которой дозировался избыток жидкого гостя. Для предотвращения конденсации гостя на датчиках в крышке сенсора имеется отверстие, обеспечивающее относительное давление пара гостя в ячейке  $P/P_0 = 0.75$  в состоянии динамического равновесия. Эта величина в большинстве случаев соответствует участку насыщения хозяина парами гостя на изотермах сорбции, полученных статическим методом ПГХА, рис. 2А.

Полный цикл сенсорного эксперимента включал четыре этапа, рис. 7. Были получены сенсорные отклики  $\Delta F_1$  тонкого слоя чистого хозяина 1 на пары различных гостей *G* (этап 1, табл.3). Далее сенсор продували потоком воздуха при 45°C для удаления гостя (этап 2). И снова насыщали тем же гостем (этап 2а). При этом было зафиксировано пониженное значение сенсорного отклика  $\Delta F_{2a}$  по сравнению с величиной  $\Delta F_1$ , полученной на этапе 1, рис. 8А. Это обусловлено неполным удалением гостя из клатрата на этапе 2 из-

за низкой обратимости связывания, обусловленной кооперативностью этого взаимодействия, что видно на изотермах сорбции, рис.2А.

Для того чтобы полностью регенерировать каликсарен 1, использовали замещение прочно связанного гостя на этанол, который не образует с этим хозяином устойчивых клатратов, разделы 2 и 4. С этой целью тонкий слой хозяина на кварцевых резонаторах, полученный на этапе 2, насыщался парами этанола до постоянной массы (этап 3), а затем осушался потоком воздуха при 45°C (этап 4). При этом удавалось получить на поверхности сенсора чистый каликсарен, не содержащий гостя. Сенсорные отклики хозяина 1 на пары метанола и этанола полностью обратимы  $\Delta F_1 = \Delta F_{2a}$ , табл. 3, рис. 8Б.

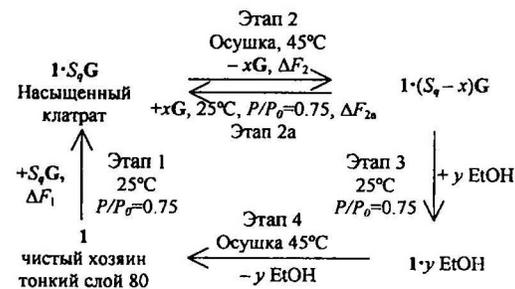


Рис. 7. Схема QCM эксперимента. Этап 1 – насыщение чистого хозяина парами гостя (G). Этап 2 – осушка насыщенного клатрата теплым воздухом при 45°C (частичная регенерация хозяина 1). Этап 2а – насыщение сенсора с частично регенерированным хозяином 1 парами гостя. Этап 3 – замещение связанного гостя парами этанола. Этап 4 – осушка неустойчивого клатрата 1·yEtOH теплым воздухом при 45°C (полная регенерация хозяина 1).

Типичные сенсорные отклики полностью регенерированного каликсарена 1 в контакте с парообразными гостями приведены на рис. 8Б,В, как зависимость изменения частоты кварцевого резонатора  $\Delta F_1$  от времени  $t$ .

Стехиометрия насыщенного клатрата (моль гостя / моль хозяина) рассчитывалась по уравнению:

$$S_q = (\Delta F_1 / \Delta F_{\text{host}}) (M_{\text{host}} / M_{\text{guest}})$$

где  $\Delta F_1$  – изменение частоты генератора при связывании гостя;  $\Delta F_{\text{host}}$  – изменение частоты генератора при нанесении слоя хозяина;  $M_{\text{host}}$  и  $M_{\text{guest}}$  – молярные веса каликсарена и гостя, соответственно. Величины  $S_q$  приведены в таблице 3.

№	Гость	$S_q$	$\Delta F_1 / \Gamma_{\text{ц}}$	$\Delta F_{2a} / \Delta F_1$	$S_{2a}$
1	CH <sub>3</sub> OH	1.7	55	0.99	1.7
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.5	87	1.02	1.5
3	CH <sub>3</sub> CN	2.0	102	0.84	1.7
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	2.7	183	0.83	2.2
5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	2.5	213	0.74	1.8
6	CHCl <sub>3</sub>	3.4	488	0.73	2.4
7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.1	204	0.49	1.0
8	CCl <sub>4</sub>	4.5	870	0.72	3.2
9	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4.1	432	0.75	3.1
10	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.7	183	0.42	0.7
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	2.0	233	0.23	0.5
12	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1.9	242	0.61	1.2
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.8	236	0.72	1.3
14	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2.3	319	0.80	1.8
15	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.9	145	0.30	0.3

Табл. 3. Данные, полученные с помощью QCM-сенсоров на основе хозяина 1, при связывании паров органических гостей с активностью  $P/P_0 = 0.75$ ,  $T=298 \text{ K}^a$ .

Примечание: ошибки определения величин  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_{2a} / \Delta F_1$  составляют 5% и 10%, соответственно.

<sup>a</sup>  $S_{2a}$  – стехиометрия клатрата, рассчитанная для этапа 2а, по величине  $\Delta F_{2a}$ .

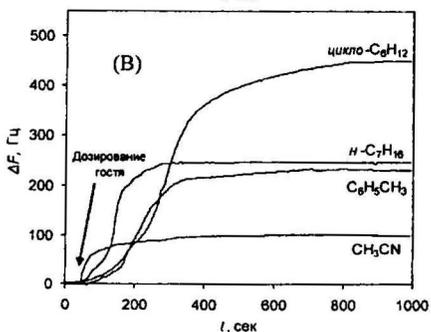
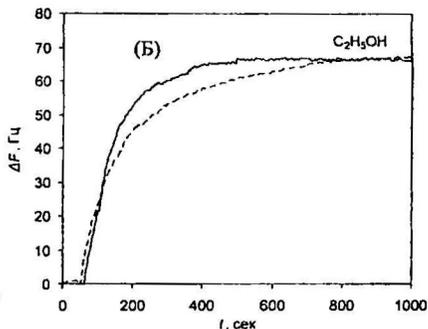
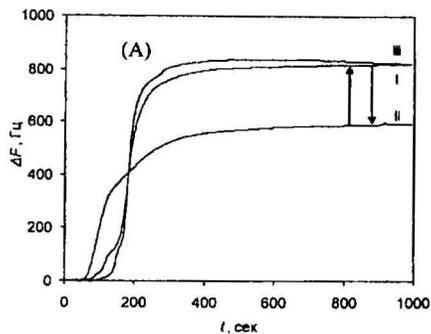


Рис. 8. Отклики QCM сенсора с тонким слоем калликсарена I: (А) на пары  $\text{CCl}_4$  для хозяина без гостя (кривая I, этап 1), для хозяина, осушенного продувкой воздухом при  $45^\circ\text{C}$  (II, этап 2а) и хозяина, регенерированного на этапах 3 и 4, (кривая III); (Б) на паровый этанол в двух последовательных экспериментах: — для калликсарена без гостя (этап 1); --- для сенсора, регенерированного продувкой воздухом при  $45^\circ\text{C}$ , (этап 2а); (В) для хозяина без гостя на различные паровые вещества; Во всех экспериментах активность гостя составляла  $P/P_0 = 0.75$ ,  $T = 298\text{ K}$ .

Путем сравнения величин  $S_g$  с величинами  $S$  и  $S_{\text{TC}}$ , полученными в эксперименте, где исходное состояние или продукт является хозяином без гостя, можно оценить степень регенерации хозяина после завершения 4 этапа сенсорного эксперимента, рис.7. Совпадение этих величин в пределах экспериментальной ошибки, табл. 1-3, позволяет сделать вывод о том, что в исходном состоянии хозяин 1 на поверхности сенсора не содержит гостя.

Отношения откликов сенсора  $\Delta F_{2a}/\Delta F_1$  на этапах 2а и 1, рис. 7, табл. 3, характеризуют степень обратимости связывания гостя хозяином 1. Эти величины существенно различаются для разных гостей, и, по-видимому, зависят от молекулярной структуры самого гостя и комплементарности гостя хозяину в клатратах. Следовательно, соотношение  $\Delta F_{2a}/\Delta F_1$  может быть использовано для молекулярного распознавания паров гостей в дополнение к данным о  $\Delta F_1$ , полученным для полностью регенерированного хозяина, табл. 3.

Например, для паров *n*-гептана и толуола, имеющих практически одинаковое значение отклика сенсора  $\Delta F_1$ , параметр обратимости  $\Delta F_{2a}/\Delta F_1$  существенно различается: 0.61 и 0.23, соответственно, табл. 3. Такое же различие наблюдается еще для трех пар соединений: для пропионитрила и *n*-гексана, толуола и этилбензола, *n*-бутиронитрила и бензола. Для каждой пары разница величин  $\Delta F_{2a}/\Delta F_1$  превышает экспериментальные ошибки, тогда как связывание гостей из каждой пары на чистом хозяине 1 характеризуется очень близкими величинами сенсорных откликов  $\Delta F_1$ .

Среди 15 изученных гостей можно выделить 10 различных групп по величине  $\Delta F_1$ , значения которой совпадают в пределах экспериментальной ошибки, табл. 3, рис. 9А. Аналогично по величине  $\Delta F_{2a}/\Delta F_1$  можно выделить 7 различных групп гостей, рис. 9Б. При

этом разбивка изученных гостей по группам на основе этих параметров не совпадает. В результате имеется возможность распознать практически все 15 изученных гостей, измеряя эти две величины.

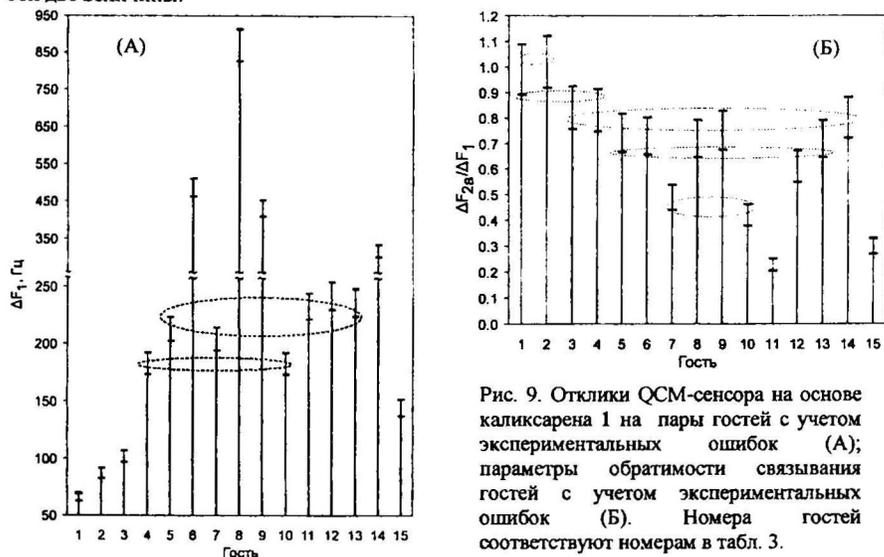


Рис. 9. Отклики QCM-сенсора на основе каликсарена 1 на пары гостей с учетом экспериментальных ошибок (А); параметры обратимости связывания гостей с учетом экспериментальных ошибок (Б). Номера гостей соответствуют номерам в табл. 3.

Предложенная методика позволяет увеличить число параметров, коррелирующих со структурой гостя, которые определяются с помощью единичного кварцевого пьезоэлектрического сенсора на основе адамантилкаликс[4]арена, и, соответственно, расширить возможности молекулярного распознавания органических гостей с помощью сенсоров этого вида.

## 6. Твердофазное замещение инкапсулированного гостя.

Замещение гостя в устойчивых капсулах каликсаренов является особым случаем. Капсулы димеров каликсарена 2, имеющего четыре заместителя в виде фрагментов *l*-толилмочевины в верхнем ободе макроцикла, стабилизированы системой из 16 межмолекулярных водородных связей, напоминающей заснежку «молния». В отличие от вандерваальсовых капсул каликсарена 1, димер каликсарена 2 с гостем, инкапсулированным внутри, остается стабильным при растворении. До наших исследований замещение гостя в таких капсулах наблюдалось только в растворе [M.O. Vysotsky / *Org. Lett.* 2000. V.2, N 23. P.3571].

В диссертационной работе было показано, что твердофазное замещение гостя в таких капсулах действительно происходит и является количественным. Уравновешивание при 298 К порошка димера каликсарена 2 с толуолом в парах бензола, циклогексана, 1,4-дифторбензола, метилциклогексана, фторбензола, хлорбензола, бромбензола и тетрахлорметана привело к замещению инкапсулированного толуола на новый гость. На рис. 10 представлены <sup>1</sup>H ЯМР спектры, полученные для продуктов твердофазного замещения толуола на фторбензол. Каждый спектр был определен для образца, уравновешенного в системе «парообразный гость – твердые капсулы», и, затем растворенного в циклогексане-*d*<sub>12</sub>. Замещение гостя наблюдалось по изменению интенсивности сигналов протонов метильной группы

инкапсулированного толуола ( $\delta_{\text{H}} = -0.85$ ) и  $\gamma'$  протонов хозяина **2** с химсдвигом  $\delta_{\text{H}} = 5.64$  в капсулах с толуолом и  $\delta_{\text{H}} = 5.78$  в капсулах со фторбензолом.

Анализ полученных спектров показывает, что половина инкапсулированного толуола замещается в течение первых 3 часов, рис. 10В, и процесс практически завершается по истечении 20 часов, рис. 10Д. Полное замещение толуола на фторбензол происходит в течение 7 дней, рис. 10Е. Аналогичная кинетика замещения толуола была показана для хлорбензола и бромбензола.

Было установлено, что каликсарен **2** в мономерной форме не способен к реорганизации в твердой фазе с образованием растворимых капсул, при насыщении порошка парами органического гостя. Для этого порошок каликсарена **2** с

разрушенными капсулами насыщался паробразным бензолом в течение 7 дней при 298 К. Анализ ЯМР спектра раствора продукта этого насыщения в циклогексане- $d_{12}$  показал, что димеров хозяина с инкапсулированным бензолом в этом случае не образуется.

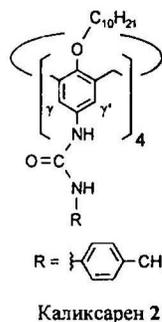
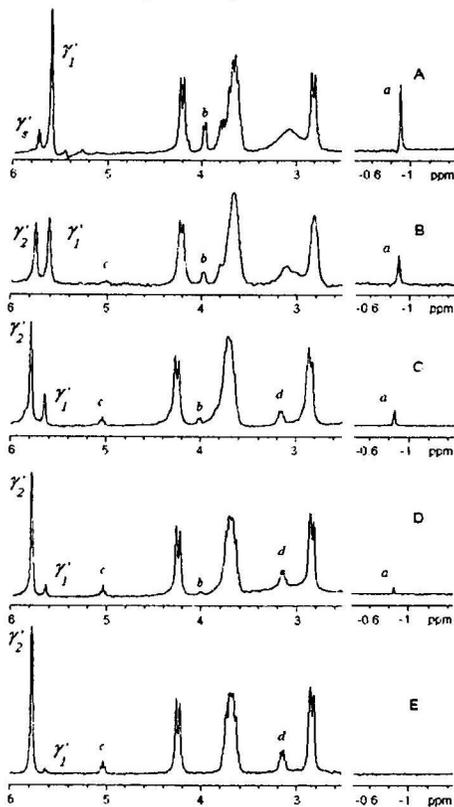


Рис. 10.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры (цикло- $\text{C}_6\text{D}_{12}$ , 300МГц, 295 К) исходного комплекса 2-толуол·2 (А) и образцов, полученных насыщением порошка капсул 2-толуол·2 парами фторбензола в течение 3 часов (В), 5 часов (С), 20 часов (Д) и 7 дней (Е) при 298 К; химсдвиги инкапсулированного толуола:  $a$  ( $\delta_{\text{H}} = -0.85$  ppm, 3H) и  $b$  (3.99, 2H); химсдвиги инкапсулированного фторбензола:  $c$  (5.03, 1H) и  $d$  (3.16, 2H);  $\gamma'_1$  (5.64),  $\gamma'_2$  (5.78) и  $\gamma'_3$  (5.76) – сигналы  $\gamma'$  протонов в димере **2** с инкапсулированным толуолом, фторбензолом и циклогексаном, соответственно.

### 7. Влияние гидратации на сорбцию паров органических соединений твердым бета-циклодекстрином (БЦД).

Проблема влияния воды на рецепторные свойства гидрофильных рецепторов, таких как бета-циклодекстрин, имеет общий характер. До настоящих исследований отсутствовала информация о том, мешает или способствует гидратация циклодекстрина

его взаимодействию с субстратом. Для решения этого вопроса в диссертационной работе были изучены системы «твердый бета-циклодекстрин + пары воды + пары органического гостя» путем измерения изотерм сорбции статическим методом ПГХА при 298 К.

На рис. 11 представлены полученные изотермы в виде зависимости сорбционного сродства  $A/(P/P_0)$  (величина сорбции гостя  $A$ , приведенная к его единичной активности) БЦД к органическим гостям от содержания воды  $A_n$  в БЦД. Величина сорбционного сродства  $A/(P/P_0)$  пропорциональна коэффициенту распределения гостя между фазой жидкого гостя и фазой БЦД. Изотермы сорбции определены при фиксированном объемном отношении органического гостя и воды в пересчете на жидкость, которые одновременно сорбируются на предварительно высушенном БЦД.

Было обнаружено, что гидратация бета-циклодекстрина до определенного уровня ведет к увеличению сорбционного сродства рецептора ко всем изученным гостям. При этом относительно гидрофобные молекулы, такие как бензол, рис. 11Б, пропионитрил, *n*-пропанол, этилацетат, связываются циклодекстрином в заметной степени только, начиная с определенного значения гидратации. После достижения максимума, положение и высота которого зависит от гидрофильности субстрата, дальнейшее увеличение содержания воды приводит к уменьшению сродства БЦД к субстрату.

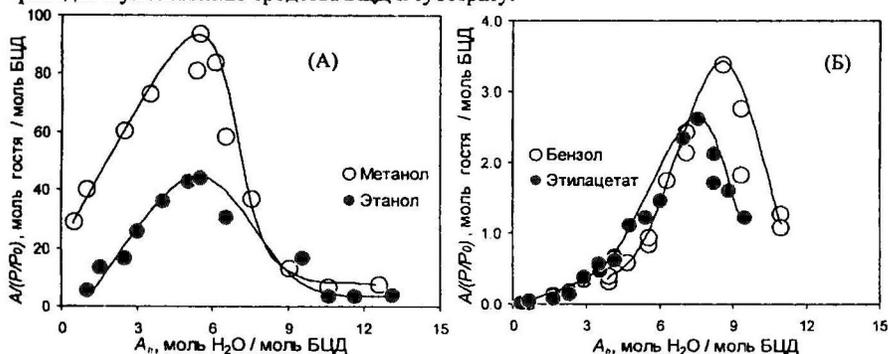


Рис. 11. Изотермы сорбции представлены в координатах: зависимость сорбционного сродства  $A/(P/P_0)$  от содержания воды в твердой фазе  $A_n$ . Объемное соотношение гость : вода в пересчете на жидкость (1:4 для спиртов, 1:16 для бензола, 1:1 для этилацетата) одинаково для всех точек изотерм. Начальная гидратация БЦД - менее 1 вес. %.  $T = 298$  К.

Дополнительная информация о влиянии гидратации на сорбционные свойства БЦД была получена путем измерения изотерм сорбции паров органических соединений на БЦД, предварительно увлажненном до оптимального содержания воды (величина гидратации, соответствующая максимальному сорбционному сродству БЦД). Были получены изотермы сорбции паров метанола и этанола, ацетонитрила, *n*-пропанола, изо-пропанола и пропионитрила на БЦД с гидратацией 6 моль воды на моль БЦД, хлороформа и бензола на БЦД с гидратацией 11.1 моль воды на моль БЦД, рис. 12. Для сравнения, на рис. 12 приведены также изотермы сорбции паров тех же гостей на осушенном БЦД с гидратацией  $h < 0.01$  г  $H_2O$  / г БЦД.

В области низких и средних активностей сорбата: при  $P/P_0 \leq 0.15$  для метанола,  $P/P_0 \leq 0.34$  для этанола, рис. 12А, и  $P/P_0 \leq 0.50$  для ацетонитрила, вода в БЦД активирует сорбцию этих гостей, повышая их содержание при той же активности. При активности гостя в системе  $P/P_0 = 0.10$  его сорбция рецептором, увлажненным до гидратации 0.10 г воды / г БЦД, увеличивается для метанола в 1.6 раза, для этанола в 20 раз, для ацетонитрила в 4.8 раза по сравнению с сорбцией этих гостей на БЦД, осушенном до

содержания воды менее 0.01 г/г. При этом в области средних и высоких активностей сорбата: при  $P/P_0 > 0.15$  для метанола,  $P/P_0 > 0.34$  для этанола, рис. 12А,  $P/P_0 > 0.50$  для ацетонитрила, сорбционная емкость прегидратированного БЦД оказывается ниже, чем для бинарной системы «БЦД + органический компонент» в отсутствие воды. Наблюдаемое понижение сорбционной емкости, по-видимому, является следствием конкуренции с водой за места связывания, в результате чего происходит замещение молекулы органического гостя на воду.

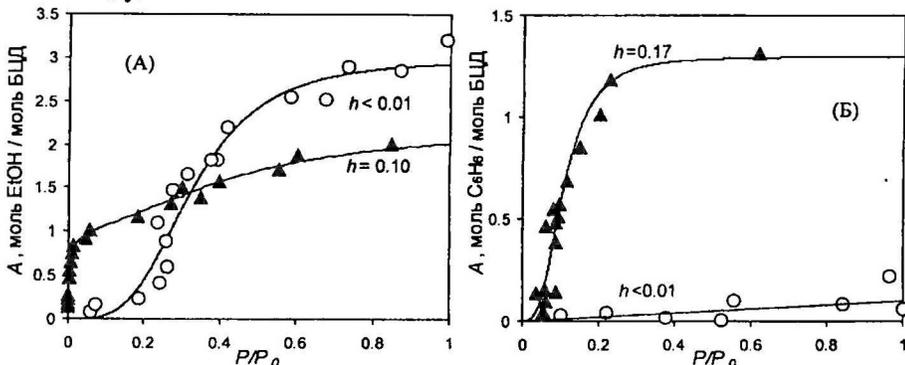


Рис. 12. Изотермы сорбции паров этанола (А) и бензола (Б) на твердом БЦД с различной фиксированной гидратацией.

Для более гидрофобных веществ изотермы сорбции имеют сигмоидальную форму с порогом по активности гостя и участком насыщения, соответствующим образованию клатратов «БЦД–гость–вода», рис. 12Б. Замещение гостя на воду в этом случае не наблюдается.

Таким образом, для бета-циклодекстрина наблюдается особый эффект гидратации, повышающий связывание гидрофобных веществ.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. В диссертационной работе впервые проведено комплексное исследование рецепторных свойств адамантилкаликс[4]арена, каликс[4]арена, замещенного по верхнему ободу паратоллилмочевинными группами и по нижнему ободу оксидецильными группами, и бета-циклодекстрина в твердой фазе по отношению к летучим органическим соединениям. Определены термодинамические параметры образования, состав и параметры термостабильности их клатратов.
2. Впервые показана возможность количественного твердофазного замещения гостя, находящегося внутри капсул димера каликсарена, стабильных в твердой фазе и растворе, на другой гость.
3. Установлено, что полное удаление гостя, связанного адамантилкаликс[4]ареном в тонком слое на поверхности кварцевого резонатора, может быть достигнуто путем его замещения на второй гость, который образует с хозяином 1 нестабильный клатрат. На основе этой методики проведена оценка степени обратимости регенерации хозяина без замещения в сенсорах.
4. Разработана новая методика применения каликсаренов в сенсорах, включающая оценку степени обратимости связывания паров гостя твердым хозяином. Эта методика на примере адамантилкаликс[4]арена увеличивает число определяемых параметров, коррелирующих со структурой детектируемых органических веществ. В результате повышается эффективность распознавания паров летучих веществ.

5. Впервые получены термодинамические данные о зависимости сродства бета-циклодекстрина (БЦД) к нейтральным субстратам от его гидратации. Показано, что гидратация повышает сродство БЦД к летучим субстратам до максимума, положение и высота которого зависит от гидрофильности субстрата. При этом для гидрофобных субстратов сродство с увлажнением БЦД повышается кооперативно. Замещение на воду при дальнейшем увеличении гидратации этого рецептора наблюдается лишь для гидрофильных субстратов: низших спиртов и ацетонитрила.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Горбачук В.В. Молекулярное распознавание паров органических соединений твердым адамантилкаликс[4]ареном / В. В. Горбачук, Л.С. Савельева\*, М.А. Зиганшин, И.С. Антипин, В.А. Сидоров // Изв. АН, Сер. хим. – 2004. – №1. – С. 60–65.
2. Gorbachuk V.V. Cooperative hydration effect on the binding of organic vapors by a cross-linked polymer and beta-cyclodextrin / V.V. Gorbachuk, M.A. Ziganshin, L.S. Savelyeva, N.A. Mironov, W.D. Habicher // Macromolecular Symposia. – 2004. – V.210. – С. 263-270.
3. Ziganshin M.A. Guest exchange in dimeric capsules of a tetraurea calix[4]arene in the solid state / M.A. Ziganshin, L.S. Yakimova, K.R. Khayarov, V.V. Gorbachuk, M.O. Vysotsky and V. Böhmer // Chem. Comm. – 2006. – С. 3897-3899.
4. Savelyeva L.S. Hydration effect on the host-guest binding by solid beta-cyclodextrin / L.S. Savelyeva, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk, B.N. Solomonov // Second international symposium: Molecular design and synthesis of supramolecular architectures. – Kazan, 2002. Book of abstracts. – С.120.
5. Савельева Л.С. Влияние гидратации на образование супрамолекулярных комплексов с участием твердого бета-циклодекстрина / Л.С. Савельева, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, Б.Н. Соломонов // III Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века”. – Казань, 2003. Тезисы докладов. – С. 74.
6. Савельева Л.С. Влияние гидратации на рецепторные свойства  $\beta$ -циклодекстрина / IV Всероссийской конференции молодых ученых. / Л.С. Савельева, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, Б.Н. Соломонов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. – Саратов, 2003. Тезисы докладов. – С. 188.
7. Savelyeva L.S. Hydration effect on the formation of supramolecular complexes by solid beta-cyclodextrin with monofunctional organic compounds / L.S. Savelyeva, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk, B.N. Solomonov // XVII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Kazan, 2003. – Т.4. Book of abstracts. – С. 74.
8. Ziganshin M.A. The feature of molecular recognition of vapors of organic substances by casein with low hydration level / M.A. Ziganshin, L.S. Savelyeva, V.V. Gorbachuk, B.N. Solomonov // XVII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Kazan, 2003. – Т. 4. Book of abstracts. – С.55.
9. Зиганшин М.А. Влияние гидратации на способность твердого бета-циклодекстрина связывать нейтральные органические молекулы / М.А. Зиганшин, Л.С. Савельева, В.В. Горбачук, Б.Н. Соломонов // “Новые биокибернетические и телемедицинские технологии 21 века для диагностики и лечения заболеваний человека” (НБИТТ-21). – Петрозаводск, 2003. Тезисы докладов. – С.70.
10. Савельева Л.С. Влияние истории гидратации бета-циклодекстрина на его рецепторные свойства по отношению к парам органических соединений / Л.С. Савельева, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, Б.Н. Соломонов // IV Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века”. – Казань, 2004. Тезисы докладов. – С. 67.

\*Фамилия изменена 30.07.2004 с Савельевой на Якимову

11. Савельева Л.С. Влияние гидратации на процесс клатратообразования с участием бета-циклодекстрина. / Л.С. Савельева, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, Б.Н. Соломонов // XIV Российская студенческая научная конференция “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. – Екатеринбург, 2004. Тезисы докладов. – С. 195.
12. Савельева Л.С. Влияние гидратации на связывание паров органических соединений твердым бета-циклодекстрином / Л.С. Савельева // Республиканский конкурс научных работ среди студентов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского. – Казань, 2004. Тезисы докладов. – С.27.
13. Савельева Л.С. Влияние истории гидратации бета-циклодекстрина на его рецепторные свойства по отношению к парам органических соединений / Л.С. Савельева // Итоговая научно-образовательная конференция студентов КГУ за 2004 год. – Казань, 2004. Тезисы докладов. – С. 48.
14. Savelyeva L.S. Hydration effect on the clathrate formation with solid beta-cyclodextrin / L.S. Savelyeva, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbachuk, B.N. Solomonov // Third international symposium: Molecular design and synthesis of supramolecular architectures. – Kazan, 2004. Book of abstracts. – С. 139.
15. Ziganshin M.A. Thermodynamics of clathrate formation with tetraurea derivate of calyx[4]arene / M.A. Ziganshin, L.S. Savelyeva, V.Vysotsky, V. Böhmer, V.V. Gorbachuk // Third international symposium: Molecular design and synthesis of supramolecular architectures. – Kazan, 2004. Book of abstracts. – С. 170.
16. Зиганшин М.А. Соотношение «структура–свойство» для супрамолекулярных комплексов калликс[*n*]аренов / А. М. Зиганшин, А.В. Якимов, Л.С. Якимова, Л.Р. Валидова, И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Горбачук // Международная конференция, посвященная 60-летию создания Института физической химии РАН «Физико-химические основы новейших технологий XXI века». – Москва, 2005. Тезисы докладов. – С. 315.
17. Зиганшин М.А. Термодинамика клатратообразования калликс[*n*]аренов с парообразными органическими соединениями / М.А. Зиганшин, А.В. Якимов, Л.С. Якимова, Л.Р. Валидова, И.И. Стойков, И.С. Антипин, С.Е. Соловьева, В.В. Горбачук // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. – Москва, 2005. – Том I. Тезисы докладов. – С.126.
18. Якимова Л.С. Твердофазное замещение капсулированного гостя в димере тетрагидроимочевинного производного калликс[4]арена, замещенного по нижнему ободу оксидсильными группами / Л. С. Якимова, Х. Р. Хаяров, М. А. Зиганшин, А. И. Хаяров, М. Высоцкий, В. Бёмер, В. В. Горбачук // V Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ “Материалы и технологии XXI века”. – Казань, 2005. Тезисы докладов. – С. 89.
19. Якимова Л.С. Молекулярное распознавание паров органических соединений твердым адамантилкаликс[4]ареном / Л.С. Якимова, М.А. Зиганшин, В.А. Сидоров, В.В. Горбачук // V Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ “Материалы и технологии XXI века”. – Казань, 2005. Тезисы докладов. – С. 90.
20. Якимова Л.С. Твердофазное замещение капсулированного гостя в димере тетрагидроимочевинного производного калликс[4]арена / Л.С. Якимова, Х.Р. Хаяров, М.А. Зиганшин, М. Высоцкий, В. Бёмер, В.В. Горбачук // VI Науч. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ “Материалы и технологии XXI века”. – Казань, 2006. Тезисы докладов. – С. 128.
21. Yakimova L.S. Solid-phase exchange of encapsulated guest in dimers of tetraurea calix[4]arene / L.S. Yakimova, Kh.R. Khayarov, M.A. Ziganshin, M. Vysotsky, V. Böhmer, V.V. Gorbachuk // IV<sup>th</sup> international symposium. “Design and synthesis of supramolecular architectures”. – Kazan, 2006. Book of abstracts. – P.171.
22. Якимова Л.С. Сопоставление рецепторных свойств производных калликс[4]арена со свойствами бета-циклодекстрина в условиях переменной гидратации / Л.С. Якимова, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ “Материалы и технологии XXI века”. – Казань, 2007. Тезисы докладов. – С. 140.

23. Yakimova L.S. Memory effect in binding of organic vapors with adamantylcalix[4]arene in QCM sensor / L.S. Yakimova, M.A. Ziganshin, V.A. Sidorov, V.V. Gorbachuk // International symposium on olfaction and electronic noses. – St.Peterburg, 2007. – P. 207-208.
24. Yakimova L.S. Study thermodynamic of clathrate formation of solid adamantylcalix[4]arene / L.S. Yakimova, M.A. Ziganshin, V.A. Sidorov, V.V. Gorbachuk // Abstracts of the XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). – Suzdal, 2007. Book of abstracts. – P. 4/S 444-445.



*Отпечатано в ООО «Печатный двор».  
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207  
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.  
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.  
Выдана Поволжским межрегиональным  
территориальным управлением МПТР РФ.  
Подписано в печать 10.04.2008г. Усл. п.л 1,2  
Заказ № К-6523. Тираж 100 экз. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать - ризография.*