

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 54.01;54.03

СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛЯРНОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ДИОКСИД УГЛЕРОДА – СПИРТ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2021 г. Т. Э. Скребец^{а,*}, А. Д. Ивахнов^а, К. Г. Боголицын^а, К. С. Садкова^а

^а Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
163002 Архангельск, Россия

*e-mail: tskrebets@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Методом УФ-спектроскопии для смесей диоксид углерода–спирт (этанол, изопропанол) определены значения сольватохромных параметров Камле–Тафта и энергии Димрота–Райхардта при температурах от 295 К до 353 К и давлениях от 100 до 300 атм в широком диапазоне соотношений компонентов.

Ключевые слова: диоксид углерода, соразтворитель, этанол, изо-пропанол, сольватохромные параметры, энергия Димрота–Райхардта

DOI: 10.31857/S0044453721110212

Переход к экологически чистым процессам – одно из наиболее активно развивающихся направлений современной химии. Применяемые при этом растворители должны соответствовать принципам “зеленой” химии, т.е. быть безопасными, практичными, наносящими наименьший вред окружающей среде. Большинство растворителей, широко используемых как в промышленности, так и в химическом анализе представляют собой молекулярные органические соединения, не отвечающие современным экологическим требованиям. К тому же, будучи, в основном, производными нефти, они не бесконечны.

К “зеленым” растворителям относят воду, ионные жидкости, газы и жидкости, находящиеся выше критической температуры (так называемые сверхкритические флюиды), перфторан и некоторые другие вещества. Вода, являясь самым экологичным растворителем, уступает остальным в этом перечне по растворяющей способности, так как не способна растворить большинство органических веществ. Высокой растворяющей способностью обладают сверхкритические флюиды, сохраняя, при этом, все остальные преимущества “зеленых” растворителей. Сверхкритический диоксид углерода, используемый наиболее часто [1–3], обладает многочисленными достоинствами – низкой стоимостью, возможностью получения с высокой степенью чистоты, невоспламеняемостью, инертностью по отношению к многим веществам, умеренными критическими

параметрами (температура – 304 К, давление – 73 атм), смешиваемостью с большим спектром органических растворителей, слабым поглощением в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, низкими параметрами вязкости и поверхностного натяжения. Кроме того, он нетоксичен и при нормальных условиях испаряется, что облегчает получение веществ, свободных от растворителя. Однако, диоксид углерода, широко используемый в около и сверхкритическом состоянии, в обоих случаях является неполярным растворителем, поэтому нередко требует применения соразтворителя, позволяющего регулировать его растворяющую способность. Хорошая смешиваемость диоксида углерода с органическими растворителями позволяет использовать их в качестве соразтворителей или модификаторов. В качестве таких соразтворителей применяют *n*-спирты, ацетон, ксилолы и другие органические вещества, способные образовывать гомогенные системы с CO₂.

В настоящее время для изучения сольватационных процессов и растворяющей способности вещества, в том числе и в сверхкритическом состоянии, достаточно часто применяется шкала Димрота–Райхардта $E_T(30)$ и шкала Камле–Тафта, включающая параметры поляризуемости π^* , кислотности α и основности β [4–8]. Экспериментальное их определение основано на сдвиге

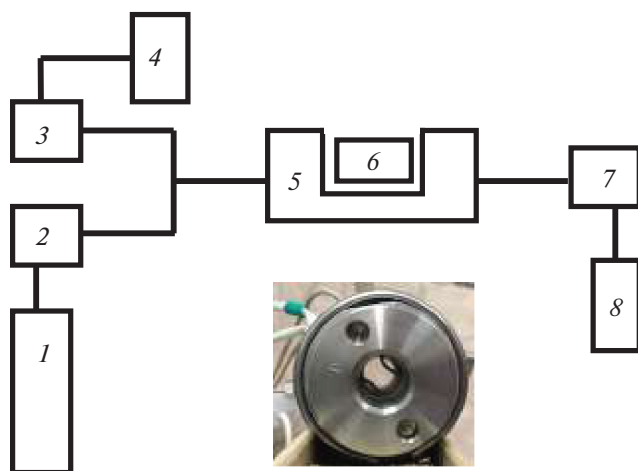


Рис. 1. Экспериментальная установка (на фото внешний вид оптической ячейки): 1 – баллон с растворителем, 2 – насос, 3 – насос для соразтворителя, 4 – соразтворитель, 5 – спектрофотометр, 6 – термостабируемая оптическая ячейка (внешний вид – на фото), 7 – регулятор давления, 8 – приемный сосуд.

характеристической полосы определенных спектральных индикаторов в спектре поглощения в УФ, видимой области спектра поглощения или в спектре флуоресценции.

Впервые сольватохромные параметры для диоксида углерода и его смесей с соразтворителем в сверхкритическом состоянии были определены по смещению спектральной полосы фенолового синего в зависимости от давления и доли соразтворителя [4]. В работе [7] были рассчитаны сольватохромные параметры бинарных смесей диоксида углерода с ацетоном и метанолом и установлено отсутствие линейной корреляции их с составом системы. Подбор индикаторов обусловлен растворимостью их в исследуемых системах и отсутствием перекрытия характеристической полосы индикатора полосой растворителя в спектре поглощения. Установлено, что величина параметра λ^* снижается для обеих систем при увеличении доли диоксида углерода, т.е. полярность/поляризуемость смеси может быть увеличена добавкой растворителя. Параметр кислотности α оказался наименее чувствительным к увеличению доли диоксида углерода и в смеси с метанолом, и в смеси с ацетоном.

Таким образом, несмотря на то, что спирты достаточно часто применяются как соразтворители для около- и сверхкритического диоксида углерода, авторы не обнаружили публикаций, посвященных изучению их влияния на параметры полярности таких систем.

Цель работы – определение энергии Димрота–Райхардта и сольватохромных параметров Камле–Тафта бинарных смесей диоксид углерода–спирт при повышенных давлениях и темпера-

турах в широком интервале соотношений компонентов. В качестве второго компонента бинарной системы выбраны этанол и изопропанол, наиболее часто применяемые в качестве соразтворителей диоксида углерода в процессах сверхкритической флюидной экстракции для регулирования растворяющей способности экстрагента, например, при экстракции хлорофиллов и каротиноидов из растительного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована экспериментальная установка на основе сверхкритического экстрактора MV-10ASFE (Waters, USA) (рис. 1). Диапазон рабочих параметров: максимальная температура 353 К, максимальное давление 350 атм. Спектры записывали на спектрофотометре Specord S300 UV VIS (Shimadzu Corp, Япония) с проточной оптической ячейкой (рис. 2), снабженной термостабирующей рубашкой (длина оптического пути 10 см, точность поддержания температуры 2 градуса). Стекла изготовлены из искусственного сапфира. В качестве сольватохромных индикаторов использовали 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридино)-фенолят (бетаин Райхардта, 90%, Sigma-Aldrich, Германия) и бензофенон (97%, Sigma-Aldrich, Германия) для определения параметра E_T , 4-нитрофенол (99%, АО Вектон) для определения β и 4-нитроанизол (97%, Sigma-Aldrich, Германия) для определения π . Диоксид углерода CO_2 (пищевой) произведен “БС Технологии”. Для записи УФ-спектров использовали растворы индикаторов такой концентрации, чтобы величина оптической плотности находилась в диапазоне 0.4–1.0 единицы. Абсолютная ошибка определения положения характеристического максимума поглощения составила ± 0.1 нм.

Для расчета энергии Димрота–Райхардта (ккал/моль) обычно используют уравнение [5]:

$$E_T(30) = hcN_A \nu_{\max} = 28590/\lambda_{\max},$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, N_A – число Авогадро, ν_{\max} и λ_{\max} – волновое число (м^{-1}) и длина волны (нм) в максимуме поглощения красителя соответственно. Поскольку диоксид углерода в смеси со спиртом протонирует бетаин Райхардта благодаря образованию метилкарбоновой кислоты [7–10], в эксперименте был использован бензофенон, как соединение с меньшей основностью. Для бензофенона установлены максимумы поглощения в некоторых органических растворителях и проведено сравнение их с максимумами поглощения красителя бетаина Райхардта в тех же растворителях (по данным [11]). Регрессионная зависимость λ_{\max} от λ_{BPh} имеет линейный характер (уравнение зависимости $\lambda_{\max} = 10.2\lambda_{\text{BPh}} - 2024.9$, достоверность аппроксимации 0.98), далее ее использовали для

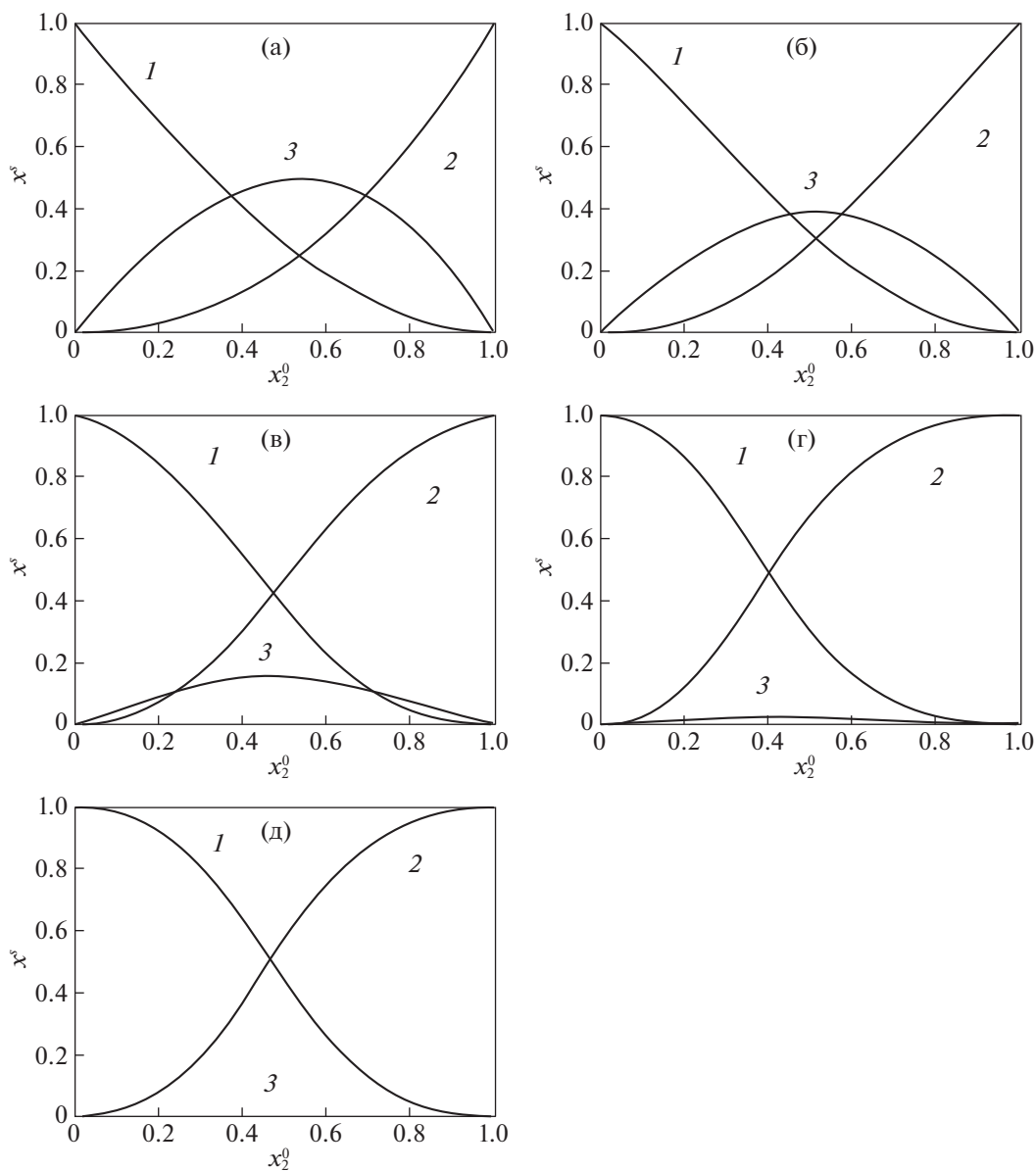


Рис. 2. Состав сольватной оболочки для бинарной системы диоксид углерода–этанол при температуре 295 К и давлении 100 (а), 150 (б), 200 (в), 250 (г), 300 (д) атм: 1 – диоксид углерода, 2 – этанол, 3 – комплекс.

расчета $E_T(30)$. Подобный подход, предложенный в работах [7, 11], позволяет оценить энергию Димрота–Райхардта в случаях, когда краситель Райхардта неприменим.

Нормализованное значение E_T^N в диоксиде углерода рассчитывали, сравнивая полученные значения со справочными данными для воды и триметилсилана (TMS) [12]:

$$E_T^N = \frac{E_T(30)_{\text{CO}_2} - E_T(30)_{\text{TMS}}}{E_T(30)_{\text{H}_2\text{O}} - E_T(30)_{\text{TMS}}} = \frac{E_T(30)_{\text{CO}_2} - 30.7}{32.4}.$$

Параметры Камле–Тафта β и π рассчитывали по характеристическим полосам поглощения 4-нитрофенола (ν_{pNP}) и 4-нитроанизола (ν_{pNA}), соответственно, по уравнениям [7]:

$$\pi = \frac{34.12 - \nu_{\text{pNA}}}{2.34},$$

$$\beta = \frac{31.10 - 3.14\pi - \nu_{\text{pNF}}}{2.79}.$$

Параметр α рассчитывали из уравнения [12]

$$E_T(30) = 15.5\alpha + 34.7 + 7.13\pi,$$

используя определенные ранее значения β , π и $E_T(30)$ для соответствующих параметров процесса.

Опыты проводили при температурах 295, 313, 333 и 353 К, изменяя давление от 100 до 300 атм. Поскольку критические параметры для диоксида углерода составляют 304.14 К и 72.9 атм, для этанола 514 К и 63 атм, для изопропанола 508.2 К и 47 атм, то условия эксперимента соответствуют сверхкритическим только для CO_2 , для спиртов и смесей – в основном, субкритическим. Мольную долю спирта (этанола, изопропанола) в системе варьировали от 0.1 до 0.9. Спирты квалификации “х.ч.” абсолютизированы по стандартной методике.

Расчет составов сольватных оболочек выполнен по формуле [13]:

$$Y = \frac{Y_1 + Y_{12}f_{12/1}x_2^0 + Y_2f_{2/1}x_2^0}{1 + f_{12/1}x_2^0 + f_{2/1}(x_2^0)^2},$$

где Y – экспериментальное значение сольватохромного параметра; Y_1 – параметр для чистого диоксида углерода; Y_2 – параметр для чистого спирта; Y_{12} – параметр бинарной системы; $f_{2/1}$, $f_{12/1}$ – параметры преимущественной сольватации; x_2^0 – мольная доля спирта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях эксперимента смесь диоксид углерода – спирт является гомогенной жидкой бинарной системой при температуре 295 К при всех исследованных давлениях, поскольку находится ниже критической температуры для CO_2 (304.14 К [14]). Согласно известным данным о критических параметрах бинарных смесей, полученных расчетным методом [14, 15] система CO_2 –этанол находится в гомогенном сверхкритическом состоянии при мольной доле диоксида углерода не менее 96% при 313 К, 93% при 333 К и 78% при 358 К.

Результаты определения энергии Димрота–Райхардта для систем диоксид углерода–спирт приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что влияние давления на определяемый параметр заметно только для чистого CO_2 как в суб-, так и сверхкритическом состоянии. Добавка уже 10% этанола или изопропанола делает незначимым влияние не только давления, но и температуры в исследуемых диапазонах. Несомненное влияние на величину E_T^N оказывает мольная доля соразтворителя (спирта), по мере ее увеличения значение энергии постепенно снижается. При относительно низком давлении (100 атм) и высоких температурах (333 и 353 К) система диоксид углерода–этанол оказалась гетерогенна при мольной доле этанола 13.0–37.5% и при всех соотношениях компо-

нентов, соответственно, что не позволило провести определение искомого параметра. Система с изопропанолом гетерогенна при давлении 100 атм и температуре 353 К в небольшой области составов (10.3–31.4%). Гетерогенность наблюдала визуально по наличию границы раздела фаз в экспериментальной ячейке.

Поскольку расчет сольватохромных параметров полярности проводили на основании экспериментальных данных, полученных в тех же условиях, то также оказалось невозможно рассчитать значения α , β , π в тех случаях, когда система диоксид углерода – спирт гетерогенна. Результаты определения сольватохромных параметров Камле–Тафта α , β , π представлены в табл. 2–4.

Значение параметра кислотности Камле–Тафта α диоксида углерода в 1.5–2 раза превышает эту величину, как для этанола, так и для изопропанола (таблица 2), и изменение состава системы существенно влияет на этот показатель в отличие от смесей с метанолом и ацетоном [7] (табл. 2).

Основность Камле–Тафта β смесей (табл. 3) также заметно изменяется по мере увеличения доли спирта в системе. Добавка изопропанола менее резко снижает значение этого показателя по сравнению с этанолом.

Параметр поляризуемости π^* (табл. 4) существенно отличается для диоксида углерода и обоих исследованных спиртов. Для диоксида углерода он имеет отрицательные значения во всем исследуемом диапазоне температур и давлений, что соответствует ранее установленному факту [6], что величина π^* положительна при условии, что плотность диоксида углерода превышает 1000 kg m^{-3} , что наблюдается при более высоких давлениях и температурах. Спирты имеют довольно высокий параметр поляризуемости, поэтому при увеличении мольной доли спирта π^* растет и становится положительной при различном, в зависимости от температуры и давления (табл. 4), содержании спирта в системе. При температурах, соответствующих сверхкритическому состоянию CO_2 , требуется 55–60% спирта в системе, чтобы величина полярности имела положительное значение.

Добавление спиртов к диоксиду углерода в сверхкритическом состоянии приводит к изменению параметров полярности системы и во всех случаях это изменение носит нелинейный характер. Это позволяет говорить о том, что составы бинарного растворителя и сольватной оболочки молекулы красителя различны, т.е. имеет место эффект преимущественной сольватации. Число сольватирующих частиц в бинарной системе может значительно увеличиться за счет образования комплексов различного состава. Наибольшее распространение получили модели, рассматрива-

Таблица 1. Энергия Димрота–Райхардта для системы диоксид углерода–спирт

Мол. доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 К				
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300
	атм					атм					атм					атм				
Диоксид углерода–этанол																				
0.0	0.77	0.75	0.73	0.73	0.72	0.80	0.77	0.77	0.70	0.70	0.77	0.73	0.73	0.72	0.70	0.80	0.78	0.77	0.69	0.70
13.0	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.60	0.69	0.69	0.69	—*	0.72	0.72	0.70	0.70	—	0.69	0.69	0.69	0.69
23.0	0.70	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.69	0.69	0.69	—	0.70	0.70	0.70	0.70	—	0.70	0.70	0.70	0.70
37.5	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.69	0.69	—	0.70	0.70	0.70	0.70	—	0.72	0.72	0.70	0.70
48.4	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	—	0.67	0.67	0.67	0.67
55.5	0.64	0.64	0.64	0.63	0.63	0.67	0.67	0.67	0.66	0.66	0.67	0.67	0.66	0.66	0.66	—	0.67	0.67	0.67	0.66
65.2	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.67	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	—	0.67	0.66	0.66	0.66
78.9	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.64	0.63	0.63	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	—	0.64	0.64	0.63	0.63
88.2	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	—	0.63	0.63	0.63	0.63
100.0	0.63	0.63	0.63	0.63	0.61	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Диоксид углерода–изопропанол																				
0.0	0.77	0.75	0.73	0.73	0.72	0.80	0.77	0.77	0.70	0.70	0.77	0.73	0.73	0.72	0.70	0.80	0.78	0.77	0.69	0.70
10.3	0.72	0.72	0.70	0.70	0.70	0.73	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	—	0.70	0.72	0.72	0.72
18.8	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	—	0.72	0.73	0.73	0.73
31.4	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	—	0.70	0.70	0.70	0.70
41.7	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
48.8	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.69	0.69	0.67	0.67	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.69	0.69	0.69	0.69
58.8	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.67	0.67	0.67	0.66	0.66
74.1	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
85.1	0.64	0.64	0.63	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64	0.63	0.66	0.66	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
100.0	0.64	0.63	0.63	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.64

* – Система гетерогенна.

ющие бинарный растворитель как тройную систему, состоящую из чистых компонентов и их эквимолекулярного комплекса [13, 16]. Поскольку положение полосы поглощения красителя, используемое для расчетов параметров полярности, только косвенно может зависеть от состава бинарного растворителя в объеме раствора, справедливо предположить, что комплекс формируется непосредственно в составе сольватной оболочки. Расчет составов сольватных оболочек применительно к красителю Райхардта при температуре 295 К показал, что в системе CO₂ – этанол комплекс образуется при всех исследованных давлениях в системе, кроме 300 атм, и концентрация его в составе сольватной оболочки красителя убывает по мере роста давления в системе (рис. 2). В бинарной системе диоксид углерода–изопропанол комплекс в составе сольватных оболочек был обнаружен только при давлении 100 атм, при повышении давления сольватные оболочки образованы молекулами спирта и CO₂ (рис. 3).

Таким образом, спектрофотометрическим методом определены параметры полярности Камле–Тафта и энергия Димрота–Райхардта для бинарных систем диоксид углерода–спирт (этанол, изопропанол) при повышенных температурах и давлениях в широком диапазоне соотношений компонентов. Установлено, что в отсутствие второго компонента (спирта) диоксид углерода обладает примерно одинаковыми полярными и донорно-акцепторными свойствами как в субкритическом (жидком), так и в критическом состоянии. Очевидно, что эти свойства CO₂ невозможно регулировать изменением параметров состояния (давления и температуры). Добавка же в систему компонента, обладающего иными характеристиками этих свойств, приводит к заметному изменению исследуемых параметров и позволяет изменять их в зависимости от области применения суб- или сверхкритического диоксида углерода.

Поскольку зависимости сольватохромных параметров от состава систем имеют нелинейный характер, было высказано предположение о том,

Таблица 2. Параметр кислотности Камле–Тафта α для системы диоксид углерода–спирт

Мол. доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 L				
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300
	атм					атм					атм					атм				
Диоксид углерода–этанол																				
0.0	1.49	1.36	1.43	1.43	1.39	1.59	1.52	1.53	1.42	1.42	1.55	1.45	1.45	1.45	1.42	1.63	1.56	1.53	1.38	1.42
13.0	1.26	1.25	1.23	1.22	1.22	1.22	1.19	1.16	1.16	1.15	—	1.30	1.31	1.30	1.21	—	1.29	1.29	1.29	1.15
23.0	1.21	1.15	1.15	1.14	1.14	1.26	1.24	1.20	1.18	1.18	—	1.27	1.26	1.23	1.22	—	1.33	1.30	1.29	1.28
37.5	1.06	1.05	1.05	1.05	1.05	1.16	1.10	1.10	1.06	1.05	—	1.19	1.19	1.17	1.17	—	1.24	1.22	1.19	1.17
48.4	0.98	0.98	0.89	0.89	0.89	1.16	1.14	1.14	1.12	1.11	1.24	1.24	1.24	1.21	1.21	—	1.23	1.21	1.21	1.21
55.5	1.15	1.14	1.12	1.08	1.05	1.14	1.14	1.13	1.10	1.09	1.21	1.20	1.17	1.16	1.16	—	1.19	1.18	1.19	1.14
65.2	0.81	0.81	0.78	0.77	0.76	1.12	1.08	1.07	1.00	1.01	1.09	1.08	1.08	1.05	1.07	—	1.12	1.08	1.08	1.07
78.9	0.78	0.75	0.75	0.73	0.75	0.82	0.78	0.78	0.77	0.75	0.96	0.96	0.95	0.79	0.81	—	0.96	0.84	0.79	0.75
88.2	0.75	0.75	0.74	0.72	0.74	0.78	0.78	0.77	0.76	0.76	0.82	0.81	0.77	0.75	0.75	—	0.81	0.81	0.76	0.75
100.0	0.75	0.74	0.73	0.71	0.67	0.76	0.76	0.76	0.75	0.75	1.01	1.01	1.01	0.94	0.94	0.80	0.78	0.77	0.76	0.76
Диоксид углерода–изопропанол																				
0.0	1.49	1.46	1.43	1.43	1.36	1.59	1.52	1.53	1.52	1.42	1.55	1.45	1.45	1.45	1.42	1.63	1.56	1.53	1.38	1.42
10.3	1.35	1.34	1.30	1.30	1.30	1.40	1.36	1.36	1.36	1.36	1.42	1.39	1.38	1.37	1.37	—	1.39	1.41	1.39	1.39
18.8	1.27	1.25	1.25	1.25	1.24	1.35	1.33	1.32	1.30	1.30	1.38	1.37	1.36	1.35	1.33	—	1.37	1.39	1.38	1.37
31.4	1.20	1.19	1.19	1.18	1.18	1.26	1.26	1.26	1.25	1.25	1.28	1.27	1.27	1.26	1.25	—	1.33	1.33	1.33	1.30
41.7	1.13	1.13	1.12	1.12	1.12	1.20	1.19	1.19	1.18	1.13	1.23	1.22	1.22	1.21	1.20	1.29	1.29	1.28	1.27	1.26
48.8	1.08	1.08	1.07	1.07	1.07	1.17	1.17	1.12	1.12	1.11	1.19	1.20	1.19	1.18	1.17	1.26	1.24	1.23	1.22	1.19
58.8	0.97	0.96	0.95	0.95	0.94	1.03	1.03	0.99	0.97	0.86	1.09	1.09	1.08	1.00	0.98	1.14	1.13	1.12	1.09	1.08
74.1	0.85	0.84	0.84	0.83	0.81	0.86	0.86	0.85	0.85	0.83	0.98	0.98	0.98	0.91	0.80	1.07	1.07	1.01	1.00	0.99
85.1	0.82	0.80	0.76	0.77	0.77	0.80	0.80	0.79	0.78	0.75	0.89	0.89	0.84	0.82	0.79	0.98	0.89	0.89	0.88	0.88
100.0	0.80	0.77	0.77	0.76	0.75	0.80	0.80	0.79	0.79	0.78	0.84	0.81	0.84	0.81	0.81	0.98	0.89	0.88	0.87	0.84

что в составе систем кроме молекул CO_2 и спирта могут присутствовать комплексы, образованные этими компонентами, которые входят в состав сольватных оболочек использованных красителей и участвуют в процессах сольватации наряду с

молекулярными частицами. На примере систем диоксид углерода–спирт при 295 К было установлено наличие таких комплексов.

Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании ЦКП НО “Арктика” САФУ.

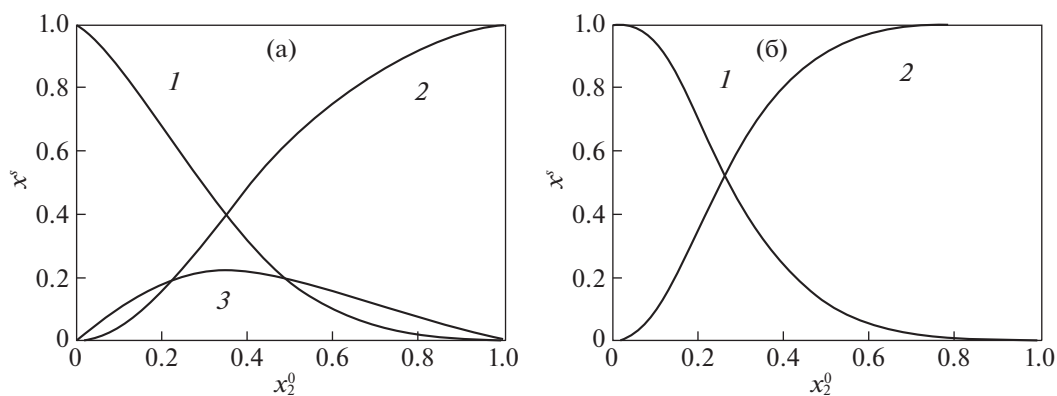


Рис. 3. Состав сольватной оболочки для бинарной системы диоксид углерода–изопропанол при температуре 295 К и давлении 100 (а), 150–300 (б) атм: 1 – диоксид углерода, 2 – изопропанол, 3 – комплекс.

Таблица 3. Параметр основности Камле–Гаффа β для системы диоксид углерода–спирт

Мольная доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 К					
	атм					атм					атм					атм					
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	
0.0	0.68	0.71	0.73	0.73	0.73	0.67	0.70	0.76	0.76	0.76	0.69	0.75	0.69	0.78	0.78	0.78	0.72	0.72	0.72	0.78	0.81
13.0	0.15	0.12	0.09	0.06	0.06	-0.50	-0.63	-0.57	-0.62	-0.62	-*	0.13	0.03	0.03	-0.16	-	0.41	0.39	0.39	0.37	0.03
23.0	-0.16	-0.21	-0.21	-0.24	-0.24	-0.31	-0.34	-0.39	-0.39	-0.39	-	0.18	0.15	0.09	0.05	-	0.27	0.20	0.20	0.15	0.12
37.5	-0.47	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.65	-0.65	-0.65	-0.68	-0.68	-	-0.11	-0.11	-0.13	-0.13	-	-0.10	-0.21	-0.21	-0.21	-0.24
48.4	-0.89	-0.83	-0.87	-1.05	-1.08	-0.12	-0.12	-0.19	-0.20	-0.20	0.14	0.14	0.09	0.09	0.09	-	0.22	0.19	0.19	0.19	0.17
55.5	-0.39	-0.36	-0.44	-0.45	-0.52	-0.12	-0.15	-0.15	-0.16	-0.16	0.16	0.16	0.13	0.13	0.13	-	0.24	0.21	0.21	0.24	0.18
65.2	-1.00	-1.12	-1.21	-1.09	-1.11	-0.20	-0.23	-0.40	-0.37	-0.37	-0.08	-0.08	-0.15	-0.09	-0.12	-	0.08	0.04	0.04	0.04	0.03
78.9	-1.06	-1.14	-1.14	-1.17	-1.13	-0.81	-0.81	-0.82	-0.87	-0.87	-0.21	-0.21	-0.63	-0.58	-0.58	-	-0.20	-0.49	-0.49	-0.54	-0.64
88.2	-1.14	-1.14	-1.17	-1.20	-1.17	-0.81	-0.81	-0.81	-0.81	-0.81	-0.49	-0.49	-0.64	-0.64	-0.64	-	-0.50	-0.49	-0.49	-0.63	-0.64
100.0	-1.10	-1.13	-1.14	-1.20	-1.21	-0.86	-0.86	-0.89	-0.87	-0.87	-0.01	-0.01	-0.15	-0.17	-0.18	-0.51	-0.57	-0.59	-0.62	-0.62	-0.62
Диоксид углерода – этанол																					
0.0	0.68	0.71	0.73	0.73	0.73	0.67	0.70	0.76	0.76	0.76	0.69	0.75	0.69	0.78	0.78	0.78	0.72	0.72	0.72	0.78	0.81
10.3	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.01	0.03	0.03	0.29	0.29	0.18	0.12	0.11	-	0.31	0.25	0.20	0.20	0.20
18.8	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.07	0.07	0.05	-0.03	-0.01	-0.01	0.22	0.22	0.18	0.10	0.07	-	0.28	0.24	0.19	0.16	0.16
31.4	0.00	-0.02	-0.02	-0.04	-0.04	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.14	0.09	0.09	0.08	0.05	-	0.15	0.15	0.15	0.09	0.09
41.7	-0.01	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	0.00	0.02	0.02	0.16	0.13	0.10	0.12	0.08	0.12	0.07	0.07	0.04	0.01	0.01
48.8	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	0.08	0.05	0.05	0.04	0.04	0.18	0.18	0.17	0.12	0.10	0.17	0.16	0.18	0.15	0.15	0.15
58.8	-0.17	-0.20	-0.22	-0.21	-0.23	-0.03	-0.11	-0.17	-0.44	-0.44	0.05	0.05	0.04	-0.17	-0.22	0.14	0.11	0.07	0.07	0.04	0.04
74.1	-0.48	-0.50	-0.50	-0.53	-0.58	-0.44	-0.46	-0.46	-0.51	-0.51	-0.22	-0.22	-0.22	-0.57	-0.59	-0.01	-0.01	-0.14	-0.17	-0.20	-0.20
85.1	-0.56	-0.61	-0.63	-0.61	-0.61	-0.59	-0.62	-0.64	-0.64	-0.64	-0.44	-0.44	-0.49	-0.54	-0.62	-0.21	-0.44	-0.44	-0.46	-0.44	-0.44
100.0	-0.61	-0.61	-0.61	-0.63	-0.66	-0.61	-0.63	-0.63	-0.66	-0.66	-0.49	-0.49	-0.49	-0.57	-0.57	-0.21	-0.40	-0.44	-0.49	-0.49	-0.49
Диоксид углерода – изопропанол																					
0.0	0.68	0.71	0.73	0.73	0.73	0.67	0.70	0.76	0.76	0.76	0.69	0.75	0.69	0.78	0.78	0.78	0.72	0.72	0.72	0.78	0.81
10.3	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.01	0.03	0.03	0.29	0.29	0.18	0.12	0.11	-	0.31	0.25	0.20	0.20	0.20
18.8	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.07	0.07	0.05	-0.03	-0.01	-0.01	0.22	0.22	0.18	0.10	0.07	-	0.28	0.24	0.19	0.16	0.16
31.4	0.00	-0.02	-0.02	-0.04	-0.04	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.14	0.09	0.09	0.08	0.05	-	0.15	0.15	0.15	0.09	0.09
41.7	-0.01	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	0.00	0.02	0.02	0.16	0.13	0.10	0.12	0.08	0.12	0.07	0.07	0.04	0.01	0.01
48.8	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	0.08	0.05	0.05	0.04	0.04	0.18	0.18	0.17	0.12	0.10	0.17	0.16	0.18	0.15	0.15	0.15
58.8	-0.17	-0.20	-0.22	-0.21	-0.23	-0.03	-0.11	-0.17	-0.44	-0.44	0.05	0.05	0.04	-0.17	-0.22	0.14	0.11	0.07	0.07	0.04	0.04
74.1	-0.48	-0.50	-0.50	-0.53	-0.58	-0.44	-0.46	-0.46	-0.51	-0.51	-0.22	-0.22	-0.22	-0.57	-0.59	-0.01	-0.01	-0.14	-0.17	-0.20	-0.20
85.1	-0.56	-0.61	-0.63	-0.61	-0.61	-0.59	-0.62	-0.64	-0.64	-0.64	-0.44	-0.44	-0.49	-0.54	-0.62	-0.21	-0.44	-0.44	-0.46	-0.44	-0.44
100.0	-0.61	-0.61	-0.61	-0.63	-0.66	-0.61	-0.63	-0.63	-0.66	-0.66	-0.49	-0.49	-0.49	-0.57	-0.57	-0.21	-0.40	-0.44	-0.49	-0.49	-0.49

Таблица 4. Параметр полярности Камле—Гафта π^* для системы диоксид углерода—спирт

Мольная доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 К					
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	
	атм					атм					атм					атм					
	Диоксид углерода — этанол																				
0.0	-0.31	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.39	-0.39	-0.41	-0.41	-0.47	-0.44	-0.39	-0.39	-0.47	-0.47	-0.47	-0.47	-0.39	-0.41	-0.44	-0.47
13.0	-0.18	-0.16	-0.13	-0.10	-0.10	-0.10	-0.03	0.02	0.02	0.05	-	-0.21	-0.21	-0.13	0.00	0.00	-	-0.26	-0.26	-0.26	0.05
23.0	0.00	0.05	0.05	0.07	0.07	-0.10	-0.08	-0.05	0.00	0.00	-	-0.13	-0.10	-0.05	-0.03	-	-	-0.26	-0.21	-0.18	-0.16
37.5	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26	0.10	0.24	0.24	0.24	0.26	-	0.05	0.05	0.07	0.07	-	-	0.00	0.05	0.05	0.07
48.4	0.29	0.29	0.29	0.48	0.48	-0.03	0.00	0.00	0.05	0.07	-0.21	-0.21	-0.21	-0.16	-0.16	-	-	-0.18	-0.16	-0.16	-0.16
55.5	-0.16	-0.13	-0.08	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.05	-0.16	-0.13	-0.13	-0.10	-0.10	-	-	-0.10	-0.08	-0.10	-0.05
65.2	0.52	0.52	0.59	0.62	0.64	0.05	0.07	0.10	0.24	0.22	0.05	0.07	0.07	0.14	0.10	-	0.05	0.07	0.07	0.07	0.10
78.9	0.59	0.66	0.66	0.71	0.66	0.57	0.59	0.59	0.62	0.66	0.26	0.26	0.29	0.64	0.59	-	0.27	0.52	0.52	0.57	0.66
88.2	0.66	0.66	0.68	0.73	0.66	0.59	0.59	0.62	0.64	0.64	0.50	0.52	0.62	0.66	0.66	-	0.52	0.52	0.64	0.64	0.66
100.0	0.66	0.68	0.71	0.75	0.77	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.10	0.10	0.10	0.24	0.24	0.55	0.59	0.62	0.64	0.64	0.64
	Диоксид углерода — изопропанол																				
0.0	-0.31	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.39	-0.39	-0.41	-0.41	-0.47	-0.44	-0.39	-0.39	-0.47	-0.47	-0.47	-0.47	-0.39	-0.41	-0.44	-0.47
10.3	-0.23	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21	-0.28	-0.26	-0.26	-0.23	-0.23	-0.39	-0.34	-0.31	-0.28	-0.28	-	-	-0.39	-0.36	-0.34	-0.34
18.8	-0.05	-0.03	-0.03	-0.03	0.00	-0.16	-0.13	-0.10	-0.05	-0.05	-0.23	-0.21	-0.18	-0.16	-0.13	-	-	-0.28	-0.26	-0.24	-0.21
31.4	-0.13	-0.10	-0.10	-0.08	-0.08	-0.18	-0.18	-0.18	-0.16	-0.16	-0.23	-0.21	-0.21	-0.18	-0.16	-	-	-0.26	-0.26	-0.26	-0.21
41.7	0.02	0.02	0.05	0.05	0.05	-0.05	-0.03	-0.03	0.00	0.02	-0.13	-0.10	-0.08	-0.08	-0.05	-0.18	-0.18	-0.18	-0.16	-0.13	-0.10
48.8	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09	0.02	0.02	0.05	0.05	0.07	-0.03	-0.05	-0.04	0.00	0.02	-0.10	-0.08	-0.08	-0.05	-0.03	-0.03
58.8	0.24	0.26	0.29	0.29	0.31	0.12	0.12	0.19	0.24	0.48	0.05	0.05	0.07	0.24	0.29	0.00	0.02	0.02	0.05	0.05	0.07
74.1	0.50	0.52	0.52	0.55	0.59	0.48	0.48	0.50	0.50	0.55	0.29	0.29	0.29	0.59	0.62	0.09	0.09	0.09	0.22	0.24	0.26
85.1	0.57	0.62	0.64	0.62	0.62	0.62	0.62	0.64	0.66	0.66	0.48	0.48	0.52	0.59	0.64	0.29	0.48	0.48	0.48	0.50	0.50
100.0	0.62	0.62	0.62	0.64	0.66	0.62	0.62	0.64	0.64	0.64	0.52	0.59	0.52	0.59	0.59	0.29	0.48	0.48	0.50	0.52	0.52

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-06002-мк-2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gupta R.B., Shim J.J.* Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. New York: Taylor&Francis Group USA, 2007. 910 p.
2. *Зилфикаров И.Н., Челомбитько В.А., Алиев А.М.* Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами / Под ред. Проф. В.А. Челомбитько. Пятигорск, 2007. 244 с.
3. *Morais A.R.C., da Costa Lopes A.M., Bogel-Lukasik R.* // Chemical Reviews. 2015. V. 115. P. 3.
4. *Roek D.P., Kremer M.J., Roberts C.B. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 1999. P. 158.
5. *Haytt J.A.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 5097.
6. *Marcus Y.* // J. of Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. P. 373.
7. *Wyatt V., Bush D., Lu J. et al.* // J. of Supercritical Fluids. 2005. V. 36. P. 16.
8. *Lu J., Boughner E.C., Liotta C.L., Ecskert C.A.* // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 198. P. 37.
9. *Duereh A., Smith R.L. Jr.* // J. of Supercritical Fluids. 2018. V. 141. P. 182.
10. *West K., Wheeler C., MacCarney J. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 3947.
11. *Tada E.B., Novaki L.P., El Seoud O.A.* // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 13. P. 679.
12. *Marcus Y.* The Properties of Solvents. England: Willey, 1999. 235 p.
13. *Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Гусаков Л.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1227.
14. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Изд-во "ФЭН", 2007. 336 с.
15. *Газизов Р.А. и др.* Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий. Казань: ООО Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие", 2010. 452 с.
16. *Хвиюзов С.С., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1640.