

Поскольку в работе исследуются равновесные состояния, то для моделирования процесса образования бензола (как исходного продукта для образования диоксинов) можно ограничиться рассмотрением реакции образования ацетилена путем пиролиза метана и реакции последующего образования бензола.

Результаты исследования данных реакций, в соответствии с описанной выше методикой, приведены ниже.

Реакция образования ацетилена:



Параметры константы равновесия $K_p(T) = [P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3] / (P_{\text{CH}_4})^2$:

$$\lg(K_p(T)) = -128236.61/T - 1213.638 \cdot \lg(T) + 0.9561 \cdot T - 0.4086 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.1107 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 1.306 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 3.1168 \cdot 10^3.$$

Реакция образования бензола: $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$.

Параметры константы равновесия $K_p(T) = [P_{\text{C}_6\text{H}_6}] / (P_{\text{C}_2\text{H}_2})^3$:

$$\lg(K_p(T)) = 26480/T - 50.625 \cdot \lg(T) + 3.009 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0.9701 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2.0336 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1.8852 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 + 1.165 \cdot 10^2.$$

Предложена методика качественного и количественного анализа процесса образования диоксинов в процессе высокотемпературной переработки хлорсодержащих отходов, которая, в условиях отсутствия надежных данных для расчета указанных процессов и чрезвычайно высокой стоимости проведения натурных экспериментов, является достаточно эффективным инструментом при

разработке исходных данных для проектирования соответствующих установок обезвреживания.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано методику розрахунку процесу утворення діоксинів при знешкодженні хлорвмісних органічних сполук. На основі методу термодинамічних функцій отримано залежності для визначення констант рівноваги реакцій утворення бензолу та діоксидів, які використовуються в обчислювальних експериментах з метою отримання вихідних даних для проектування установок знешкодження шкідливих викидів.

SUMMARY. Some principles for simulation of dioxins formation while decontamination of chloride-bearing wastes. On basis of thermodynamic analysis the equilibrium constants for benzene and dioxines formation were calculated. Obtained results can be used for waste neutralization plants designing and elaboration of their operating practices by means of computational experiments.

1. Гурвич Л.В., Дорофеева О.В., Иорши В.С. // Журн. физ. химии. -1993. -**67**, № 10. -С. 2030—2032.
2. Дорофеева О.В., Гурвич Л.В. // Там же. -1996. -**70**, № 11. -С. 7—12.
3. Четвериков В.В., Гринченко Н.Н. // Матеріали міжнарод. наук.-техн. конф. "Проблеми і рішення у сфері поводження з небезпечними відходами", 19–23 червня 2006 р. (с. Пішане, Крим), Київ: Знання, 2006. -С. 103—109.
4. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. -М.: Наука, 1993.
5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. -М.: Металлургия, 1994.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. -М.: Наука, 1982.
7. Лавров Н.В., Стаскевич Н.Л., Комина Г.П. О механизме образования бенз(а)пирена // Докл. АН СССР. -1972. -**206**, № 6. -С. 1363—1366.

Институт газа НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 21.03.2008

УДК 547.82.+513.71

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-ОКИСЛЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА С САЛИЦИЛОВОЙ И АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

По сдвигам полос $\nu(\text{NO})$ в ИК-спектрах определены энтальпии водородных связей в эквимольных и тримольных комплексах N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с салициловой и ацетилсалициловой

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий, 2008

кислотами. Отмечены несоответствие прочности комплексов ацетилсалициловой кислоты ожидаемым значениям ΔH , проявление в тримолекулярных комплексах кооперативного эффекта, возможности существования внутренних и внешних эквимольных комплексов, случаи газоподобного теплового движения молекул в твердых фазах. На основании измерений диэлектрической проницаемости установлены хаотичность распределения ориентаций комплексов лутидиноксида с ацетилсалициловой кислотой в среде жидкого основания, тенденция к параллельной ориентации дипольных моментов комплексов лутидиноксида с салициловой кислотой в тех же условиях опытов.

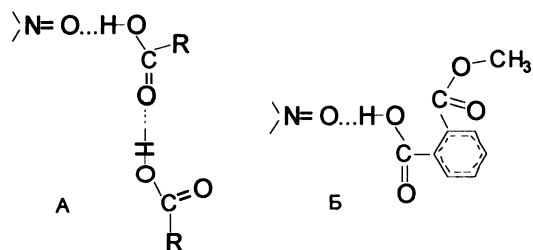
N-окисленные производные пиридина являются активными стимуляторами роста и развития растений. Активность этих оснований (В) часто существенно возрастает после присоединения к ним биологически активных молекул кислот (А). Объяснение многих деталей этого явления требует обстоятельного исследования комплексов физическими методами [1]. В настоящей работе в продолжение систематического физико-химического исследования биостимуляторов определены энтальпии водородных связей (ΔH) в комплексах N-оксидов пиридина C_5H_5NO (I), 2-пиколина $2-CH_3-C_6H_4NO$ (II), 2,6-лутидина $2,6-(CH_3)_2C_6H_3NO$ (III) с биологически активными салициловой $2-HOC_6H_4COOH$ (IV) и ацетилсалициловой $2-CH_3COOC_6H_4COOH$ (V) кислотами. Для комплекса III-IV измерена величина дипольного момента (μ).

Энтальпии водородных связей определяли по сдвигам полос $\nu(NO)$ в ИК-спектрах с использованием полученных ранее [2] корреляций $\Delta\nu(NO) - \Delta H$. Спектральные характеристики комплексов и величины энтальпий приведены в таблице. В опытах с салициловой кислотой мы не наблюдали образования существенного количества H-связей $C_{Ar}-OH \dots ON$. Для сравнения была определена энтальпия H-связи в комплексе I- C_6H_5COOH 9.9 ккал/моль — $\Delta\nu(NO)$ 55 cm^{-1} .

Наблюдаемое возрастание энтальпий водородных связей $COOH \dots ON$ в ряду оснований от В I к В III соответствует положительным электронным эффектам метильных групп [3]. В то же время энтальпии H-связей в комплексах I-V—III-V не согласуются с энтальпией H-связи в комплексе I- C_6H_5COOH . Существенный отрицательный электронный эффект группы CH_3COO по отношению к бензольному кольцу [3] должен был приводить не к снижению, а к увеличению величин ΔH . Ранее подобные несоответствия механически связывали с неопределенным по физическому содержанию “орто-эффектом” (например, [4]). В более детальной интерпретации данное несоответствие можно объяснить наличием сопряжения σ -связей близко расположенных карбоксильной и ацетильной групп, в котором связь O—H может проявлять [5] электроноакцепторные свойства. Это должно приводить к понижению положительного заряда на

водороде OH-группы и далее к уменьшению прочности межмолекулярных связей. М. Дьюар подобные сопряжения называл сверхсопряжениями второго порядка [6]. К снижению протонакцепторности карбоксила может также опосредованно привести электростатическое отталкивание атомов кислорода групп $COOCH_3$ и $COOH$.

Среднее значение отношения энтальпий связей $COOH \dots ON$ в комплексах составов 2:1 и 1:1 близко к полученному нами ранее (1.31 [2]) для цепочечных ассоциатов алифатических спиртов и ряда других связанных гидроксилами цепочечных комплексов. Усиление связей обусловлено “кооперативным эффектом” — индукционным влиянием на H-связь концевой молекулы кислоты. Можно, таким образом, утверждать, что изученные тримолекулярные комплексы тоже имеют цепочечную структуру (схема А). Образование H-связей по кислороду гидроксила мало вероятно из-за его сильного обеднения электронной плотностью вследствие сопряжения с карбонилем [7].



Отличительной способностью изученных систем является также сравнительно медленное установление равновесий в твердых фазах и бинарных жидких смесях (см., например, рис. 1). В спектре свежеприготовленной смеси аспирина с 2-пиколиноксидом прослеживались поглощения комплексов II-2V, II-V и в виде плеча полоса ~ 1205 cm^{-1} . Через 60 мин в спектре отчетливо просматривалась только указанная полоса эквимольного комплекса. Полосу поглощения 1205 cm^{-1} в соответствии с данными работы [8] мы связываем с образованием на первом этапе нестабильного эквимольного “внешнего” комплекса ($\Delta H \sim 7.5$ ккал/моль), который быстро переходит в устойчивый “внутренний” комплекс того же состава, характеризующийся большим сближением взаимодействующих молекул.

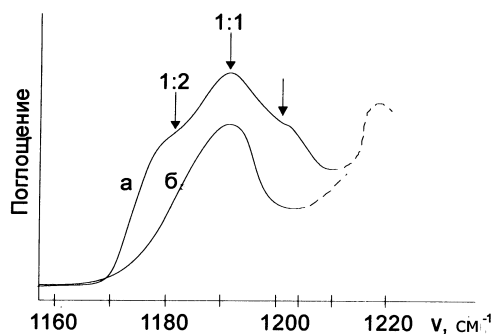


Рис. 1. Полоса ИК-поглощения $\nu(\text{NO})$ переохлажденной эквимольной жидкой смеси ацетилсалициловой кислоты (аспирина) с 2-пиколиноксидом: через 10 (а) и 60 мин (б) после приготовления.

Возможность образования в водородносвязанных системах внешних комплексов нами была впервые обнаружена в работе [9]. Упрочнение комплексов сопровождалось изменением диэлектрической проницаемости растворов. На рис. 2 приведена одна из ее временных зависимостей. Степень связывания компонентов в эквимольных бинарных твердых смесях в состоянии установившегося равновесия была порядка 85—93 %, в бинарных жидких смесях — порядка 75 %. Исключение составляет твердая эквимольная смесь салициловой кислоты с лутидиноксидом. В ее спектре четко просматривалась полоса $\nu(\text{NO})$ свободных молекул основания и едва проявлялась полоса $\nu(\text{NO})$ комплекса. По всей вероятности, это является следствием реализующихся в кристаллической решетке стерических препятствий комплексообразованию. В бензольных растворах при концентрациях кислот и оснований порядка 0.01 М выход комплексообразования во всех случаях был не ниже 50 %.

Заслуживают внимания также следующие на-

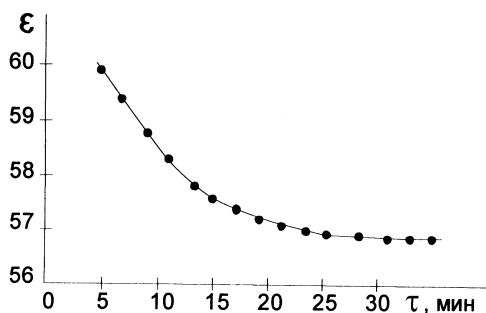


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости свежеприготовленного раствора салициловой кислоты в лутидиноксиде от времени. Концентрация раствора 1.80 % вес., температура 19 °С.

блюдения. При указанной концентрации в бензоле реализовалось газоподобное (см. [10]) тепловое движение молекул пиколиноксида. После их полового связывания салициловой кислотой тепловое движение оставшихся молекул основания нормализовалось. Следствием этого являлось то, что первоначально расщепленная в дублет полоса $\nu(\text{NO})$ (1213 и 1260 cm^{-1}) стала узкой и одиночной (1250 cm^{-1}). К торможению инерциального вращения молекул II привело появление в растворах объемных молекул II-IV. В твердой гомогенной смеси III+2V реализовалось газоподобное тепловое движение свободных молекул III (таблица). В твердой двойной системе II-IV реализовалось газоподобное тепловое движение эквимольных комплексов (таблица). Эти результаты не являются неожиданными. Ранее в одной из кристаллических фаз твердого раствора III с иодом мы наблюдали инерциальное вращение как свободных молекул III, так и аддуктов [9]. Там же имеются указания на реализацию этого вращения в ряде других твердых систем III-A, а также в жидком лутидиноксиде.

Целесообразность определения дипольных моментов комплексов обусловлена тем, что величины μ входят в выражения для большинства составляющих энергий межмолекулярных взаимодействий. Нами была предпринята попытка измерить дипольные моменты комплексов III-IV и III-V. С этой целью мы определили плотности кислот IV, V в концентрированных этанольных растворах (для IV — 1.35 при 19 °С, для V — 1.33 при 20 °С), измерили диэлектрические проницаемости растворов кислот в лутидиноксиде в состоянии установившегося равновесия. Для соединения IV (V, % — объемная доля):

V, %:	0.00	1.34	2.82	3.35	5.05
ϵ^{19} :	47.5	56.8	60.4	61.9	67.8

для соединения V:

V, %:	0.00	1.48	4.08	7.26
ϵ^{20} :	47.3	47.0	44.8	41.0

Рассчитанный по этим данным дипольный момент комплекса III-V равен 3.6Д. Диэлектрическая проницаемость модельной неассоциированной жидкости, отвечающая стопроцентному содержанию комплексов, получена равной 15.5. Электропроводность растворов была того же порядка, что и электропроводность V. Эти данные указывают на то, что образовавшийся комплекс является молекулярным, а водородная связь в нем сравнительно мало поляризована. На биологическую активность комплексов большое влияние оказывает

Энтальпии образования водородных связей COOH...ON по данным ИК-спектроскопии

Комп-лекс	Среда	$\nu(\text{NO})_{\text{связ}}$	$\nu(\text{NO})_{\text{своб}}$	$\Delta\nu(\text{NO})$	$-\Delta H$, ккал/моль
		см ⁻¹			
I-IV	Твердая бинарная смесь	1195	1240	45	8.5
	C ₆ H ₆	1205	1250	45	8.5
II-IV	Твердая бинарная смесь	~1200*	1248		
	C ₆ H ₆	1197	1250	53	9.0
III-IV	Твердая пленка	1190	1250	60	9.5
	C ₆ H ₆	1193	1253	60	9.5
I-V	Твердая бинарная смесь	1200	1250	50	9.1
II-V	Жидкая бинарная смесь	1192	1248	56	9.5
	C ₆ H ₆	1192	1248	56	9.5
III-V	Жидкая бинарная смесь	1189	1253	64	10.0
	C ₆ H ₆	1189	1253	64	10.0
I-2IV	Твердая бинарная смесь	1185	1248	63	11.0
II-2IV	Твердая бинарная смесь	1176	1248	72	11.8
	C ₆ H ₆	1177	1250	73	12.0
III-2IV	C ₆ H ₆	1175	1253	78	12.4
I-2V	Твердая бинарная смесь	1172	1240	68	12.0
	C ₆ H ₆	1172	1240	68	12.0
II-2V	Твердая пленка	1183	1258	75	12.6
III-2V	Твердая бинарная смесь	1178	1260**	82	13.0

* Центр тяжести дублета 1180 и 1217 см⁻¹, ** дублета 1245 и 1268 см⁻¹.

[11, 12] наличие межмолекулярного переноса заряда ($q_{\text{пз}}$). Эти данные необходимы также для оценки конформации комплекса. Возможность переноса заряда легко спрогнозировать, ориентируясь на данные работы [13] с учетом равенства дипольных моментов молекул оснований 3.35—3.5Д [14]. При этих значениях μ $q_{\text{пз}}$ в принципе должен проявиться выше значения ΔH 7 ккал/моль, однако нарастает он в ряду комплексов избранных оснований крайне медленно [15]. Можно утверждать, что комплекс III-V практически нацело стабилизирован электростатическими силами. Выполненный с учетом этого векторный анализ свидетельствует, что его вероятной конформацией является конформация, показанная на схеме Б. Очень вероятно некоторое выведение одной или обеих карбонилсодержащих групп из плоскости бензольного кольца. То, что в процессе перехода внешн. → внутр. наблюдается не повышение (как ожидалось), а уменьшение диэлектрической проницаемости, указывает на то, что во внешнем комплексе молекула кислоты имеет иную, чем на схеме Б, более полярную конформацию.

В случае растворов салициловой кислоты экстраполяция на эквивалентное соотношение компонентов привела к величине $\epsilon \sim 270$. Формально это могло служить указанием на существование комплекса в виде ионной пары. Такой вывод не согласуется с наличием в спектрах жидких смесей отчетливо выраженных полос $\nu(\text{NO})$ и с относительно невысокой электропроводностью растворов. Более вероятным будет вывод о формировании в растворах упорядоченных ориентаций комплексов с некомпенсированными дипольными моментами. Подобные явления в рядах соединений, содержащих несколько ненасыщенных циклов, наблюдаются довольно часто. В качестве примера можно указать на данные для производных пиридина в работе [16]. В живых организмах тенденция к образованию жидкокристаллических структур наблюдается в белковых образованиях, липидах, в растворах сахаров, в фоторецепторных мембранах. Эти структуры обеспечивают механическую, химическую, электрическую активности клеток и пр. [17].

Избранные основания очищали перегонкой в вакууме, ацетилсалициловую кислоту — перекристаллизацией в водно-спиртовой смеси (3:7), салициловую кислоту — возгонкой в вакууме. Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 400 кГц. Необходимые для расчетов предельные электрические поляризации (P_{∞}) оснований были определены ранее [14], данные о P_{∞} салициловой кислоты имеются в [18], P_{∞} ацетилсалициловой кислоты в соответствии с приведенными там данными принята равной 75 см³. Расчеты P_{∞} базировались на теории Бетчера–Кирквуда, расчеты μ и векторные расчеты дипольных моментов — на теории Онзагера и осуществлялись по методикам [18], экстраполяции ϵ осуществлялись с учетом флуктуаций концентраций.

РЕЗЮМЕ. За зсувом смуг $\nu(\text{NO})$ в ІЧ-спектрах визначено ентальпії водневих зв'язків в еквівольних та тримолекулярних комплексах N-оксидів піридину, 2-піколіну і 2,6-лутидину із салициловою і ацетилсалициловою кисло-

тами. Відмічено невідповідність міцності комплексів ацетилсаліцилової кислоти очікуваним значенням ΔH , прояв у тримолекулярних комплексах кооперативного ефекту, можливість існування внутрішніх та зовнішніх еквімолярних комплексів, випадки газоподібного теплового руху молекул у твердих фазах. На підставі вимірів діелектричної проникності встановлено хаотичність розподілу орієнтацій комплексів лутидиноксида із ацетилсаліциловою кислотою у середовищі рідкої основи, тенденція до паралельної орієнтації дипольних моментів комплексів лутидиноксида із саліциловою кислотою в тих самих умовах дослідів.

SUMMARY. The enthalpies of hydrogen connection in equimolecular and trimolecular complex of N-oxide pyridine, 2-picoline, 2,6-lutidine with salicylic and acetylsalicylic acid by method of an infrared spectroscopy on displacements of bands $\nu(\text{NO})$ is determined. The disparity of strength complexes acetylsalicylic acid of expectations significance ΔH is marked and manifestation in trimolecular complexes of co-operative effect, possibilities of existence inner and external equimolecular complexes; cases of gas-similar of heat motion in hard phases. On basis of measurements of dielectric constant established chaotic of distribution of orientation of complexes lutidineoxide with acetylsalicylic in medium of liquid basis, the tendention to parallel orientation of dipole moments of complex lutidineoxide with salicylic acid in this conditions.

1. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. -Киев: Интертехнодрук, 2003.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С.

- и др.* // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 8. -С. 1872—1878.
3. Exner O. Correlation Analysis of Chemical Data. -Prague: SNTL – Publ. of Technical Literature, 1988.
 4. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. -М.: Мир, 1974.
 5. Керби Э. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. -М.: Мир, 1985.
 6. Дьюар М. Сверхсопряжение. -М.: Мир, 1974.
 7. Боровиков Ю.Я., Маковецкий В.П. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 8. -С. 871—877.
 8. Сергеев Г.Б. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Менделеева. -1974. -**19**, вып. 3. -С. 285—288.
 9. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, вып. 12. -С. 2048—2055.
 10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -М.:Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
 11. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. -М.: Мир, 1965.
 12. Пюльман Б. Электронная биохимия. -М.: Наука, 1966.
 13. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1987. -**53**, № 7. -С. 755—758.
 14. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Там же. -1990. -**56**, № 1. -С. 56—62.
 15. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Там же. -1990. -**56**, № 9. -С. 966—971.
 16. Гребенкин М.Ф., Петров В.Ф., Титов В.В. // Журн. физ. химии. -1989. -**63**, № 6. -С. 1681—1683.
 17. Браун Г., Уолкен Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры. -М.: Мир, 1982.
 18. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. -Киев: Наук. думка, 1987.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 10.04.2008