

Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Раевский О. А.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ, ТЕМПЕРАТУР И ЭНТАЛЬПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Дифференциальную сканирующую калориметрию используют для быстрого и точного определения чистоты, теплоемкости, температур и энтальпий фазовых переходов веществ. Для краун-эфиров, число которых быстро растет [1], такие измерения не предпринимались.

В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры и энтальпии плавления, а также сделана оценка чистоты и температур начала термодеструкции краун-эфиров на примере бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре «Setaram DSC-111». Для определения систематических погрешностей в измерении температур и энтальпий плавления в качестве эталонов использовали металлы Ga, In, Sn и Pb квалификации о.с.ч. с содержанием примесей  $< 0,01$  мол.%. Как эталоны, так и исследуемые краун-эфиры в ходе опытов находились в стеклянных ампулах. Методика очистки полиэфиров приведена в [2]. В отсутствие подключенной к калориметру ЭВМ расчеты энтальпий фазовых переходов и чистоты веществ на основе экспериментальных данных довольно трудоемки. Нам удалось значительно упростить эти расчеты, подключив к калориметру прецизионный интегратор ИП-4 с погрешностью интегрирования 0,1% и чувствительностью 0,03 В·с на единицу наименьшего разряда прибора.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для эталонных металлов за исключением Pb калориметр завывшал температуры плавления на  $\delta T = 0,39$  К относительно справочных данных [3, 4]. Для Pb температура начала плавления была недостаточно четко выражена на кривой калориметрического сигнала. Величины энтальпий

Вещество	$N_2$	$T_0$ , К	Т. пл., К	$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль
Бензо-15-краун-5	0,0034	354,1	353,46 $\pm$ 0,06	28,24 $\pm$ 0,05
Дибензо-18-краун-6	0,0044	435,0	434,72 $\pm$ 0,04	56,59 $\pm$ 0,99
Дибензо-24-краун-8:				
$\alpha$ -модификация	0,0087		381,41 $\pm$ 0,14	37,4 $\pm$ 1,1
$\beta$ -модификация	0,0087	376,5	375,39 $\pm$ 0,14	52,2 $\pm$ 1,2
$\gamma$ -модификация	0,0087		354,1 *	16,6 *

\* Соответствует процессу перехода  $\gamma$ - в  $\beta$ -модификацию.

плавления  $\Delta H_{пл}$  совпали с данными [3, 4] в пределах погрешности калориметра, которая не превышала  $\pm 1,2\%$ . С учетом поправки  $\delta T$  величины температур и  $\Delta H$  фазовых переходов бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 приведены в таблице.

Для дибензо-24-краун-8 энтальпии и температуры плавления приведены для двух ранее обнаруженных полиморфных модификаций [5, 2]. Из этих данных следует, что краун-эфиры обладают высокими энтальпиями плавления, особенно в случае дибензо-18-краун-6. Кроме указанных в таблице, других фазовых переходов не обнаружено. Термодеструкция бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 была зафиксирована выше 464, 510 и 631 К соответственно.

Для определения чистоты краун-эфиров использовали эмпирические уточнения уравнения Вант-Гоффа [6, 7], применение которых сводится к минимизации функционала вида

$$\Phi = \sum_{i=1}^m [T_0 - T_i - N_2 R T_0^2 / \Delta H F_i(T_i)]^2$$

где  $F_i(T_i) = (S_i + \chi S) / S (1 + \chi)$  [6] или  $F_i(T_i) = (h_i(T_i) + \chi) / n \Delta H$  [7];  $T_0$  — температура плавления вещества, не содержащего примесей;  $N_2$  — мольная доля примесей;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\Delta H$  — энтальпия плавления чистого вещества;  $F_i(T_i)$  — доля расплавленного вещества при температуре  $T_i$  (для расчетов обычно берется в интервале 0,05—0,4);  $S_i, S$  — показания интегратора при температуре  $T_i$  и после полного расплавления вещества соответственно,  $\chi$  — эмпирическая поправка к уравнению Вант-Гоффа;  $h_i(T_i)$  — теплота, поглощенная при плавлении доли вещества  $F_i$  к моменту  $T_i$ ;  $n$  — количество молей вещества;  $m$  — число экспериментальных точек ( $m \geq 12$ ). Рассчитанные на основе этих двух подходов [6, 7] величины  $T_0$  совпадают в пределах 0,1 К, а  $N_2$  — в пределах 0,0005. Чистота всех краун-эфиров оказалась высокой: > 99 мол. % основного вещества (см. таблицу). Это доказывает эффективность предложенной в [2] методики очистки краун-эфиров. Минимизацию функционала  $\Phi$  выполняли с использованием программ на языке ФОРТРАН EVOLV [8], FLEXI [9] и MSMCO [10]. Наиболее надежно глобальный минимум  $\Phi$  вычисляется по программе EVOLV.

## ВЫВОДЫ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены термостабильность, чистота, температуры и энтальпии плавления бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8. Указанные краун-эфиры обладают относительно высокими энтальпиями плавления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bradshaw J. S., Stott P. E. *Tetrahedron*, 1980, v. 36, p. 461.
2. Раевский О. А., Солдатов В. П., Говоркова Л. В. *Журн. общ. химии*, 1985, т. 55, с. 1381.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1981, т. 3, кн. 1, с. 169, 189.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1979, т. 2, кн. 1, с. 294.
5. Stott P. E., McCausland C. W., Parish W. W. J. *Heterocycl. Chem.*, 1979, v. 16, p. 453.
6. Dragner-Brughmans M., Bouche R., Bontemps R. *Mikrochim. acta*, 1977, v. 1, p. 93.
7. *Thermal Analysis. Theory. Instrumentation. Applied Sciences. Industrial Applications*/Ed. Wiedemann H. G. Basel—Boston—Stuttgart: Birkhauser Verlag, 1980, v. 1, p. 87.
8. Incerti S., Zirilli F., Parisi V. *Computer J.*, 1981, v. 24, p. 87.
9. Хижмелблау Д. М. Прикладное нелинейное программирование. Пер. с англ. М.: Мир, 1975.
10. Conley W. *Int. J. Math. Educ. Sci. Technol.*, 1981, v. 12, p. 609.

Институт физиологически активных веществ  
Академии наук СССР, Черноголовка

Поступило  
30.V.1985