

возможным прогнозировать и описывать экстракционные равновесия более чем в 200 экстракционных системах.

Разработан способ оценки свободных энергий сольватации веществ фазами экстракционных систем на основе специально разработанного метода химического моделирования и простого и быстрого метода межфазного распределения. Проведена оценка влияния сольвофобного и сольватационного эффектов на экстракцию, разработаны эффективные способы управления селективностью и эффективностью экстракционного процесса с участием различных классов органических веществ.

На основе полученных данных разработаны простые экспресс-методики разделения и последующего определения промышленно важных гидрофобных органических веществ природного и синтетического происхождения, а также методики их очистки от примесей.

Исследовано влияние необменной сорбции на равновесие ионного обмена в системах бинарный растворитель – гель, кинетику ионного обмена, перенос заряда и массы через монополярные и биполярные ионообменные мембраны. Определены области составов бинарных водноорганических растворителей, обладающие особыми, свойственными только этим областям, проявлениями эффектов селективной сольватации в распределении и транспорте макро- и микроэлементов. Предложены методы разделения и концентрирования элементов на основе необменной сорбции из смешанных растворителей. Создан банк данных по коэффициентам распределения катионов и анионов в системах ионит – бинарный растворитель.

Эффекты селективной сольватации в граничных слоях жидкостей, наблюдаемые в сорбционных системах с развитой поверхностью межфазного контакта, использованы для разработки методов управления потоками микроэлементов в гетерофазных системах. На этой основе разработаны высокоэффективные сорбенты, предназначенные для глубокой очистки жидких сред (промышленные сточные воды и др.) от токсичных тяжелых металлов (ртуть, свинец, медь, кадмий и др.), а также сорбенты для очистки радиоактивных жидких отходов (дезактивационные жидкости) от радионуклидов цезия и стронция, тяжелых металлов, органических примесей и взвесей.

Установлен неизвестный ранее вид аналитической функции, отражающей взаимосвязь концентраций микроэлементов в жидкой фазе и фазе сорбента, послуживший основой для разработки нового метода определения следов тяжелых металлов.

В результате выполненных за последние 10 лет исследований разработаны физико-химические основы функционирования жидких и пленочных ионоселективных электродов, экстракционных методов разделения и определения ряда органических веществ и ионов металлов, сорбционных методов концентрирования, разделения и определения ионов, а также конкретные методики и приборы для анализа объектов окружающей среды, сельскохозяйственного производства, медицинского назначения и др.

УДК 541

Г.Я. КАБО

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



Кабо Геннадий Яковлевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, зав. лабораторией термодинамики органических веществ НИИ ФХП. Соровский профессор (1995 г.), член наблюдательного Совета Journal of Chemical Thermodynamics. Область научных интересов – химическая термодинамика органических веществ, конформационный анализ, статистическая термодинамика, термодинамический анализ химико-технологических процессов. Автор около 200 научных публикаций, из них трех монографий.

The most important results of investigations of thermodynamic properties of organic compounds, obtained under the supervision of Kabo G. J. at the Department of Physical Chemistry and in the Laboratory of Thermodynamics of Organic Compounds (Institute of Physical and Chemical Research), are reported.

Термодинамические свойства веществ существенным образом зависят от строения молекул, природы их

взаимодействий в веществе и имеют определяющее значение для количественной характеристики термодинамического аспекта реакционной способности, физико-химического обоснования выбора энерго- и ресурсосберегающих вариантов технологий химических производств и создания новых материалов [1-5].

Сотрудниками лаборатории термодинамики органических веществ НИИ ФХП и кафедры физической химии (Г.Я. Кабо, А.А. Козыро, В.В. Смирским, В.В. Диким, А.П. Красулиным, В.М. Севруком) создан уникальный набор калориметрических установок и методик для комплексного измерения термодинамических свойств органических веществ в интервале 5–650 К в трех агрегатных состояниях [6–8]. Проведены измерения нескольких тысяч термодинамических параметров органических веществ, надежность которых неоднократно подтверждалась исследователями Японии, США, Италии, Португалии.

Г.Я. Кабо внесен существенный вклад в развитие методов прогнозирования термодинамических свойств веществ (аддитивных расчетов), базирующихся на классической теории строения молекул. Кабо и Рогановым [1,9,10,11] обосновано использование дополнительного признака классификации эффективных атомов – “цикличности” – и разработаны схемы расчетов энтальпий образования моно- и полициклоалканов с различными структурами молекул, разработаны заместительные методы аддитивных расчетов, доказана принципиальная возможность аддитивных расчетов энтропии и теплоемкости веществ и выполнены серии расчетов. Кабо, Козыро и Диким [12] впервые доказана принципиальная возможность аддитивных расчетов термодинамических свойств кристаллов органических веществ и получены значения аддитивных констант для кристаллов алканов, алкенов, алканолов, кетонов, производных карбамида.

Совместно с профессорами Г.Н. Рогановым и М.Л. Френкелем автором обобщены исследования по термодинамическим аспектам изомерии в монографии [1] и справочнике [3], которые переведены на английский язык и изданы крупнейшими издательствами научной литературы [2, 4]. В этих работах проведена классификация реакций изомеризации, базирующаяся на классической теории строения молекул, установлены закономерности в термодинамических параметрах разных видов, типов реакций, описаны способы экспериментального и теоретического изучения изомеров. Важнейшему феномену органической химии изомерии предложено термодинамическое описание. Впервые в [1, 2] дана новая интерпретация представлений о “чистом веществе”, предложены оригинальные методы расчета термодинамических свойств смесей изомеров и конформеров без кинетических запретов, обобщены результаты экспериментального исследования равновесий изомеров [3,4].

Г.Я. Кабо, Г.Н. Рогановым совместно с профессорами университета в Техасе К.Маршем, М.Френкелем и Р.Вилхойтом подготовлено фундаментальное обобщение результатов статистических расчетов термодинамических свойств веществ, выполненных в 1965–1995 гг. [5]. Эта монография по полноте представления, объему информации о термодинамических свойствах органических веществ в состоянии идеального газа (более 1100 соединений и около 200 тыс. численных значений) не имеет аналогов за последние 30 лет. Издание получило положительные отзывы крупнейших специалистов.

Кабо, Польещуком, Диким и Френкелем усовершенствованы методы статистических расчетов термодинамических свойств органических веществ: определены пределы применимости классического приближения при вычислении вкладов внутреннего вращения в молекулах, разработаны методы расчета приведенных моментов инерции молекулярных инверсий, получены соотношения для расчетов термодинамических свойств смесей таутомеров и конформеров.

Совместно с сотрудниками автором исследовано влияние инверсии внутреннего и общего вращения молекул на термодинамические характеристики перехода жесткий кристалл – пластический кристалл. Установлено, что при образовании жестких кристаллов производных циклогексана и циклопентана происходит спонтанное изменение конформационного состава веществ. Показано, что в рядах сходных по структуре веществ энтропии плавления могут различаться в 6–10 раз, но соблюдается правило примерного постоянства сумм энтропий всех твердофазных переходов $\sum \Delta_i S_i$ [7,13]. Совместно с профессором Марчандом установлено, что для клеточных углеводов $C_{11}H_{14}$ и $C_{14}H_{16}$ температурная область существования пластических кристаллов может достигать более 300 К [13].

В лаборатории термодинамики органических веществ исследованы термодинамические аспекты таутомерии, инверсии циклов конформационных превращений большой группы важных в практическом и теоретическом отношении

веществ: циклогексанола, хлорциклогексана, циклопентанола, хлорциклопентана, циклогексаноноксима, капролактама, карбамида, алкилкарбамидов, биурета, тетразола и др. Обоснованы параметры молекулярных моделей названных соединений [13,14].

Г.Я.Кабо, В.В.Симирским, З.А.Антоновой, А.А.Козыро, В.С.Круком проведено термодинамическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технологий крупнотоннажных производств (около 100 тыс. т/год) капролактама и карбамида. Обоснованы новый режим теплообмена в реакторе дегидрирования циклогексанола, степень послыонного разбавления катализатора в реакторе гидрирования бензола, условия исчерпывающей осушки циклогексаноноксима и раздельного омыления эфиров циклогексанола и гидролиза дианонов. На основании эксергетического анализа предложены рациональные схемы энергопотребления в производствах капролактама и карбамида. Большая часть названных разработок реализована на Гродненском ПО "Азот".

Г.Я.Кабо, А.А.Козыро, В.В.Симирский, В.С.Крук составили базу данных по химическим эксергиям основных и промежуточных продуктов производств карбамида, капролактама, диметилтерефталата и разработали методы теоретического расчета стандартных химических эксергий для научной экспертизы технических проектов, обоснования рационального энергопотребления.

Лаборатория ТОВ участвует в работе по осуществлению международных проектов, а ее сотрудники являются постоянными контрибьютерами крупнейшей базы справочных данных TRC Tables (Texas A&M University).

1. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесия изомеров. Мн., 1986.
2. Kabo G.Ya., Roganov G.N., Frenkel M.L. // *Thermochemistry and Equilibria of Organic Compounds*. New York, 1993. P.377.
3. Френкель М.Л., Кабо Г.Я., Роганов Г.Н. Термодинамические характеристики реакций изомеризации. Мн., 1988.
4. Frenkel M.L., Kabo G.Ya., Roganov G.N. *Thermodynamic Properties of Isomerization Reactions*. Washington; London, 1992.
5. Frenkel M.L., Kabo G. J., Marsh K.N. et al. *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*. Texas USA, 1994. V.I,II.
6. Simirsky V., Kabo G., Frenkel M. // *J. Chem. Thermodyn.* 1987. V.19. P.1121.
7. Diky V.V., Kabo G.J., Kozuro A.A. et al. // *J.Chem.Thermodynamics*. 1994. V.26. P.1001.
8. Кабо Г.Я., Мирошниченко Е.А., Френкель М.Л. и др. // *Известия АН СССР. Сер. хим.* 1990. С.750.
9. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н. // *ДАН БССР*. 1986. Т.30. С.832.
10. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Филиппенко З.А. // *Журн. физ. химии*. 1987. Т.61. №11. С.2885.
11. Роганов Г.Н., Кабо Г.Я., Столярова Л.Г. // *Там же*. 1994. Т.68. №9. С.1553.
12. Kabo G.J., Kozuro A.A., Diky V.V. // *J. Chem. and Eng. Data*. 1995. V.40, №1. P.160.
13. Kabo G.J. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* 1995. V.27. P.953,707; 1994. V.26. P.129; 1993. V.25. P.1409,485,1169; 1992. V.24. P.1,883.
14. Кабо Г.Я. и др. // *Журн. физ. химии*. 1990. Т.64. №2. С.363; №11. С.3402; 1990. Т.64. №3. С.656; 1992. Т.66. №10. С.2583.

УДК 541.64: 678.15

Л.П. КРУЛЬ

МЕТОДЫ СШИВАНИЯ В МОДИФИЦИРОВАНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ



Круль Леонид Петрович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией структурно-химического модифицирования полимеров НИИ физико-химических проблем Белгос-университета. Специалист в области физической и радиационной химии полимеров, автор более 250 научных работ.

A modern state in investigations of synthetic polymer modification by crosslinking has been considered.

К числу перспективных направлений полимерной химии относится разработка физико-химических основ и методов осуществления целенаправленного изменения (т.е. модифицирования) важнейших свойств производимых в промышленности синтетических полимеров.