

избыточные термодинамические функции смещения ($\bar{H}_i^{E,\infty}$, $\bar{S}_i^{E,\infty}$). Установлено, что на четырех рассмотренных НЖФ для алкилпроизводных адамантана значения γ_i^∞ и ω_i^∞ незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о доминирующем вкладе в удерживание адамантильного радикала. При переходе от неполярной OV-101 к полярным НЖФ значения γ_i^∞ и ω_i^∞ для соединений с полярными группами заметно уменьшаются. При образовании растворов «каркасная молекула - полимер» наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля ($\bar{H}_i^{E,\infty} > 0$, $\bar{S}_i^{E,\infty} > 0$), которые обусловлены энергетическими затратами на создание между полимерными молекулами полости для растворяющейся каркасной молекулы. Нужно заметить, что тип коэффициента активности не влияет на величину $\bar{H}_i^{E,\infty}$, между тем как значения $\bar{S}_i^{E,\infty}$ существенно зависят от выбора коэффициента активности. Величины коэффициентов активности позволяют судить о селективности разделения производных на соответствующих сорбентах. Согласно полученным в работе данным, наибольшие различия в значениях γ_i^∞ и ω_i^∞ сорбатов наблюдаются для полярных НЖФ, которые, очевидно, будут обладать наибольшей селективностью разделения по отношению к рассмотренным производным адамантана. Несмотря на ярко выраженный липофильный характер адамантилсодержащих соединений, наиболее предпочтительными сорбентами для их разделения являются полярные НЖФ, содержащие OH-, CN- и другие способные к специфическим взаимодействиям полярные группы.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗИСНОЙ ГРАНИ ГРАФИТА

Кузьменко И.А., Светлов Д.А., Яшкин С.Н.

Самарский государственный технический университет

Графитированная термическая сажа (ГТС) обладает высокой чувствительностью к особенностям геометрического строения молекул адсорбатов, что позволяет на коротких набивных колонках разделять изомеры близкого строения. В качестве объектов исследования были выбраны углеводороды бициклического строения (бицикло[n.m.0]алканы, бицикло[n.m.1]алканы, бицикло[n.m.2]алканы и некоторые бициклоалкены). Расчет равновесных термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) проводили в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции с использованием атом-атомной по-

тенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия в форме Бакингема-Корнера. При молекулярно-статистическом расчете ГХА в условиях равновесной адсорбции параметры ААП для sp^3 -гибридизованного атома С были модифицированы путем введения поправки δ , рассчитанной с использованием константы спин-спинового взаимодействия ($^1J_{C,H}$) [1]. В связи с тем, что не для всех рассмотренных в работе соединений известны данные по геометрии в газовой фазе, необходимые в молекулярно-статистических расчетах геометрические параметры были определены с помощью пакета программ Gamess v.6.0 в рамках метода *ab initio* RHF/6-31G**.

По полученным в работе данным по теплоте и энтропии адсорбции нами были сопоставлены энтальпийный и энтропийный вклады в общую энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы с адсорбентом, пропорциональную свободной энергии Гиббса процесса адсорбции при средней температуре исследованного в работе интервала. Было установлено, что для большинства рассмотренных в работе соединений энтальпийный (энергетический) вклад оказывается меньше энтропийного, что, по всей видимости, обусловлено неплоским строением молекул изученных соединений и сохранением ими при адсорбции вращательных и колебательных степеней свободы относительно плоской поверхности. Следует также отметить, что для *цис*-бицикло[4.1.0]гептана, *цис*-бицикло[4.2.0]октана энтальпийный вклад имеет большее значение, что связано с особенностями геометрического строения и существования предпочтительной ориентации молекулы относительно поверхности ГТС в адсорбированном состоянии.

Изучение соотношения энтальпийного и энтропийного вкладов в энергию адсорбции позволяет определить подвижность молекулы в поле адсорбционных сил. Полученные данные позволяют предсказать порядок элюирования рассмотренных соединений на колонках с ГТС в условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии.

1. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Кузьменко И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005, Т.48, №10, С.139-145.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ.

Лемза К.В., Никольский В.М.

Тверской государственный университет

Катионы 3d- элементов обладают хорошими комплексообразующими свойствами и высокой биологической активностью.