

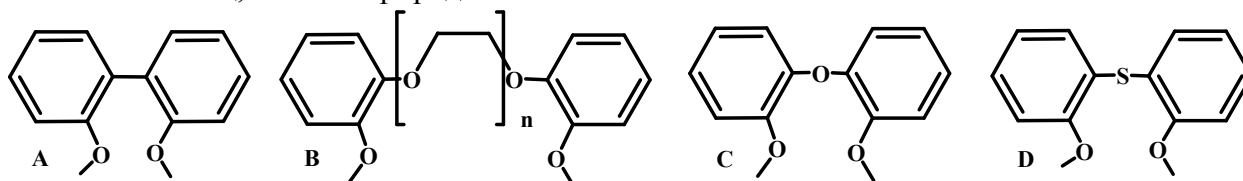
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕНЗО- И ДИБЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЭРОСИЛА

Краевская Н.С., Ткачук В.В.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины

Интерес к краун-эфирам, закрепленным на поверхности неорганических носителей, обусловлен многочисленными возможностями применения таких материалов в качестве комплексообразователей, сорбентов и катализаторов. С другой стороны, выявление характера взаимодействия макрогетероциклов с поверхностью (например, кремнеземом) актуально для понимания механизмов образования супрамолекулярных поверхностных соединений ("гость-хозяин", гидратов, Н-комплексов) в результате многоцентровой (полидентатной) фиксации органического сорбата.

В докладе рассмотрены особенности сорбции (293К) моно- и дибензокраун-эфиров (МБКЭ и ДБКЭ, соответственно) непористым кремнеземом – аэросилом (АС) из бензола, в зависимости от размера макроцикла, количества и взаимного расположения (А – D) бензольных колец, а также природы заместителей.



Сорбционная способность изученных КЭ (более 40 соединений) оценивалась по величине константы Генри (K_H). Обнаружено, что, при прочих равных условиях, МБКЭ прочнее связаны с поверхностью АС, чем соответствующие ДБКЭ – изменение величин K_H хорошо согласуется с различиями ИК спектров сорбированных КЭ. Влияние заместителей в ароматических фрагментах МБКЭ и ДБКЭ на их сорбционную способность отражается следующим рядом: $\text{NH}_2 > \text{CHO} > \text{NO}_2 \gg \text{H} > \text{t-Bu} \approx \text{Br}$.

При этом, каждый из заместителей вносит практически одинаковый вклад в величину K_H (рис.) различных по составу и строению КЭ. Чем в большей мере способствует заместитель "закреплению" КЭ на поверхности АС, тем меньшие изменения в ИК-спектре сорбированного соединения наблюдаются в области валентных колебаний ароматических фрагментов.

В рядах МБКЭ и ДБКЭ величины K_H закономерно растут с увеличением размера макрокольца. Вместе с тем, одним из доминирующих факторов, влияющих на сорбционную

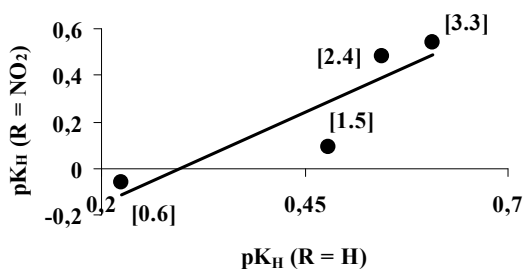


Рис. Сопоставление констант Генри изомерных [3.3], [2.4], [1.5]-добензо-18-краун-6 и бифенил-20-краун-6 ([0.6]) и соответствующих 5,5'-динитропроизводных

способность изученных КЭ является количество атомов кислорода в макроцикле и доля таковых, связанных с бензольными ядрами (O_{Ar}). С увеличением доли O_{Ar} , при одинаковой дентатности ДБКЭ, величина K_H максимальна, например, в случае бифенильных (А) производных (рис.) и минимальна для наиболее "симметричного" изомера в ряду ДБКЭ (В, С).

Обсуждается возможный механизм взаимодействия изученных макрогетероциклов с поверхностью АС.

Авторы выражают сердечную признательность О.В.Заколядяжной, Л.В.Литвиновой и С.А.Котляру за неоценимую помощь в работе.