

На правах рукописи



Бузюров
Алексей Владимирович

Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений
методом сверхбыстрой калориметрии

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Нагриманов Руслан Наильевич

Научный консультант:

доктор наук, профессор
Шик Кристоф Эрик Георг

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Гавричев Константин Сергеевич
заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук, профессор
Блохин Андрей Викторович
заведующий кафедрой физической химии Белорусского государственного университета

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт неорганической химии им. А.В. Николаева** Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Защита диссертации состоится **12 октября 2022 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте www.iorg.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iorg.ru

Автореферат разослан «__» августа 2022 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из актуальных задач физической химии является изучение давлений насыщенного пара в широком температурном диапазоне. Этот параметр является важнейшим свойством для определения термодинамических величин, таких как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса фазовых переходов, а также для определения разности теплоемкостей конденсированное состояние - газ. Представленные термодинамические величины, в свою очередь, позволяют анализировать межмолекулярные взаимодействия в чистых компонентах и выступают необходимым этапом исследования межмолекулярных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Кроме того, данные о давлениях насыщенного пара являются необходимыми параметрами для моделирования процессов распространения различных веществ в окружающей среде, а также в рабочих зонах производств. Причём согласно некоторым рекомендациям по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов, даже давления на уровне 10^{-5} Па не являются пренебрежимо малыми, и для веществ с такими давлениями необходимо изучать закономерности распространения.

Степень разработанности темы. За последние 150 лет в литературе было описано большое количество методов, позволяющих определять давления пара труднолетучих соединений. В основе большинства из них лежит достаточно длительное выдерживание образца при высокой температуре с целью определения концентрации в паровой фазе или фиксации калориметрического сигнала. При таком подходе исследователи, работающие в этом направлении, сталкиваются с двумя основными трудностями. Во-первых, при невысоких температурах из-за низких давлений пара длительность эксперимента будет составлять порядка нескольких недель, что, с одной стороны, существенно снижает продуктивность исследователя, а с другой – требует стабильности оборудования в течение долгого времени, что на практике очень тяжело реализовать. Во-вторых, повышение температуры, хотя и ведет к росту давлений и уменьшению времени, необходимого для эксперимента, но в то же время приводит к ускорению процессов термической деструкции, что сильно искажает результаты. На сегодняшний день исследователи вынуждены искать баланс между этими двумя противоречащими друг другу условиями для получения надежных результатов.

В 2014 году в научной группе под руководством профессора К. Э. Г. Шика (университет города Росток, Германия) был разработан подход для определения давления пара на основе метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии (ССК), позволяющий в значительной мере преодолеть эти противоречия. При этом для реализации метода ССК был использован калориметр собственного производства. Однако применение методики, описанной в работах Шика с соавторами, при работе со сверхбыстрыми калориметрами Flash DSC 1 и 2+ (Швейцария) приводит к занижению давлений пара в 2-3 раза.

Целью работы является разработка методики для определения давлений пара и энтальпий фазовых переходов с использованием сверхбыстрых сканирующих калориметров и её применение для ряда труднолетучих и термически нестабильных веществ.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработать методики для определения давлений пара в условиях движущегося и неподвижного газа-носителя.
2. Проверить работоспособность разработанных методик, используя органические соединения с надежными данными по давлениям пара, а также рассмотреть их ограничения.
3. Применить разработанные методики для определения давлений пара ряда труднолетучих и термически нестабильных веществ, относящихся к производным ацетанилида, пурина, к гормонам и металлокомплексным соединениям.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Впервые были разработаны методики для определения давлений пара с использованием сверхбыстрых сканирующих калориметров Flash DSC 1 и 2+.
2. Впервые были получены данные об удельных теплоемкостях для ряда производных ацетанилида и некоторых гормонов.
3. Впервые были получены данные о давлениях пара и энтальпиях фазовых переходов для некоторых гормонов и ряда производных ацетанилида.

Теоретическая значимость работы:

1. Разработанные методики могут быть использованы для определения коэффициента диффузии в газовой фазе для веществ с известными величинами давлений пара.
2. Полученное в ходе работы уравнение для скорости потери массы в неподвижном газе-носителе позволит учитывать влияние процесса потери массы на калориметрический сигнал. Это является важным для изучения физико-химических свойств относительно летучих (по сравнению с металлами и полимерами) соединений с использованием сверхбыстрых калориметров.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны методики определения давлений пара с помощью сверхбыстрых сканирующих калориметров при испарении/сублимации в движущемся и неподвижном газе-носителе. Эти методики могут быть использованы для определения давления пара труднолетучих соединений (от 10^{-4} до 10^3 Па).
2. В ходе работы получены данные о давлениях пара, теплоемкостях, а также энтальпиях фазовых переходов для ряда производных ацетанилида и пурина, некоторых гормонов и дипивалоилметаната железа (III). Полученные величины могут быть использованы для расчета оптимальных параметров очистки и нанесения тонкослойных покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новые экспериментальные данные по давлениям пара, теплоемкостям и энтальпиям фазовых переходов (испарение, сублимация, плавление) для производных ацетанилида, некоторых гормонов и металлокомплексных соединений.
2. Методики оценки скорости потери массы с поверхности образца при работе со сверхбыстрыми сканирующими калориметрами.
3. Методики определения экспериментальных величин, необходимых для измерения давлений пара при помощи сверхбыстрых сканирующих калориметров.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается сопоставлением энтальпий фазовых переходов и давлений насыщенного пара с величинами, полученными в работе методом транспирации, а также литературными данными. Дополнительным подтверждением достоверности результатов является хорошая воспроизводимость давлений пара. Материалы диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых международных изданиях.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке двух методик определения давления насыщенного пара методом сверхбыстрой калориметрии, измерении давлений насыщенного пара труднолетучих органических соединений, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы были представлены в рамках 10 конференций и семинаров: на 15-ой международной конференции «International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.), на 24-ой международной конференции «IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics» (КНР, г. Гуйлинь, 2016 г.), на международном семинаре «Laehnwitzseminar on Calorimetry 2018» (Германия, г. Росток, 2018 г.), на 1-ом, 2-ом, 3-ем и 4-ом международном семинаре «International Seminar on Advanced Calorimetry» (Казань, 2017, 2018, 2019, 2021 гг.), на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»

(Москва, 2020 г.), на IV Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2021 г.), на международной научно-практической конференции «Современные проблемы экспериментальной и клинической токсикологии, фармакологии и экологии» (Казань, 2021 г.).

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, входящих в библиографические базы данных Web of Science и Scopus, а также в 9 тезисах докладов на конференциях международного уровня. Публикации по теме работы подготовлены в соавторстве с научным руководителем, к.х.н., доцентом Нагримановым Р.Н. и консультантом профессором К. Шиком. Автор выражает им глубокую признательность за поддержку проводимых исследований. Автор также благодарит д.х.н., проф. Зиганшина М.А. за помощь в проведении эксперимента с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии, к.х.н. Мухаметзянова Т.А., Dr. Абделазица А., д.х.н., проф. Веревкина С.П., д.х.н., проф. Соломонова Б.Н. и к.х.н. Зайцева Д.Г. за помощь в обсуждении результатов и подготовке публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Данная диссертационная работа состоит из трех частей. В первых двух частях представлены модификации в методике определения давления пара, описанной Шиком и соавторами, и адаптации для сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+ для различных экспериментальных условий: движущегося и неподвижного газа носителя. Далее работоспособность разрабатываемых методик проверяется сопоставлением, полученных давлений пара и энтальпий испарения/сублимации с рекомендованными литературными данными. Если экспериментальные и рекомендованные данные согласуются в пределах экспериментальной погрешности, то это подтверждает применимость предложенной методики. В третьей части работы разработанная методика на основе неподвижного газа была использована для определения давлений пара труднолетучих и термически нестабильных соединений.

В работе Шика и соавторов для определения давления пара методом сверхбыстрой калориметрии использовалось следующее основное уравнение:

$$p_{\text{нас}} = \frac{1}{A_{\text{исп}}} \frac{dm}{dt} \frac{RT_{\text{исп}}}{\beta_c M_A}, \quad (1)$$

где $p_{\text{нас}}$ – значение давления насыщенного пара в Па, при температуре поверхности образца, $T_{\text{исп}}$ в К. dm/dt – скорость потери массы в $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$, $A_{\text{исп}}$ – площадь поверхности образца в м^2 , R – универсальная газовая постоянная равная $8,314463 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. M_A – молярная масса паровой фазы в $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ β_c – коэффициент массопереноса в $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$.

В выражении (1) экспериментально определяемыми параметрами являются площадь поверхности испарения ($A_{\text{исп}}$), температура ($T_{\text{исп}}$) и скорость потери массы (dm/dt). В то время как для нахождения коэффициента массопереноса (β_c) используется расчетная процедура.

Методика, предложенная Шиком и соавторами, продемонстрировал хорошее согласие с литературными данными в случае самодельного сверхбыстрого калориметра. Однако ее использование для сверхбыстрых калориметров, Flash DSC 1 и 2+ (Mettler Toledo, Швейцария), приводит к величинам давления пара в 2-3 раза ниже, чем рекомендованные литературные данные. Причиной столь существенных отклонений, по всей видимости, является недостаточная точность определения расчетного параметра – коэффициента массопереноса (β_c). В то же время ввиду технических особенностей серийных калориметров использование экспериментальной процедуры, предложенной Шиком с соавторами, является

затруднительным. По существу, для разработки успешной методики определения давления пара необходимо было решить задачу по модификации способов определения величин в уравнении (1) для случая сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+ (Mettler Toledo, Швейцария).

1. Модификация методик определения экспериментальных параметров в уравнении (1)

В описанной Шиком с соавторами методике для определения скорости потери массы использовалось следующее уравнение:

$$\frac{dm}{dt} [\text{г} \cdot \text{с}^{-1}] \approx \frac{\Delta m [\text{г}]}{\Delta t [\text{с}]}, \quad (2)$$

где Δt – время процесса испарения/сублимации при температуре изотермы, $T_{\text{исп}}$; Δm – изменение массы образца, для определения которой использовалось уравнение:

$$\Delta m [\text{г}] = \frac{\Delta C_p (360 \text{ К}) [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}]}{c_p (360 \text{ К}) [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]}, \quad (3)$$

где $\Delta C_p (360 \text{ К})$ – разность теплоёмкостей образца до и после процесса испарения/сублимации, измеренная методом ССК при 360 К, $c_p (360 \text{ К})$ – удельная теплоёмкость образца при той же температуре.

В настоящей работе для увеличения точности определения изменения массы (Δm) измерение ΔC_p проводилось пять раз, а также фиксировались значения ΔC_p в интервале температур.

Для определения площади поверхности испарения/сублимации ($A_{\text{исп}}$), как и в работе с использованием самодельного калориметра, было использовано уравнение:

$$A_{\text{исп}} = \pi(a^2 + h^2), \quad (4)$$

где a – радиус основания капли в м; h – высота в центре в м.

Ранее для определения параметров a и h в уравнении (4) использовался оптический микроскоп. При этом, если величина радиуса (a), определялась только с использованием микроскопа, то для определения высоты (h) было использовано специальное зеркальце, которое из-за особенности конструкции чип-сенсора не может быть использовано в этой работе. В связи с этим в настоящей работе было предложено определять значение h с использованием следующего соотношения:

$$\frac{m}{\rho} = V = \frac{\pi h}{6} (3a^2 + h^2), \quad (5)$$

где m – масса образца, определяемая из данных о его теплоёмкости, V – объем образца, ρ – плотность вещества, при комнатной температуре.

Температурная калибровка сенсора для определения $T_{\text{исп}}$ в работе Шика и соавторов осуществлялась с использованием металлов: индий ($T_{\text{пл}} = 429,75 \text{ К}$), висмут ($T_{\text{пл}} = 544,4 \text{ К}$), цинк ($T_{\text{пл}} = 692,68 \text{ К}$). В этой работе были использованы органические стандарты: бифенил ($T_{\text{пл}} = 342,1 \text{ К}$); бензойная кислота ($T_{\text{пл}} = 395,5 \text{ К}$); антрацен ($T_{\text{пл}} = 488,9 \text{ К}$). Это позволило расширить диапазон калибровки сенсора в область более низких значений температур, что принципиально важно для измерения давления пара термически нестабильных соединений.

2. Методика определения коэффициента массопереноса в условиях движущегося газа-носителя

В работе Шика с соавторами для определения коэффициента массопереноса было использовано следующее уравнение:

$$\beta_c = \frac{2 \cdot D_{\text{А,В}}(T_{\text{исп}}) + 0,664 D_{\text{А,В}}(T_{\text{исп}}) \sqrt{Re} \sqrt{Sc}}{L}, \quad (6)$$

где $D_{A,B}(T_{исп})$ – коэффициент диффузии пара исследуемого соединения **A** в газе-носителе **B**, при температуре $T_{исп}$; Re – число Рейнольдса; Sc – число Шмидта; L – характеристический размер образца.

Использование уравнения (6) для серийных калориметров приводило к величинам давления пара в 2-3 раза ниже рекомендованных литературных значений. В связи с этим, был проведён анализ процесса массопереноса в рамках теории пограничного слоя. Суть этой теории заключается в том, что при движении газа носителя мимо поверхности вещества, на границе раздела формируется тонкий слой, в котором, у поверхности образца, скорость потока равна нулю, а концентрация ($C_A^{нас}$) соответствует давлению насыщенного пара. При этом при удалении от поверхности образца скорость потока будет возрастать, стремясь к v_∞ , а концентрация будет уменьшаться, приближаясь к $C_{A,\infty}$. Решая дифференциальное уравнение, описывающее массоперенос в пограничном слое, с учётом его аналогии с уравнением Навье-Стокса, было получено следующее выражение для расчета β_c :

$$\beta_c = \frac{0,499 D_{A,B}(T_{исп}) \sqrt{Re} \sqrt[3]{Sc}}{L} = \frac{0,499 D_{A,B}(T_{исп}) \sqrt{v_\infty L / \nu_B} \sqrt[3]{\nu_B / D_{A,B}(T_{исп})}}{L}. \quad (7)$$

Основным отличием уравнения (7) от (6) является отсутствие слагаемого, $2 \cdot D_{A,B}(T_{исп})$, что является следствием незначительного влияния диффузии.

Следует отметить, что скорость набегающего газового потока (v_∞) не доступна для экспериментального определения. По этой причине было сделано предположение, что v_∞ пропорционально объемному расходу, Q_B , определяемому расходомером, и может быть выражено как:

$$v_\infty = Q_B k, \quad (8)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрии установки и природы газа **B**.

В данной работе для нахождения k было использовано следующее уравнение:

$$k = \left(\frac{dm}{dt} \frac{0,903 R T_{исп} v_B^{0,17}}{p_{нас} M_A D_{A,B}(T_{исп})^{0,67} a^{1,5} Q_B^{0,5}} \right)^2, \quad (9)$$

где $p_{нас}$ – литературные давления пара гексадеканола-1, который был выбран в качестве стандарта.

Таким образом, была разработана методика определения коэффициента массопереноса (β_c) с использованием экспериментальных и расчётных параметров.

2.1. Сопоставление полученных методом сверхбыстрой калориметрии в условиях движущегося газа-носителя давлений пара с литературными данными

Работоспособность модифицированной методики, описанной в пунктах 1 и 2 была проверена на примере гепта- и октадеканола-1.

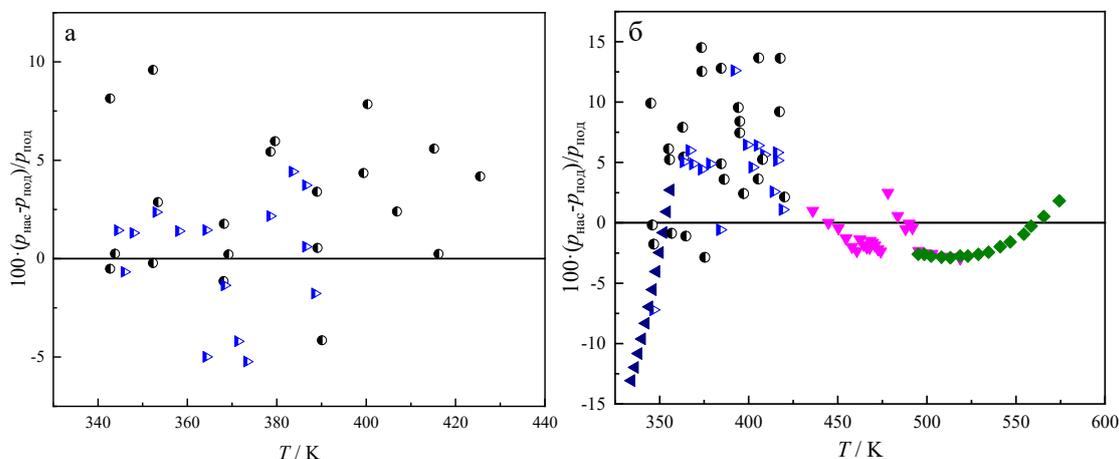
Температурная зависимость давлений пара для изученных в работе веществ была аппроксимирована при помощи уравнения:

$$R \ln\left(\frac{p_{нас}}{p^0}\right) = -\frac{\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} G_M^{\circ}(T_{ст})}{T_{ст}} + \Delta_{ж/кр}^{\Gamma} H_M^{\circ}(T_{ст}) \cdot \left(\frac{1}{T_{ст}} - \frac{1}{T_{исп}}\right) + \Delta_{ж/кр}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}(T_{ст}) \cdot \left(\frac{T_{ст}}{T_{исп}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{исп}}{T_{ст}}\right)\right), \quad (10)$$

где $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} G_M^{\circ}(T_{ст})$ – стандартная молярная энергия Гиббса сублимации/испарения; $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} H_M^{\circ}(T_{ст})$ – стандартная молярная энтальпия сублимации/испарения; и $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}(T_{ст})$ – разница молярных теплоемкостей газовой и жидкой/твердой фаз при постоянном давлении. $T_{ст}$ – произвольно выбранная температура ($T_{ст}=298,15$ К), p^0 – стандартное давление ($p^0=10^5$ Па).

Для сопоставления полученных давлений пара с литературными данными, а также с величинами, определенными методом транспирации в ходе работы, была использована следующая процедура. Все доступные данные о давлениях пара, кроме величин, полученных при помощи сверхбыстрой калориметрии, были использованы для расчета оптимизируемых

параметров в уравнении (10). Энтальпия ($\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м,под}}^{\circ}(T_{\text{ст}})$) и энергия Гиббса ($\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} G_{\text{м,под}}^{\circ}(T_{\text{ст}})$) были выбраны в качестве оптимизируемых величин, разность теплоемкостей была постоянной. На следующем этапе, было рассчитано относительное отклонение ($(p_{\text{нас}} - p_{\text{под}})/p_{\text{под}}$) экспериментально определенных давлений ($p_{\text{нас}}$) от значений, рассчитанных, исходя из оптимизированных значений энтальпии и энергии Гиббса ($p_{\text{под}}$). Полученные отклонения представлены на Рисунке 1 как функции температуры.



◀ – метод Кнудсена, Дэвис и др.; ▼ – эбулиометрия, Эмброс и др.; ◆ – эбулиометрия; Эмброс и др.; ● – движущийся газ-носитель; ▶ – метод транспирации эта работа.

Рисунок 1 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для гептадеканолола-1 (а) и октадеканолола-1 (б) в жидком состоянии.

Анализ представленных на Рисунке 1 отклонений показал, что полученные в работе давления пара методом ССК, отличаются от $p_{\text{под}}$ не более чем на 15%.

Для дополнительного подтверждения надежности полученных в работе давлений были рассчитаны энтальпии испарения, сопоставление которых с литературными данными приведено в Таблице 1.

Таблица 1 – Энтальпии испарения ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$) гепта- и октадеканолола-1

Соединение	М ^а	<i>T</i> -диапазон (К)	$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
1	2	3	4
Гептадеканол-1	Т	344,4-386,5	110,0 ± 1,6
-	ССК (движ. газ)	342,7-425,5	110,0 ± 1,5
-	ср. лит.		111,6 ± 1,3
Октадеканол-1	Т	346,4-419,0	115,1 ± 1,8
-	ССК (движ. газ)	345,0-420,1	115,3 ± 1,6
-	ср. лит.		115,9 ± 1,3

^а Методы: Т – Метод переноса (транспирации), ССК (движ. газ) – метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условии движущегося газа-носителя; ср. лит. – среднее значение, посчитанное из литературных данных.

Как видно из Таблицы 1, полученные методом сверхбыстрой калориметрии энтальпии испарения совпадают в пределах ошибки, как со средними значениями, рассчитанными из литературных данных, так и с величинами, определенными методом транспирации.

Таким образом, на основании Рисунка 1 и Таблицы 1 можно сделать вывод о надежности модифицированной методики для определения давления пара и энтальпии испарения/сублимации с использованием сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+.

Однако в процессе использования разработанной методики был выявлен ее существенный недостаток, который заключался в том, что даже незначительное изменение положения иглы для подачи газа относительно сенсора приводит к изменению коэффициента пропорциональности (k) в уравнении (8). Этот экспериментальный факт делает методику более трудоемкой, что усложняет ее практическое использование. Поэтому дальнейшие усилия были сосредоточены на условиях, когда образец находится в неподвижном газе-носителе.

3. Методика определения коэффициента массопереноса в условиях неподвижного газа-носителя

В отличие от условий движущегося газа, работы с использованием неподвижного газа-носителя в методе сверхбыстрой калориметрии ранее не проводились. Поэтому методика определения коэффициента массопереноса для неподвижного газа была разработана впервые.

Для определения коэффициента массопереноса в этом случае было решено уравнение Лапласа. Для этого было проинтегрировано выражение для распределения плотности потока испарения по поверхности сферического сегмента, полученное Диганом. Найденное в результате интегрирования уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{dm}{dt} = D_{A,B}(T_{ss}) \pi a \frac{p_{\text{нас}} M_A}{RT_{\text{исп}}} F(\theta), \quad (11)$$

где $D_{A,B}(T_{ss})$ – коэффициент диффузии при температуре окружающей среды, T_{ss} . $F(\theta)$ – безразмерная функция, зависящая от угла смачивания, θ .

Далее, необходимо учесть тот факт, что в экспериментах с использованием сверхбыстрой калориметрии образец располагается на поверхности нагретой мембраны, температура которой (T_s) больше температуры окружающего газа ($T_{ss}=303$ К). По этой причине распределение температур, имеющееся в окружающей атмосфере, будет оказывать влияние на процесс массопереноса. Для учета этого влияния правая часть уравнения (11), которое описывает процесс потери массы для случая $T_s=T_{ss}$, была домножена на корректирующую функцию, зависящую от разности температур ($\Delta T=T_s-T_{ss}$). Таким образом, было получено следующее уравнение:

$$\frac{dm}{dt} = D_{A,B}(T_{ss}) \frac{p_{\text{нас}} M_A}{RT_{\text{исп}}} \pi a F(\theta) F(\Delta T). \quad (12)$$

Для поиска аналитического вида функций $F(\theta)$ и $F(\Delta T)$ были использованы экспериментальные данные по скорости потери массы и литературные давления пара для фенантрена и пирена.

В завершение, объединяя уравнения (1), (4) и (12), было получено следующее соотношение для расчета коэффициента массопереноса:

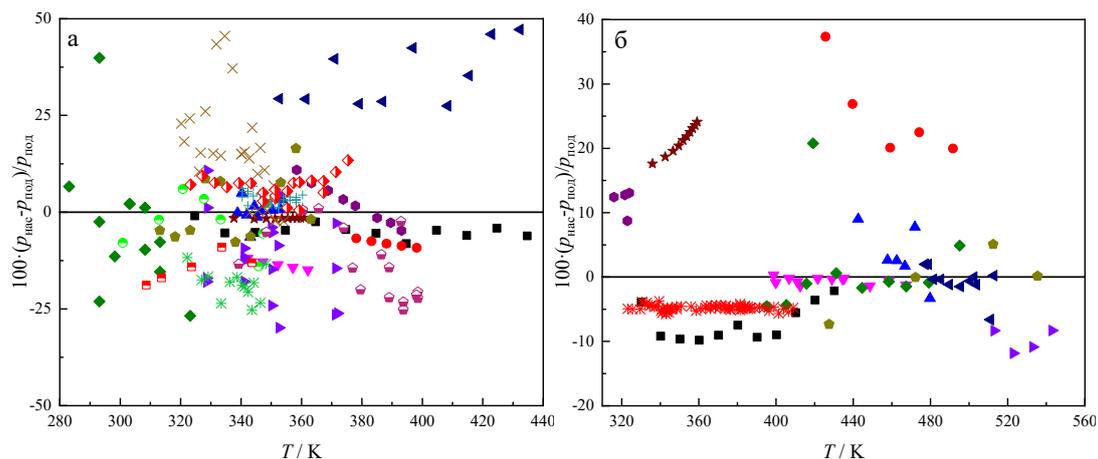
$$\beta_c = \frac{a}{a^2 + h^2} D_{A,B}(T_{ss}) \cdot F(\theta) \cdot F(\Delta T). \quad (13)$$

Таким образом, коэффициент массопереноса (β_c) в условиях неподвижного газа будет зависеть от радиуса основания (a), высоты (h), коэффициента диффузии ($D_{A,B}(T_{ss})$), угла смачивания (θ) и разницы температур (ΔT).

3.1. Сопоставление полученных методом сверхбыстрой калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя давлений пара с литературными данными

Работоспособность методики, описанной в пункте 3, для определения коэффициента массопереноса была проверена на примере ряда полиароматических и длинноцепочечных соединений. Для сопоставления полученных давлений пара с литературными данными была использована процедура, описанная в пункте 2.1. В качестве примера далее рассмотрены

хорошо изученные в литературе антрацен (а) и *n*-метилоктадеканоат (б). Сопоставление их давлений пара с литературными данными представлено на Рисунке 2.



● – статический метод, Сиарс и др.; ▲ – метод Кнудсена, Брэдли и др.; ▼ – метод Кнудсена, Кели и др.; ◆ – метод Лэнгмюра, Мак-Ичерн и др.; ◀ – метод Кнудсена, Маласпина и др.; ▶ – метод Кнудсена, Тейлор и др.; ● – метод переноса (транспирации), Мэкник и др.; ★ – торсионный метод Кнудсена, де Круиф и др.; ● – метод переноса (транспирации), Хансен и др.; ○ – метод Кнудсена, Ойа и др.; + – метод Кнудсена, да Силва и др.; × – метод Кнудсена, Чен и др.; * – метод Кнудсена, Гольдфарб и др.; ◊ – метод Кнудсена, Сиддики и др.; ◊ – метод Кнудсена, Сантос и др.; ■ – метод переноса (транспирации), Куромочи и др.; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂); ● – эбулиометрия, Норис и др.; ▲ – статический метод, Бонхорст и др.; ▼ – статический метод, Скотт и др.; ◆ – эбулиометрия, Штаге; ◀ – эбулиометрия, Рос и др.; ▶ – комбинированный метод газовой хроматографии и эбулиометрии, Хусаин и др.; ● – статический метод, ван Гендерен и др.; ★ – торсионный метод Кнудсена, ван Гендерен и др.; ● – эбулиометрия, Хоу и др.; * – статический метод, Зайцев и др.; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂).

Рисунок 2 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для антрацена в кристаллическом состоянии (а) и *n*-метилоктадеканоата в жидком (б).

Согласно Рисунку 2 давления пара над кристаллическим антраценом ниже «усредненных» значений ($p_{\text{под}}$) максимум на 7 %. Над жидким *n*-метилоктадеканоатом отклонения не превышают примерно на 10%. Литературные данные имеют разброс от -35 % до +50 % в случае антрацена и от -15 % до +35 % в случае *n*-метилоктадеканоата. Таким образом, полученные в условиях неподвижного газа-носителя давления пара отличаются от $p_{\text{под}}$ не более, чем ошибка их определения. Кроме того, наблюдаемые отклонения для полученных в работе давлений пара зачастую даже меньше, чем для значений, определенных в литературе при помощи хорошо разработанных методов Кнудсена и Лэнгмюра.

Для дополнительного подтверждения надежности предложенной в пункте 3 методики были рассчитаны энтальпии сублимации и испарения, которые представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Энтальпии испарения/сублимации ($\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$) полициклических ароматических соединений, длинноцепочечных спиртов и эфира

Соединение	Комментарий ^а	<i>T</i> -диапазон (К)	$\frac{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
1	2	3	4
Антрацен (кр.)	ср. лит. ССК (неподвиж. газ)	324,7-434,7	101,2 ± 1,8 101,4 ± 0,4
Фенантрен (кр.)	ср. лит. ССК (неподвиж. газ)	298,5-368,2	92,3 ± 2,9 92,4 ± 0,3
1,2-Бензантрацен (кр.)	ср. лит.		117 ± 3

Фенантрен (ж.)	ССК (неподвиж. газ)	331,5-428,5	118,2 ± 1,1
	ср. лит.		77,6 ± 1,3
1,2-Бензантрацен (ж.)	ССК (неподвиж. газ)	375,2-440,2	77,1 ± 0,6
	ср. лит.		99 ± 5
<i>n</i> -Метиллоктадеканолат (ж.)	ССК (неподвиж. газ)	438,2-508,2	99,7 ± 1,3
	ср. лит.		103,4 ± 2,3
Гексадеканол-1 (ж.)	ССК (неподвиж. газ)	330,2-430,2	104,0 ± 0,6
	ср. лит.		106,2 ± 1,8
Гептадеканол-1 (ж.)	ССК (неподвиж. газ)	327,9-423,2	105,0 ± 1,4
	ср. лит.		111,2 ± 1,3
Октадеканол-1 (ж.)	ССК (неподвиж. газ)	333,0-433,2	110,2 ± 1,5
	ср. лит.		115,8 ± 1,2
	ССК (неподвиж. газ)	341,1-436,0	115,1 ± 1,6

^a ССК (неподвиж. газ) – метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя ; ср. лит. – среднее значение, посчитанное из литературных данных.

Для сопоставления полученных энтальпий с литературными данными были рассчитаны средние значения. При расчёте средних значений, экспериментальные данные были подвергнуты критической оценке. Все энтальпии испарения/сублимации, отклонения которых от среднего значения более чем в два раза превышают стандартную погрешность, не использовались. Кроме того, энтальпии испарения/сублимации, полученные с использованием неподвижного газа-носителя, не были использованы для расчета среднего значения.

Из анализа Таблицы 2 видно, что найденные в работе энтальпии фазовых переходов согласуются в диапазоне экспериментальных погрешностей со средними значениями. Для наиболее широко исследованных в литературе антрацена и фенантрена отклонения составляют 0,2 и 0,1 кДж·моль⁻¹, соответственно. Для других соединений они не превышают 1,2 кДж·моль⁻¹.

Для дополнительного подтверждения надежности данных о фазовых переходах были рассчитаны энтальпии плавления ($\Delta_{кр}^* H_m^{\circ}(T_{ст})$) для фенантрена и 1,2-бензантрацена на основании разницы энтальпий сублимации и испарения:

$$\Delta_{кр}^* H_m^{\circ}(T_{ст}) = \Delta_{кр}^{\dagger} H_m^{\circ}(T_{ст}) - \Delta_{ж}^{\dagger} H_m^{\circ}(T_{ст}). \quad (14)$$

Для фенантрена рассчитанная по уравнению (14) энтальпия плавления составила 15,3 ± 0,7 кДж·моль⁻¹, для 1,2-бензантрацена – 18,5 ± 1,7 кДж·моль⁻¹. Эти значения отлично согласуются с литературными теплотами плавления (15,9 кДж·моль⁻¹ и 18,0 кДж·моль⁻¹ для фенантрена и 1,2-бензантрацена, соответственно).

Хорошая согласованность энтальпий испарения, плавления и сублимации, полученных с использованием метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя с величинами, найденными в литературе, является дополнительным подтверждением надежности предложенной методики.

4. Преимущества и ограничения использования сверхбыстрых калориметров для определения давления пара

Существует несколько очень важных преимуществ и ограничений использования сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+ для получения термодинамических данных. Далее будут представлены основные из них.

1. Благодаря высокой чувствительности и очень высоким скоростям нагрева и охлаждения, метод ССК может использоваться для получения надежных данных по давлениям пара при температурах даже выше точки начала термической деструкции, определенной методами медленного сканирования (ДСК, ТГА). (*M. Ahrenberg et. al, Fast Scanning Calorimetry, 2016*)

2. Большое отношение поверхности образца к его объему способствует парообразованию, что позволяет изучать труднолетучие соединения при относительно низких температурах (M. Ahrenberg et. al, Fast Scanning Calorimetry, 2016). В данной работе были с хорошей воспроизводимостью (порядка 6% погрешности) определены давления пара на уровне 10^{-4} Па, что соответствует длительности одной изотермы около 16 часов. По этой причине было сделано предположение, что предел детектирования давлений пара ограничен только временем доступным для эксперимента.

3. Используя метод ССК, могут быть определены энтальпии испарения и сублимации, по разнице которых можно найти энтальпию плавления. Полученную таким образом величину можно сравнить с энтальпией плавления, определенной интегрированием пика плавления. Таким образом, разработанная методика позволяет использовать Flash DSC 1 и Flash DSC 2+ для получения исчерпывающей информации о термодинамике фазовых переходов.

4. Преимуществом метода ССК в условиях движущегося газа-носителя по сравнению с неподвижным газом является возможность его использования для соединений с меньшими величинами давления пара.

Однако применение представленных в работе методик имеет ряд ограничений. Прежде всего стоит отметить, что при работе в условиях движущегося газа-носителя было выяснено, что даже незначительное изменение взаимного положения иглы и сенсора ведет к изменению уравнения для расчёта коэффициента массопереноса. Поэтому эта методика является более сложной для практической реализации. В то же время при подаче газа снизу такой проблемы не возникало. Однако для условия неподвижного газа-носителя были обнаружены следующие ограничения:

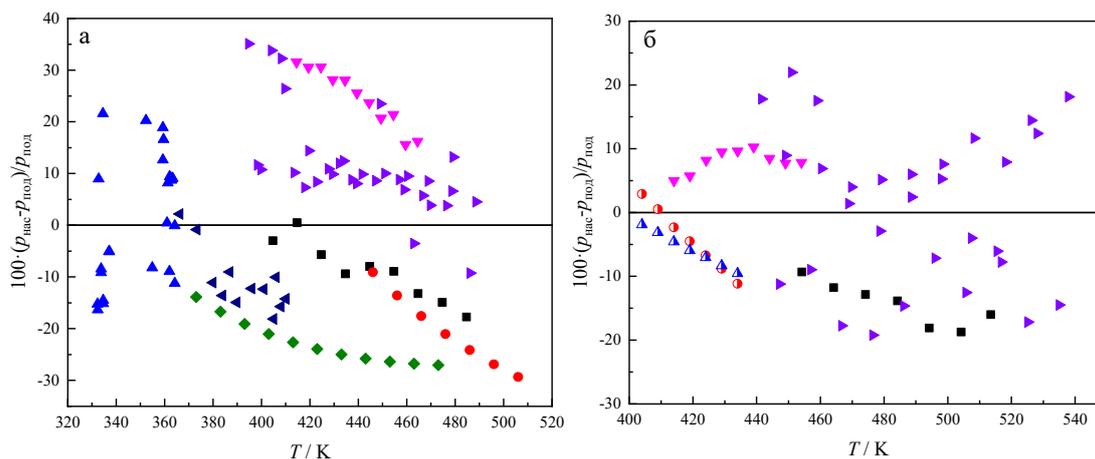
1. Давления пара значительно выше 1 кПа не могут быть измерены.

2. Существуют также ограничения, обусловленные возможным значением $T_{\text{исп}}$. Чип-сенсор типа UFS 1 может нагреваться до температуры 723 К в атмосфере азота без риска его поломки. Тем не менее экспериментально найдены значения $F(\Delta T)$ для температур ниже 505 К. По этой причине измерение давлений при значительно более высоких температурах ($T_{\text{исп}} > 515$ К) требует дополнительных уточнений. Нижний предел обнаружения ограничен лишь температурой опоры (T_{ss}).

3. Соединения, которые не смачивают поверхность сенсора, не могут быть исследованы.

5. Термодинамика фазовых переходов для гетероароматических соединений пуринового ряда, изученных методом ССК

В качестве объектов исследования термодинамики фазовых равновесий с помощью метода ССК в условиях неподвижного газа-носителя были взяты гетероароматические соединения пуринового ряда. Сопоставление с литературными данными давлений пара для кофеина (а) и теофиллина (б) проведено на Рисунке 3.



● – статический метод, Боте и др.; ◆ – статический метод, Эделинг и др.; ◐ – торсионный метод Кнудсена, де Круиф; ▲ – метод Кнудсена, де Круиф; △ – метод Кнудсена, Болер и др.; ▼ – метод переноса (транспирации), Гриссер и др.; ◀ – метод переноса (транспирации), Емельяненко и др.; ▶ – метод сверхбыстрой калориметрии с ламинарным потоком газа-носителя (Росток, Германия), Абделаиз и др.; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂).

Рисунок 3 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для кофеина (а) и теофиллина (б) в кристаллическом состоянии.

Эти соединения были ранее изучены путем ступенчатой сублимации в ламинарном потоке продувочного газа с использованием калориметра, сконструированного сотрудниками университета города Росток (Германия), используя методику расчета коэффициента массопереноса, предложенную Шиком и соавторами.

Кофеин и теофиллин имеют кинетически контролируемый переход между низкотемпературной (кристалл β) и высокотемпературной (кристалл α) фазами. Поскольку были использованы очень высокие скорости нагрева и охлаждения, а также короткие изотермы (не более 30 секунд), α-форма, полученная при предварительном плавлении, не переходит в β-форму. Отсутствие такого перехода подтверждено совпадением в пределах погрешности эксперимента температур плавления образца, определенных перед первой сублимационной изотермой и перед последней.

Отклонения литературных данных для кофеина находятся в пределах от -30% до +40%. Полученные в работе давления пара отличаются от $p_{\text{под}}$ в диапазоне от -18% до 1% с систематически растущим занижением. Растущее занижение давления пара с повышением температуры связано с разницей в 3,5 кДж/моль между энтальпией сублимации, рассчитанной из литературных данных и полученной в этой работе. В случае теофиллина относительные отклонения литературных данных составляют $\pm 20\%$. Давления пара, измеренные в этой работе, занижены примерно на 15%. В случае обоих производных пурина полученные в данной работе давления пара несколько ниже, чем те, которые были получены ранее с использованием калориметра, сконструированного в научной группе проф. Шика. Однако наблюдаемые отклонения находятся в пределах ошибок обоих экспериментов.

Исходя из полученных в работе давлений, используя уравнение (10), были рассчитаны энтальпии сублимации. Сопоставление их с литературой представлено в Таблице 3

Таблица 3 – Энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$) для производных пурина

Соединение	Комментарий ^а	T -диапазон (К)	$\frac{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
1	2	3	4
Кофеин (кр.) (α -форма)	ср. лит.		110 ± 4
	ССК (неподвиж. газ)	404,7-484,7	$109,5 \pm 0,9$
Теofilлин (кр.) (α -форма)	ср. лит.		130 ± 3
	ССК (неподвиж. газ)	454,2-513,5	$130,2 \pm 1,3$

^а ССК (неподвиж. газ) – метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа ; ср. лит. – среднее значение, полученное из литературных данных.

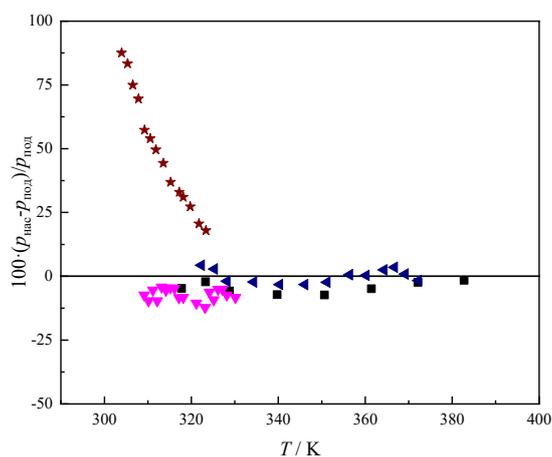
Как видно из Таблицы 3 средние значения энтальпий сублимации для кофеина и теофилина имеют большую ошибку, что свидетельствует о значительном расхождении между собой литературных данных. Полученные в работе величины энтальпий сублимации хорошо согласуются со средними литературными значениями и имеют более низкую погрешность. Поэтому полученные в работе давления пара и энтальпии сублимации методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя рекомендуются для термодинамических расчётов.

6. Термодинамика фазовых переходов для ряда производных ацетанилида

Производные ацетанилида известны своей биологической активностью. Некоторые из них являются эффективными анальгетиками. Природа этой активности обусловлена межмолекулярными взаимодействиями, поэтому изучение их энергетических характеристик является важной задачей. Вместе с тем термодинамические данные о фазовых переходах этих соединений очень скудны и зачастую противоречивы. Поэтому в этой работе было проведено экспериментальное определение давлений пара как можно в более широком температурном диапазоне для этого класса веществ и рассчитаны на их основе энтальпии фазовых переходов.

Для сопоставления давлений пара производных ацетанилида был использован прием, подробно описанный в пункте 2.1. Однако из-за часто очень противоречивых литературных данных для расчета $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м,под}}^{\circ}(T_{\text{ст}})$ и $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} G_{\text{м,под}}^{\circ}(T_{\text{ст}})$ был использован только один набор давлений пара. В дальнейшем, в подписях рисунков, он будет выделен знаком (*). В качестве эталонных по возможности использовались наиболее надежные величины. Прежде всего, это давления, измеренные при помощи метода транспирации в работах научной группы из университета города Росток (Германия) под руководством проф. С.П. Веревкина. Если данные, полученные в группе проф. Веревкина, не были обнаружены, как, например, для 4-этоксиацетанилида, были использованы давления пара, найденные другими научными группами, при помощи наиболее хорошо разработанных методов (статический метод, метод транспирации). И, наконец, в случае жидкого 4-гидроксиацетанилида, ввиду отсутствия более надежных значений, были использованы давления пара, определённые при помощи метода изотермической термогравиметрии.

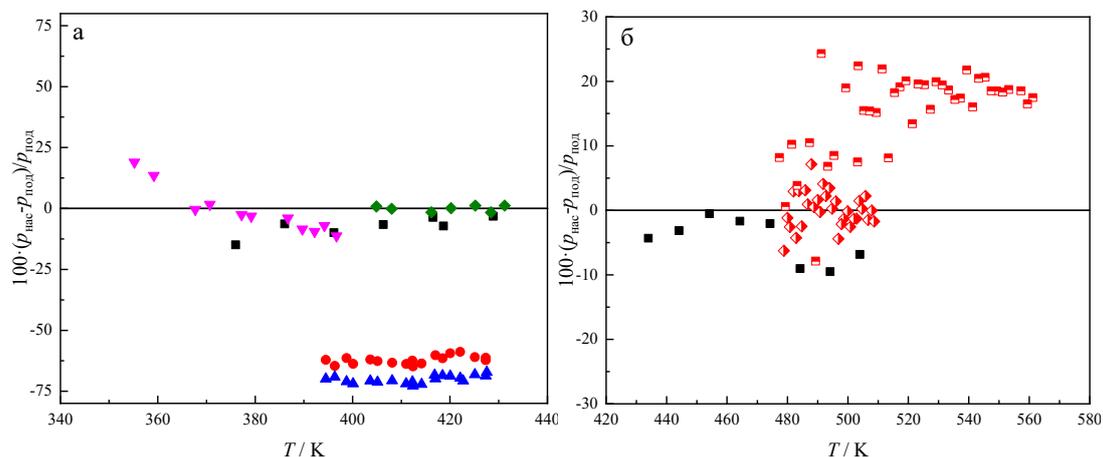
Одним из наиболее изученных соединений в ряду производных ацетанилида является незамещенный ацетанилид. Сопоставление имеющихся в литературе данных с полученными в ходе работы величинами представлено на Рисунке 4. Из его анализа видно, что давления пара, найденные в наиболее ранней работе Аихары по методу Кнудсена, значительно отличаются от величин, определенных в дальнейшем, как по уровню давлений, так и по энтальпии сублимации. В то же время отклонения полученных в работе давлений не превышают -7% и не демонстрируют значительных изменений с ростом температуры.



★ – метод Кнудсена, Аихара; ▼ – метод переноса (транспирации), Перлович и др.; ◀ – метод переноса (транспирации), Хелд и др.*; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂).

Рисунок 4 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для ацетанилида в кристаллическом состоянии.

Другим достаточно изученным соединением является 4-гидроксиацетанилид (парацетамол). Сопоставление его давлений пара с литературой проведено на Рисунке 5. Как видно из Рисунка 5 (а) для кристаллического 4-гидроксиацетанилида имеющиеся в литературе данные образуют 2 набора давлений, отличающихся друг от друга примерно на 70 %. Значения, полученные в рамках данной работы, лучше совпадают с величинами, определенными по методу транспирации в работах Перловича и Нагриманова, чем с давлениями, полученными по методу Кнудсена. Таким образом, полученные в работе данные подтверждают результаты метода транспирации. Сопоставление давлений пара для жидкого 4-гидроксиацетанилида проведено на Рисунке 5 (б). Полученные в работе величины очень близки к значениям, полученным Векио и соавторами с помощью метода изотермической термогравиметрии, но в то же время ощутимо меньше давлений, определенных с использованием подхода неизотермической термогравиметрии.

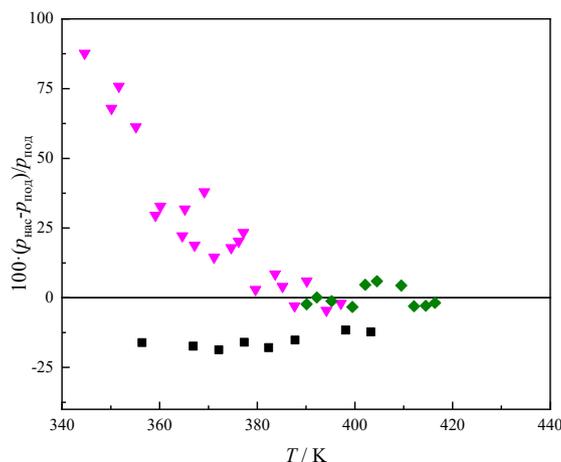


▼ – метод переноса (транспирации), Перлович и др.; ◊ – изотермическая термогравиметрия, Вечио и др.*; ◻ – неизотермическая термогравиметрия, Вечио и др.; ● – метод Кнудсена, Пициочий и др.; ▲ – метод Кнудсена, Пициочий и др.; ◆ – метод переноса (транспирации), Нагриманов и др.*; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂).

Рисунок 5 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 4-гидроксиацетанилида в кристаллическом (а) и жидком (б) состоянии.

Помимо парацетамола при помощи сверхбыстрой калориметрии был изучен его изомер, 3-гидроксиацетанилид. Результаты сопоставления его давлений в кристаллическом состоянии с литературой приведены на Рисунке 6. Как видно из анализа Рисунка 6,

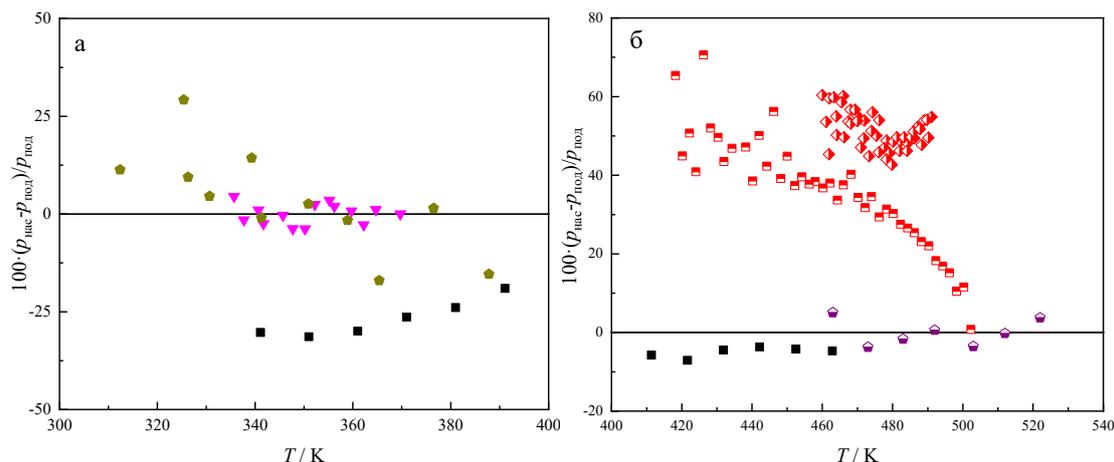
полученные в работе значения примерно на 17% ниже величин, измеренных ранее по методу транспирации. Хотя такое отклонение несколько больше ранее наблюдаемых (см. Рисунки 4 и 5) оно все еще меньше экспериментальных ошибок.



▼ – метод переноса (транспирации), Перлович и др.; ◆ – метод переноса (транспирации), Нагриманов и др.*;
 ■ – неподвижный газ-носитель (N₂)

Рисунок 6 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 3-гидроксиацетанилида в кристаллическом состоянии.

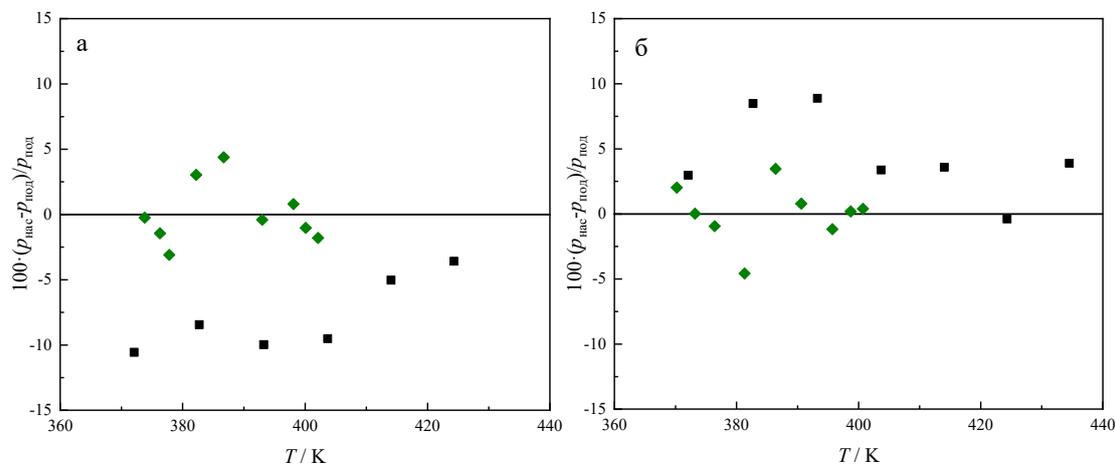
Другим широко изученным соединением в данном ряду является лекарственный препарат, фенацетин (4-этоксиацетанилид). Сопоставление его давлений пара с имеющимися в литературе величинами приведено на Рисунке 7. Для кристаллического состояния (см. Рисунок 7 (а)) были получены отклонения от данных, представленных Перловичем и др., примерно на 3-4% больше, чем относительная ошибка определения давлений пара. В то же время данные, полученные Видеманом и др. при помощи термогравиметрии, согласуются с эталонными значениями. Таким образом, данное соединение необходимо изучить дополнительными методами для установления истинного уровня давлений. В жидком состоянии (см. Рисунок 7 (б)) отклонения полученных в работе величин от значений, измеренных при помощи статического метода, составляют около 5%, что намного меньше погрешности метода ССК.



⬠ – статический метод, Крамер и др.*; ◆ – термогравиметрия, Видеман и др. ▼ – метод переноса (транспирации), Перлович и др. * ◆ – изотермическая термогравиметрия, Вечю и др.; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂); ■ – неизомергическая термогравиметрия, Вечю и др.;

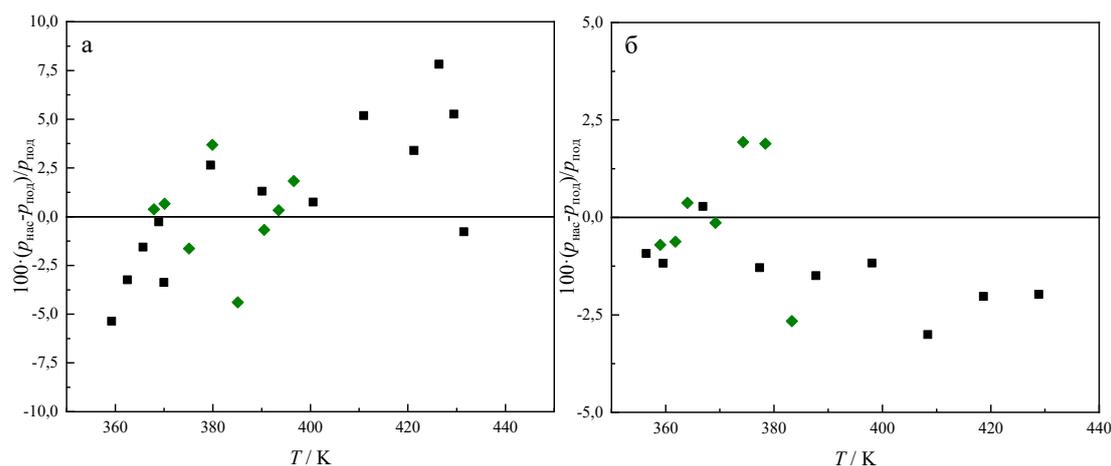
Рисунок 7 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 4-этоксиацетанилида в кристаллическом (а) и жидком (б) состоянии.

Далее рассмотрим ряд менее изученных соединений. К таким можно отнести: 4-бром-, 3-бром-, 4-хлор- и 3-хлор-ацетанилиды. Сопоставление их давлений с литературой приведено на Рисунках 8 и 9. Как видно из анализа этих рисунков, отклонения давлений пара, полученных при помощи сверхбыстрой калориметрии, не превышают 10%.



◆ – метод переноса (транспирации), Нагриманов и др. *; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂).

Рисунок 8 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 4-бром- (а) и 4-хлор- (б) ацетанилидов в кристаллическом состоянии.



◆ – метод переноса (транспирации), Нагриманов и др. *; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂).

Рисунок 9 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 3-бром- (а) и 3-хлор- (б) ацетанилидов в жидком состоянии.

В заключение отметим, что для 3-гидроксиацетанилида в жидком состоянии и 4-нитроацетанилида в кристаллическом состоянии данные по давлениям пара были получены впервые.

Сопоставление полученных в работе энтальпий сублимации и испарения с литературными величинами проведено на Рисунке 10. По оси *x* отложены средние значения, рассчитанные из литературных данных, по оси *y* – полученные в настоящей работе величины. Красная линия соответствует равенству средних значений и полученных в данной работе энтальпий испарения/сублимации.

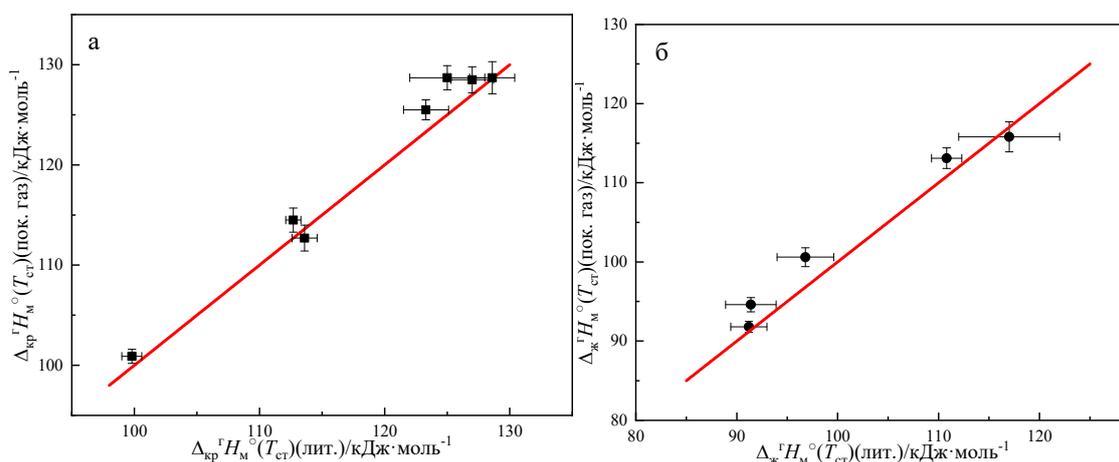


Рисунок 10 – Сопоставление полученных в работе энтальпий сублимации (а) и испарения (б) со средними значениями, рассчитанными из литературных данных.

Из Рисунка 10 видно, что в большинстве случаев полученные в работе величины совпадают со средними значениями в пределах ошибки.

Для дополнительного подтверждения надежности получаемых по уравнению (10) энтальпий сублимации и испарения были определены энтальпии плавления. С одной стороны, эта величина была рассчитана по уравнению (14), а с другой – из данных о площади пика, фиксируемого при нагревании, $\Delta_{кр}^*H_M^{\circ}(T_{пл})$. Для пересчета $\Delta_{кр}^*H_M^{\circ}(T_{пл})$ к 298,15 К в случае легко переохлаждаемых 3'- и 4'-гидроацетанилидов была использована разность теплоемкостей, рассчитанная из экспериментальных теплоемкостей жидкой (определенной с помощью ССК) и твердой (определенной с помощью ДСК) фазы. В случае 4'-этоксацетанилида перевести его в состояние переохлажденной жидкости доступными в рамках сверхбыстрой калориметрии скоростями не удалось, а при исследовании выше температуры плавления данное соединение было слишком летучим для надежного детектирования сигнала. Поэтому за неимением экспериментального пути для этого вещества, пересчет к 298,15 К осуществлялся с помощью методики проф. Чикоса.

Сопоставление полученных энтальпий плавления с литературными данными приведено в Таблице 4.

Таблица 4 – Энтальпии плавления ацетанилидов при температурах плавления и $T_{ст} = 298,15$ К

Соединение	$T_{пл}/K^b$	$\frac{\Delta_{кр}^*H_M^{\circ}(T_{пл})}{кДж \cdot моль^{-1}}$ в	$\frac{\Delta_{кр}^*H_M^{\circ}(T_{ст})}{кДж \cdot моль^{-1}}$ г	Источник ^а
1	2	3	4	5
4'-этоксацетанилид	408,3	31,0±0,9	25,1 ± 2,0	ср. лит
	408,7	32,3±1,2	26,4 ± 2,1	ССК
			24,9 ± 1,6	ур-ние (14)
3'-гидроацетанилид	416,2	24,6±0,3	14,1 ± 1,1	ср. лит
	420,1	26,5±0,8	15,7 ± 1,3	ССК
			15,4 ± 1,8	ур-ние (14)
4'-гидроацетанилид	442,4	27,5±0,7	15,1 ± 1,4	ср. лит
	442,3	25,7±1,1	13,4 ± 1,7	ССК
			12,9 ± 2,5	ур-ние (14)

^а Источник представленного значения. ср. лит – среднее значение, полученное из литературных данных; ССК – сверхбыстрая сканирующая калориметрия.

Анализ результатов, приведенных в Таблице 4, свидетельствует о том, что, как литературные энтальпии плавления, так и рассчитанные нами с использованием двух

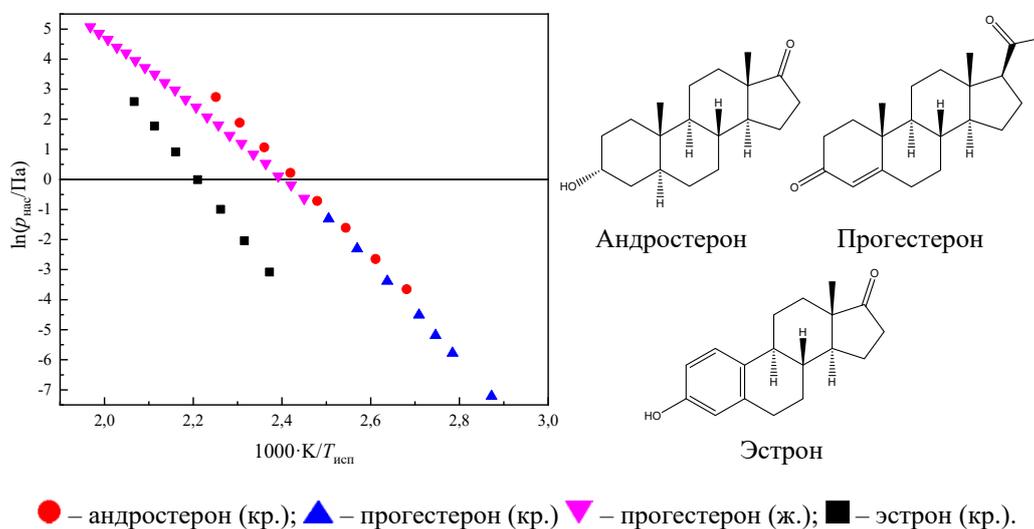
рассмотренных ранее подходов, согласуются между собой в пределах погрешностей их определения.

Таким образом, проведенное сопоставление с литературными данными показывает, что полученные в ходе работы данные о термодинамических параметрах фазовых переходов для производных ацетанилида являются взаимосогласованными в пределах экспериментальных ошибок.

7. Термодинамика фазовых переходов для ряда соединений, относящихся к гормонам

Помимо соединений, давления пара которых были ранее изучены в литературе, в этой работе были изучены вещества, относящиеся к гормонам, для которых не имелось данных о давлениях пара. Как уже отмечалось ранее, природа биологической активности обусловлена межмолекулярными взаимодействиями, поэтому изучение их энергетических характеристик является актуальной задачей.

Полученные в ходе работы давления пара при помощи метода ССК представлены на Рисунке 11 как зависимости натурального логарифма давления пара от обратной температуры.



● – андростерон (кр.); ▲ – прогестерон (кр.) ▼ – прогестерон (ж.); ■ – эстрон (кр.).

Рисунок 11 – Зависимость натурального логарифма давления пара, $\ln(p_{\text{vap}}/\text{Па})$, от обратной температуры, $1000 \cdot K/T_{\text{исп}}$, для гормонов, изученных в работе.

Из анализа Рисунка 11 видно, что прогестерон и эстрон имеют очень близкие давления пара, в то время как эстрон обладает значительно меньшими давлениями. Однако при рассмотрении химических структур этих гормонов такое положение вещей кажется необычным. На первый взгляд, обладающие возможностью образовывать межмолекулярные водородные связи (МВС) и имеющие очень близкие структуры андростерон и эстрон должны иметь близкие давления пара, но меньшие, чем у прогестерона.

Объяснение факту более низких давлений у эстрогена можно найти, детально изучив кристаллические упаковки этих соединений, что является отдельной задачей и находится вне рамок данной работы. Здесь лишь отметим, что большая эффективность кристаллической упаковки эстрогена, помимо значительно более низких давлений пара, также подтверждается более высокой температурой плавления (528 К), чем у андростерона (453 К). Поэтому можно сделать вывод, что имеющиеся данные являются внутренне непротиворечивыми.

Далее, используя уравнение (10), были рассчитаны энтальпии сублимации/испарения, собранные в Таблице 5.

Таблица 5 – Энтальпии сублимации/испарения гормонов при 298,15 К

Вещество	T-диапазон / К	$\frac{\Delta_{ж/кр}^r H_M^{\circ}(298,15 \text{ К})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
1	2	3
Андростерон (кр)	373,0-444,2	129,6 ± 2,3
Прогестерон (кр.)	364,2-399,2	138,4 ± 1,2
Эстрон (кр.)	421,6-483,8	163,2 ± 2,9
Прогестерон (ж.)	408,2-508,2	120,6 ± 1,3

Из данных, представленных в Таблице 5, видно, что энтальпия сублимации андростерона, несмотря на принципиальную возможность образовывать ВС, меньше, чем у прогестерона.

Так как для прогестерона доступны и энтальпия сублимации, и энтальпия испарения, то, как и ранее, по их разнице была рассчитана энтальпия плавления с использованием уравнения (14), которая была сопоставлена с величиной найденной интегрированием пика, $\Delta_{кр}^* H_M^{\circ}(T_{пл})$. Для пересчёта $\Delta_{кр}^* H_M^{\circ}(T_{пл})$ к 298,15 К была использована разность теплоемкостей, рассчитанная из экспериментальных теплоемкостей жидкой и твердой фаз.

Сопоставление полученных в ходе работы энтальпий плавления между собой, а также с литературными данными приведено в Таблице 6.

Таблица 6 – Энтальпии плавления прогестерона при температурах плавления и $T_{ст} = 298,15 \text{ К}$

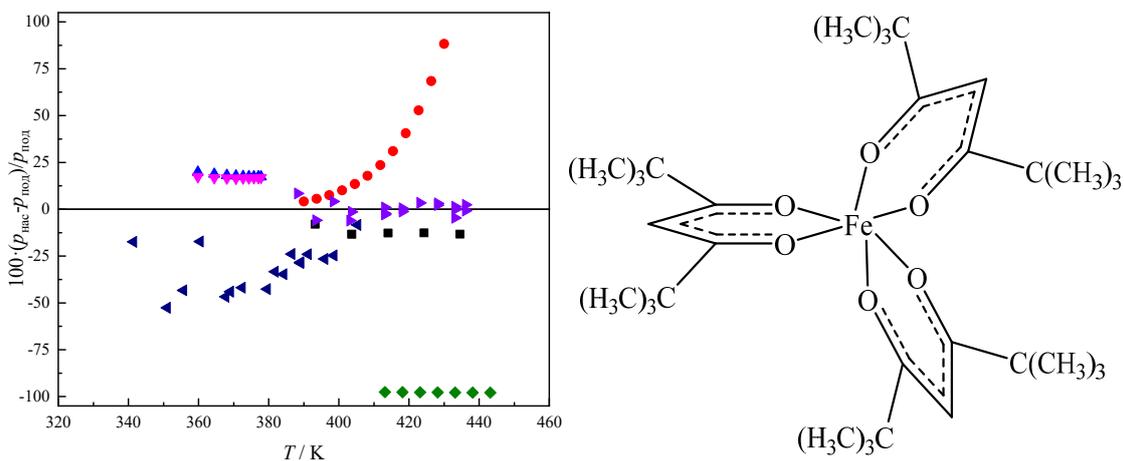
Соединение	$T_{пл}/ \text{К}$	$\frac{\Delta_{кр}^* H_M^{\circ}(T_{пл})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{кр}^* H_M^{\circ}(298,15 \text{ К})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	Источник ^a
1	2	3	4	5
Прогестерон	408,3	26,5 ± 1,2	19,4 ± 1,4	ср. лит
	408,7	25,2 ± 0,4	18,1 ± 0,8	ССК
			17,8 ± 1,8	ур-ние (14)

^a Источник представленного значения. ср. лит – среднее значение, полученное из литературных данных; ССК – сверхбыстрая сканирующая калориметрия.

Как видно из данных Таблицы 6, энтальпия плавления, полученная из разности энтальпий сублимации и испарения, совпадает в пределах ошибки, как со средним значением, найденным в литературе, так и с величиной, определенной методом сверхбыстрой калориметрии. Наблюдаемая хорошая согласованность данных в Таблице 6 позволяет сделать вывод о надежности полученных в работе давлений пара и энтальпий фазовых переходов.

8. Термодинамика фазовых переходов для дипивалоилметанат железа (III)

Помимо органических веществ, в работе было изучено металлокомплексное соединение, дипивалоилметанат железа (III). Его структурная формула и сопоставление давлений пара с литературными величинами приведены на Рисунке 12.



● – метод Кнудсена, Бруннер и др.; ▲ – метод Кнудсена, да Силва и др.; ▼ – торсионный метод Кнудсена, да Силва и др.; ◆ – метод термогравиметрии, Фальман и др.; ► – метод переноса (транспирации), Стабников и др. *; ◀ – метод Кнудсена, Сиддики и др.; ■ – неподвижный газ-носитель (N_2). Структурная формула дививалоилметаната железа

Рисунок 12 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для дививалоилметаната железа (III) в кристаллическом состоянии.

Как и в случае производных ацетанилида, имеющиеся в литературе давления пара противоречивы, поэтому в качестве эталонных давлений пара был использован один набор величин (*P. A. Stabnikov et. al, Electronic Journal “Investigated in Russia”, 2001*). Из Рисунка 12 видно, что имеющиеся в литературе данные имеют отклонения от «референсных» давлений в диапазоне от -95% до +95%. При этом полученные в работе давления ниже эталонных примерно на 12%. Однако стоит отметить, что при расчёте коэффициента диффузии ($D_{A,B}(T_{ss})$) с использованием подхода, предложенного Фуллером, не был учтен диффузионный объем атома железа, а также возможное сжатие обусловленное делокализацией электронной плотности в лигандах. Поэтому найденные в работе давления пара будут, вероятно, немного занижены.

Подробный анализ имеющихся в литературе данных об энтальпиях сублимации этого соединения был выполнен в работе Жериковой с соавторами (*K.V. Zherikova et. al, RSC Adv, 2020*). Согласно результатам этой работы рекомендуемое для термодинамических расчётов значение $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ составило: $136,4 \pm 1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используя полученные в ходе работы значения давлений пара, в данном исследовании была получена величина равная $134,5 \pm 1,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которая совпадает в пределах ошибки с рекомендованным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики определения давления пара с применением сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях движущегося и неподвижного газа-носителя. Показано, что в условиях неподвижного газа-носителя могут быть определены давления пара в диапазоне от 10^{-4} до 10^3 Па, в диапазоне температур от 308 K до 513 K.

2. Разработанная методика в условиях неподвижного газа-носителя была проверена на ряде соединений, давления пара и энтальпии испарения/сублимации которых измерены в литературе несколькими авторами и методами. Показано, что относительное отклонение измеренных в работе давлений пара от литературных данных не превышает 20 %. Показано, что стандартное отклонение полученных методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии энтальпии испарения и сублимации от литературных данных не превышает $0,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3. Предложено уравнение для скорости потери массы в условиях неподвижного газа-носителя, которое позволит учитывать влияние процесса потери массы на калориметрический сигнал.
4. Разработанная методика в условиях неподвижного газа-носителя была использована для определения новых данных об энтальпиях фазовых переходов, давлениях пара и теплоемкостях для ряда малоизученных веществ: производных пурина и ацетанилида, соединений, относящихся к гормонам, а также металлокомплексного соединения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в журналах:

1. Abdelaziz, A. Fast scanning calorimetry: Sublimation thermodynamics of low volatile and thermally unstable compounds / A. Abdelaziz, D. H. Zaitsau, **A. V. Buzyurov**, A. A. Minakov, S. P. Verevkin, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2019. – V. 676. – P. 249-262.
2. Gataullina, K. V. Using fast scanning calorimetry to detect guest-induced polymorphism by irreversible phase transitions in the nanogram scale / K. V. Gataullina, **A. V. Buzyurov**, M. A. Ziganshin, P. L. Padnya, I. I. Stoikov, C. Schick, V. V. Gorbachuk // *CrystEngComm.* – 2019. – V. 21, N. 6. – P.1034-1041.
3. Abdelaziz, A. Sublimation thermodynamics of nucleobases derived from fast scanning calorimetry / A. Abdelaziz, D. H. Zaitsau, **A. V. Buzyurov**, S. P. Verevkin, C. Schick // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22, N. 2. – P. 838-853.
4. Nagrimanov, R. N. Long-chain linear alcohols: reconciliation of phase transition enthalpies / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, T. M. Nasyrova, **A. V. Buzyurov**, T. A. Mukhametzyanov, C. Schick, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2020. – V. 146. – P. 106103.
5. **Buzyurov, A. V.** Application of the Flash DSC 1 and 2+ for vapor pressure determination above solids and liquids / A. V. Buzyurov, R. N. Nagrimanov, D. H. Zaitsau, T. A. Mukhametzyanov, A. Abdelaziz, B. N. Solomonov, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2021. – V. 706. – P. 179067.

Тезисы докладов:

1. **Buzyurov, A. V.** Fusion and solvation enthalpies of substituted aromatic compounds: estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K [Text] / A. V. Buzyurov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // Abstracts of the XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016). – Saint-Petersburg, Russia, September 16 – 23, 2016. – P. 64-67.
2. **Buzyurov, A. V.** Enthalpies of fusion and enthalpies of solution of aromatic hydrocarbons derivatives: estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K [Text] / A. V. Buzyurov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // Abstracts of the 24th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2016) – Guilin, China, August 21 – 26, 2016. – P.271.
3. **Buzyurov, A. V.** Determination of sublimation enthalpies of substituted benzophenones, fluorenes and diphenyl ethers by solution calorimetry approach [Text] / A. V. Buzyurov, A. A. Samatov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // Abstracts of the 1st International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC-2017). – Kazan, Russia, October 19-20, 2017. – P.14.
4. **Buzyurov, A. V.** Determination of the vaporization enthalpy of long-chain alkanes using fast scanning calorimetry [Text] / A. V. Buzyurov, C. Schick, T. A. Mukhametzyanov, B. N. Solomonov // Abstracts of the 2nd International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC-2018). – Kazan, Russia, October 10-12, 2018. – P.32.
5. **Buzyurov, A. V.** Determination of the vapor pressure using fast scanning calorimetry [Text] / A. V. Buzyurov, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov, C. Schick // Abstracts of the 3rd International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC 2019). – Kazan, Russia, October 15-18, 2019. – P.8.

6. **Бузюров, А.В.** Разработка метода определения давлений пара труднолетучих органических соединений в жидком состоянии при помощи сверхбыстрой калориметрии [Электронный ресурс] / А.В. Бузюров // Сборник тезисов международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020», Москва, Россия, Ноябрь 16-20, 2020
7. **Buzyurov, A.V.** Determination of the vapor pressure by means of fast scanning calorimetry in stagnant and moving gas [Text] / A. V. Buzyurov, R. N Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov, C. Schick // Abstracts of the 4th International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC 2021). – Kazan, Russia, November 10-11, 2021. – P.6.
8. **Бузюров, А. В.** Определение давлений пара производных ацетанилида методом сверхбыстрой калориметрии [Текст] / А. В. Бузюров // Сборник тезисов IV всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Казань, Россия, Ноябрь 8-10, 2021. – с. 99.
9. **Бузюров, А. В.** Давление пара и энтальпия испарения (RS)-ибупрофена [Текст] / А. В. Бузюров, Д. Н. Бузюрова // Сборник тезисов международной научно-практической конференции «Современные проблемы экспериментальной и клинической токсикологии, фармакологии и экологии», Казань, Россия, Сентябрь 9-10, 2021. – с. 212-216.