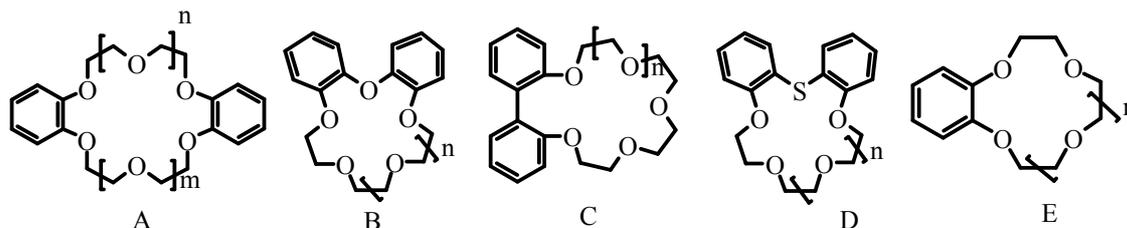


## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ МОНО- И ДИБЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Краевская Н.С.*

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины  
krayevskaya@mail.ru

В докладе рассмотрены особенности сорбции (293К) моно-(Е) и дибензокраун-эфиров (А, В, С и D) (МБКЭ и ДБКЭ, соответственно) в зависимости от их строения на поверхности непористого кремнезема – аэросила (АС) из бензольных растворов.



Изотермы сорбции изученных КЭ (более 40 соединений) подобны и, согласно классификации Гильса, относятся к L-типу. Большая часть полученных изотерм удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра, однако, для более корректного сопоставления адсорбционных свойств изученных КЭ, были использованы величины коэффициентов Генри ( $K_H$ ).

Анализ изотерм десорбции показал, что в рассматриваемых условиях имеет место необратимая сорбция. Для всего «массива» соединений между величинами  $K_H$  и степени десорбции ( $\alpha$ , %) обнаруживается тесная степенная зависимость:  $K_H = 15,2 \cdot \alpha^{-1,25}$ .

При прочих равных условиях, МБКЭ проявляют лучшую сорбционную способность, чем соответствующие ДБКЭ, что хорошо согласуется с различиями в ИК-спектрах индивидуальных веществ и сорбатов БКЭ и ДБКЭ. Обнаруженные различия между БКЭ и ДБКЭ проявляются и при сопоставлении адекватно аппроксимирующих величины  $pK_H$  полилинейных уравнений вида  $pK_H = k_1 C \log P + k_2 CMR + k_3 \log K_{HL} + k_4$ , где  $C \log P$ ,  $CMR$  и  $K_{HL}$  – рассчитанные по вкладам атомов и связей молекулы, соответствующие параметры (дескрипторы), характеризующие липофильность, молекулярную рефракцию (поляризуемость) и константу закона Генри (для воды) обсуждаемых КЭ. Для БКЭ ( $R = 0,95$ ;  $N = 9$ ;  $s = 0,2$ ) коэффициенты  $k_1 = 0,52$ ;  $k_2 = -0,27$ ;  $k_3 = -0,005$  и  $k_4 = 1,7$ . Для ДБКЭ типа В, С и D ( $R = 0,92$ ;  $N = 29$ ;  $s = 0,17$ ) коэффициенты  $k_1 = 0,28$ ;  $k_2 = -0,26$  и  $k_4 = 2,2$ . Интересно, что с увеличением симметричности расположения бензольных колец при сравнении изомерных ДБКЭ величины  $K_H$  уменьшаются.

Влияние заместителей в ароматических фрагментах МБКЭ и ДБКЭ на их сорбционную способность отражается следующим рядом:



Чем в большей мере заместитель способствует «закреплению» КЭ на поверхности АС, тем меньшие изменения в ИК спектре сорбированного соединения наблюдаются в области С-С валентных колебаний ароматических фрагментов.

Одним из доминирующих факторов, влияющих на величину  $K_H$ , является количество атомов кислорода в макроцикле и доля таковых, связанных с бензольными ядрами ( $O_{Ar}$ ). Так, с увеличением доли  $O_{Ar}$  при одинаковой денатности ДБКЭ величина  $K_H$  уменьшается.

Изучено влияние температуры на сорбционную способность КЭ. Процесс экзотермичен, а вклад энтальпийной составляющей в свободную энергию реакции сопоставим с вкладом энтропийной составляющей.

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