

MARIETTA BIAŁOŃ, JACEK HETPER

Uniwersytet Opolski
Instytut Chemii
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: marietta.bialon@uni.opole.pl

Badanie właściwości inkluzyjnych *p*-*tert*-butylokaliksarenów metodą inwersyjnej chromatografii gazowej

Streszczenie — Metodą QSRR scharakteryzowano właściwości inkluzyjne *p*-*tert*-butylokaliksarenów o 4, 6 i 8 merach w cyklu oraz ich octanów, wykorzystując do tego celu inwersyjną chromatografię gazową. W badaniach zastosowano przy tym dwa szeregi homologiczne solutów — alkohole alifatyczne oraz benzen i jego homologi. Stwierdzono, że zdolności inkluzyjne w znacznym stopniu zależą od wymiarów luki molekularnej cyklomeru. Zamiana w kaliksarenach grup wodorotlenowych na octanowe nie wywiera natomiast istotnego wpływu na możliwości tworzenia kompleksów typu gość–gospodarz. Wyniki uzyskane metodą QSRR potwierdzono wyznaczonymi wartościami indeksów Kovátsa.

Słowa kluczowe: kaliksareny, inwersyjna chromatografia gazowa, kompleksy inkluzyjne.

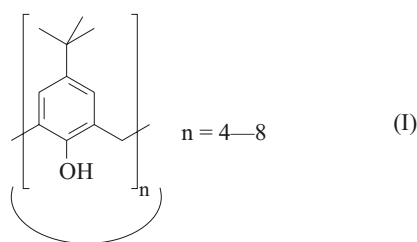
INVESTIGATION OF INCLUSION PROPERTIES OF *P*-*TERT*-BUTYLCALIXARENES BY INVERSION GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Summary — Inclusion properties of *p*-*tert*-butylcalixarenes having 4, 6 or 8 mers in a cycle [formula (I), Fig. 3] and of their acetates were characterized using inverse gas chromatography. Two homologous series of solutes were used in the study — aliphatic alcohols and benzene and its homologues. It was found that inclusion properties significantly depend on the size of molecular gap of cyclomer (Fig. 1, 2, 4 and 5). Change of hydroxyl groups of calixarene to acetate ones does not influence essentially the possibility of formation of „host-guest” complexes. The results obtained by QSRR method, were confirmed with Kováts indices determined (Table 3).

Key words: calixarenes, inverse gas chromatography, inclusion complexes.

KALIKSARENY JAKO AKCEPTORY W KOMPLEKSACH RECEPTOR—LIGAND

Chemia supramolekularna zajmuje się oddziaływaniami pomiędzy makrocyclicznymi receptorami (cyklomerami takimi jak cyklodekstryny lub kaliksareny) a małowczątkowymi ligandami. Ze związków tych powstają kompleksy receptor–ligand typu asocjacyjnego



bądź inkluzyjnego. Inkluzja występuje wtedy, gdy cała cząsteczka gościa (ligandu) mieści się we wnętrzu luki molekularnej gospodarza (receptora). W przypadku zaś,

gdy ligand znajduje się na zewnątrz gospodarza, tworzy się kompleks asocjacyjny. Właściwości kompleksujące cyklodekstryn opisali np. Nau, Zhang i współpr. [1, 2].

Wiele uwagi poświęca się także innym cyklomerom, m.in. kaliksarenom. Są to cykliczne oligomery otrzymywane w wyniku alkalicznej kondensacji aldehydów z *para* podstawionymi fenolami. Liczba merów w cyklicznym oligomerze (*n*) waha się zazwyczaj od 4 do 8. Strukturę kaliks[*n*]arenów przedstawia wzór (I). Zinke i Ziegler jako pierwsi zsyntetyzowali tego typu związki w 1942 roku [3]. Pojęcie „kaliksaren” wprowadził Gutsche [4]. W cząsteczkach kaliksarenów powstałych z *para* podstawionego fenolu oraz formaldehydu i przypominających swoją budową kielich można wyróżnić dwa obrzeża: wąskie i szerokie. Na wąskim obrzeżu są ulokowane grupy wodorotlenowe, a na obrzeżu szerokim — podstawniki pierścienia. Wewnątrz tych obrzeży znajdują się trójwymiarowe luki molekularne, które mogą uczestniczyć w tworzeniu wspomnianych kompleksów inkluzyjnych uwarunkowanych wymiarami krytycznymi kompleksowanych atomów bądź cząstek [5].

Wyróżnia się dwa możliwe typy kompleksów inkluzyjnych. W pierwszym z nich jedna cząsteczka gościa jest uwięziona wewnątrz luki jednej cząsteczki gospodarza, podczas gdy w drugim przypadku dwie ułożone szerokimi obrzeżami do siebie cząsteczki gospodarza otaczają jedną cząsteczkę gościa [6].

Dominik i inni [7] opisali badania dotyczące kaliks[4]arenów i ich supramolekularnych kompleksów z małymi organicznymi cząsteczkami, takimi jak perchloroetylen, chloroform, benzen oraz toluen. Luka molekularna kaliks[4]arenów jest wystarczająco duża by uwięzić takie organiczne cząsteczki, nawet w sytuacji, w której w pozycjach 5, 11, 17 i 23 kaliksarenu są związane duże przestrzennie grupy (np. izopropylowa bądź *tert*-butylowa).

Mńuk i współpr. [8, 9] badali możliwość tworzenia się kompleksów inkluzyjnych pomiędzy *p-tert*-butylokaliks[4]arenem a członami szeregów homologicznych alkoholi, węglowodorów aromatycznych oraz związków halogenowych. Posługiwali się przy tym metodą QSRR (*Quantitative Structure — Retention Relationships*) wprowadzoną przez Kaliszana [10, 11], wykorzystując w pomiarach inwersyjną chromatografię gazową. W technice QSRR określa się zależności pomiędzy parametrami retencji, a liczbą atomów węgla, temperaturą wrzenia lub innymi określonymi wielkościami fizykochemicznymi członów szeregów homologicznych wybranych związków organicznych. W przypadku kompleksów inkluzyjnych wykorzystuje się relacje pomiędzy logarytmem z właściwej objętości retencji a temperaturą wrzenia (bądź objętością molową) ligandów — związków z rozmaitych szeregów homologicznych. Odstępstwo od linii prostej opisującej tę zależność w odniesieniu do substancji niezdolnej do tworzenia kompleksów inkluzyjnych stanowi miarę zdolności badanego, nanieśionego na kolumnę chromatograficzną kaliksarenu do przyłączania ligandu [16]. Na tej podstawie Mńuk stwierdził [8, 9], że *p-tert*-butylokaliks[4]aren tworzy w temp. 60 °C kompleksy inkluzyjne z benzenem, trichlorometanem (powstający kompleks stabilizują oddziaływania CH- π pomiędzy cząsteczką trichlorometanu a układem aromatycznym kaliksarenu) oraz niższymi alkoholami: metanolem i etanolem (tworzenie takich kompleksów ułatwiają wiązania wodorowe).

Badaniem właściwości inkluzyjnych *p-tert*-butylokaliks[6]arenu zajmował się Kunsági-Máté ze współpracownikami [12, 13]. Jako cząsteczki gości użyli elektroakceptorowych obojętnych związków aromatycznych (np. 3-nitro-4-chlorotrifluorobenzenu, 2-chlorotrifluorobenzenu lub 3, 4, 5-trichlorotrifluorobenzenu).

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu wymiarów (wartości *n*) cyklu *p-tert*-butylokaliks[*n*]arenów oraz rodzaju obecnych w nich grup funkcyjnych (hydroksylowe bądź octanowe) na zdolności tych receptorów do inkluzji małowielkościowych alkoholi i prostych węglowodorów aromatycznych. Do oceny badanego wpływu posłużyliśmy się metodą QSRR z wykorzysta-

niem inwersyjnej chromatografii gazowej [14—16]. Niezgodną do tworzenia kompleksów inkluzyjnych substancję odniesienia służącą do sprawdzenia poprawności zastosowanej przez nas metodyki badań stanowiła nowolakowa żywica *p-tert*-butylofenolowo-formaldehydowa.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— *p-tert*-Butylokaliks[4]aren syntetyzowano wg przepisu Gutsche i in. [17], polegającego na ogrzewaniu *p-tert*-butylofenolu z formaliną w obecności NaOH jako katalizatora. Otrzymany produkt rozpuszczano w eterze difenylowym, ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2h, wytrącano octanem etylu a następnie krystalizowano z toluenu. Temperatura topnienia uzyskanego kaliksarenu, wyznaczona metodą Boetiusa, wynosiła 342—344 °C.

Analiza FTIR: $\nu_{\text{O-H}}$ 3137 cm^{-1} ; arom. $\nu_{\text{C-H}}$ 3055, 3026 cm^{-1} ; alif. $\nu_{\text{C-H}}$ 2960, 2907, 2870 cm^{-1} ; arom. $\nu_{\text{C=C}}$ 1605 cm^{-1} ; arom. $\delta_{\text{C(CH}_3)_3}$ 1362 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): d 9,6 (s,1,ArOH); 7,1 (s,2,ArH); 4,3 (br d,1,CH₂); 3,6 (br d,1,CH₂), 1,3 (s,9, CMe₃).

— Nowolakową żywicę *p-tert*-butylofenolowo-formaldehydową otrzymywano z *p-tert*-butylofenolu oraz 37-proc. roztworu formaliny wg [18]. Jako katalizatora użyto 10-proc. roztworu HCl. Syntezę prowadzono w ciągu 4 h w temp. 80°C. Po zakończeniu polikondensacji (gdy mieszanina osiągnęła zamierzoną lepkość) podgrzewano kolbę reakcyjną do temp. 135 °C i oddestylowywano wodę. Następnie, aby usunąć komponenty żywicy o 2—4 merach, utrzymywano ją w suszarce przez 1 h w temp. 160 °C. Wyznaczona metodą Boetiusa temperatura topnienia tak uzyskanego produktu wynosiła 125—128 °C.

— *p-tert*-Butylokaliks[6]aren i *p-tert*-butylokaliks[8]aren — produkty handlowe firmy Aldrich, czystość 95 %.

T a b e l a 1. Nazwy i symbole potencjalnych receptorów
T a b l e 1. Names and symbols of potential receptors

Nazwa	Symbol
Żywica <i>p-tert</i> -butylofenolowo-formaldehydowa	BFR
<i>p-tert</i> -Butylokaliks[4]aren	K4
<i>p-tert</i> -Butylokaliks[6]aren	K6
<i>p-tert</i> -Butylokaliks[8]aren	K8
Octan żywicy <i>p-tert</i> -butylofenolowo-formaldehydowej	BFOR
Tetraoctan <i>p-tert</i> -butylokaliks[4]arenu	KO4
Heksaoctan <i>p-tert</i> -butylokaliks[6]arenu	KO6
Oktaoctan <i>p-tert</i> -butylokaliks[8]arenu	KO8

— Octany kaliksarenów i żywicy nowolakowej wytwarzano w reakcji acetylowania w wyniku ogrzewania

w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną z bezwodnikiem octowym w obecności niewielkiej ilości BF_3 jako katalizatora [19] do chwili uzyskania założonej wartości liczby estrowej (LE). Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wytrącano metanolem produkt, po czym oczyszczano go metodą rekrystalizacji z kwasu octowego [20]. Masa molowa obliczona na podstawie LE wynosiła: 813 g/mol (KO4), 1225 g/mol (KO6) bądź 1631 g/mol (KO8). Tabela 1 przedstawia nazwy oraz stosowane w artykule symbole wszystkich badanych przez nas potencjalnych receptorów.

Metodyka badań

Badane kaliksareny, żywicę wzorcową i ich octany nanoszono w ilości 10 % na silanizowany „Chromosorb G” (firmy Johns Manville) o uziarnieniu 80 mesh. Każde z tak przygotowanych wypełnień umieszczano w odrębnej szklanej kolumnie średnicy wewnętrznej 2 mm i długości 1,5 m. Kolumny termostatowano w ciągu kilku godzin w temp. 160 °C.

Do oznaczeń zastosowano chromatograf gazowy firmy Perkin Elmer, model 900, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Substancje testowe dozowano do kolumn w ilościach 0,1–0,5 μl . Pomiary retencji przeprowadzono w temp. 80, 100, 120, 140 i 160 °C. Temperatura zarówno detektora, jak i dozownika wynosiła 200 °C. Gazem nośnym był argon, a jego przepływ utrzymywano na stałym poziomie = 25 cm^3/min .

Substancje testowe stanowiły: metanol, etanol, 1-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol, *n*-heksanol, *n*-heptanol, benzen, toluen, etylobenzen, propylobenzen, butylobenzen, (wszystkie cz.d.a., POCh, Gliwice); *n*-dekan, *n*-undekanol, *n*-dodekan, (cz.d.a., Reachim).

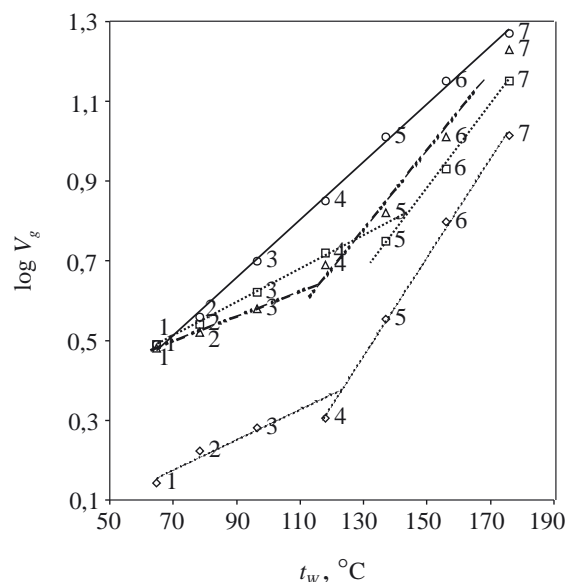
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badania właściwości inkluzyjnych kaliksarenów przeprowadzono w odniesieniu do homologicznego szeregu alifatycznych alkoholi oraz benzenu i jego homologów. Pomiary czasu retencji tych związków posłużyły do sporządzenia wykresów zależności logarytmów ich właściwych objętości retencji (V_g) od temperatury wrzenia (t_w). Rysunki 1, 2, 4 i 5 wykonane za pomocą programu „ChemSketch 2.0” przedstawiają powyższe zależności odnoszące się do doświadczeń wykonanych w temp. 120 °C. Obliczenia prowadzono metodą B3L4P/6-31G.

Sporządzono również odpowiednie wykresy dotyczące żywicy nowolakowej *p*-*tert*-butylofenolowo-formaldehydowej i jej octanu używanych, jak już wspomnieliśmy, w charakterze substancji odniesienia. Taki liniowy receptor nie może oczywiście tworzyć kompleksów inkluzyjnych, zatem badane zależności powinny być w tym przypadku liniowe. Wyniki otrzymane metodą QSRR porównaliśmy z wyznaczonymi wartościami indeksów retencji Kovátsa badanych solutów [21].

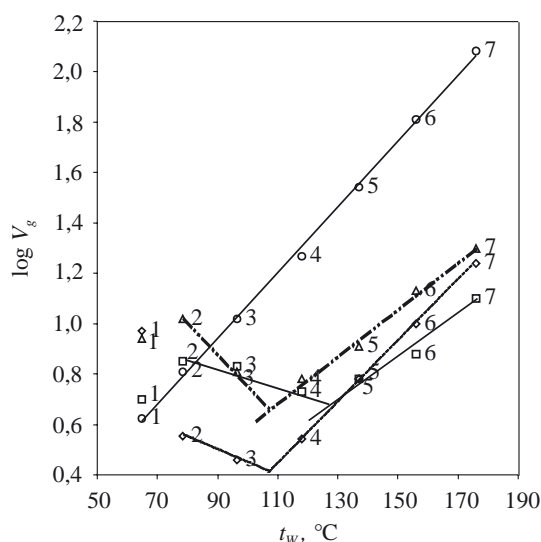
Alkohole alifatyczne

Z rysunków 1 i 2 wynika, że wszystkie badane kaliksareny i ich octany tworzą kompleksy inkluzyjne z metanolem, etanolem i 1-propanolem. Zatem, luki molekularne kaliksarenów, niezależnie od liczby merów w cząsteczce takiego oligomeru, są na tyle duże (rys. 3), że mogą się w nich inkludować małe liniowe cząsteczki alkoholi. Znacznie bardziej interesująca staje się sytuacja w przypadku większej cząsteczki alkoholu, np. *n*-butanolu. Rozważania dotyczące formowania kompleksów inkluzyjnych ułatwia znajomość wartości średnic krytycznych stosowanych solutów (tabela 2) wyznaczonych wg [22]. Jak widać na rys. 3, najwyższa, ale i najwęższa jest luka molekularna w tetramerach (3,63 Å), ponadto duże przestrzennie grupy *tert*-butylowe ograniczają wejście do niej dużych cząsteczek gości. Z wyznaczonych wartości średnic krytycznych stosowanych solutów wynika, że cząsteczka butanolu średnicy ok. 4 Å jest zbyt duża, by mogła zainkludować się w małej luce molekularnej tetramerów (K4). Ze wzrostem liczby merów w cząsteczkach kaliksarenów poszerza się luka molekularna, ale jednocześnie maleje jej wysokość. W przypadku heksamerów (K6) jest ona większa (5,89 Å) niż w tetramerach, a poza tym grupy *tert*-butylowe są tu od siebie bardziej oddalone; dzięki temu cząsteczka butanolu może tworzyć kompleksy inkluzyjne z K6 i KO6.



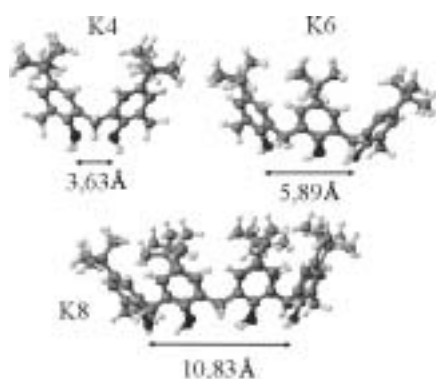
Rys. 1. Zależność logarytmu właściwej objętości retencji ($\log V_g$) od temperatury wrzenia (t_w) alkoholi rozdzielanych na kaliksarenach i żywicy nowolakowej: \diamond K4, \square K6, Δ K8, \circ BFR; (1) metanol, (2) etanol, (3) 1-propanol, (4) 1-butanol, (5) 1-pentanol, (6) 1-heksanol, (7) 1-heptanol

Fig. 1. Dependence of logarithm of specific retention volume ($\log V_g$) on the boiling points (t_w) of alcohols separated on calixarenes and novolak resin. \diamond — K4, \square — K6, Δ — K8, \circ — BFR; (1) methanol, (2) ethanol, (3) 1-propanol, (4) 1-butanol, (5) 1-pentanol, (6) 1-hexanol, (7) 1-heptanol



Rys. 2. Zależność $\log V_g = f(t_w)$ dotycząca alkoholi rozdzielanych na octanach kaliksarenów i octanie żywicy nowolakowej. \diamond KO4, \square KO6, Δ KO8, \circ BFOR; (1) metanol, (2) etanol, (3) 1-propanol, (4) 1-butanol, (5) 1-pentanol, (6) 1-heksanol, (7) 1-heptanol

Fig. 2. Dependence $\log V_g = f(t_w)$ for alcohols separated on calixarene acetates and novolak resin acetate. \diamond — KO4, \square — KO6, Δ — KO8, \circ — BFOR; (1) methanol, (2) ethanol, (3) 1-propanol, (4) 1-butanol, (5) 1-pentanol, (6) 1-hexanol, (7) 1-heptanol



Rys. 3. Wymiary luk molekularnych kaliksarenów
Fig. 3. Sizes of calixarenes' molecular gaps

T a b e l a 2. Wartości średnic krytycznych niektórych badanych solutów
T a b l e 2. Values of critical diameters of selected solutes investigated

Solut	Średnica krytyczna, Å
Metanol	3,14
Etanol	3,58
Propanol	3,91
Butanol	4,20
Benzen	4,12
Toluen	4,43

Najszerza luka występuje w oktamerach (K8), jednak zbyt duże odległości pomiędzy grupami funkcyjnymi

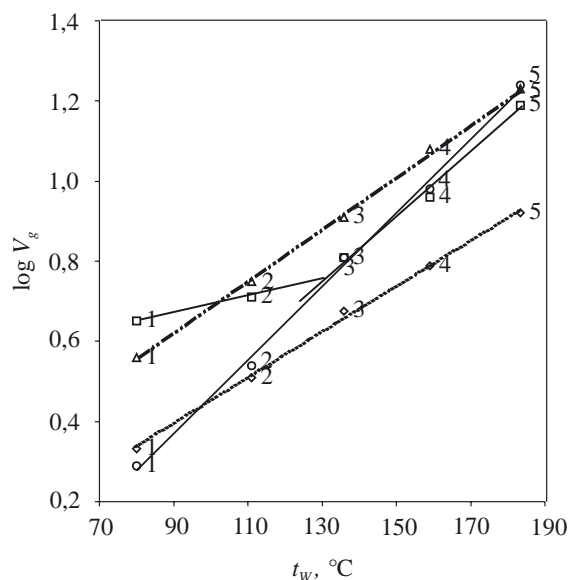
mi powodują osłabienie sił Van der Waalsa odpowiedzialnych za tworzenie kompleksów inkluzyjnych typu gość-gospodarz. Powstawanie więc stabilnych oddziaływań pomiędzy cząsteczką oktameru a butanolem jest w tym układzie niemożliwe. Wyższe alkohole, takie jak *n*-pentanol, *n*-heksanol oraz *n*-heptanol, mają już zbyt duże średnice krytyczne by mogły zainkludować się w lukach molekularnych badanych kaliksarenów.

Wiązania wodorowe stabilizujące kompleksy inkluzyjne pomiędzy cyklomerami a cząsteczkami alkoholi są na tyle silne, że zamiana grup wodorotlenowych na octanowe w procesie acylowania kaliksarenów nie wpływa na ich zdolności inkluzyjne.

Wyniki uzyskane w temp. 80, 100 i 140 °C wskazują na praktycznie biorąc jednakowe właściwości inkluzyjne badanych receptorów, co świadczy o braku wpływu temperatury na te cechy.

Benzen i jego homologi

Wykresy QSRR benzenu i jego homologów przedstawiono na rys. 4 i 5. Spośród badanych kaliksarenów (rys. 4) jedynie heksamer (K6) charakteryzuje się luką molekularną o wymiarach odpowiednich do tego, by mogły powstać kompleksy inkluzyjne z benzenem i toluenem. Mały wymiar luki molekularnej a także obecność grup *tert*-butylovych sprawiają, że tetramer K4 nie tworzy takich kompleksów. W przypadku natomiast K8 zbyt duża luka molekularna, a więc i większe odległości po-

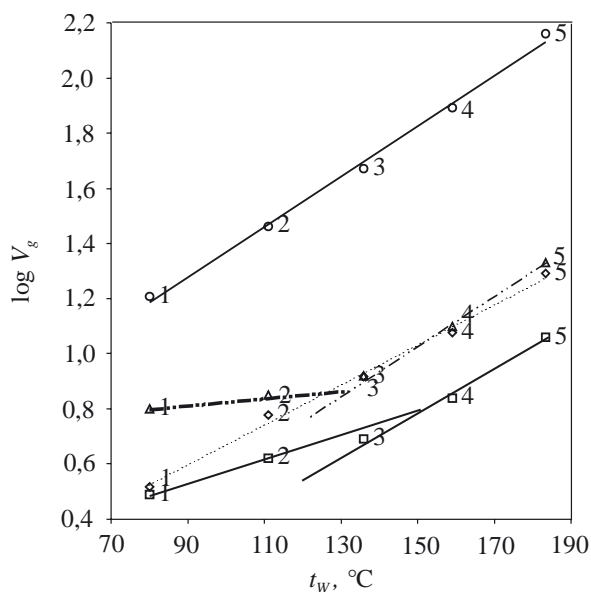


Rys. 4. Zależność $\log V_g = f(t_w)$ dotycząca benzenu i jego homologów rozdzielanych na kaliksarenach i żywicy nowolakowej: \diamond K4, \square K6, Δ K8, \circ BFR; (1) benzen, (2) toluen, (3) etylobenzen, (4) propylobenzen, (5) butylobenzen

Fig. 4. Dependence $\log V_g = f(t_w)$ for benzene and its homologues separated on calixarenes and novolak resin. \diamond — K4, \square — K6, Δ — K8, \circ — BFR; (1) benzene, (2) toluene, (3) ethylbenzene, (4) propylbenzene, (5) butylbenzene

między merami osłabiają oddziaływania π - π elektronowe stabilizujące tego typu kompleksy inkluzyjne.

Wprowadzenie do cząsteczki kaliksarenu w reakcji acetylowania silnie polarnych grup octanowych zwiększa delokalizację ładunku. Tak więc, w tworzeniu kompleksów inkluzyjnych pomiędzy octanami kaliksarenów a homologami benzenu biorą udział oddziaływania zarówno π - π elektronowe, jak i elektrostatyczne. KO8, dzięki dodatkowym oddziaływaniom dipol-dipol



Rys. 5. Zależność $\log V_g = f(t_w)$ dotycząca benzenu i jego homologów rozdzielanych na octanach kaliksarenów i octanie żywicy nowolakowej: \diamond KO4, \square KO6, Δ KO8, \circ BFOR; (1) benzen, (2) toluen, (3) etylobenzen, (4) propylobenzen, (5) butylobenzen

Fig. 5. Dependence $\log V_g = f(t_w)$ for benzene and its homologues separated on calixarene acetates and novolak resin acetate: \diamond — KO4, \square — KO6, Δ — KO8, \circ — BFOR; (1) benzene, (2) toluene, (3) ethylbenzene, (4) propylbenzene, (5) butylbenzene

wykazuje zdolności inkluzyjne wobec benzenu i toluenu (rys. 5), mimo że, jak już wspomnieliśmy, duży wymiar jego luki molekularnej nie sprzyja tworzeniu omawianych kompleksów. Analogiczna delokalizacja ładunku w KO4 nie poprawia natomiast jego zdolności do inkluzji i podobnie jak K4 nie tworzy on kompleksów typu gość-gospodarz z pochodnymi benzenu. Odpowiedni zaś wymiar luki molekularnej w KO6 sprawia, że związek ten — tak jak niepodstawiony K6 — tworzy kompleksy inkluzyjne z benzenem i toluenem.

Indeksy retencji Kovátsa

W celu potwierdzenia powyższych obserwacji wyznaczaliśmy wartości indeksów retencji Kovátsa, które, jak wiadomo, powinny układać się liniowo w szeregach

homologicznych — indeksy dwóch kolejnych członów tych szeregów różnią się z reguły od siebie o ok. 100 jednostek [23]. Zatem, odchylenia od tej prawidłowości mogą świadczyć o tworzeniu się kompleksów inkluzyjnych, podobnie jak dowodzą tego odchylenia od liniowości zależności $\log V_g = f(t_w)$ (por. rys. 1, 2, 4 i 5).

T a b e l a 3. Wartości indeksów retencji Kovátsa badanych solutów wchodzących w skład mieszanin rozdzielanych na kaliksarenach, żywicy i ich pochodnych octanowych

T a b l e 3. Values of Kováts retention indices for solutes investigated, included in the compositions of blends separated on calixarenes, resins and their acetate derivatives

Solut	Indeksy retencji							
	BFR	K4	K6	K8	BFOR	KO4	KO6	KO8
Metanol	784	589	553	708	651	1009	969	980
Etanol	886	680	600	747	757	802	1050	1028
Propanol	964	748	757	808	846	767	1036	912
Butanol	1049	777	869	870	938	797	982	894
Pentanol	1173	829	897	938	1029	907	1009	966
Heksanol	1255	943	997	1035	1120	1019	1067	1078
Heptanol	1324	1013	1135	1180	1215	1109	1168	1155
Benzen	804	763	797	786	868	819	866	904
Toluen	994	847	860	876	978	905	932	935
Etylobenzen	1045	902	933	985	1073	984	965	971
Propylobenzen	1093	940	1017	1080	1147	1048	1043	1078
Butylobenzen	1191	984	1160	1161	1252	1132	1148	1163

W tabeli 3 zebrano wartości indeksów retencji zmierzonych w odniesieniu do wszystkich badanych układów. Pogrubionym drukiem zaznaczono wartości stanowiące odchylenia od liniowości występujące w przypadku tworzenia kompleksów inkluzyjnych. Wyniki te potwierdzają wnioski wypływające z rezultatów uzyskanych metodą QSRR.

WNIOSKI

Wśród badanych kaliksarenów wymiar luki molekularnej optymalny do tworzenia kompleksów inkluzyjnych (typu gość-gospodarz) z małymi cząsteczkami alkoholi, benzenu i toluenu ma jedynie heksamer — *p*-tert-butyllokaliks[6]aren. Słabsze zdolności inkluzyjne tetramerów i oktamerów wynikają z niekorzystnych wymiarów ich luk molekularnych — wąska luka w K4 wyklucza tworzenie kompleksów z dużą cząsteczką butanolu oraz benzenu i jego homologów, natomiast w przypadku oktamerów zbyt duża luka molekularna osłabia działanie sił Van der Waalsa, utrudniając tym samym kompleksowanie. Zamiana grup wodorotlenowych na octanowe nie wpływa w istotny sposób na zdolności inkluzyjne kaliksarenów. Jedynie w przypadku KO8 dodatkowe, wynikające z obecności reszt octanowych oddziaływania dipol-dipol ułatwiają tworzenie kompleksów z benzenem i toluenem.

LITERATURA

1. Nau W. M., Zhang X.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 8022.
2. Zhang X., Gramlich G., Wang X., Nau W. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 254.
3. Zinke A., Ziegler E.: *Chem. Ber.* 1944, **77**, 264.
4. Gutsche C. D.: „Calixarenes, in Monographs in Supramolecular Chemistry”, t. 1, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1989.
5. Parzuchowski P., Rokicki G.: *Polimery* 2000, **225**, 4.
6. Handique J. G., Baruah J. B.: *React. Funct. Polym.* 2002, **52**, 163.
7. Dominik A., Roth H. J., Schierbaum K. D., Göpel W.: *Supramol. Sci.* 1994, **1**, 11.
8. Mňuk P., Feltl L.: *J. Chromatogr., A* 1995, **696**, 101.
9. Mňuk P., Feltl L.: *J. Chromatogr., A* 1996, **732**, 63.
10. Kaliszan R.: „Quantitative Structure — Chromatographic Retention Relationships”, Wiley, New York 1987.
11. Kaliszan R.: *Trends Anal. Chem.* 1999, **6**, 400.
12. Kunsági-Máté S., Nagy G., Kollár L.: *Anal. Chim. Acta* 2001, **428**, 301.
13. Kunsági-Máté S., Bitter I., Grün A., Nagy G., Kollár L.: *Anal. Chim. Acta* 2002, **451**, 273.
14. Berezkin V. G., Genkin A. N.: *Russ. Chem. Rev.* 1972, **41**, 542.
15. Sanetra R., Kolarz B. N., Włochowicz A.: *Angew. Macromol. Chem.* 1986, **140**, 41.
16. Batko K., Voelkel A., Andrzejewski M., Andrzejewska E., Limanowska-Shaw H.: *Polimery* 2006, **51**, 280.
17. Gutsche C. D., Iqbal M., Stewart D.: *J. Org. Chem.* 1986, **51**, 742.
18. Molenda J.: „Technologia chemiczna”, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1993.
19. Gutsche C. D., Dhawan B., No K. H., Muthukrishnan R.: *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 3782.
20. Grynberg H., Ługowska M., Zarzycki I.: „Analiza techniczna w przemyśle tłuszczowym”, WNT, Warszawa 1954.
21. Kováts E.: *Helv. Chim. Acta* 1958, **41**, 1915.
22. Perry J. H.: „Chemical Engineer's Handbook”, McGraw-Hill, New York 1950.
23. Witkiewicz Z., Hetper J.: „Chromatografia gazowa”, WNT, Warszawa 2001.

Otrzymano 22 III 2006 r.