

5. Ганнова Ю.Н. Комплексообразование в смешаннолигандных системах кобальта(II)-фенантролин-дипептиды аланилового ряда / Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе // Укр.хим.журнал. — 2006. — № 9. — С. 12–15.

6. Паладе Д.М. Обратимое присоединение молекулярного кислорода комплексами кобальта(II) с 1,10-фенантролином / Д.М. Паладе, В.В. Шаповалов, М.К. Борейко // Коорд. химия. — 1975. — Т. 1, № 10. — С. 1346–1351.

7. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Химмельблау Д. — М.: Мир, 1975. — 534 с.

8. Ожерельев И.Д. Программа поиска экстремума функции / И.Д. Ожерельев, Г.В. Антонова // Деп. ОНИИТЭХИМ. №1150-ХИ 86. — 1987. — 21 с.

9. Щербакова Э.С. Математические вопросы исследования химических равновесий / Э.С. Щербакова, А.А. Бугаевский, И.И. Карпов и др. — Томск: Изд-во томск. ун-та, 1978. — 230 с.

10. Ганнова Ю.Н. Оксигенация в смешаннолигандной системе кобальт(II)-фенантролин-дипептиды(глицилового ряда) / Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2006. — Вип. 108(8). — С. 8–14.

11. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами / Под ред. К.Б.Яцемирского. — К.: Наукова думка, 1979. — 223 с.

© Ганнова Ю.Н., Шаповалов В.В., Фурман Е.В., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 539.192

Е.А. Беляева, Е.С. Фомина, Ю.Б. Высоцкий (ДонНТУ)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДИМЕРИЗАЦИИ *ТРАНС*- МОНОЕНОВЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ были проведены расчеты термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димеризации транс-моноеновых карбоновых кислот с общей брутто-формулой $C_nH_{2n-2}COOH$, где n варьировали от 18 до 26. Кроме того, были рассчитаны значения энтальпии и энергии Гиббса образования, а также абсолютной энтропии для соответствующих мономеров. Показано, что положение двойной связи в углеводородном радикале не влияет на величины термодинамических параметров образования мономеров и термодинамические параметры димеризации.

Ключевые слова: квантово-химический полуэмпирический метод РМЗ, термодинамические параметры, транс-моноеновые карбоновые кислоты, кластеры, мономеры, димеры.

Введение. Ненасыщенные карбоновые кислоты широко распространены в природе, в частности они являются основными составляющими биологических мембран. Благодаря своей активности они находят широкое применение в производстве различных материалов и в медицинской промышленности.

Известно, что и насыщенные ($C_nH_{2n+1}COOH$) и моноеновые ($C_nH_{2n-2}COOH$) карбоновые кислоты проявляют поверхностно-активные свойства в водных растворах, образуя тонкие пленки на поверхности воды. С помощью рентгеновской спектроскопии было показано, что, при условии

равенства длины углеводородного радикала, наиболее компактные монослои образуются насыщенными кислотами, в то время как *цис*-моноеновые кислоты образуют растянутые монослои, тогда как *транс*-моноеновые кислоты занимают промежуточное положение [1]. Это связано с тем, что наличие двойной *цис*-связи в большей мере изменяет структуру молекулы (см., например, [2, 3]), нежели наличие *транс*-связи.

В предыдущих работах в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3 мы рассчитали термодинамические параметры кластеризации насыщенных [4] и *цис*-моноеновых карбоновых кислот [5]. Целью данной работы является расчет термодинамических параметров димеризации *транс*-моноеновых кислот на межфазной поверхности вода/воздух.

Методика проведения расчетов. Оптимизацию геометрической структуры мономеров и кластеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот проводили с помощью программного комплекса Морас2000 в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3. Существует две предпосылки выбора данного метода. Во-первых, в нем по сравнению с предшествовавшим ему методом AM1 на 40% повышена точность расчета энтальпии [6]. Во-вторых, только данный метод корректно описывает межмолекулярные взаимодействия между углеводородными цепями замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух. В частности, при оптимизации геометрической структуры кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров) молекул поверхностно-активных веществ в рамках данного метода получаются структуры, параметры которых отвечают соответствующим параметрам реальных пленок.

Корреляционный анализ результатов direct calculation проводили в рамках программного пакета Microsoft Office Excel.

Структурные и термодинамические параметры мономеров. Прежде чем приступить к расчетам термодинамических параметров образования мономеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот необходимо определить

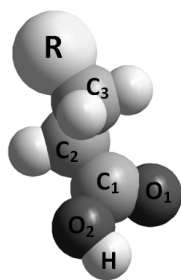


Рис.1. Ориентация атомов функциональной группы относительно углеводородного радикала в молекулах карбоновых кислот (R – углеводородный радикал)

геометрическую структуру наиболее устойчивых структур их мономеров. Ранее [4] был проведен конформационный анализ мономеров жирных кислот, в результате которого было установлено, что величина двугранного угла $C_3C_2C_1O_1$ составляет 92° , а угла $C_2C_1O_2H$ — 180° (см. рис. 1).

Анализ структуры мономеров *цис*-моноеновых карбоновых кислот показал, что величины соответствующих углов в молекулах *транс*-кислот остаются такими же ввиду того, что карбоксильная группа располагается достаточно далеко от участка углеводородного радикала, содержащего двойную связь. Так как наличие двойной связи никоим образом не влияет на пространственную ориентацию атомов функциональной группы [5]. Поэтому для молекул *транс*-моноеновых карбоновых кислот использовали те же величины торсионных углов $C_3C_2C_1O_1$ и $C_2C_1O_2H$, что и в случае для насыщенных и *цис*-моноеновых карбоновых кислот.

Согласно общепринятой номенклатуре [2] и по аналогии с [5] участок углеводородного радикала от кислотной группы до двойной связи обозначали как Δ , а от двойной связи до метильной группы — как ω (см. рис. 2).

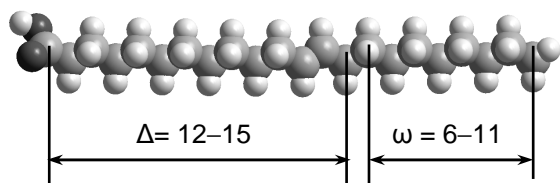


Рис. 2. Оптимизированная геометрическая структура мономера *транс*-моноеновой карбоновой кислоты

Как и ранее [5], число атомов углерода в углеводородном радикале n варьировали от 18 до 26 ($n = \Delta + \omega$). При этом Δ принимало значения 12, 13, 14, 15, для каждого из них значения ω варьировали от 6 до 11. При таком выборе структур часть из них содержит равное число метиленовых фрагментов в углеводородном радикале n (например, $n = \Delta + \omega = 12 + 10 = 13 + 9 = 14 + 8 = 15 + 7 = 22$), двойная связь при этом находится в различных положениях т.к. значения Δ и значения ω варьируются. Все полученные структуры были оптимизированы, а затем для каждой из них в рамках программного комплекса Морас2000 были рассчитаны энтальпия образования и абсолютная энтропия при стандартных условиях, а на их основе энтропию и энергию Гиббса образования из простых веществ. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры мономеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот $C_nH_{2n-2}COOH$, $n = 18-26$

ω	$\Delta H_{298, \text{mon}}^0$, kJ/mol			
	$\Delta = 12$	$\Delta = 13$	$\Delta = 14$	$\Delta = 15$
6	-675,41	-698,10	-720,77	-743,46
7	-698,08	-720,78	-743,45	-766,14
8	-720,76	-743,46	-766,13	-788,82
9	-743,44	-766,14	-788,81	-811,51
10	-766,11	-788,83	-811,49	-834,19
11	-788,79	-811,51	-834,17	-856,87
	$S_{298, \text{mon}}^0$, J/mol·K			
	$\Delta = 12$	$\Delta = 13$	$\Delta = 14$	$\Delta = 15$
6	801,72	833,77	862,75	892,88
7	830,15	870,06	895,45	920,80
8	864,90	896,38	928,05	954,29
9	893,45	938,04	956,26	980,94
10	925,50	958,91	990,28	1016,39
11	954,24	996,55	1017,09	1041,50
	$\Delta G_{298, \text{mon}}^0$, kJ/mol			
	$\Delta = 12$	$\Delta = 13$	$\Delta = 14$	$\Delta = 15$
6	-181,74	-175,09	-167,50	-160,27
7	-172,28	-167,98	-159,32	-150,67
8	-164,71	-157,90	-151,11	-142,72
9	-155,29	-152,39	-141,59	-132,75
10	-146,91	-140,69	-133,80	-125,39
11	-137,54	-133,98	-123,86	-114,95

Как уже было указано выше, некоторые из приведенных структур различаются только положением двойной связи в углеводородном радикале. В [5] для *цис*-моноеновых карбоновых кислот нами было показано, что положение двойной связи не влияет на величину их энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в том случае, когда длины радикалов одинаковы. Видим, что подобная закономерность наблюдается и для *транс*-моноеновых карбоновых кислот. Так, в табл.1 значения термодинамических параметров *транс*-моноеновых карбоновых кислот с одинаковой длиной цепи располагаются по диагоналям (см., например, величины, выделенные жирным шрифтом в табл. 1). Их значения достаточно близки, величины их отклонения от среднего составляют

0,013 kJ/mol для ентальпії утворення, 3,21 J/mol·K — для абсолютної ентропії та 0,97 kJ/mol для енергії Гіббса утворення.

Для кожної розглянутої системи ($\Delta = 12, 13, 14, 15$ при варіюванні ω від 6 до 11) були отримані кореляційні залежності ентальпії утворення та абсолютної ентропії від числа метиленових звеньїв в ланці. Параметри кореляції, коефіцієнти кореляції та стандартні відхилення представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Кореляційні рівняння виду: $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot (n-1)$ мономерів *транс*-моноенових карбонових кислот, де $(n-1)$ число метиленових звеньїв

Система	Характеристики	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S	R
$\Delta = 15, \omega = 6-11$	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-335,17 \pm 0,006$	$-22,68 \pm 0,0003$	0,001	1
	$S^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	$348,97 \pm 11,95$	$30,19 \pm 0,58$	2,43	0,9993
	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-320,80 \pm 3,56$	$8,93 \pm 0,17$	0,72	0,9993
$\Delta = 14, \omega = 6-11$	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-335,21 \pm 0,015$	$-22,68 \pm 0,0008$	0,003	1
	$S^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	$337,51 \pm 9,12$	$30,98 \pm 0,47$	1,95	0,9995
	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-315,71 \pm 2,71$	$8,69 \pm 0,14$	0,58	0,9995
$\Delta = 13, \omega = 6-11$	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-335,18 \pm 0,006$	$-22,68 \pm 0,0003$	0,001	1
	$S^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	$322,48 \pm 20,36$	$32,06 \pm 1,10$	4,59	0,998
	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-309,50 \pm 6,06$	$8,37 \pm 0,33$	1,37	0,997
$\Delta = 12, \omega = 6-11$	$\Delta H^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-335,25 \pm 0,016$	$-22,68 \pm 0,0009$	0,004	1
	$S^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	$339,72 \pm 6,70$	$30,78 \pm 0,38$	1,59	0,9997
	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{mon}}, \text{ kJ/mol}$	$-312,99 \pm 2,00$	$8,76 \pm 0,11$	0,48	0,9997

Величини кутових коефіцієнтів (b) збігаються в межах похибки, вказуючи на однаковий характер взаємодій між метиленовими фрагментами в углеводородному радикалі. Крім того, дані значення збігаються з тією ж ступенню точності з відповідними значеннями, розрахованими раніше для *цис*-моноенових карбонових кислот, карбонових кислот жирного ряду, спиртів, тиоспиртів та амінів [4, 5, 6–10]. Свободний член кореляції характеризує внесок в розглядавані термодинамічні параметри функціональної групи та двох метиліденових фрагментів. Ввиду близькості параметрів кореляції представляється можливим об'єднати їх в загальні кореляційні залежності ентальпії утворення та абсолютної ентропії від числа метиленових фрагментів в ланці:

$$\Delta H^{\circ}_{298, \text{mon}} = -(22,68 \pm 0,001) \cdot (n-1) - (335,17 \pm 0,02), \text{ kJ/mol},$$

$$(R = 1, S = 0,01 \text{ J/mol}\cdot\text{K}, N = 24); \quad (1)$$

$$S^{\circ}_{298, \text{mon}} = (30,53 \pm 0,048) \cdot (n-1) + (345,69 \pm 8,56), \text{ J/mol}\cdot\text{K},$$

$$(R = 0,998, S = 4,48 \text{ J/mol}\cdot\text{K}, N = 24). \quad (2)$$

здесь и далее R — коефіцієнт кореляції, S — стандартне відхилення, N — об'єм виборки.

Отримані залежності дозволяють з високою точністю прогнозувати величини даних термодинамічних параметрів будь-якої моноосновної *транс*-моноенової карбонової кислоти з неразветвленим радикалом.

Для того, чтобы определить, каким образом конформация молекулы влияет на величину термодинамических параметров мономеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот, сопоставим эти параметры (приведенные выше в табл. 1) с соответствующими параметрами *цис*-моноеновых кислот [5] с той же длиной углеводородной цепи. Проведенный анализ данных величин выявил наличие систематического отклонения, которое составило для энтальпии образования и абсолютной энтропии соответственно: 2,56 kJ/mol и 10,16 J/mol·K.

Структурные и термодинамические параметры димеров

На примере *цис*-моноеновых карбоновых кислот было показано [5], что в регулярном монослое возможно три варианта взаимного расположения кислотных групп с последовательной и антипоследовательной направленностью. За направление ориентации функциональной группы принимали вектор условно проведенный через центры атомов C₁ и O₁ (см. рис. 1) и направленный от углерода к кислороду.

На рис. 3 представлены возможные конформеры димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот с $\Delta = 12$ и $\omega = 11$ (слева показаны фрагменты углеводородных радикалов молекул, содержащие двойную связь). Стрелками здесь и далее обозначено направление карбоксильных групп.

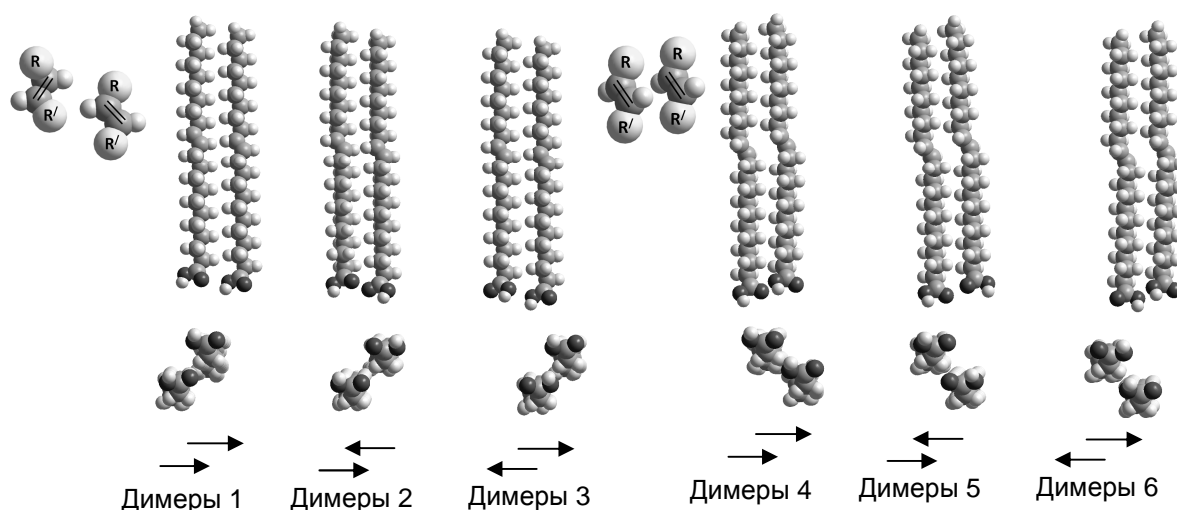


Рис. 3. Оптимизированные геометрические структуры димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот

Для всех представленных конформаций димеров были рассчитаны энтальпия их образования из простых веществ, абсолютная энтропия, а также энтальпия, энтропия и энергия Гиббса димеризации. Термодинамические параметры димеризации рассчитывали по следующим формулам: $\Delta H_{m,298}^{dim} = \Delta H_{m,298}^p - 2 \cdot \Delta H_{298,mon}^{298}$, $\Delta S_{298}^{dim} = S_{m,298}^0 - 2 \cdot S_{298,mon}^0$, $\Delta G_{298}^{dim} = \Delta H_{298}^{Cl} - T \cdot \Delta S_{298}^{Cl}$, где $\Delta H_{m,298}^p$ – энтальпия образования кластера, кДж/моль; $S_{m,298}^0$ — абсолютная энтропия кластера, Дж/моль·K; T — абсолютная температура, K; Результаты расчетов на примере системы $\Delta = 14$ приведены в табл. 3.

Как и в случае мономеров, термодинамические параметры образования димеров и их кластеризации совпадают в пределах погрешности для структур с одинаковой длиной углеводородного радикала и различным положением двойной связи в них. В табл.4 данный факт проиллюстрирован на примере димеров 3 с $\Delta = 12, 13, 14, 15$.

Таблица 3. Термодинамические параметры образования и кластеризации димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот ($\Delta = 14$)

n	$\Delta H_{m,298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	$S_{m,298}^{\text{dim}}$, Дж/моль·К	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$, кДж/моль
Димеры 1					
20	-1536,55	1392,32	-95,01	-333,18	4,28
21	-1589,72	1436,36	-102,81	-349,40	1,32
22	-1637,64	1494,60	-105,36	-347,00	-1,95
23	-1690,85	1539,37	-113,20	-369,20	-3,18
24	-1738,76	1598,81	-115,75	-363,07	-7,55
25	-1791,98	1640,70	-123,60	-392,08	-6,76
Димеры 2					
20	-1536,97	1394,68	-95,43	-330,83	3,15
21	-1590,13	1441,13	-103,21	-344,63	-0,51
22	-1638,05	1493,81	-105,77	-347,79	-2,13
23	-1691,24	1541,77	-113,60	-366,80	-4,29
24	-1739,17	1596,09	-116,16	-365,79	-7,15
25	-1792,37	1639,14	-123,99	-393,64	-6,69
Димеры 3					
20	-1535,46	1401,64	-93,92	-323,87	2,59
21	-1588,63	1447,65	-101,71	-338,10	-0,95
22	-1636,54	1499,09	-104,26	-342,52	-2,19
23	-1689,76	1546,73	-112,11	-361,84	-4,28
24	-1737,68	1598,35	-114,66	-363,53	-6,33
25	-1790,85	1648,05	-122,47	-384,73	-7,82
Димеры 4					
20	-1525,33	1408,29	-83,79	-317,22	10,74
21	-1578,58	1461,07	-91,66	-324,69	5,09
22	-1626,44	1507,09	-94,16	-334,52	5,53
23	-1679,68	1563,35	-102,04	-345,22	0,84
24	-1727,57	1606,95	-104,55	-354,93	1,22
25	-1780,78	1658,95	-112,40	-373,83	-1,00
Димеры 5					
20	-1526,68	1405,86	-85,14	-319,65	10,11
21	-1579,90	1458,47	-92,98	-327,29	4,55
22	-1627,82	1505,00	-95,54	-336,61	4,77
23	-1681,06	1565,73	-103,42	-342,84	-1,25
24	-1728,95	1606,01	-105,93	-355,87	0,11
25	-1782,14	1659,21	-113,76	-373,57	-2,43
Димеры 6					
20	-1525,21	1406,40	-83,67	-319,11	11,42
21	-1578,54	1458,14	-91,62	-327,62	6,01
22	-1626,32	1506,25	-94,04	-335,35	5,89
23	-1679,64	1557,39	-102,00	-351,18	2,66
24	-1727,46	1603,66	-104,45	-358,22	2,30
25	-1780,76	1655,34	-112,39	-377,45	0,09

В случае димеров расхождение между рассчитанными значениями несколько больше, чем в случае мономеров. В данном случае отклонение термодинамических параметров димеризации димеров с одинаковой длиной углеводородной цепи и различным положением двойной связи в ней от среднего составило 0,18 кДж/моль и 5,80 Дж/моль·К для энтальпии и энтропии димеризации соответственно.

Таблица 4. Сравнительный анализ термодинамических параметров образования и кластеризации димеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот (для димеров 3)

n	$\Delta H_{m,298}^{\circ}$, кДж/моль	$S_{m,298}^{\circ}$, Дж/моль·К	ΔH_{298}^{dim} , кДж/моль	ΔS_{298}^{dim} , Дж/моль·К	ΔG_{298}^{dim} , кДж/моль
$\Delta = 12$					
18	-1434,35	1297,89	-83,53	-305,55	7,52
19	-1487,49	1348,99	-91,29	-318,54	3,64
20	-1535,42	1397,39	-93,88	-328,12	3,89
21	-1588,62	1458,90	-101,70	-326,86	-4,30
22	-1636,54	1494,86	-104,26	-346,75	-0,93
23	-1689,74	1554,69	-112,09	-353,88	-6,64
$\Delta = 13$					
19	-1487,87	1349,04	-91,67	-318,50	3,24
20	-1535,78	1398,97	-94,24	-326,53	3,07
21	-1588,99	1446,24	-102,07	-339,52	-0,89
22	-1636,89	1499,81	-104,60	-341,79	-2,75
23	-1690,10	1543,93	-112,46	-364,64	-3,80
24	-1738,00	1597,49	-114,99	-364,39	-6,40
$\Delta = 14$					
20	-1535,46	1401,64	-93,92	-323,87	2,59
21	-1588,63	1447,65	-101,71	-338,10	-0,95
22	-1636,54	1499,09	-104,26	-342,52	-2,19
23	-1689,76	1546,73	-112,11	-361,84	-4,28
24	-1737,68	1598,35	-114,66	-363,53	-6,33
25	-1790,85	1648,05	-122,47	-384,73	-7,82
$\Delta = 15$					
21	-1589,02	1450,52	-102,11	-335,23	-2,21
22	-1636,91	1495,49	-104,63	-346,12	-1,49
23	-1690,14	1548,64	-112,49	-359,93	-5,23
24	-1738,04	1595,19	-115,03	-366,69	-5,75
25	-1791,25	1649,57	-122,88	-383,21	-8,68
26	-1839,17	1693,99	-125,43	-389,02	-9,50

В таблице 4 выделены жирным шрифтом термодинамические параметры димеризации для димеров с 21 атомом углерода в цепи.

Выводы

В работе рассчитаны термодинамические параметры образования *транс*-моноеновых карбоновых кислот $C_nH_{2n-2}COOH$ ($n = 18-26$), а также соответствующие параметры (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) димеризации шести конформаций димеров данного типа соединений, образующих максимальное число межмолекулярных взаимодействий СН – НС «а»-типа [11].

Термодинамические параметры образования мономеров *транс*-моноеновых карбоновых кислот с одинаковым числом метиленовых фрагментов и различным положением двойной связи практически совпадают. Термодинамические параметры димеризации таких соединений также достаточно близки.

Литература

1. Birdi K. S. Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999; Chapter 4.
2. Hann R. A. In Langmuir-Blodgett Films; Roberts, G., Ed.; Plenum Press: New York. — 1990. — Chapter 2.

3. Vollhardt D. J. Phys. Chem. — С 2007. — 111. — P. 6805.
4. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxy Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Muratov D. V., Boldyreva F. L., Fainerman V.B., Vollhardt D. and Miller R. // J. Phys. Chem.B. — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.
5. Vysotsky Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of *Cis* Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Aksenenko E. V., Miller R. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 4347–4359.
6. James J. P. Stewart. Mopac 2000 Manual. Fujitsu Limited 1999.
7. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd *n*-Alcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. // J. Phys. Chem. B. — 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.
8. Vysotsky Yu. B. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 209 (2002). — P. 1–14.
9. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.
10. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Aksenenko D., Vollhardt E.V., Miller R. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111(42). — P. 15342–15349.
11. Vysotsky Yu. B. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Vollhardt D., Aksenenko E. V., Miller R. // Colloid Interface Sc. — 2008. — V. 326. — P. 339–346.

© Беляева Е.А., Фомина Е.С., Высоцкий Ю.Б., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 547.521.68

В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

К ВОПРОСУ О ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ РЕЗОРЦИН – ПИРОКАТЕХИН

В работе методами термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлен вид диаграммы состояния резорцин – пирокатехин эвтектического типа с ~50% составом компонентов при 332 К. Обнаружен эффект резкого увеличения предкристаллизационных переохлаждений по мере приближения состава к эвтектическому. Результаты трактуются на основе межмолекулярного взаимодействия и кристаллической структуры компонентов.

Ключевые слова: резорцин, пирокатехин, взрывная кристаллизация, термический анализ, дифференциально-термический анализ, диаграмма состояния, переохлаждения.

В литературе имеются сведения о том, что резорцин с пирокатехином образуют эвтектические смеси [1], однако вид диаграммы состояния резорцин – пирокатехин, построенной методами термического анализа, практически