

*На правах рукописи*

**ОСТАПОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С РАСТВОРАМИ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**Специальность 02.00.04 - физическая химия**

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**



**Кемерово 2005**

Работа выполнена в Лаборатории супрамолекулярной химии полимеров Кемеровского филиала Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный консультант**

доктор химических наук, профессор  
**Альтшулер Генрих Наумович**

**Официальные оппоненты**

доктор химических наук, профессор  
**Денисов Виктор Яковлевич**

доктор химических наук, профессор  
**Сироткина Екатерина Егоровна**

доктор химических наук, профессор  
**Черкасова Татьяна Григорьевна**

**Ведущая организация**

Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН

Защита состоится «29» апреля в 10 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 212.088.03 в ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» (650043, Кемерово, ул. Красная, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Автореферат разослан «15» марта 2005 г.

Ученый секретарь Совета Д 212.088.03  
доктор химических наук, профессор



Б. А. Сечкарев

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Последняя треть двадцатого столетия ознаменовалась бурным развитием химии синтетических макроциклических соединений. С момента первой публикации Педерсена (1967 г.) по макроциклическим полиэфирам синтезированы тысячи новых макроциклических соединений (краун-эфиров, коронандов, криптандов, каликсаренов, карцерандов, сферандов и т. д.). Наиболее значимым и интересным свойством макроциклических соединений является их способность селективно связывать нейтральные молекулы и ионы по типу «хозяин-гость», рецептор-субстрат. В частности макроциклические полиэферы (краун-эферы) проявляют уникальную способность образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов. К настоящему времени изучены взаимодействия макроциклических соединений с различными субстратами в растворах - получены данные о структуре комплексов, механизме, кинетике и термодинамике комплексообразования. Селективность связывания молекул «гостей» посредством комплементарных стереоэлектронных взаимодействий лежит в основе многих способов практического применения макроциклических соединений. Плодотворными являются работы по их использованию в органическом синтезе, аналитической и прикладной химии. Металлокомплексы синтетических макроциклических соединений служат хорошими моделями биологических систем.

Для практической реализации уникальных свойств макроциклических соединений представляет интерес их иммобилизация в полимерной фазе. Работы, посвященные синтезу и исследованию полимерных краун-эфиров, появились в начале семидесятых годов, а полимерных каликсаренов - в конце девяностых годов прошлого столетия. Полимерные макроциклические соединения сохраняют способность мономерных аналогов к взаимодействию по типу «хозяин-гость», но обладают рядом свойств, определяемых высокомолекулярной природой вещества, которые приводят к необходимости рассмотрения факторов, отсутствующих либо менее значимых при комплексообразовании с соответствующими мономерами. Иммобилизация макроциклических соединений в полимерной фазе позволяет разделить взаимодействующие компоненты. Системы лигандсодержащий полимер - раствор моле-

кул «гостя» являются более удобными по сравнению с гомогенными системами для изучения рецепторных способностей «хозяина». Полимеры на основе макроциклических соединений могут оказаться предпочтительнее мономерных аналогов для практического применения, поскольку их легче обрабатывать, регенерировать и использовать повторно в виде мембран или гранул. Изучение термодинамики, механизма и кинетики взаимодействия полимеров на основе макроциклических соединений с растворами электролитов является актуальным, т. к., с одной стороны, расширяет представления о взаимодействиях по типу «хозяин - гость» в полимерной фазе, с другой стороны, может иметь практическое значение при создании селективных сорбентов, высокоэффективных катализаторов.

Цель работы - физико-химическое изучение взаимодействий сетчатых полимеров на основе макроциклических соединений (краун-эфиров и каликс[4]резорцинаренов) с растворами электролитов.

Научная новизна работы Впервые изучены термодинамика и кинетика взаимодействия сетчатых полимеров на основе макроциклических соединений (краун-эфиров и каликсаренов) с растворами электролитов. Определены состав и стехиометрия супрамолекулярных соединений, образующихся в полимерной фазе. Рассмотрены факторы, влияющие на селективность сорбции, и определены ряды средства сетчатых полимеров на основе краун-эфиров к солям  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ; сетчатых полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов к катионам  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ . Показано, что темплатный синтез сетчатых полимеров на основе тетрафенилкаликс[4]резорцинарена позволяет существенно (на 6-8 кДж/моль) увеличить средство каликсаренсодержащих полимеров к матрицеобразующим катионам.

Впервые показана возможность предрасчета равновесного состава фаз при сорбции многокомпонентной смеси электролитов сетчатым полимером на основе краун-эфиров.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов обеспечена применением апробированных методик, использованием для квантово-химических расчетов лицензионной версии программы Chem 3D Pro фирмы Cambridge Soft Corporation, сопоставлением сформулированных положений с

литературными данными, статистической оценкой погрешностей определяемых величин.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального изучения равновесий, термодинамики и кинетики взаимодействия сетчатых полимеров на основе макроциклических соединений с растворами электролитов;
- вывод о том, что при взаимодействии сетчатых краунсодержащих полимеров с растворами электролитов в полимерной фазе образуются координационные соединения макроциклический полиэфир - катион; сетчатые каликсаренсодержащие полимеры вступают в реакцию обмена протонов ОН-групп резорциновых фрагментов на катионы из раствора;
- ряды сродства сетчатых полимеров на основе краун-эфиров к солям  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ; сетчатых полимеров на основе каликс[4]резорцинареннов к катионам  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ;
- вывод о том, что использование темплатного синтеза для получения сетчатых полимеров на основе тетрафенилкаликс[4]резорцинарена позволяет в 20–25 раз увеличить значение коэффициента селективности ионного обмена при сорбции матрицеобразующего катиона;
- вывод о том, что для имеющего практическое значение предрасчета равновесного состава фаз при сорбции многокомпонентной смеси электролитов сетчатым полимером на основе краун-эфира достаточно получить набор значений констант сорбции электролитов из бинарных растворов.

Практическая значимость работы. Показанная в работе селективность взаимодействия сетчатых полимеров на основе макроциклических соединений с растворами электролитов делает перспективным практическое применение этих полимеров в качестве сорбентов для концентрирования и извлечения катионов из многокомпонентных растворов, в качестве мембран для изготовления ионселективных электродов.

Существенное увеличение сродства каликсаренсодержащих полимеров к матрицеобразующему катиону при темплатном синтезе является эффективным способом повышения селективности полимеров к катионам. Он может быть реализован при получении ионселективных сорбентов и мембран.

Сделанный в работе вывод о том, что равновесие сорбции смеси электролитов полимерами на основе краун-эфиров описывается линейной комбинацией равновесий в системах полимер - бинарный раствор электролита, позволяет упростить решение важной научно-практической задачи предрасчета равновесных состав фаз при разделении смесей электролитов в сорбционных процессах с участием иммобилизованных макроциклических соединений.

Результаты работы использованы при составлении методических указаний по методам испытания полимера, содержащего дибензо-18-краун-6, которые переданы КНПО «Карболит» в качестве основы для составления технических условий на методы испытания при выпуске товарного сорбента.

**Личный вклад автора.** Экспериментальное определение равновесного распределения солей щелочных металлов, меди и серебра между растворами и краунсодержащими полимерами; исследование селективности сорбции электролитов из бинарных растворов краунсодержащими полимерами; изменение тепловых эффектов сорбционных процессов; расчет и экспериментальное исследование сорбции смесей электролитов краунсодержащими полимерами; квантово-химические расчеты тетраметил- и тетрафенилкаликс[4]резорцинареновых структур, представленные в работе, выполнены автором. В диссертации обобщены результаты, полученные как лично автором, так и совместно с сотрудниками, выполнявшими под научным руководством автора диссертационные работы (О. Г. Альтшулер, Н. В. Малышенко). Постановка задач и обсуждение результатов проведены автором как самостоятельно, так и совместно с научным консультантом д.х.н. Г. Н. Альтшулером. Разработка положений, выносимых на защиту, принадлежит лично автору.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены на III Всесоюзной конференции «Химия и биохимия макроциклических соединений» (Иваново, 1988 г.), XVII Всесоюзном Чугаевском совещании (Минск, 1990 г.), VI Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 1995 г.), VII Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Санкт-Петербург, 1995 г.), Международной конференции "Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале" (Улан-Удэ, 2001 г.), International Symposium on Intercalation Compounds (Moscow, 2001 г.), XIV Международной конференции по хи-

мической термодинамике (Санкт-Петербург, 2002 г.), Российско-французском симпозиуме «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Казань, 2003 г.), Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science (Novosibirsk, 2004 г.), Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных процессов» (Воронеж, 2004 г.).

Публикации. По материалам, приведенным в диссертации, опубликовано 43 научные работы, из них 9 - в журнале "Известия РАН. Серия химическая", 6 - в "Журнале физической химии", 1 - в журнале "Высокомолекулярные соединения", 1 - в журнале "Solvent Extraction and Ion Exchange", 1 - в журнале "Macromolecular Symposia", 1 - в журнале "Сорбционные и хроматографические процессы", остальные - в материалах конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, библиографического списка из 348 наименований. Работа изложена на 281 странице машинописного текста, содержит 35 рисунков и 36 таблиц.

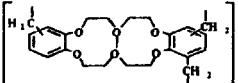
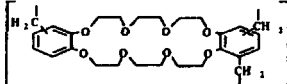
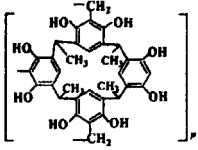
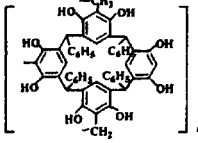
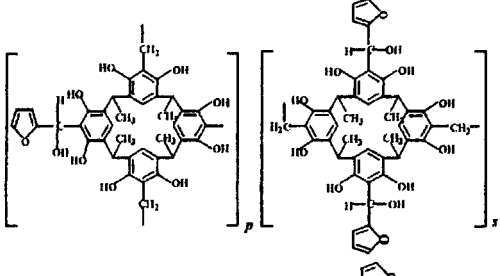
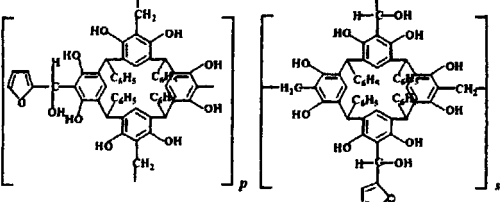
## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава включает обзор научной литературы, содержащей информацию о взаимодействиях краун-эфиров и каликсаренов с электролитами в растворах. Рассмотрено влияние различных факторов на состав, стехиометрию и устойчивость образующихся соединений. Описаны способы получения линейных и сетчатых полимеров на основе макроциклических соединений, приведены некоторые характеристики взаимодействия иммобилизованных краун-эфиров и каликсаренов с электролитами.

Во второй главе содержатся основные характеристики (табл. 1) исследуемых сетчатых полимеров на основе дибензо-18-краун-6 (1a), дибензо-24-краун-8 (1b), С-тетраметилкаликс[4]резорцинарена (2a), С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена (2b), (2-фурил)-гидрокси метильных производных С-тетраметилкаликс[4]резорцинарена (2c) и С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена (2d); описаны методики определения равновесных концентраций компонентов, динамической обменной емкости и потенциометрического титрования полимеров, измерения тепловых эффектов процессов, получения изотерм адсорбции паров воды, изучения кинетических характеристик процесса сорбции, методы статистической обработки результатов измерений и расчетов.

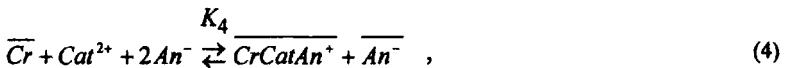
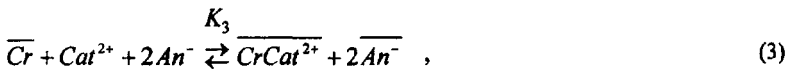
Строение элементарного звена исследуемых полимеров

Полимер	Элементарное звено	Содержание макроциклов, моль/кг
Сетчатые полимеры на основе краун-эфиров		
1a		2.4
1b		2.1
Сетчатые полимеры на основе каликс[4]резорцинаренов		
2a		1.25
2b		0.95
2c		0.95
2d		0.85



Третья глава посвящена изучению термодинамики и кинетики взаимодействия сетчатых полимеров на основе краун-эфиров (1а и 1б) с растворами электролитов.

*Равновесие сорбции солей щелочных, щелочноземельных металлов, серебра, меди и свинца из бинарных растворов сетчатыми полимерами 1а, 1б.* В случае образования иммобилизованными в полимере краун-эфирами с катионами металлов координационных соединений состава 1:1 описание переноса электролита  $CatAn$  из раствора в лигандсодержащую фазу возможно с помощью уравнений (1) и (2), электролита  $CatAn_2$  - с помощью уравнений (3) - (5):



где  $O$  - краун-эфир;  $K_i$  - константа равновесия; черта обозначает принадлежность компонента полимерной фазе.

Предположение об энергетической равноценности сорбционных центров позволяет записать выражения для констант соответствующих равновесий. Например, константы равновесий (1) и (2) можно представить соотношениями:

$$K_1 = \frac{\overline{m}_{Cat}^2}{\overline{m}_{Cr} \cdot (m\gamma_{\pm})_{CatAn}^2} \quad , \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{\overline{m}_{Cat}}{\overline{m}_{Cr} \cdot (m\gamma_{\pm})_{CatAn}^2} \quad , \quad (7)$$

где  $m$ , и  $\overline{m}_i$  - концентрации компонентов в растворе и краунсодержащей фазе, моль/кг;  $\gamma_{\pm}$  - средний ионный моляльный коэффициент активности.

Преобладание одного из равновесий сорбции электролита *CatAn* обнаруживается при анализе экспериментальных данных в координатах линейной зависимости (8), полученной логарифмированием уравнений (6) и (7):

$$\lg \bar{m}_{Cat} = a + b \lg \left[ (E - \bar{m}_{Cat}) (m\gamma_{\pm})_{CatAn}^2 \right]. \quad (8)$$

Логарифмирование уравнений, записанных для констант равновесий (3)-(5), позволяет получить линейную зависимость

$$\lg \bar{m}_{Cat} = c + d \lg \left[ (E - \bar{m}_{Cat}) m_{Cat} m_{An}^2 \gamma_{\pm}^3 \right]. \quad (9)$$

В уравнениях (8) и (9)  $E$  - содержание краун-эфира в полимере, моль/кг (табл. 1);  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  - константы.

При наличии соответствующей корреляции величина углового коэффициента  $b$  или  $d$  определяет, каким уравнением описывается равновесие в системе краунсодержащий полимер - раствор электролита. Например, равновесию (1) соответствует значение коэффициента  $b$  в уравнении (8), равное 0.5. Для равновесий (3), (4) и (5) угловой коэффициент  $d$  в уравнении (9) принимает значения  $1/3$ ,  $1/2$  и  $1$  соответственно.

На рис. 1-3 приведены экспериментальные данные о равновесном распределении электролитов между фазами раствора и полимера в координатах уравнения (8) или (9).

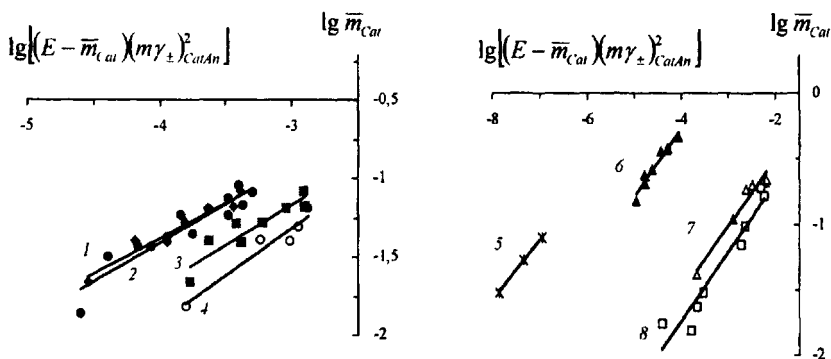


Рис. 1. Экспериментальные данные о равновесном распределении  $KNO_3$  (1),  $RbNO_3$  (2),  $NaNO_3$  (3),  $RbCl$  (4)  $AgPic$  (5),  $AgNO_3$  (6, 7),  $CH_3COOAg$  (8) между водными (1-5, 7, 8), этанольными (6) растворами и полимером Ia в координатах уравнения (8).

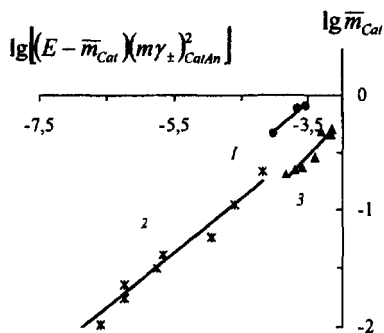


Рис. 2. Экспериментальные данные о равновесном распределении  $\text{CsCl}$  (1),  $\text{AgPic}$  (2),  $\text{AgNO}_3$  (3) между этанольными (1, 3), водными (2) растворами и полимером 1b в координатах уравнения (8).

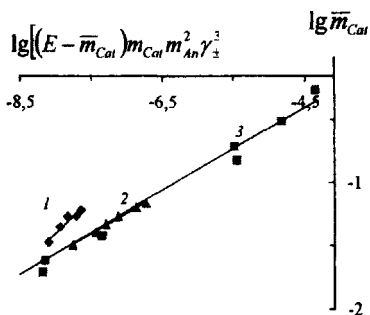
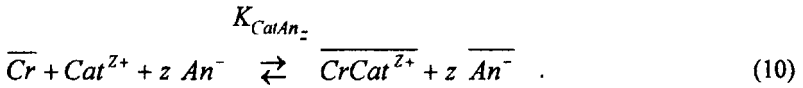


Рис. 3. Экспериментальные данные о равновесном распределении  $\text{CuCl}_2$  (1),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (2) между этанольными,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (3) водными растворами и полимером 1a в координатах уравнения (9).

Соответствие экспериментальных данных уравнениям прямых (значения коэффициента корреляции выше 0.96) свидетельствует о том, что в изученном интервале концентраций электролитов в полимерах ( $\bar{m}_{\text{Cat}}/E < 0.5$ ) реализуются энергетически равноценные сорбционные центры, представленные макроциклами, связывающими электролиты в соотношении 1:1, и отсутствуют взаимодействия сорбат - сорбат. Значения величин угловых коэффициентов ( $b \approx 0.5$  и  $d \approx 0.33$ ) линейных зависимостей, представленных на рис. 1-3, свидетельствуют о том, что сорбция солей щелочных, щелочноземельных металлов, серебра, нитратов меди и свинца из бинарных растворов описывается уравнением (10), являющимся обобщенной формой записи уравнений (1) и (3):



В табл. 2 приведены значения логарифмов констант равновесия (10), рассчитанных на основании экспериментальных данных о составах фаз по уравнению (11):

$$K_{CatAn_z} = \frac{\overline{m}_{Cat} \overline{m}_{An}^z}{\overline{m}_{Cr} \cdot m_{Cat} m_{An}^z \cdot \gamma_{\pm}^{z+1}} \quad (11)$$

Значение константы сорбции электролитов краунсодержащими полимерами, в основном, определяется затратами энергии на пересольватацию электролита и устойчивостью комплекса в полимерной фазе. В результате, как показывает анализ данных, приведенных в табл. 2, сродство сетчатого полимера 1а к однозарядным катионам увеличивается в последовательности  $Li^{+} < Na^{+} < Ag^{+}, Rb^{+} < K^{+}$ , к двухзарядным катионам - в последовательности  $Cu^{2+} < Ba^{2+}, Sr^{2+} \ll Pb^{2+}$ . Полимер 1б проявляет сродство к катиону  $Cs^{+}$  большее, чем к катиону  $Ag^{+}$ . Поскольку анион не входит в состав комплекса и, по-видимому, не вступает в специфическое взаимодействие с матрицей полимера, то его влияние на сорбцию электролита определяется энергией пересольватации. Так значения константы переноса солей с общим катионом из водных растворов в полимер 1а увеличиваются в ряду  $CH_3COO^{-} \leq Cl^{-} < NO_3^{-} \ll Pic$  симбатно возрастанию энтальпии гидратации анионов. Снижение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению константы переноса электролитов в краунсодержащую фазу. Например, значения констант сорбции солей серебра и рубидия полимером 1а (табл. 2) увеличиваются на 2-4 порядка при переходе от водных растворов к спиртовым вследствие уменьшения сольватации как катиона, так и аниона.

Константы равновесия процесса сорбции электролитов сетчатыми полимерами на основе краун-эфиров при 298 К

Электролит	Полимер	Растворитель	$\lg K_{CatAn.}$
LiNO <sub>3</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	—*
NaNO <sub>3</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	0.56±0.17
NaCl	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.4±0.5
KNO <sub>3</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	1.23±0.07
KCl	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.8±0.5
RbNO <sub>3</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	1.10±0.05
RbNO <sub>3</sub>	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	5.46±0.15
RbCl	1a	H <sub>2</sub> O	0.4±0.2
RbCl	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.9±0.7
AgNO <sub>3</sub>	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.47 ±0.03
AgNO <sub>3</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	1.02 ±0.11
CH <sub>3</sub> COOAg	1a	H <sub>2</sub> O	0.77 ±0.11
AgPic	1a	H <sub>2</sub> O	4.78 ±0.07
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.46±0.06
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7.50±0.15
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	—*
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	0.56±0.20
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	0.64±0.20
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1a	H <sub>2</sub> O	3.91±0.15
AgNO <sub>3</sub>	1b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2.4 ±0.10
AgPic	1b	H <sub>2</sub> O	2.76 ±0.07
CsCl	1b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.60±0.04

Примечание: \* содержание в полимере не превышает погрешности определения;

Pic - анион пикриновой кислоты.

*Термодинамика сорбции нитрата калия полимером Ia.* В табл. 3 приведены значения дифференциальной энтальпии сорбции ( $\Delta \bar{H}_{\bar{m}_{KNO_3}}$ ) нитрата калия из водных растворов полимером Ia, вычисленные из температурной зависимости константы равновесия по уравнению изобары Вант-Гоффа и полученные по данным калориметрических измерений.

Таблица 3

Дифференциальная энтальпия сорбции  $KNO_3$  из водных растворов сетчатым полимером на основе дибензо-18-краун-6

$\bar{m}_{KNO_3}$ , моль/кг	$-\Delta \bar{H}_{\bar{m}_{KNO_3}}$ , кДж/моль	Метод	Q, Дж	Изменение моляльности $KNO_3$ в полимере	
				$\bar{m}_{KNO_3}^{исх}$ , моль/кг	$\bar{m}_{KNO_3}^{кон}$ , моль/кг
0.09	12.1±1.5	К	-0.0587	0	0.180
0.14	13.7±0.8	К	0.0317	0.224	0.064
0.18	14.3±1.5	Т		0.224	0.134
0.28	13.8±1.5	Т		0.349	0.215
0.32	13.7±0.2	К	0.298	0.562	0.086
0.36	13.4±0.3	К	0.160	0.562	0.157
0.40	14.7±1.5	Т		0.499	0.299
0.46	13.9±1.5	Т		0.562	0.358

Примечание  $\bar{m}_{KNO_3}$  - содержание  $KNO_3$  в полимере, отвечающее середине интервала концентрации  $KNO_3$  в начале и конце опыта ( $\bar{m}_{KNO_3}^{исх}$  и  $\bar{m}_{KNO_3}^{кон}$ ); К - калориметрия, Т - расчет по изобаре Вант-Гоффа; Q - тепловой эффект процесса, определенный калориметрически

Независимость значения  $\Delta \bar{H}_{\bar{m}_{KNO_3}}$  от метода определения и содержания электролита в полимере, наряду с постоянством значения константы равновесия, доказывает, что в изученном интервале составов в твердой фазе проявляются энергетически равноценные центры сорбции, представленные макроциклическими лигандами.

В качестве стандартных состояний компонентов выбраны: для раствора - гипотетический раствор  $\text{KNO}_3$  единичной концентрации со свойствами бесконечно разбавленного раствора; для полимера - а) чистый полимер, когда  $\bar{m}_{\text{KNO}_3} = 0$ ,  $\bar{m}_{\text{Cr}} = E$ , б) гипотетический полимер, содержащий стехиометрическое количество сорбированного электролита ( $\bar{m}_{\text{KNO}_3} = E$ ). В этом случае при энергетической равноценности сорбционных мест дифференциальная энтальпия переноса электролита в сорбент совпадает со стандартной энтальпией сорбции электролита. Стандартные термодинамические функции сорбции  $\text{KNO}_3$  из водных растворов гранульным полимером, содержащим в качестве функциональных групп 18-краун-6-эфирные звенья, равны:  $\lg K_{298} = 1.53 \pm 0.04$ ,  $\Delta G_{298}^0 = -(8.7 \pm 0.2)$  кДж/моль,  $\Delta H_{298}^0 = -(13.7 \pm 0.8)$  кДж/моль,  $\Delta S_{298}^0 = -16.8$  Дж/моль К. Таким образом, уменьшение изобарно-изотермического потенциала в системе полимер на основе дибензо-18-краун-6 - водный раствор  $\text{KNO}_3$ , обусловленное протеканием процесса сорбции, определяется уменьшением энтальпийной составляющей.

**Кинетика сорбции хлорида рубидия полимером 1а.** Сорбция солей щелочных металлов и серебра из полярных растворителей сетчатыми полимерами на основе дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 описывается уравнением реакции (1), которую можно представить суммой процессов: диффузии ионов в фазу полимера

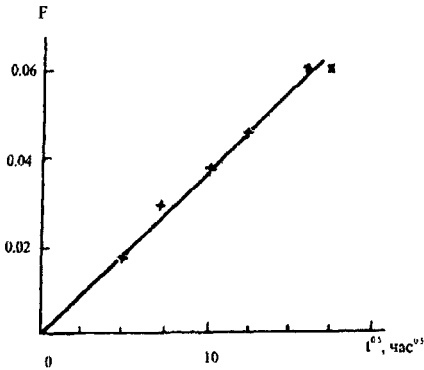


и комплексообразования в полимерной фазе



Кинетические данные по сорбции  $\text{RbCl}$  из спиртовых растворов полимером 1а приведены на рис. 4. Линейность зависимости степени превращения  $F$  от  $t^{1/2}$  и прохождение её через начало координат в соответствии с известными критериями, свидетельствуют о том, что сорбция  $\text{RbCl}$  контролируется диффузией электролита в полимере. Коэффициент диффузии ( $D$ ) хлорида рубидия в краунсодержащем полимере был рассчитан методом итерации по мас-

сиву данных, представленных на рис. 4, с помощью уравнения для внутридиффузионной кинетики. Значения электрохимической подвижности ионов в фазе полимера Ia, находящегося в равновесии с этанольным раствором RbCl, [1] позволили рассчитать коэффициенты самодиффузии ( $D_i$ ) ионов  $Rb^+$  и  $Cl^-$  в Ia по уравнению Нернста-Эйнштейна.



*Рис. 4. Зависимость степени превращения (F) от времени (t) при сорбции RbCl из этанольного раствора полимером Ia при 298 К.*

В работе показано, что коэффициент диффузии хлорида рубидия ( $3 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с), полученный из кинетических данных, значительно меньше величин коэффициентов самодиффузии ионов  $Rb^+$  и  $Cl^-$  ( $(5 \div 8) \cdot 10^{-9}$  и  $(4 \div 5) \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с), так как медленная диффузия ионов в зерне полимера сопровождается обратимой реакцией комплексообразования катионов с краун-эфирами в фазе сорбента. Сопоставление значений D и  $D_i$  позволяет оценить величину константы равновесие (13). Так, константа образования комплекса  $Rb^+$  с дибензо-18-краун-6 в полимерной фазе составляет  $\approx 110^3$  кг/моль. Эта величина сопоставима со значениями константы образования комплексов  $Rb^+$  с дибензо-18-краун-6 в органических растворителях [2].

**Четвертая глава** посвящена рассмотрению взаимодействия сетчатых полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов (2a - 2d) с водными растворами электролитов.

Полимеры 2a - 2d, благодаря наличию в своей структуре гидроксигрупп, способных диссоциировать с образованием свободных протонов, вступают в реакцию ионного обмена. Взаимодействие полимеров 2a - 2d с щелочными



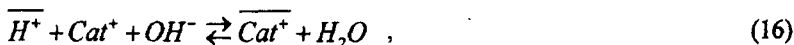
растворами электролитов, включающее процесс обмена протонов иммобилизованного каликсрезорцидина на катионы из раствора



и реакцию нейтрализации



описывается равновесием



где черта над символом означает принадлежность компонента к полимерной фазе, *Cat* - сорбируемый катион.

*Ионообменные свойства сетчатых полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов.* Значения динамической ионообменной ёмкости полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов и геометрические параметры сорбируемых катионов приведены в табл. 4.

**Таблица 4**  
**Динамическая ионообменная ёмкость сетчатых полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов**

Катион	Диаметр, Å	Динамическая ионообменная ёмкость, моль/кг			
		2a	2b	2c	2d
Na <sup>+</sup>	1.96	5.0 ± 0.2	3.8 ± 0.1	3.80 ± 0.15	3.38 ± 0.15
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.45	3.6 ± 0.2	2.2 ± 0.2	3.9 ± 0.2	3.3 ± 0.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	6.94		3.8 ± 0.2	3.86 ± 0.15	3.32 ± 0.15
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	8.00		3.8 ± 0.2	3.67 ± 0.15	3.20 ± 0.15
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	9.98		2.7 ± 0.2	2.83 ± 0.15	2.89 ± 0.15

Полная динамическая ионообменная ёмкость полимеров 2a - 2d по 0.1 М NaOH, составляющая 3.4 - 5.0 моль/кг, сравнима с характеристиками [3] сильнокислотных катеонитов и превышает ёмкость резорцинформальдегидных смол. Различие в значении полной динамической ёмкости полимеров 2a - 2d обусловлено разной молекулярной массой иммобилизованных каликс[4]резорцинаренов. Полная динамическая ионообменная ёмкость поли-

меров 2a - 2d в пересчёте на иммобилизованный каликс[4]резорцинарен одинакова и составляет в пределах ошибки эксперимента 4 моля катионов  $\text{Na}^+$  на моль макроциклов. Действительно, количество ионогенных групп (способных к диссоциации резорциновых ОН-групп), приходящихся на одно каликс[4]резорцинареновое звено, у всех полимеров одинаково и равно 8. Но в связи с существенными различиями в значениях констант ионизации ОН-групп резорцина ( $pK_{a1}=9.15$ ,  $pK_{a2}=11.33$ ) в реакции обмена на однозарядные катионы может участвовать четыре протона каликс[4]резорцинаренового звена (по одному на каждый резорциновый фрагмент). Ионообменная ёмкость 2b - 2d по катионам  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  в пределах ошибки эксперимента равна полной динамической ионообменной ёмкости (табл. 4). При сорбции катионов тетрабутиламмония (диаметр 9.98 Å) наблюдается снижение ёмкости всех полимеров, что может быть обусловлено ограниченной доступностью ионообменных центров в полимерах для больших катионов. Ионообменная ёмкость полимеров 2a и 2b по катионам аммония (табл. 4) не достигает полной ионообменной ёмкости, по-видимому, из-за того, что значение pH раствора слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  слишком низко для ионизации всех активных групп полимеров 2a и 2b. Ёмкость полимеров 2c и 2d по катионам аммония равна полной ионообменной ёмкости, что может быть обусловлено меньшим значением  $pK_a$  ионогенных групп (меньшим сродством к протону), либо большим сродством к катионам аммония полимеров 2c и 2d, отличающихся от полимеров 2a и 2b наличием в структуре элементарного звена (2-фурил)-гидроксиметильных заместителей.

На рис. 5 в качестве примера приведены зависимости ионообменной ёмкости полимеров 2a - 2d по катионам  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  от значения pH равновесных растворов. Кривые потенциметрического титрования полимеров на основе каликсрезорцинаренов (рис. 5) аналогичны кривым титрования резорцинформальдегидных смол [4], содержащих активные ОН-группы, но смещены в область меньших значений pH. Присутствие солевой добавки сдвигает кривые титрования в сторону более высоких равновесных концентраций протонов в растворе. Это свидетельствует о протекании ионного обмена при больших концентрациях катионов и в отсутствие щелочного агента.

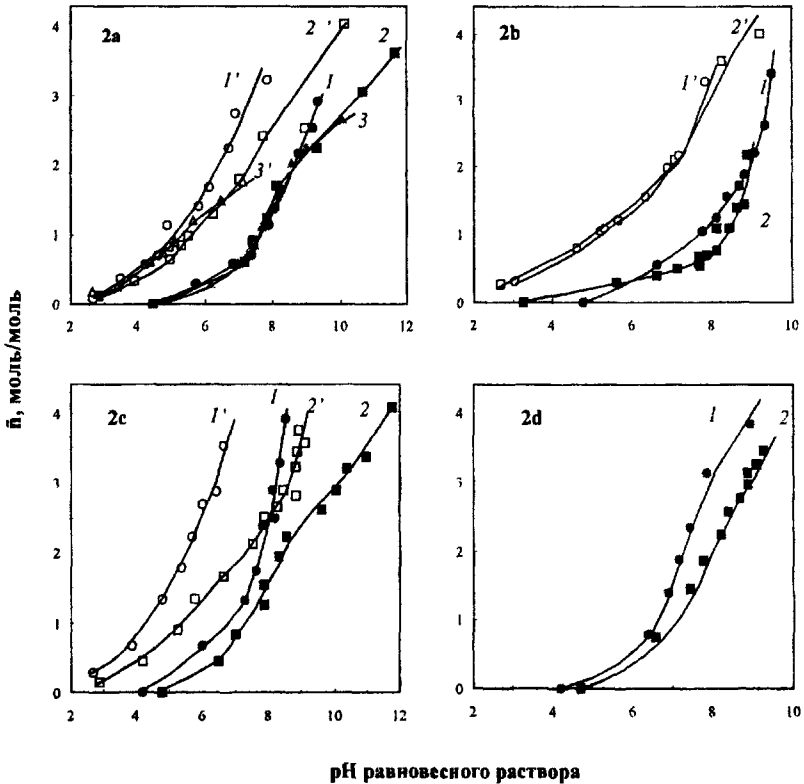


Рис.5. Кривые потенциметрического титрования полимеров 2а-2д водными растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1),  $\text{NaOH}$  (2),  $\text{CsOH}$  (3) и растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1'),  $\text{NaOH}$  (2'),  $\text{CsOH}$  (3'), содержащими хлориды соответствующих катионов  $\bar{x}$  - количество поглощенных противоионов в расчете на иммобилизованный каликс[4]резорцинарен

Анализ кривых титрования позволил построить ряды средства сетчатых полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов к однозарядным катионам:

- 2а -  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+ \leq \text{NH}_4^+$ ;
- 2б -  $\text{Na}^+ < (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ,  $\text{NH}_4^+ < (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ;
- 2с -  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ < (\text{CH}_3)_4\text{N}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+$ ;
- 2д -  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+$ .

Полимеры 2с и 2d, содержащие (2-фурил)-гидроксииметильные производные каликсрезорцинаренов, проявляют большее сродство к катионам натрия и аммония, чем полимеры 2а и 2b. Для количественной оценки влияния заместителя в структуре элементарного звена на сродство полимеров к различным катионам было проведено термодинамическое рассмотрение взаимодействия полимеров 2а и 2с с растворами, содержащими катионы натрия и аммония.

*Термодинамика взаимодействия полимеров на основе С-тетраметилкаликс[4]резорцинарена (1а) и (2-фурил)-гидроксииметилтетраметилкаликс[4]резорцинарена (1с) с водными растворами, содержащими катионы натрия или аммония.* На основании экспериментальных данных по сорбции катионов натрия и аммония из щелочных растворов, содержащих NaCl или NH<sub>4</sub>Cl соответственно, рассчитаны значения логарифмов констант равновесия (16) по уравнению:

$$\lg K = \lg \frac{\bar{m}_{cat^+}}{\bar{m}_{H^+}} - \lg(m_{cat^+} \gamma_{\pm}) + \lg a_w + 14 - pH, \quad (17)$$

где  $\bar{m}_i, m_i$  - моляльность компонента в полимерной фазе и растворе соответственно;  $\gamma_{\pm}$  - средний ионный моляльный коэффициент активности электролита;  $a_w$  - активность воды.

На рис. 6 приведены зависимости значений  $\lg K$  от молярной доли катионов натрия и аммония в фазе полимеров ( $\bar{x}_{cat}$ ).

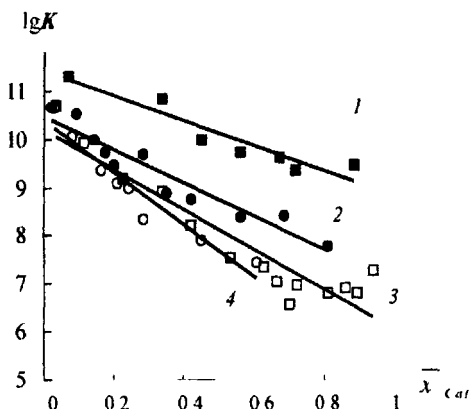
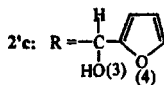
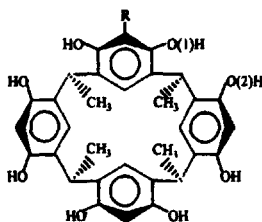


Рис. 6. Логарифмы констант равновесия (16) при взаимодействии NH<sub>4</sub>OH с 2с (1), 2а (2), NaOH с 2с(3), 2а(4)

Значения константы равновесия (16) экспоненциально зависят от молярной доли противоионов в полимерной фазе - функции  $\lg K(\bar{x}_{Cat})$  описываются уравнениями прямых (коэффициенты линейной корреляции составляют 0.93-0.98). Это обусловлено, по-видимому, аддитивным вкладом парциальных энергий Гиббса отдельных компонентов в общее изменение дифференциальной энергии Гиббса процесса (16). Взаимное расположение прямых на рис. 6 отражает относительную селективность полимеров 2a и 2c к катионам натрия и аммония. Исходя из значений констант равновесия (16), можно сказать, что сродство 2a и 2c к катионам увеличивается в последовательности:  $Na^+ < NH_4^+ < H^+$ . Вместе с тем, функция  $\lg K$  от  $\bar{x}_{NH_4^+}$  (рис. 6, прямая /) для ионита 2c имеет большее значение по сравнению с аналогичной функцией для ионита 2a (рис. 6, прямая 2) во всем интервале противоионных составов. Уменьшение дифференциальной энергии Гиббса процесса (16) с участием катиона аммония, полимеров 2c и 2a, рассчитанное по уравнению  $\Delta\Delta G_{\bar{x}_{NH_4^+}} = -RT(\ln K_{2c} - \ln K_{2a})_{\bar{x}_{NH_4^+}}$ , составляет 6-9 кДж/моль. То есть сродство полимера на основе (2-фурил)-гидроксиметильных производных С-тетраметилкаликс[4]резорцинарена к катионам аммония на 6-9 кДж/моль больше, чем полимера 2a.

Большее сродство полимеров 2c и 2d по сравнению с полимерами 2a и 2b к катионам аммония и натрия может быть обусловлено усилением взаимодействия  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  с элементарным звеном полимеров 2c и 2d. Для оценки особенностей взаимодействия катионов с иммобилизованными калликс[4]резорцинаренами (в рамках комплекса программ Chem 3D Pro, Cambridge Soft Corporation) проведен полуэмпирический квантово-химический расчет энтальпий образования и геометрии возможных структур С-тетраметилкаликс[4]резорцинарена (2'a), (2-фурил)-гидроксиметил-тетраметилкаликс[4]резорцинарена (2'c), а также натриевых и аммониевых солей ( $LH_{4-n}^{n-}Cat_n^+$ ) калликсаренов 2'a и 2'c:



В соединениях  $LH_3Cat^+$  минимальную теплоту образования имеют структуры, получающиеся при замещении катионами аммония или натрия протонов у O(1) как в 2'а, так и в 2'с. При этом электростатические взаимодействия  $Cat^+ - O(3)$ ,  $Cat^+ - O(4)$ , возможные в солях  $LH_3^-Cat^+$ , образованных соединением 2'с, будут приводить к уменьшению энергии системы катион - анион каликсрезорцинарена в целом. Увеличение расстояния (табл. 5) между катионом  $Na^+$  и отрицательно заряженным атомом кислорода O(1) с 2.4 в 2'а до 2.7 Å в 2'с должно сопровождаться ослаблением электростатических взаимодействий в натриевых солях 2'с.

Таблица 5

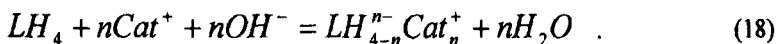
Межатомные расстояния в солях соединений 2'а и 2'с, полученных замещением протонов при O(1) на  $Na^+$  или  $NH_4^+$ , рассчитанные методом MNDO/PM3

Соединение	Cat <sup>+</sup>	Расстояние до атомов кислорода, Å			
		O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
2'а	Na <sup>+</sup>	2.41	3.66		
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.66	3.17		
2'с	Na <sup>+</sup>	2.71	3.35	3.71	4.30
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.70	3.13	3.85	3.95

Примечание: приведены расстояния от атомов Na или N до соответствующего атома O

В аммониевых солях 2'а и 2'с расстояния от катиона до атома O(1) равны между собой и составляют 2.7 Å, а до атома O(2) - 3.2 и 3.1 Å соответственно. Вместе с тем в солях 2'с расстояния между катионом  $NH_4^+$  и атомами O(3) и O(4) составляют 3.9 Å. В результате дополнительные электростатические взаимодействия между  $NH_4^+$  и атомами O(3) и O(4) могут привести к усилению взаимодействия катиона аммония с анионом (2-фурил)-гидрокси-метил-тетраметилкаликс[4]резорцинарена.

В качестве модели реакции (16) с учётом строения элементарных звеньев полимеров 2а и 2с рассмотрено взаимодействие каликс[4]резорцинаренов 2'а и 2'с с гидроксидами натрия и аммония в вакууме



Здесь  $LH_4$  – каликс[4]резорцинарены 2'а или 2'Cat<sup>+</sup> – катион  $Na^+$  или  $NH_4^+$ ;  $LH_{4-n}^{n-}Cat_n^+$  – соединения, образующиеся в результате обмена протонов гидроксигрупп соединений 2'а и 2'с на катионы  $Na^+$  или  $NH_4^+$ ;  $n$  – целое число, не превышающее 4.

Энтальпия процесса (18), протекающего с участием 2'с, во всём исследованном интервале составов меньше энтальпии соответствующих взаимодействий с участием 2'а. Причем изменение энтальпии обмена первых двух протонов, т. е.  $\Delta H_{n=1}^0$  и  $\Delta H_{n=2}^0$ , в 2'с (у O(1) и O(2)) катионами  $Na^+$  меньше изменения энтальпии соответствующих обменов в 2'а на 9 и 13 кДж/моль, а значения  $\Delta H_{n=1}^0$ ,  $\Delta H_{n=2}^0$  при обмене протонов в 2'с у 0(1) и 0(2)) катионами  $NH_4^+$  на 36 и 17 кДж/моль меньше, чем при соответствующих обменах в 2'а.

Тепловой эффект процесса (16) складывается из тепловых эффектов ионного обмена (14) и реакции нейтрализации (15). Энергетические характеристики процесса (15) не зависят от природы полимера и катиона. Более того, значительный вклад теплового эффекта реакции нейтрализации затрудняет экспериментальное определение и последующее сравнение энтальпии процесса взаимодействия каликсаренсодержащих полимеров с различными электролитами. Поэтому была предпринята попытка прямой микрокалориметрии ионообменного процесса (14).

Значения дифференциальной энтальпии обменов  $H^+ - Na^+$  и  $H^+ - NH_4^+$  в каликсаренсодержащих полимерах 2а и 2с приведены на рис. 7 в виде точек на серединах отрезков, отражающих изменение  $\bar{x}_{Cat}$  в процессе измерения теплового эффекта ионного обмена. В изученном интервале противоионного состава полимера ( $\bar{x}_{Cat}$ ) значения дифференциальной энтальпии ионного обмена линейно зависят от заполнения 2а и 2с катионами натрия или аммония (коэффициенты линейной корреляции составляют 0.93-0.98). Величина дифференциальной энтальпии ионного обмена наименьшая при сорбции катионов аммония полимером 2с. Причем на рис. 7 прямая 1, соответствующая уменьшению энтальпии ионного обмена  $H^+ - NH_4^+$  в полимере 2с, как и функция  $\lg K_{NH_4}(\bar{x}_{NH_4})$  на рис. 6, соответствующая взаимодействию гидроксида

$\text{NH}_4^+$  с полимером 2с, статистически достоверно располагается выше прямых 2, 3 и 4. То есть уменьшение дифференциальной энтальпии сорбции аммония при введении (2-фурил)-гидроксиметильного заместителя в структуру элементарного звена полимера на основе С-тетраметилкаликс[4]резорцинарена коррелирует с увеличением сродства полимера к катионам аммония.

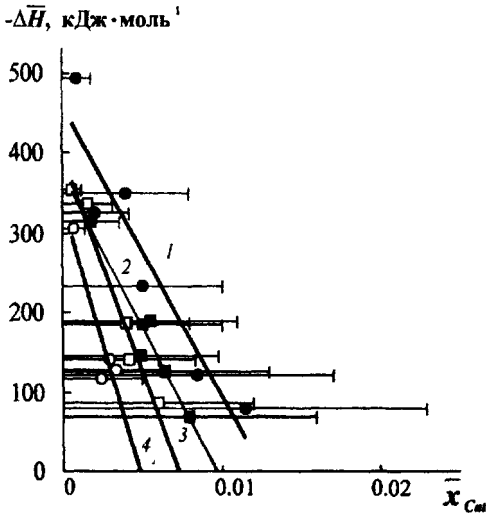


Рис. 7. Дифференциальные энтальпии ионного обмена:  $\text{H}^+$  на  $\text{NH}_4^+$  в 2с (1), 2а (2); на  $\text{Na}^+$  в 2а (3), 2с (4).

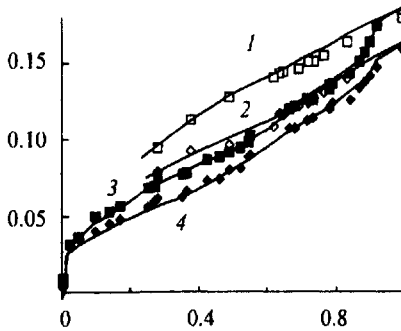
Таким образом, анализ данных о константах равновесия (16), дифференциальных энтальпиях ионного обмена и квантово-химические расчеты показали, что введение (2-фурил)-гидроксиметильного заместителя в структуру каликс[4]резорцинарена способствует усилению взаимодействия катионов с макроциклическим анионом в соединениях  $\text{LH}_{4-n}^+ \text{Cat}_n^+$  и значительно увеличивает сродство полимера 2с к катионам аммония по сравнению с полимером 2а.

Поскольку одним из факторов, определяющих ионообменную селективность полимеров, является энергия набухания, а в работе рассматривается взаимодействие каликсаренсодержащих ионитов с электролитами в воде, проведено изучение термодинамики гидратации сетчатых полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов.

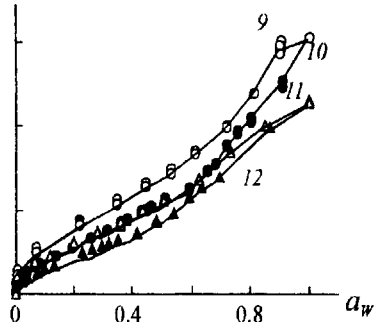
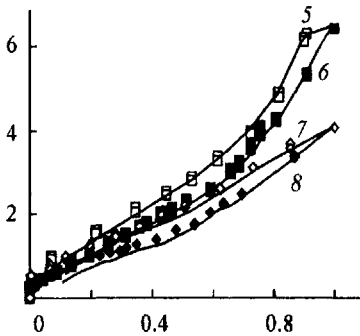


**Гидратация сетчатых каликсареносодержащих полимеров.** Экспериментальные изотермы адсорбции паров воды водородной и солевой формами полимеров 2a - 2d приведены на рис. 9 в координатах:  $a$  - масса воды, адсорбированной граммом сухого полимера,  $a_w$  - активность воды.

$a$ , г H<sub>2</sub>O/г



**Рис. 8.** Сорбция паров воды H-формой полимеров 2a (1, 3), 2b (2, 4); Na-формой полимеров 2a (5, 6), 2b (7, 8), 2c (9, 10) 2d (11, 12) при 298.15 К: 3, 4, 6, 8, 10, 12 – адсорбция, 1, 2, 5, 7, 9, 11 – десорбция.



Изотермы адсорбции воды каликсареносодержащими полимерами относятся ко II типу изотерм согласно классификации БДДТ, соответствующему полимолекулярной адсорбции. Для всех полимеров наблюдается петля гистерезиса адсорбционной и десорбционной ветвей, тип которой характерен для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или состоящих из плоскопараллельных частиц.

Экспериментальные данные по адсорбции паров воды полимерами **2a-2d** обработаны в прямолинейных координатах уравнения полимолекулярной адсорбции Арановича [5]:

$$a_w / (1 - a_w)^{1/2} a = 1 / C a_m + a_w / a_m \quad (19)$$

Здесь  $a_w$  - активность воды;  $a$  - масса адсорбированной воды в расчете на 1г полимера;  $a_m$  - емкость мономолекулярного слоя;  $C = [\exp(-\Delta q/RT) - 1] \rho_v / \rho_l$ , где  $\Delta q$  - дифференциальная теплота адсорбции при малом заполнении;  $\rho_v$  - плотность насыщенного пара воды;  $\rho_l$  - плотность жидкой воды;  $T$  - температура;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Уравнение (19) удовлетворительно описывает адсорбцию паров воды каликсаренсодержащими полимерами в интервале значений  $a_w$  от 0.06 до 0.75 (величина коэффициента линейной корреляции превышает 0.98). В табл. 6 приведены вычисленные методом наименьших квадратов значения некоторых параметров уравнения (19), а также термодинамические функции набухания каликсаренсодержащих полимеров в воде.

Таблица 6

Параметры изотермы адсорбции воды и интегральные термодинамические функции набухания в воде каликсаренсодержащих полимеров при 298.15 К

Полимер	$a_m \cdot 10^2$ , г Н <sub>2</sub> О/г	$-\Delta q$ , кДж/моль Н <sub>2</sub> О	$n_m$ , моль/моль	$-\Delta G_{\text{наб}}^*$ , кДж/моль	$-\Delta H_{\text{наб}}^*$ , кДж/моль	$-\Delta S_{\text{наб}}^*$ , Дж/моль К
<b>Н-форма полимеров</b>						
<b>2a</b>	7.3±0.4	33.7 ± 1.0	3.0 ± 0.2	32±2	40±3	28±11
<b>2b</b>	6.6±0.3	32.6 ± 0.4	4.0 ± 0.2	34±2	41±4	23±15
<b>Na-форма полимеров</b>						
<b>2a</b>	25±3	29.3±0.3	12.6±1.5	73± 2		
<b>2b</b>	16±3	30.6±0.5	10.0±2.0	75±2		
<b>2c</b>	23±2	29.9±0.2	14.4±1.3	94±2		
<b>2d</b>	22±5	29.0±0.6	15.5±3.0	86±2		

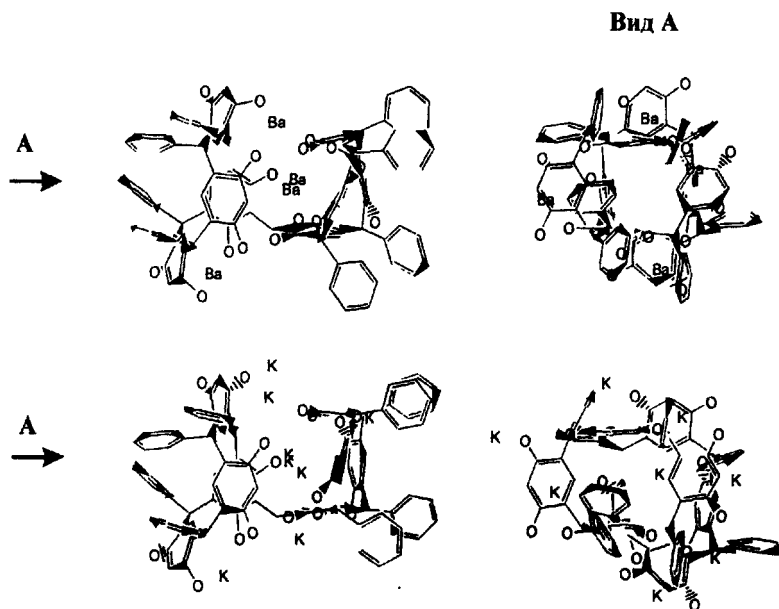
Величина дифференциальной теплоты адсорбции при малом заполнении для полимеров **2a-2d** составляет  $-(29 \div 34)$  кДж на моль воды и свидетельствует о физическом характере адсорбции воды каликсаренсодержащими полимерами. Адсорбция воды полимерами **2a**, **2b** в Н-форме протекает с формированием первого адсорбционного слоя за счёт образования водородных связей между 3-4 молекулами  $H_2O$  и ОН-группами элементарного звена полимера. В случае Na-формы полимеров **2a-2d** мономолекулярный адсорбционный слой формируется из 10-15 молекул воды в расчёте на иммобилизованный каликс[4]резорцинарен как за счет образования водородных связей, так и за счет ион-дипольных взаимодействий.

Интегральная свободная энергия набухания (табл. 6) во всех изученных системах отрицательна, что свидетельствует о самопроизвольности адсорбции паров воды сетчатыми каликсаренсодержащими полимерами, причем процесс сорбции, вероятно, определяется уменьшением энтальпии системы, как это показано для Н-формы полимеров. Отрицательные значения интегральной энтропии сорбции воды Н-формой полимеров **2a** и **2b** могут быть обусловлены, прежде всего, изменением конфигурационной энтропии матрицы, как и при гидратации других слабokислотных ионитов.

**Пятая глава** посвящена изучению ионообменной селективности полимеров на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена, сетчатая структура которых сформирована при темплатном синтезе на матрицах катионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ .

Минимизированные по энергии методом ММ2 структуры  $Ba^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  форм димера С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена (рис. 9), моделирующего простейший элемент структуры полимера **2b**, несколько отличаются своей организацией - при переходе от бариевой к натриевой и далее калиевой солям изменяется угол и увеличиваются расстояния между макроциклами. Полимеры, полученные резольной поликонденсацией С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена с формальдегидом в щелочных растворах, содержа-

ших катионы, отличающиеся друг от друга размером, величиной заряда, должны иметь структурные различия, которые могут проявиться в повышенной селективности к матрицеобразующему катиону.



*Рис. 9. Структуры бариевой и калиевой солей димера С-тетрафенил-каликс[4]резорцинарена, минимизированные по энергии в рамках программы MM2.*

Для количественной оценки влияния природы матрицеобразующего катиона на селективность взаимодействия сетчатых каликсаренсодержащих полимеров с катионами рассмотрены равновесия ионных обменов  $Ba^{2+}-H^+$ ,  $Na^+-H^+$ ,  $K^+-H^+$ ,  $Na^+-K^+$  и  $Na^+-NH_4^+$  в полимерах, полученных темплатным синтезом на матрицах катионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ . На рис. 10 приведены значения исправленных коэффициентов селективности ионных обменов  $Na^+-Cat^+$  ( $Cat^+= NH_4^+$ ,  $K^+$ ) в полимерах 2b, синтезированных на матрицах  $Na^+$  и  $K^+$ ,

вычисленные на основании экспериментальных данных о равновесных составах фаз по уравнению

$$k_{Na/Cat}^a = \frac{\bar{m}_{Na}}{\bar{m}_{Cat}} \cdot \frac{m_{Cat} \gamma_{\pm}(CatCl)}{m_{Na} \gamma_{\pm}(NaCl)}$$

Значения логарифмов исправленных коэффициентов селективности обмена катионов аммония или калия катионами натрия на 1.2-1.5 единицы выше для полимера, синтезированного на матрице  $Na^+$ , чем для полимера, сформированного на матрице  $K^+$ .

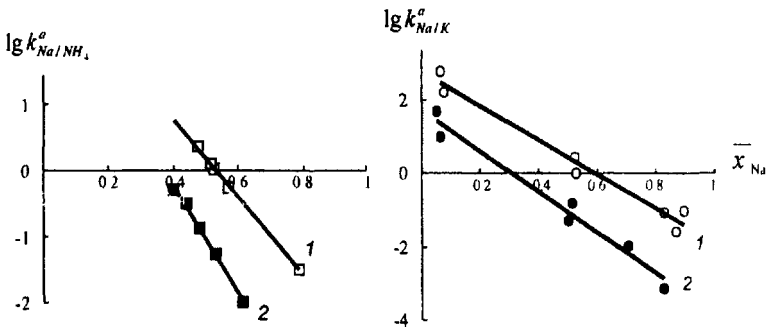


Рис. 10. Логарифмы исправленных коэффициентов селективности ионного обмена  $Na^+-NH_4^+$  и  $Na^+-K^+$  в полимерах: 1- синтезированном на матрице  $Na^+$ , 2- синтезированном на матрице  $K^+$ , в зависимости от молярной доли катионов натрия в полимерной фазе ( $\bar{x}_{Na}$ ).

Уменьшение дифференциальной энергии Гиббса катионных обменов  $Na^+-NH_4^+$  и  $Na^+-K^+$ , вычисленное по уравнению  $\Delta\Delta G_{Na/Cat} = -RT(\ln k_{Na/Cat, матрица Na^+}^a - \ln k_{Na/Cat, матрица K^+}^a)$ , отражает увеличение сродства полимера 2b, к матрицеобразующему катиону на 7.5-8 кДж/моль.

**Шестая глава** посвящена рассмотрению возможностей расчета равновесных составов фаз при сорбции электролитов из многокомпонентных растворов сетчатыми полимерами на основе макроциклических соединений.

При сорбции смеси  $n$  электролитов с общим анионом  $Cat_1(An)_{z_1}, \dots, Cat_i(An)_{z_i}, \dots, Cat_n(An)_{z_n}$  сетчатыми полимерами на основе краун-эфиров в системе протекает  $n$  независимых реакций (10). Равновесное распределение смеси электролитов между фазами сорбента и раствора может быть описано системой (20), включающей  $n$  уравнений (11) для констант равновесия (10) и уравнения, выражающие электронейтральность фаз,

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{Cat_i(An)_{z_i}} = \frac{\bar{m}_{Cat_i} \bar{m}_{An}^{z_i}}{\left( E - \sum_1^n \bar{m}_{Cat_i} \right) m_{Cat_i} m_{An}^{z_i} \gamma_{\pm}^{(z_i+1)}} \quad n \text{ уравнений} \\ \dots\dots\dots \\ \bar{m}_{NO_3} = \sum_1^n z_i \bar{m}_{Cat_i} \\ m_{NO_3} = \sum_1^n z_i m_{Cat_i} \end{array} \right. \quad (20)$$

В табл. 7 представлены значения констант равновесия, рассчитанные с использованием системы уравнений (20) по экспериментальным данным о равновесных составах фаз при сорбции нитратов щелочных металлов, меди и серебра из многокомпонентных растворов полимером на основе дибензо-18-краун-6. В рассмотренном диапазоне концентраций они являются постоянными величинами, тождественными значениям констант равновесия сорбции соответствующих электролитов из бинарных растворов, вычисленным по уравнению (11). Независимость значения константы сорбции электролита от присутствия и концентрации посторонних ионов в системе позволяет рассчитать концентрацию электролита в полимере, находящемся в равновесии с многокомпонентным раствором, используя значения констант сорбции солей из бинарных растворов.

Константы равновесия сорбции электролитов из бинарных и многокомпонентных растворов  
сетчатым полимером 1а

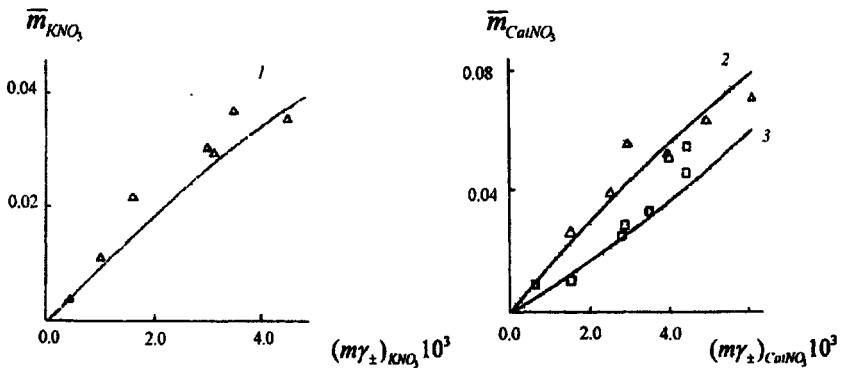
Состав раствора	Расчетная формула	$\lg K_{Cat(NO_3)_z}$				
		NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	RbNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(11)	0.56±0.17				
KNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(11)		1.23±0.07			
RbNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(11)			1.10±0.05		
AgNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(11)				1.02±0.10	
KNO <sub>3</sub> , AgNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(20)		1.28±0.08		1.15±0.06	
NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , RbNO <sub>3</sub> , AgNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(20)	0.47±0.18	1.37±0.07	1.08±0.14	1.13±0.04	
AgNO <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	(11)				3.47±0.03	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	(11)					3.5±0.1
AgNO <sub>3</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	(20)				3.44±0.06	3.6±0.1

Например, решая систему уравнений (20) для смеси 1:1 электролитов с общим анионом ( $Cat, An$ ), рассчитали концентрацию  $i$ -го катиона в полимерной фазе:

$$\bar{m}_{Cat_i} = \frac{K_{Cat_i, An} m_{Cat_i} \gamma_{\pm}}{2} \left\{ \left[ \left( \sum_i^n (m_{Cat_i} \gamma_{\pm}) \right)^2 + \frac{4E \sum_i^n m_{Cat_i}}{\sum_i^n (K_{Cat_i, An} m_{Cat_i})} \right]^{\frac{1}{2}} - \sum_i^n (m_{Cat_i} \gamma_{\pm}) \right\}, \quad (21)$$

где  $K_{Cat_i, An}$  - константа равновесия, вычисленная из экспериментальных данных по сорбции электролита  $Cat_i, An$  из бинарного раствора.

На рис. 11 показаны расчетные зависимости содержания  $AgNO_3$  и  $KNO_3$  в полимере на основе дибензо-18-краун-6, приведенном в равновесие с многокомпонентными растворами, и экспериментальные данные. Видно, что с учетом погрешности определения равновесных составов фаз и констант равновесия рассчитанные концентрации электролитов в фазе полимера совпадают с результатами измерений.



**Рис. 11.** Зависимость моляльности электролита в *1a* от его активности в многокомпонентном растворе: 1 -  $KNO_3$  при  $m_{NaNO_3} \gamma_{\pm} = 0.0029$ ,  $m_{RbNO_3} \gamma_{\pm} = m_{AgNO_3} \gamma_{\pm} = 0.0023$ ; 2 -  $KNO_3$  при  $(m_{KNO_3} \gamma_{\pm} + m_{AgNO_3} \gamma_{\pm}) = 0.0133$ ; 3-  $AgNO_3$  при  $(m_{KNO_3} \gamma_{\pm} + m_{AgNO_3} \gamma_{\pm}) = 0.0133$ . Линия - расчет, точки - эксперимент.



## ВЫВОДЫ

1. Установлена стехиометрия взаимодействия макроциклических соединений с электролитами в фазе сетчатых полимеров. Показано, что иммобилизованные дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 образуют с катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , и  $\text{Pb}^{2+}$  координационные соединения состава 1:1; анионы в состав комплекса не входят. Сетчатые полимеры на основе каликс[4]резорцинаренов проявляют свойства слабокислотных ионитов. В реакции катионного обмена участвуют четыре протона резорциновых ОН-групп иммобилизованного каликс[4]резорцинарена.

2. Рассчитаны значения констант равновесия в системах: краунсодержащий полимер - водный или этанольный раствор электролита, каликсаренсодержащий полимер - водный раствор гидроксида натрия или аммония при 298 К. Константы равновесия сорбции электролитов краунсодержащими полимерами остаются постоянными величинами в изученном интервале концентраций электролита в полимерной фазе. Константы равновесия процесса взаимодействия каликсаренсодержащих полимеров с щелочными растворами электролитов экспоненциально зависят от молярной доли противоионов в полимерной фазе.

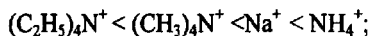
3. Сродство полимера на основе дибензо-18-краун-6 к однозарядным катионам увеличивается в ряду  $\text{Li}^+ \ll \text{Na}^+ < \text{Ag}^+, \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ ; к двухзарядным катионам - в ряду  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+} \ll \text{Pb}^{2+}$ . Константы переноса солей с общим катионом из водных растворов в краунсодержащий полимер увеличиваются с возрастанием энергии гидратации анионов в последовательности  $\text{CH}_3\text{COO}^- \leq \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- \ll \text{Pic}^-$ . Переход от водных к этанольным растворам приводит к увеличению значений констант равновесия сорбции электролитов краунсодержащими полимерами.

Сродство каликсаренсодержащих полимеров к однозарядным катионам увеличивается в рядах:

полимер на основе С-тетраметилкаликс[4]резорцинарена -  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+, \text{Cs}^+, \text{Na}^+ \leq \text{NH}_4^+$ ;

полимер на основе С- тетрафенилкаликс[4]резорцинарена -  $\text{Na}^+ < (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+, \text{NH}_4^+ < (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ;

полимер на основе (2-фурил)-гидроксиметил-тетраметилкаликс[4]резорцинаренов -



полимер на основе (2-фурил)-гидроксииметил-тетрафенилкаликс[4]резорцинарен -  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+$ .

4. Изучена термодинамика взаимодействия сетчатых полимеров на основе макроциклических соединений с растворами электролитов. Установлено, что уменьшение изобарно-изотермического потенциала в системе полимер на основе дибензо-18-краун-6 - водный раствор  $\text{KNO}_3$ , обусловленное протеканием процесса сорбции, определяется уменьшением энтальпийной составляющей. Показано, что введение (2-фурил)-гидроксииметильного заместителя в структуру каликс[4]резорцинарена способствует усилению взаимодействия катионов аммония с макроциклами, сопровождается уменьшением дифференциальной энтальпии процесса обмена протонов катионами аммония и приводит к увеличению сродства полимера к катионам аммония.

5. Рассмотрены кинетика и механизм взаимодействия краунсодержащих полимеров с электролитами на примере сорбции хлорида рубидия из этанола полимером на основе дибензо-18-краун-6. Установлено, что сорбция хлорида рубидия краунсодержащим полимером контролируется диффузией электролита в полимере, сопровождающейся химической реакцией образования комплекса иммобилизованный макроцикл - катион.

6. Изопиестическим и MNDO/PM3 методами изучена гидратация полимеров на основе каликс[4]резорцинаренов. Показано, что адсорбция паров воды сетчатыми каликсаренсодержащими полимерами является физической. Гидратация водородной формы полимеров протекает с построением первого адсорбционного слоя за счёт образования водородных связей между 3-4 молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и OH-группами каликсарена. В случае Na-формы полимеров в качестве центров адсорбции воды выступают гидроксигруппы, отрицательно заряженные атомы кислорода ионизированных OH-групп и катионы натрия; мономолекулярный адсорбционный слой состоит из 10-15 молекул воды в расчёте на иммобилизованный каликс[4]резорцинарен. Уменьшение свободной энергии набухания Na-формы по сравнению с H-формой каликсаренсодержащих полимеров на 40 кДж/моль повышает сродство полимера к катионам натрия.

7. Изучение равновесий катионного обмена в сетчатых полимерах на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена, полученных на матрицах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , показало, что использование темплатного синтеза позволяет в 20-25 раз увеличить коэффициент селективности ионного обмена при сорбции матрицеобразующего катиона.

8. Аддитивность вкладов парциальных энергий сорбции всех компонентов в общее изменение энергии Гиббса процесса позволяет представить равновесие в многокомпонентных по электролиту системах, включающих полимеры на основе макроциклических соединений, как линейную комбинацию равновесий в системах полимер - бинарный раствор электролита. Изучение равновесий сорбции нитратов серебра, меди и щелочных металлов сетчатым полимером на основе дибензо-18-краун-6 из многокомпонентных растворов показало, что для расчета равновесного состава фаз при разделении смесей электролитов в сорбционных процессах с участием краунсодержащего полимера достаточно определить значения констант переноса электролитов в полимер из бинарных растворов.

#### **Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:**

1. Альтшулер Г. Н. Сорбция электролитов краунсодержащими полимерами / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1987. - № 9. - С. 1939-1941.

2. Альтшулер Г. Н. Термодинамика комплексообразования макроциклических полиэфиров с катионами щелочных металлов, таллия, серебра, аммония в полимерной фазе / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова, И. В. Проскунов // Тез. докл. III Всесоюзной конф. «Химия и биохимия макроциклических соединений». - Иваново, 1988. - Ч. II. - С-296.

3. Альтшулер Г. Н. Данные о строении и свойствах краун-соединений, полученных в Лаборатории исследования новых сорбентов / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова, Н. В. Таловская / Уфимский нефтяной ин-т, НТП «Реактив». - Уфа, 1989. - Вып. 1. - С. 38, 54.

4. Альтшулер Г. Н. Сорбция солей серебра и таллия полимером на основе дибензо-18-краун-6 / Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1990. - № 4. - С. 759-761.

5. Альтшулер Г. Н. Термодинамика комплексообразования солей таллия и серебра с дибензо-18-краун-6 в полимерной фазе / Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова // Тез. докл. XIII Всесоюзного Чугаевского совещания. - Минск, 1990. - Ч. II. - С. 309.

6. Альтшулер Г. Н. Взаимодействие макроциклических полиэфиров с солями таллия и серебра / Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова // Материалы Всесоюзного семинара по химии порфиринов и их аналогов. - Самарканд, 1991. - С. 44.

7. Альтшулер Г. Н. Сорбция нитратов щелочных металлов, таллия и серебра краунсодержащим полимером / Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова // Тез. докл. УII Всесоюзной конф. «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии». Воронеж, 1991.-С. 268-269.

8. Альтшулер Г. Н. Предрасчёт равновесного состава краунсодержащего сорбента при адсорбции электролитов из многокомпонентных растворов / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, И. В. Проскунов // Применение мат. методов для описания и изучения физико-хим. Равновесий: Тез. докл. VII школы-семинара. Новосибирск, 1992. - С. 34-35.

9. Альтшулер Г. Н. Сорбция нитратов щелочных металлов и серебра из бинарных и многокомпонентных растворов краунсодержащим полимером / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова // Изв. АН. Сер. хим. - 1993. - № 3. - С. 464-466.

10. Альтшулер Г. Н. Сорбция солей меди полимером на основе дибензо-18-краун-6-эфира / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова // Изв. АН. Сер. хим. - 1995.-№ 1.-С. 67-69.

11. Альтшулер Г. Н. Сорбция хлорида рубидия краунсодержащим полимером / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова //Изв. АН. Сер. хим. - 1995. - № 6. - С. 1025-1027.

12. Альтшулер Г. Н. Супрамолекулярные взаимодействия 1:1 электролитов с макроциклами в полимерах / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Н. В. Малышенко, Е. В. Остапова // Материалы УI Международной конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». - Иваново, 1995.-С. L-3.

13. Альтшулер Г. Н. Супрамолекулярные взаимодействия 2:1 электролитов с макроциклами в полимерах / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова // Материалы УI Международной конф. «Проблемы сольватации

ции и комплексообразования в растворах». - Иваново, 1995. - С. L-42.

14. Альтшулер Г. Н. Взаимодействие иммобилизованных макроциклических полиэфиров с электролитами / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова // Материалы VII Международной конф. по химии порфиринов и их аналогов. - СПб., 1995. - С. 169.

15. Альтшулер Г. Н. Сорбция нитратов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  краунсодержащим полимером / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова // Журн. физ. хим. - 1996. - № 7. - С. 1338-1339.

16. Остапова Е.В. Термодинамика сорбции  $\text{KNO}_3$  краунсодержащим полимером / Е. В. Остапова, Г. Н. Альтшулер // Изв. АН. Сер. хим. - 1998. - № 7. - С. 1350-1352.

17. Альтшулер Г. Н. Термодинамика взаимодействия  $\text{KNO}_3$  с иммобилизованным дибензо-18-краун-6-эфиром в полимерной фазе / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова // Журн. физ. хим. - 1998. - Т. 72. - № 10. - С. 1812-1815.

18. Альтшулер Г. Н. Моделирование и термодинамика взаимодействия воды и пиридина с каликсаренсодержащими сорбентами / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, О. Н. Федяева // Сб. научных трудов V-Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах». - М., 1999. - С. 46-48.

19. Альтшулер Г. Н. Гидратация иммобилизованных каликс[4]-резорцинаренов / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, О. Н. Федяева // Сб. научных трудов XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. - Иваново, 1999. - С. 275-278.

20. Альтшулер Г. Н. Синтез и свойства иммобилизованных каликс[4]резорцинаренов / Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Е. В. Остапова, Л.А. Сапожникова // Сб. научных трудов XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, - Иваново, 1999. - С. 185-187.

21. Альтшулер Г. Н. Структура и термические превращения иммобилизованного 2,8,14,20-тетрамил-4,6,10,12,16,18,22,24-октагидроксикаликс[4]резорцинарена / Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Е. В. Остапова, Л. А. Сапожникова // Сб. научных трудов XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. - Иваново, 1999. - С. 188-190.

22. Альтшулер Г. Н. Взаимодействие полимера на основе С-фенилкаликс[4]резорцинарена с катионами четвертичных аммониевых оснований и калия / Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Е. В. Остапова // Изв. АН.

Сер. хим. - 2000. - № 8. - С. 1474-1477.

23. Альтшулер Г. Н. Макросетчатые полимеры на основе каликс[4]-резорцинаренов / Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, О. Н. Федяева // Труды VIII Региональной конф. "Проблемы химии и химической технологии". - Воронеж, 2000. - С. 151-152.

24. Альтшулер Г.Н. Сорбенты XXI века. / Г.Н Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е.В. Остапова, О.Н. Федяева // Труды Международной научно-практической конф. "Химия - XXI век: новые технологии, новые продукты". - Кемерово, 2000. - С. 32-34.

25. Альтшулер Г. Н. Новый полимер на основе 1,8,15,22-тетрамил-[4]метациклофан-3,5,10,12,19,24,26-октола / Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова // Высокомолек. соед. В. - 2001. - Т. 43. - № 4. - С. 755-759.

26. Альтшулер Г. Н. Катионный обмен на каликсаренсодержащем полимере / Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова // Журн. физ. хим. - 2001. - Т. 75. - № 4. - С. 695-699.

27. Альтшулер Г. Н. Гидратация каликсаренсодержащих полимеров / Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Е. В. Остапова // Изв. АН. Сер хим. - 2001. - № 8. - С. 1314-1316.

28. Остапова Е. В. Математические модели сорбционных равновесий в многокомпонентных системах / Е. В. Остапова, О. Г Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтшулер // Сб. материалов Международной научно-практической конф. "Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале". - Улан-Удэ, 2001. - С. 179-182

29. Сапожникова Л. А. Мониторинг и сорбционная технология регенерации воды угледобывающих предприятий / Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, Г. Н. Альтшулер // Сб. материалов Международной научно-практической конф. "Энергосберегающие и природоохранное технологии на Байкале". - Улан-Удэ, 2001. - С. 179-182

30. Altshuler H. N. Intercalation compounds based on calixaren derivatives immobilized in polymer phase / H. N. Altshuler, L. A. Sapozhnikova, O. N. Fedyeva, E. V. Ostapova // 11 International Symposium on Intercalation Compounds (28-31 May 2001, Moscow, Russia). - Moscow, 2001. - P. 161.

31. Остапова Е. В. Энтальпии образования производных [1<sub>2</sub>]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола / Е. В. Остапова, О. Г.Альтшулер // Тезисы докладов XIV Международной конф. по хим. термодинамике. - СПб., 2002. -

С. 56.

32. Altshuler H. Cationites based on calix[4]resorcinarene derivatives / H. Altshuler, L. Sapozhnikova, E. Ostapova, O. Fedyaeva, O. Altshuler // *Solv. Ext. and Ion Exch.* - 2002. - V. 20. - № 2. - P. 263-271.

33. Altshuler H. N. Novel network polymers based on calixresorcinarenes / H. N. Altshuler, E. V. Ostapova, O. N. Fedyaeva, L. A. Sapozhnikova, O. H. Altshuler // *Macromol. Symposia.* - 2002. - V. 181. - № 1. - P. 1-4.

34. Альтшулер Г. Н. Дизайн и термодинамика образования супрамолекулярных ансамблей в полимерах / Г.Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, Л. А. Сапожникова, О.Г.Альтшулер // Тезисы докладов XIV Международной конф. по химической термодинамике. - СПб., 2002. - С. 56.

35. Остапова Е. В. Взаимодействие каликсаренсодержащих полимеров с растворами гидроксида аммония / Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтшулер // *Журн. физ. хим.* - 2003. - Т. 77. - № 5. - С. 909-913.

36. Альтшулер Г. Н. Термодинамика образования супрамолекулярных структур в полимерах / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, Л. А. Сапожникова, О. Г. Альтшулер // *Журн. физ. хим.* - 2003. - Т. 77. - № 10. - С. 1838-1841.

37. Altshuler H. N. Supramolecular assemblies based on *cis*-calix[4]resorcinarene in phase of network polymers / H. N. Altshuler, E. V. Ostapova, L. A. Sapozhnikova, N. V. Malysenko, G. Yu. Shkurenko, O. H. Altshuler // Российско-французский симпозиум «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (22-23 сент. 2003 г.). - Казань, 2003. - С. 37.

38. Альтшулер Г. Н. Термодинамика сорбции катионов натрия и аммония катионитами на основе С-каликс[4]резорцинарена / Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, Л. А. Сапожникова, О. Г. Альтшулер // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2004. - № 12. - С. 1-4.

39. Остапова Е. В. Дифференциальные энтальпии ионного обмена протонов на катионы натрия и аммония в сетчатых каликсаренсодержащих полимерах / Е. В. Остапова, Г. Н. Альтшулер // *Журн. физ. хим.* - 2004. - Т. 78. - № 10. - С. 1914-1916.

40. Остапова Е.В. Взаимодействие каликсаренсодержащих ионитов с однозарядными катионами / Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтшулер // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2004. - Т. 4. - Вып. 6. - С. 811-818.

41. Евдошенко А. А. Электропроводность катионита на основе *cis*-тетра(сульфonatoфенил)каликс[4]резорцинарена / А. А. Евдошенко, Е. В. Остапова // Материалы III Всероссийской научной конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». - Томск, 2004. - С. 170.

42. Altshuler H. N. Design of immobilized functional calixarenes via CS Chem3D program complex / H. N. Altshuler, E. V. Ostapova, O. H. Altshuler // Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science. - Novosibirsk, 2004. - P. 77.

43. Ostapova E. V. Computational geometry optimization of oligocalixarenes via MM2 method / E. V. Ostapova, H. N. Altshuler // Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science. - Novosibirsk, 2004. - P. 139.

### Список цитируемой литературы

1. Альшулер Г. Н. Электропроводность краунсодержащих полимеров / Г. Н. Альшулер, М. А. Халяпина // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1990. - № 6. - С. 1688-1689.
2. Izatt R. M. Thermodynamic and Kinetic Data for Cation - Macrocyclic Interaction / R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielson, J. J. Lamb, J. J. Christensen // Chem. Rev. - 1985. - V. 85. - P. 271-339.
3. Иониты. Каталог. - **Черкассы**, 1975. - 36 с.
4. Гриссбах, Р. Теория и практика ионного обмена. - М.: ИЛ, 1963. - 49 с.
5. Аранович Г. Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции // Журн. физ. хим. - 1988. - Т.62. - № 11. - С. 3000-3009.



Подписано к печати 31.01.2005 г. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.  
Бумага офсетная №1. Печ. л. 2,5. Тираж 100 экз. Заказ № 20/67

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». 650043, Кемерово, ул. Красная, 6.  
Отпечатано в типографии издательства «Кузбассвузиздат». 650043, Кемерово, ул. Ермака, 7









02.00



22 ՄԱՐՏ 2005