

Таблица 2. Параметры частных корреляционных зависимостей термодинамических параметров кластеризации $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot K_a$ от числа межмолекулярных Н-Н взаимодействий (в выборках представлены кластеры, приведенные в табл.1)

Кластер	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
60°	ΔH_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$8,88 \pm 3,59$	$-11,20 \pm 0,61$	1,68
	ΔS_{298}^{Cl} (Дж/моль·К)	$-86,73 \pm 37,98$	$-32,80 \pm 6,54$	17,82
	ΔG_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$34,72 \pm 10,61$	$-1,43 \pm 1,83$	4,98
90°	ΔH_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$-11,53 \pm 1,81$	$-9,44 \pm 0,41$	1,12
	ΔS_{298}^{Cl} (Дж/моль·К)	$-92,29 \pm 32,63$	$-33,64 \pm 7,40$	20,14
	ΔG_{298}^{Cl} (кДж/моль)	$15,97 \pm 9,08$	$0,58 \pm 2,06$	5,62

Таким образом, можно сказать, что 2D-пленка вероятней всего будет построена на основе квадратной элементарной ячейки, в которой все радикалы будут ориентированы под 85–90°.

Литература

1. **Vollhardt D.** Effect of interfacial molecular recognition of non-surface-active species on the main characteristics of monolayers // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005. — V. 116. — P. 63–80.
2. **Fainerman V. B., Vollhardt D., Aksenenko E. V., Liu F.** Molecular Recognition Kinetics of Nonsurface Active Pyrimidine Derivatives Dissolved in the Aqueous Subphase by an Amphiphilic Melamine Type Monolayer: A Theoretical Approach // *J. Phys. Chem. B*, 2005. — V. 109. — P. 14137–14143.
3. **Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R.** Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D-Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. C*, 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.
4. **Atkins P.W., Paula J.** *Physical chemistry*. Oxford, 2006. — 1032 p.
5. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** *Физическая химия*. — М.: Высш. шк., 2001. — 527 с.
6. **Koyano H., Bissel P., Yoshihara K., Agira K., Kunitake T.** Effect of melamine-amphiphile structure on the extent of two-dimensional hydrogen-bonded networks incorporating barbituric acid // *Chem. Eur. J.*, 1997. — V. 3. — № 7. — P. 1077–1082.
7. **Швед А.А., Высоцкий Ю.Б.** Квантово-химический анализ термодинамики димеризации замещенных меламинов на поверхности раздела фаз вода/пар // *Вісник донецького університету, Сер. А: Природничі науки*, 2007. — Вип. 2. — С. 245–254.

© Швед А. А., Высоцкий Ю.Б., 2009
Рецензенты д.х.н., профессор ДонНУЭТ Дмитрук А.Ф.,
д.х.н., профессор ДонНТУ Приседский В.В.

УДК 531.19

Заречная О. М., Медведева Е. Л., Дмитрук А. Ф. (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАНУ, ДонГУЭТ им.Туган-Барановского)

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ЕЕ КАРБОНИЗАЦИИ

Представлены результаты квантово-химического моделирования основных стадий термодеструкции целлюлозы и возможной структуры образующегося твердого структурированного остатка.

Несмотря на огромное количество работ по термодеструкции целлюлозы, до сих пор остается не выясненным окончательно механизм пиролиза и структура образующегося коксового остатка. Современное представление о механизме термодеструкции целлюлозы может быть сформулировано следующим образом: при нагревании целлюлоза претерпевает несколько отчетливых стадий превращений, основные из которых приведены на рис.1 [1].

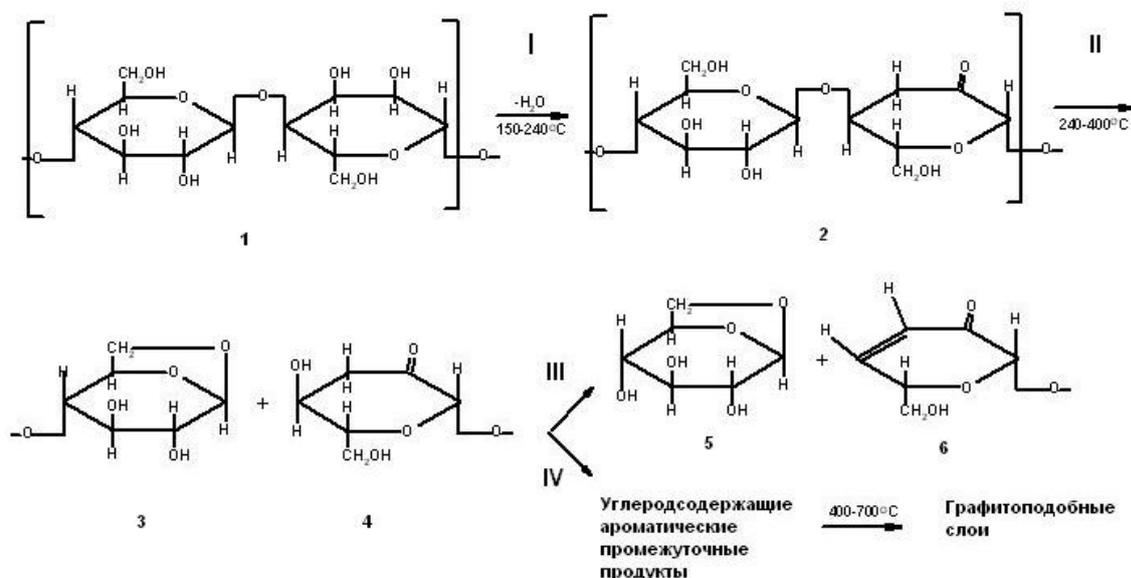


Рис.1. Схема основных превращений при пиролизе

Эти процессы могут протекать взаимосвязано и последовательно, но наиболее вероятно наличие двух конкурирующих процессов — деполимеризации и образования твердого структурированного остатка (кокса).

В настоящей работе представлены результаты квантово-химической оценки термодинамики основных стадий пиролиза целлюлозы и возможной структуры образующегося кокса. Расчеты производились в приближении PM3[2] (программа MORAC 97). Оптимизацию геометрии графенов проводили путем минимизации потенциальной энергии систем с использованием силового поля MM+, которое является современной версией поля MM2 [3] с использованием программного комплекса HyperChem (версия 7.02).

В качестве модели молекулы целлюлозы был использован фрагмент полимера, состоящий из четырех гликозидных звеньев. Для структур, принимающих участие в стадиях I–III, была проведена полная оптимизация геометрии (PM3), рассчитаны энтальпии образования, значения энтропии и свободной энергии Гиббса. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические характеристики стадий пиролиза целлюлозы: энтальпия (ΔH) и свободная энергия (ΔG) реакции в ккал/фрагмент и энтропия реакции (ΔS) в кал/К×фрагмент

Стадия	ΔH	ΔS	ΔG
I (200°С)			
1→2	1,5	40	-11,9
II (300°С)			
2→3+4	-1,1	63,0	-37,2
III (300°)			
3→5	24,4	64,8	-12,7
4→6	13,0	42,0	-11,1

Как видно из полученных результатов, с термодинамической точки зрения, движущей силой пиролиза является энтропийный фактор, т.е. образование летучих соединений и низкомолекулярных продуктов термического распада.

Наименее изученной на сегодняшний день является стадия IV, в которой происходит процесс ароматизации с выделением водорода и конденсацией фрагментов C_4 в турбостратные слои углерода. В работе [4] методами рентгеноструктурного анализа установлено, что многие природные углесодержащие минералы во всем литогенетическом диапазоне от торфяной до графитовой стадии содержат структуры, состоящие из плоских углеводородных сеток (УС) диаметра 20–25Å, представленных на рисунке 2. Такие плоские сетки, располагаются параллельно друг другу, образуя паракристаллит. Предполагается, что эти сетки могут быть сшиты между собой короткими углеводородными фрагментами.

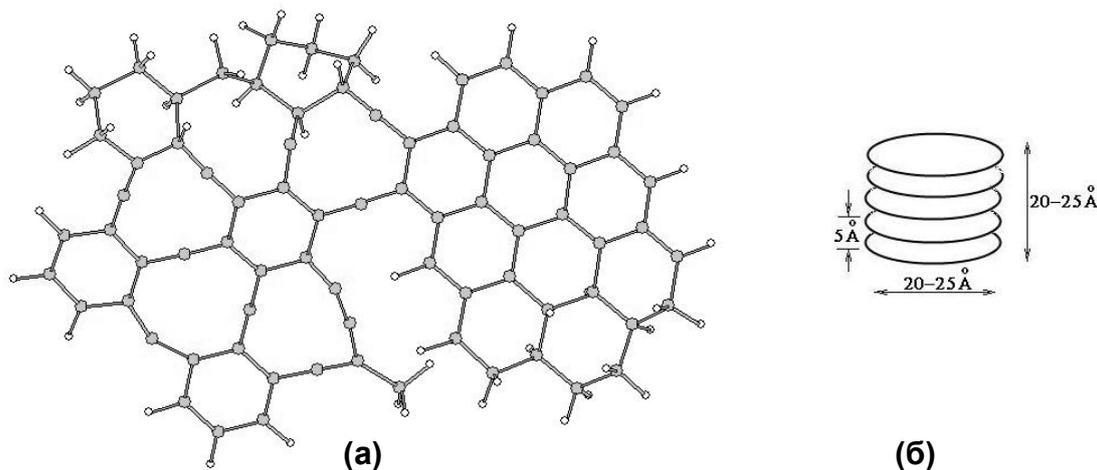


Рис. 2. Строение углеводородной сетки (а), модель паракристаллита (б) [4]

Мы попытались исследовать возможность образования подобных структур. В качестве соединяющего элемента использовали фрагменты $(-CH_2)_2$. Вначале исследовали двойной слой из УС, соединенных между собой различным количеством $(-CH_2)_2$, расположенных случайным образом (рис.3).

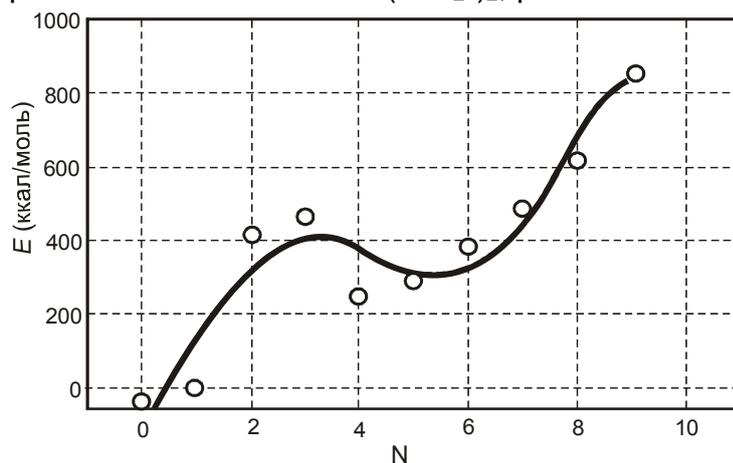


Рис. 3. Зависимость энергии стабилизации двойного слоя УС от количества (N) соединительных элементов $(-CH_2)_2$

Как следует из рис. 3, наличие сшивок дестабилизирует бислои, и чем больше сшивок, тем эффект дестабилизации больше. Стабильным является только бислой без сшивок и слегка дестабилизирован бислой с одной сшивкой. Увеличение количества соединяющих фрагментов $(-CH_2)_2$ резко увеличивает энергию дестабилизации системы. Исходя из полученных результатов,

можно предположить возможность существования многослойных пачек, которые являются комбинацией бислоев с одной сшивкой и слоев без сшивок.

В таблице 2 представлены полученные значения ΔE (ккал/моль), пятислойных кристаллитов с разным количеством и расположением соединительных элементов $(-\text{CH}_2)_2$, а также их геометрические характеристики (Å): высота (h), диаметр (d) и расстояние между слоями (r). В левом столбце указан схематический вид паракристаллитов и расположение соединительных элементов между УС.

Таблица 2. Значения относительных энергий $\Delta E(\text{MM}^+)$ и геометрические характеристики пятислойных кристаллитов с разным количеством и расположением соединительных элементов $(-\text{CH}_2)_2$

Тип кристаллита	$\Delta E(\text{ккал/моль})$	h	d	r
	-167,3	~25	~20	~3,5
	-146,0	~20–21	~20–21	~4–5
	-147,7	~19–20	~20	~3.5–4,5
	-100,4	~26–29	~18–19	~4–4,8
	-62,0	~18–23	~20–22	~4–4,5
	83,0	~20–21	~20–21	~4–4,7

Результаты, представленные в табл.2, свидетельствуют о том, что возможно существование кристаллитов, которые являются комбинацией связанных и несвязанных между собой полиядерных углеводородных сеток. При этом рассчитанные геометрические характеристики таких систем близки к известным рентгенографическим данным.

Таким образом, можно утверждать, что процесс пиролиза целлюлозы является совокупностью эндо- и экзотермических реакций, движущей силой которых является энтропийный фактор. А продукты ее карбонизации представляют из себя кристаллиты, которые можно представить в виде пачек полиядерных сеток с ограниченным количеством насыщенных углеводородных сшивок между ними.

Литература

1. **Фенелонов В.Б.** Пористый углерод. — Новосибирск, 1995. — 518 с.
2. **Stewart J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods. II Applications // J.Comput.Chem., 1989. — V. 10. — P. 221.
3. **Allinger N.Z.** Conformational analysis. 130.MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms // J.Am.Chem.Soc., 1977. — V. 99. — P. 8127.
4. **Королев Ю.М.** Рентгенографическое исследование гумусового органического вещества // Химия твердого топлива, 1989. — № 6. — С. 11–18.

© Заречная О.М., Медведева Е.Л., Дмитрук А.Ф., 2009

Рецензенты д.т.н., профессор ДонНУЭТ Заплетников И.Н.,
д.х.н., профессор ДонНТУ Высоцкий Ю.Б.