

*Краткая аннотация работы:*

## **Термодинамические характеристики плавления кристаллогидратов 18-краун-6**

Благодаря своим уникальным свойствам, краун-эфиры получили широкое распространение в аналитической, синтетической органической и неорганической химии. С их помощью можно выводить из системы ионы токсичных тяжелых металлов, радиоактивных изотопов цезия и стронция, решать проблемы переработки отходов ядерных производств. Применение краун-эфиров определяется, прежде всего, избирательной способностью захватывать катионы определенного размера в зависимости от величины цикла и размера внутренней полости. При этом сольватация (в частности, гидратация) играет важнейшую роль в стабилизации комплексов 18-краун-6. Для прогнозирования поведения многокомпонентных систем на основе водных растворов 18-краун-6 необходимо располагать термодинамическими характеристиками кристаллогидратов краун-эфира, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Целью данной работы было определение температуры и энтальпии плавления кристаллогидратов 18-краун-6. Исследование системы 18-краун-6 – вода проводилось методами ДСК и РСА.

В ходе работы были получены, охарактеризованы и исследованы кристаллогидраты следующего состава: 18-краун-6\*4H<sub>2</sub>O, 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O, 18-краун-6\*8H<sub>2</sub>O и 18-краун-6\*12H<sub>2</sub>O. Уточнены температуры конгруэнтного и инконгруэнтного плавления кристаллогидратов, впервые экспериментально измерены энтальпии плавления соединений 18-краун-6\*4 H<sub>2</sub>O и 18-краун-6\*6 H<sub>2</sub>O. На основе термодинамического моделирования рассчитаны фазовые равновесия в системе 18-краун-6 – вода в области составов  $x = 0 - 0.94$ . Показано, что дальнейшие экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе 18-краун-6 – вода целесообразно проводить только при повышении чувствительности регистрирующих устройств.

*Сведения об авторе работы:*

**Ф.И.О.:** Пустовгар Елизавета Андреевна

**e-mail:** [pustovgar\\_liza@mail.ru](mailto:pustovgar_liza@mail.ru)

**Биографические сведения:**

Родилась 12 марта 1989 года в городе Москва. До 2004 года обучалась в гимназии №1503 г. Москва, в период обучения успешно участвовала в олимпиадах по математике и химии, закончила с отличием музыкальную школу им. Мамонтова по классу фортепиано. В том же году поступила в Специализированный Учебно-Научный Центр при Московском Государственном Университете (СУНЦ МГУ, школа им. Колмогорова). СУНЦ окончила в 2006 году с отличием и, выиграв олимпиаду «Покори Воробьевы горы», была зачислена на Факультет Наук о Материалах. В 2009 году была призером конкурса, проводимого компанией Saint-Gobain. Свободно говорю по-английски и по-немецки. В настоящее время являюсь студенткой 4 курса ФНМ. Выполняю научную работу в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ под руководством к.х.н. доцента Успенской И.А. и аспиранта Игумнова С.Н.



**Список публикаций (не по теме работы):**

1. Зимняя студенческая научно-практическая конференция Факультета наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 23 января 2007 г. Пустовгар Е.А., «Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в кислых и щелочных средах», сборник тезисов докладов, стр.43.
2. Гаршев А.В., Пустовгар Е.А., Кнотько А.В., Путляев В.И. "Коррозионная стойкость базальтовых волокон в кислых и щелочных средах" // Кровельные и изоляционные материалы (сдана в печать, сентябрь 2007).
3. Кнотько А.В., Пустовгар Е.А., Гаршев А.В., Иванов В.К. Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах. Тезисы докладов Всероссийской конференции «Новые материалы и технологии – 2008», Москва, 11-12.11.2008, т. 1, стр. 91.
4. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А. Рентгеноспектральное исследование диффузионных процессов в базальтовом стекловолокне. Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу, Краснодар, 5-10.10.2008, стр. 153
5. Пустовгар Е.А., Кнотько А.В., Гаршев А.В., Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах. Тезисы докладов VIII конференции молодых ученых Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения, Звенигород, 2008, стр.47
6. Пустовгар Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., Исследование коррозионной стойкости изоляционных материалов на основе базальтовых волокон. Сборник докладов конференции «Современные фасадные системы: эффективность и долговечность». Москва, МГСУ, 21 ноября 2008

*Краткий отзыв научного руководителя:*

Пустовгар Е.А. начала научную работу в лаборатории химической термодинамики осенью 2008 года. Предложенная ей тематика исследований связана с моделированием процессов комплексообразования 18-краун-6 с солями металлов в водно-органических растворителях. Работа выполняется по заказу холдинга УРАЛХИМ и при частичной поддержке РФФИ (грант 09-03-01066).

В рамках общей структуры работ, проводимых в нашей научной группе, Пустовгар Е.А. была выделена часть, касающаяся получения недостающей информации о свойствах кристаллогидратов 18-краун-6 и равновесий с участием этих соединений. При выполнении работы Лизе пришлось освоить новые для нее методы исследований – ДСК и РСА. Подготовка образцов, все термоаналитические измерения, расшифровка ДСК и обработка результатов РСА выполнены ею самостоятельно. Термодинамические характеристики фазовых переходов соединений состава 18-краун-6\*6 H<sub>2</sub>O и 18-краун-6\*4 H<sub>2</sub>O получены впервые.

Результаты экспериментальной части работы дополнены термодинамическими расчетами, что позволило уточнить положение кривой ликвидуса системы практически во всей области составов ( $x = 0 - 0.94$ ).

За прошедший период Елизавета Андреевна проявила себя как исследователь, способный не только решать поставленные перед ней задачи на современном уровне, но и творчески развивать их. Лиза – человек инициативный, критический мыслящий, активно занимающийся самообразованием.

Результаты проведенных исследований доложены на Международных конференциях «Ломоносов-2009» и на XVII конференции по термодинамике в России (РССТ-2009); готовится публикация рукописи в Журнале Физической Химии.

Данная работа отвечает самым высоким требованиям, а ее автор достоин присуждения премии им. Н.Н. Олейникова.



Реферат работы:

# **Термодинамические характеристики плавления кристаллогидратов 18-краун-6**

**Пустовгар Е. А.**

**Лаборатория химической термодинамики**

*Научные руководители: к.х.н. доцент Успенская И.А.,  
аспирант Игумнов С.Н.*

## **Введение**

КРАУН-ЭФИРЫ — крупные циклические молекулы (макроциклы), которые состоят из чередующихся этиленовых мостиков  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  и гетероатомов кислорода, азота или серы. Форма таких молекул напоминает корону, что и определило их название (англ. crown — корона). Формально все краун-эфиры можно отнести к гетероциклическим соединениям, однако необычные свойства позволили выделить их в самостоятельный класс. Краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с катионами металлов, особенно щелочных и щелочноземельных. При этом катион металла включается во внутримолекулярную полость циклической молекулы и удерживается благодаря ион-дипольному взаимодействию с гетероатомами. Наиболее устойчивы такие комплексы, у которых размер иона металла близок к размеру полости молекулы краун-эфира. Меняя величину цикла и, соответственно, размер внутренней полости, можно точно настроить краун-эфир на удерживание катиона определенного размера, например, 12-краун-4 наиболее прочно захватывает катион лития, 15-краун-5 соответствует по размеру катиону натрия, а 18-краун-6 (18C6) "подходит по размеру" катиону калия.

Наибольшее распространение получили краун-эфиры, содержащие только гетероатомы О. Их применяют в технологических процессах, связанных с выделением и очисткой солей щелочных и щелочноземельных металлов, в аналитических исследованиях и работах, связанных с синтезом, когда нужно перевести неорганические соединения из водной фазы в органическую среду. В радиохимии данные соединения помогают решать проблему переработки отходов ядерных производств. На основе краун-эфиров созданы электропроводящие материалы нового типа.

Сольватация (в частности, гидратация) играет важнейшую роль в стабилизации комплексов краун эфиров. Для прогнозирования оптимальных условий выделения таких комплексов из водных растворов необходимо располагать информацией о термодинамических характеристиках кристаллогидратов краун-эфира. Сведения о температуре плавления этих фаз в литературе различны, а данные по энтальпиям плавления соединений отсутствуют. Также следует отметить, что в опубликованных ранее работах можно найти противоречивую информацию о составе существующих кристаллогидратов.

В настоящей работе объектом исследования была система 18-краун-6 – вода. Работа выполнялась в несколько этапов:

На первом этапе был проведен синтез кристаллогидратов определенного состава, определены их температуры плавления, а также энтальпии плавления конгруэнтно плавящихся соединений. Для каждого кристаллогидрата была подобрана оптимальная методика их получения: варьировался стехиометрический состав исходного раствора, температура и скорость

охлаждения. Идентификация соединений проводилась методом низкотемпературного РСА, выполненного в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН.

На втором этапе работы с помощью полученных энтальпий и температур плавления соединений были рассчитаны фрагменты кривой ликвидус системы 18-краун-6 – вода.

### Литературный обзор

#### Фазовые равновесия в системе 18-кун-6 – вода

Первая работа, в которой приводятся сведения о фазовых равновесиях в системе 18-краун-6–вода, была опубликована в 1989 г. [1]. Методами Рамановской спектроскопии в интервале температур  $-195 \div 40$  °С были изучены смеси краун-эфира и воды в твердом и жидком состоянии. На основании полученных спектров было доказано существование конгруэнтно плавящегося кристаллогидрата приблизительного состава 1:4-6 (температура плавления  $\sim 24$  °С) со структурой  $D_{3d}$ , что согласуется с имеющимися расчетными данными, произведенными с помощью метода Монте Карло [2]. Кроме того, был предложен вариант фазовой диаграммы этой системы (рис.1).

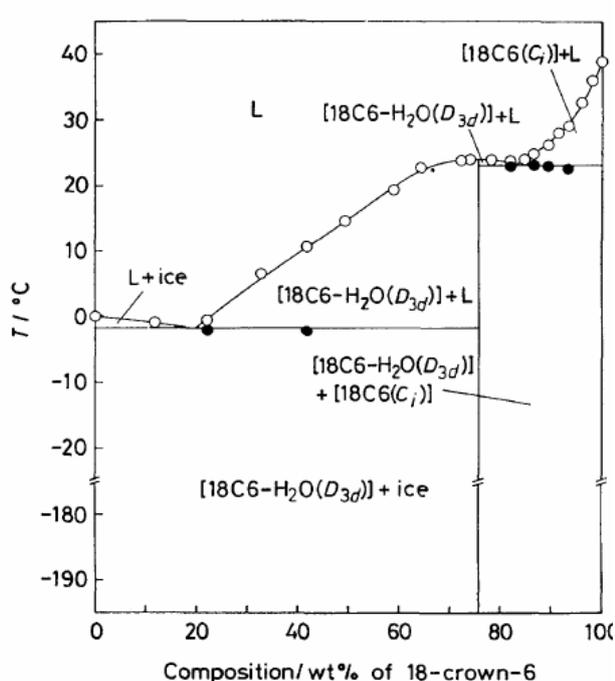


Рис.1. Фазовая диаграмма системы вода - 18-краун-6 [1].

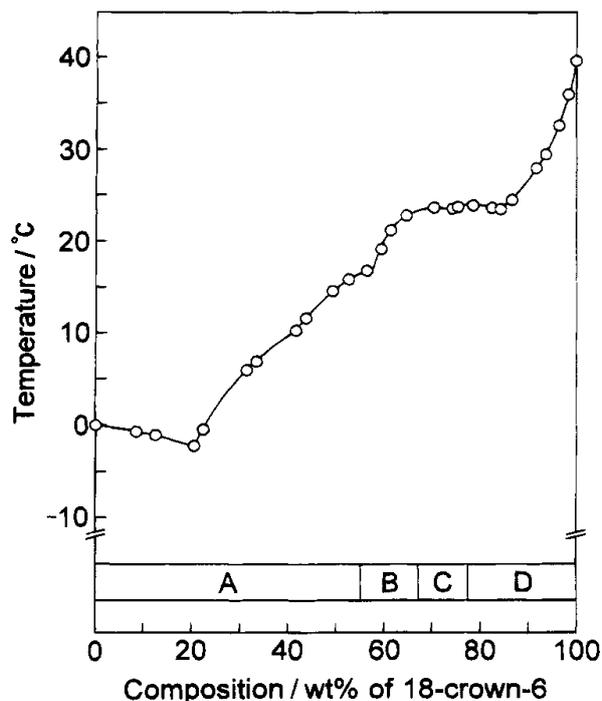


Рис.2. Ликвидус системы вода - 18-краун-6 [3].

В более поздней работе этих же авторов [3] фазовая диаграмма указанной системы была уточнена. Совместный анализ Рамановских спектров и изучение кривой ликвидус показали, что краун-эфир образует, по меньшей мере, четыре соединения с водой. Аномалии, наблюдаемые на кривой ликвидус, авторы связали с температурами эвтектик, конгруэнтного и инконгруэнтного плавления (рис.2). Температуры и составы особых точек фазовой диаграммы системы вода – 18-краун-6 приведены в табл.1.

Таблица 1. Особые точки фазовой диаграммы системы вода – 18-краун-6.

Состав, вес.% 18C6	T, °C	Тип равновесия	Состав гидрата
20 ± 1	-2.4 ± 0.2	Эвтектика	
42 ± 1	10.0 ± 0.5	Инконгруэнтное плавление	не определен
58 ± 1	17.2 ± 0.5	Инконгруэнтное плавление	не определен
71 ± 1	23.7 ± 0.1	Конгруэнтное плавление	1:6
74 ± 1	23.5 ± 0.1	Эвтектика	
77 ± 1	24.0 ± 0.1	Конгруэнтное плавление	1:4.5
84 ± 1	23.5 ± 0.1	Эвтектика	

Полученные результаты не согласуются с данными работы [4]. В ходе исследования системы 18-краун-6 – вода методом ДТА в концентрационном интервале от 0 до 100 мольных процентов 18-краун-6 было зафиксировано только три кристаллогидрата состава 1:6, 1:8.25, 1:12 (рис.3). Кроме того, необходимо отметить, что указанные в работе температуры инконгруэнтного плавления на 1–1.5 °C выше по сравнению с опубликованными данными в [3].

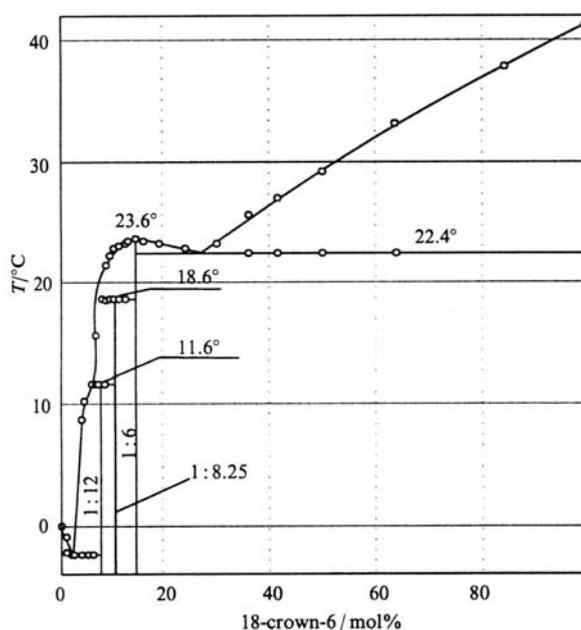


Figure 1 Phase diagram of the system 18-crown-6–H<sub>2</sub>O.

Рис.3. Фазовая диаграмма системы 18-краун-6 – вода [4].

В более поздней работе [5] на основе анализа кривых ДСК и рентгенографических данных (РФА) был сделан вывод о существовании четырех кристаллогидратов состава 1:N ( $N = 4, 6, 8, 12$ ). Результаты обработки кривых дифференциально-термического анализа обобщены в виде фазовой диаграммы системы 18-краун-6–вода (рис. 4) с указанием кривых солидуса и ликвидуса, причем в ходе опытов на кривых ДСК не всегда удавалось разрешить эти эффекты, и, кроме того, есть некоторые аномалии, наличие которые авторы не смогли проинтерпретировать. По-видимому, в силу этих обстоятельств в работе не приводятся погрешности определения координат линий ликвидуса и солидуса. Авторы [5] отмечают, что в целом их вариант ликвидуса аналогичен полученному ранее [3], но включает в себя большее количество кристаллогидратов. На существование моногидрата, распадающегося при 19°C на безводный кристаллический краун-эфир и его тетрагидрат, указывают результаты ДСК. Однако, в отличие от четырех других гидратов, получить монокристалл этого соединения не удалось.

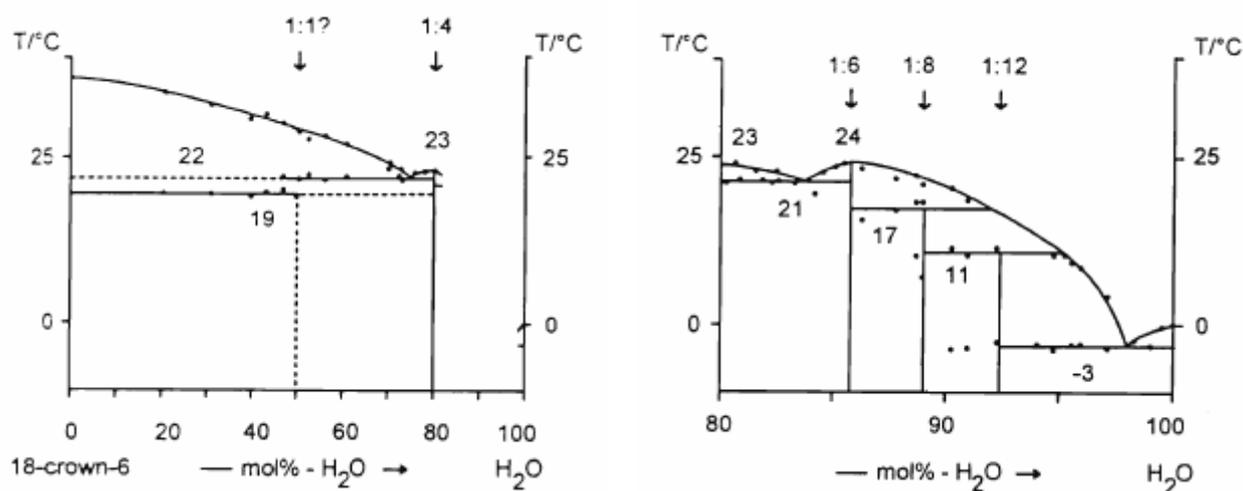


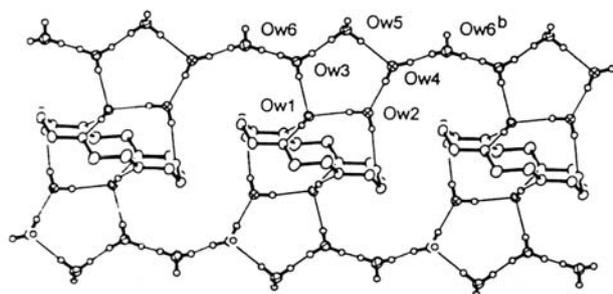
Рис. 4. Фазовая диаграмма системы 18-краун-6 - вода [6].

### Кристаллографические данные кристаллогидратов 18-краун-6

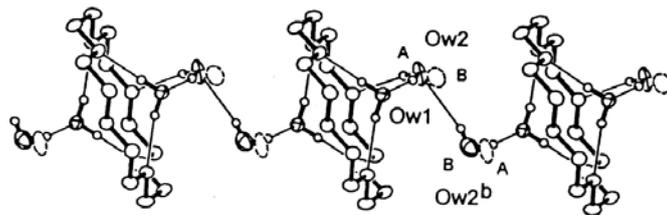
Кристаллографические свойства кристаллогидратов 18-краун-6\* $\text{NH}_2\text{O}$  ( $N=4,8,12$ ) приведены в работе [5], а гексагидрат подробно описан в статье [6] (табл.2, рис.5).

Таблица 2. Кристаллографические свойства кристаллогидратов 18-краун-6\* $\text{NH}_2\text{O}$ .

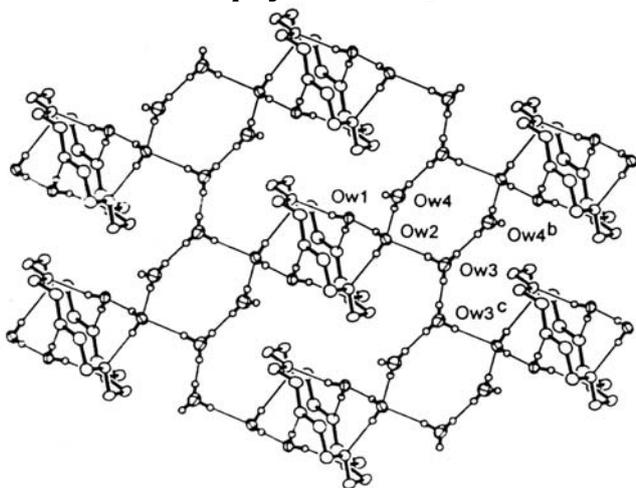
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$n=4$	$n=6$	$n=8$	$n=12$	
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	23	24.6[5]; 24[6]	17	11	
Температура измерения, $^\circ\text{C}$	-150	-150	-150	-150	
Кристаллическая решетка	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	
Пространственная группа; Z	$P2_1/c$ ; 2	$P2_1/n$	$I2/a$ ; 4	$P2_1/n$ ; 2	
Параметры кристаллической решетки	$a$ [Å]	7.484(8)	7.431(5)	14.727(7)	9.357(5)
	$b$ [Å]	14.26(1)	8.083(6)	7.506(4)	7.360(4)
	$c$ [Å]	8.37(1)	17.02(1)	20.39(1)	19.28(1)
	$\beta$ [ $^\circ$ ]	95.1(1)	94.97(5)	98.73(4)	92.99(3)
	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	890(2)	1018(1)	2228(2)	1326(1)



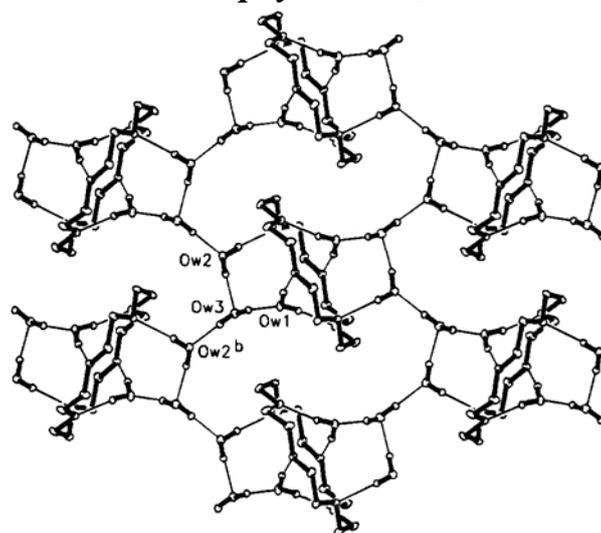
**18-краун-6\*12H<sub>2</sub>O**



**18-краун-6\*4H<sub>2</sub>O**



**18-краун-6\*8H<sub>2</sub>O**



**18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O**

Рис.5. Структура кристаллогидратов 18-краун-6

### Расчет кривой ликвидус системы 18-краун-6 - вода

Расчет кривой ликвидуса вблизи конгруэнтно плавящихся соединений проводился по методике, аналогичной предложенной в работе [7]. Было показано, что из условия равновесия точечной конгруэнтно плавящейся фазы с расплавом можно получить соотношение, связывающее энтальпию плавления соединения  $\Delta_m H$  и координаты кривой ликвидус:

$$\Delta_m H = \frac{(x_0 - 4x)(x_0 - x)^2 T_m}{6x^2(T_m - T)} \beta(x, T), \quad (*)$$

где  $x_0$  – состав фазы (1-й компонент – 18С6, 2-й – вода),  $x, T$  – координаты ликвидуса,  $T_m$  – температура плавления соединения, параметр можно рассчитать по формуле:

$$\beta(x, T) = \left( \frac{\partial(\Delta\mu_A)}{\partial x} \right)_T = -\frac{x}{1-x} \left( \frac{\partial(\Delta\mu_B)}{\partial x} \right)_T.$$

Относительные химические потенциалы компонентов раствора связаны с интегральной энергией Гиббса смешения и избыточной энергией соотношениями:

$$\Delta\mu_A = G - x(\partial G/\partial x)_{p,T} = RT \ln(1-x) + \mu_A^{\text{ex}},$$

$$\Delta\mu_B = G + (1-x)(\partial G/\partial x)_{p,T} = RT \ln x + \mu_B^{\text{ex}}.$$

В случае идеального раствора, избыточная энергия Гиббса,  $\mu_A^{\text{ex}}$  и  $\mu_B^{\text{ex}}$  равны нулю, для регулярного раствора:

$$\mu_A^{\text{ex}} = x^2 g_{00},$$

$$\mu_B^{ex} = (1-x)^2 g_{00}.$$

Соответственно,

$$\beta_A = \frac{\partial}{\partial x} (\mu_A^o + RT \ln(1-x) + \mu_A^{ex}) = -\frac{x}{1-x} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_B^o + RT \ln x + \mu_A^{ex}),$$

$$\beta_A = -\frac{RT}{1-x} + 2g_{00}x = -\frac{x}{1-x} \frac{RT}{x} + 2g_{00}x = -\frac{RT}{1-x} + 2g_{00}x.$$

Если известны модель раствора, температура и энтальпия плавления соединения, уравнение (\*) может быть разрешено относительно состава  $x$  при заданной температуре  $T$  или наоборот.

Термодинамические свойства водных растворов 18-краун-6 слабо отличаются от идеальных. Так, согласно данным работы [8] (табл. 3), значения избыточной энергии Гиббса не превышают сотен джоулей. Поэтому дальнейшие расчеты проводились в рамках такого приближения.

Таблица 3. Термодинамические свойства водных растворов 18-краун-6 [8].

$m$ моль·кг <sup>-1</sup>	мольная доля эфира 1 - $x$	$a_{H_2O}$	$\gamma_{H_2O}$	$\gamma_{18c6}$	$G^{ex}$ Дж·моль <sup>-1</sup>
0.09803	0.02526	0.99822	0.99999	1.01497	0.037
0.23004	0.05732	0.99577	0.99990	1.04155	0.214
0.39135	0.09374	0.99267	0.99966	1.08412	0.692
0.50768	0.11831	0.99032	0.99938	1.12188	1.258
0.59459	0.13581	0.98851	0.99910	1.15406	1.822
1.00633	0.21010	0.97917	0.99692	1.35634	6.569
1.19382	0.23986	0.97450	0.99545	1.47842	10.126
1.42104	0.27305	0.96853	0.99333	1.65480	15.883
1.58257	0.29493	0.96413	0.99162	1.80083	21.074
1.80021	0.32241	0.95810	0.98917	2.02711	29.705
1.99733	0.34552	0.95263	0.98690	2.26345	39.340

Близость свойств растворов к идеальным дает основание воспользоваться формулой Шредингера для расчета кривой растворимости 18-краун-6:

$$\ln x = \frac{\Delta_m H (T - T_m)}{RTT_m}. \quad (**)$$

Пересечение линий, рассчитанных по уравнениям (\*) и (\*\*) для гидратов состава 1:6 и 1:4, определяет состав эвтектики. Результаты расчета представлены в разделе «Экспериментальная часть: расчетная часть».

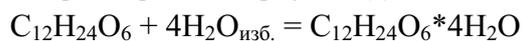
### Экспериментальная часть

#### Синтез кристаллогидратов 18-краун-6

18-КРАУН-6 (1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан) фирмы «Reanal» использовали без дополнительной очистки. Для обезвоживания реагент сушили над пентаоксидом фосфора

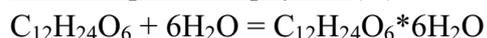
в вакууме при комнатной температуре в течение 24 часов. Водные растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Тетрагидрат 18-краун-6 (I)



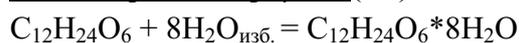
Обезвоженный 18-краун-6 смешивали с дистиллированной водой, взятой в 12.5% избытке, и нагревали полученную смесь при перемешивании до 40 °С. После гомогенизации раствор быстро охладили до начала кристаллизации тетрагидрата краун-эфира, затем температуру реакционной смеси поддерживали на уровне до 21–22 °С. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием.

Гексагидрат 18-краун-6 (II)



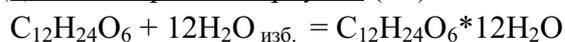
Обезвоженный 18-краун-6 смешивали со стехиометрическим количеством дистиллированной воды и нагревали полученную смесь при перемешивании до 40 °С. После гомогенизации раствор охлаждали до начала кристаллизации гексагидрата краун-эфира. Для предотвращения образования гидратов с более высоким содержанием воды реакционную смесь выдерживали при температуре выше инкогруэнтного плавления додека- и окта-гидратов (20–21 °С). Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием.

Октагидрат 18-краун-6 (III)



Обезвоженный 18-краун-6 смешивали с дистиллированной водой, взятой в 25% избытке, и нагревали полученную смесь при перемешивании до 40 °С. После гомогенизации раствор охлаждали до 14–15 °С. Выдерживали полученную смесь в течение 12 ч. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием.

Додекагидрат 18-краун-6 (IV)



Обезвоженный 18-краун-6 смешивали с дистиллированной водой, взятой в 42% избытке, и нагревали полученную смесь при перемешивании до 40 °С. После гомогенизации раствор быстро охладили до начала кристаллизации тетрагидрата краун-эфира, затем температуру реакционной смеси поддерживали на уровне до 4–5 °С. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием.

### *Методика регистрации сигнала ДСК*

Термограммы образцов получали на приборе NETZSCH DSC 204 F1 в потоке аргона (10 мл/мин) при скорости нагревания 2°/мин в интервале температур 0 – 45°С. Использовались стандартные алюминиевые контейнеры ( $V = 56 \text{ мм}^3$ ,  $d = 6 \text{ мм}$ ), завальцованные крышкой. Измерительную систему охлаждали жидким азотом. Калибровку прибора проводили по параметрам фазовых переходов стандартных веществ ( $C_6H_{12}$ , Hg,  $KNO_3$ , In, Sn, Bi, CsCl, чистота 99.99%) согласно норме ISO 11357-1. Систематическая ошибка калибровки, определенная по стандарту (In), составила 0.2° по температуре и 5% по теплоте. Образцы взвешивали на аналитических весах SARTORIUS RESEARCH R 160P с точностью  $1 \cdot 10^{-2}$  мг, масса препаратов составляла 5–6 мг. Для обработки экспериментальных данных использовали пакет анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Температуру фазовых переходов определяли по  $T_{onset}$  – точке пересечения касательных к фрагментам кривой ДСК с минимальным и максимальным значениями производной (до экстремума пика). Аналогично определяли темпера-

туру, при которой химическая реакция начинает протекать с заметной скоростью. Теплоту процесса определяли по площади пика на кривой ДСК.

Отобранные для анализа кристаллы «закаляли», охлаждая их жидким азотом, непосредственно перед проведением эксперимента. Затем каждый образец помещали в тигель и быстро охлаждали измерительную систему до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , предотвращая, таким образом, преждевременное плавление кристаллогидратов. Образцы нагревали до  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Для получения более точных результатов и обеспечения лучшего контакта образца с дном тигля цикл охлаждения–нагрева повторяли (скорость охлаждения  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , нагрева  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ).

### *Рентгеноструктурный анализ*

Рентгеноструктурные исследования кристаллов I–IV выполнены на дифрактометре Bruker APEX II, оборудованном CCD-детектором ( $\lambda\text{Mo}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование, размер шагов сканирования  $0.3^{\circ}$ , время измерения фрейма 10 с), с использованием стандартной процедуры [9]. Структуры соединений I–IV расшифрована прямыми методами и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программ SHELX97 [10]. Кристаллографические параметры полученных кристаллогидратов хорошо согласуются с литературными данными. В качестве примера в приложении приведены параметры кристаллических решеток и структуры для конгруэнтно плавящихся кристаллогидратов.

### *Расчетная часть*

Координаты ликвидуса в области существования кристаллогидратов состава 1:6 и 1:4 были рассчитаны при решении нелинейного относительно  $T$  уравнения (\*); состав  $x$  задавался с определенным шагом. Результаты расчета представлены в табл.4 и на рис.6

Таблица 4. Кривые плавления кристаллогидратов 18-краун-6.

$x$	$T, \text{K}$	$x$	$T, \text{K}$
1:6		1:4	
0.805	294.330	0.690	293.7
0.815	294.590	0.720	294.58
0.825	294.808	0.750	295.25
0.835	294.978	0.770	295.558
0.845	295.096	0.780	295.66
0.855	295.1482	0.785	295.699
0.857	295.150	0.790	295.727
0.865	295.124	0.795	295.744
0.875	295.008	0.800	295.75
0.885	294.777	0.810	295.725
0.895	294.400	0.815	295.691
0.905	293.840	0.820	295.644

0.918	292.730	0.830	295.5
0.922	292.280	0.840	295.28
0.930	291.150	0.845	295.14
0.935	290.250	0.850	294.98
0.936	290.000	0.860	294.57

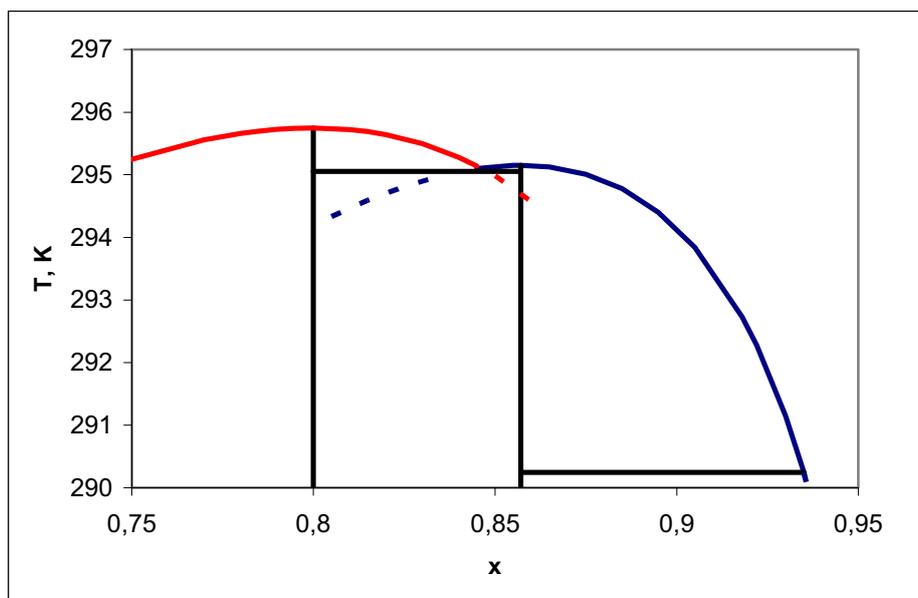
При решении уравнения Шредера (\*\*\*) были использованы значения температуры и энтальпии плавления 18-краун-6, полученные в настоящей работе:

$$T_m = 312.55 \text{ K}, \Delta_m H = 35.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

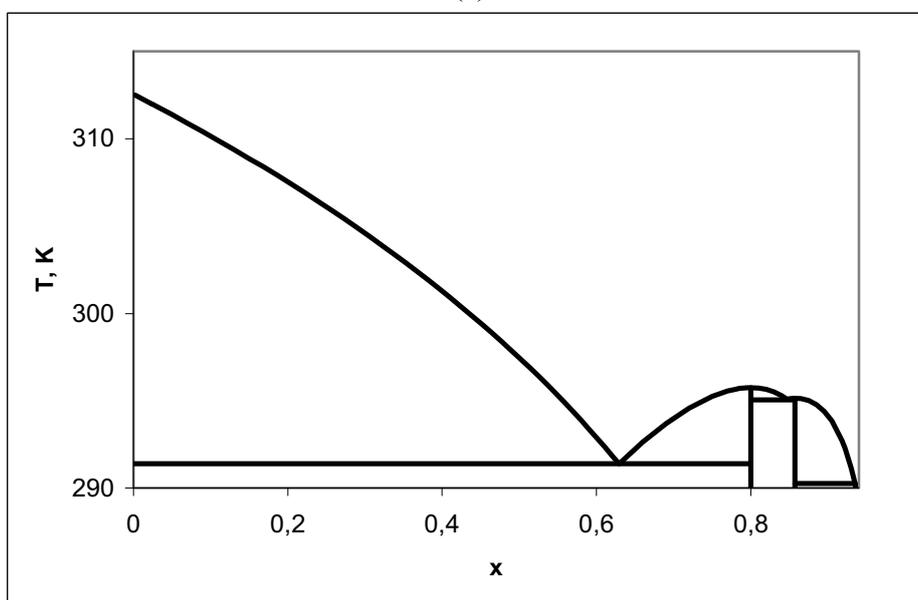
Кривая растворимости 18-краун-6 представлена в табл. 5 и на рис. 6.

Таблица 5. Кривая растворимости 18-краун-6.

$T, \text{ K}$	$\ln x$	$x(18\text{C}6)$	$x(\text{H}_2\text{O})$
312,55	0	1,0000	0,0000
312	-0,02408	0,9762	0,0238
311	-0,06809	0,9342	0,0658
310	-0,11238	0,8937	0,1063
309	-0,15695	0,8547	0,1453
308	-0,20182	0,8172	0,1828
307	-0,24698	0,7812	0,2188
306	-0,29243	0,7464	0,2536
305	-0,33818	0,7131	0,2869
304	-0,38423	0,6810	0,3190
303	-0,43059	0,6501	0,3499
302	-0,47725	0,6205	0,3795
301	-0,52422	0,5920	0,4080
300	-0,57151	0,5647	0,4353
299	-0,61911	0,5384	0,4616
298	-0,66703	0,5132	0,4868
297	-0,71527	0,4891	0,5109
296	-0,76384	0,4659	0,5341
295	-0,81274	0,4436	0,5564
294	-0,86198	0,4223	0,5777
293	-0,91154	0,4019	0,5981
292	-0,96145	0,3823	0,6177
291	-1,0117	0,3636	0,6364



(a)



(б)

Рис.6. Фрагменты кривой ликвидуса системы 18-краун-6 – вода в области: (а) существования фаз состава 1:6 и 1:4, (б) составов  $x = 0 - 0.94$ .

Рассчитанные координаты особых точек фазовой диаграммы приведены в табл. 6

Таблица 6. Координаты особых точек фазовой диаграммы системы 18-краун-6 – вода (результаты расчета).

Равновесие	$x$	$T$ , К	Тип равновесия
$L = 18C6 + 18C6 \cdot 4H_2O$	0.629	291.40	Эвтектика
$L = 18C6 \cdot 4H_2O$	0.8	295.75	Конгруэнтное плавление
$L = 18C6 \cdot 4H_2O + 18C6 \cdot 6H_2O$	0.845	295.06	Эвтектика
$L = 18C6 \cdot 6H_2O$	0.8571	295.15	Конгруэнтное плавление

## Обсуждение результатов

Начальным этапом проводимых исследований было получение индивидуальных фаз. Первоначально планировалось получать кристаллогидраты непосредственно в измерительной ячейке при регистрации сигнала ДСК, но, по-видимому, в силу кинетических затруднений происходило образование неравновесной смеси в твердой фазе, что видно по форме кривой ДСК; при сканировании по температуре наблюдался размытый пик плавления чистого крауна в области высоких температур (рис.7). При попытке получения додекагидрата из раствора, содержащего стехиометрические количества 18-краун-6 и воды, происходило образование гетерогенной смеси, состоящей из 18-краун-6\*12H<sub>2</sub>O и 18-краун-6\*8H<sub>2</sub>O (рис. 8). Поэтому было решено синтезировать кристаллогидраты в избытке воды, фактически выстраивая методику получения и выделения соединений на их различной устойчивости при изменении температуры. Для выделения кристаллов фильтрацией была разработана специальная конструкция охлаждаемого фильтра. Таким образом, были получены соединения состава 18-краун-6\*12H<sub>2</sub>O (рис. 9), 18-краун-6\*8H<sub>2</sub>O (рис. 10). Додекагидрат имеет температуру плавления 9.9 °С, а октагидрат – 17.1 °С, что хорошо согласуется литературными данными.

При быстром охлаждении кристаллов в ячейке и последующем нагревании наблюдались аномалии на ДСК-кривой в области плавления чистого крауна, свидетельствующие о получении неравновесных смесей (рис. 11). В процессе варьирования условий было установлено, что перед измерением гидрат необходимо предварительно расплавить и затем полученный расплав медленно охладить.

Гексагидрат удалось сразу получить из стехиометрического количества крауна и воды. Температура плавления кристаллогидрата 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O была уточнена и составляет 22<sup>0</sup>С, а его энтальпия плавления была измерена впервые и равна 140.5 Дж/г (рис.12). Эти значения хорошо согласуются с данными ДСК анализа, полученными в ходе съемки предварительно закаленного в азоте кристаллогидрата 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O (рис. 13).

Температура плавления тетрагидрата, полученного в избытке воды, составляет 22.6 °С, а энтальпия плавления 138.7 Дж/г (рис.14).

Все полученные результаты, касающиеся температуры плавления и энтальпии плавления кристаллогидратов 18-краун-6, представлены в табл.7. Погрешность измерения энтальпии плавления определялась построением доверительного интервала: среднее квадратичное значение, умноженное на коэффициент Стьюдента (для 95% погр.).

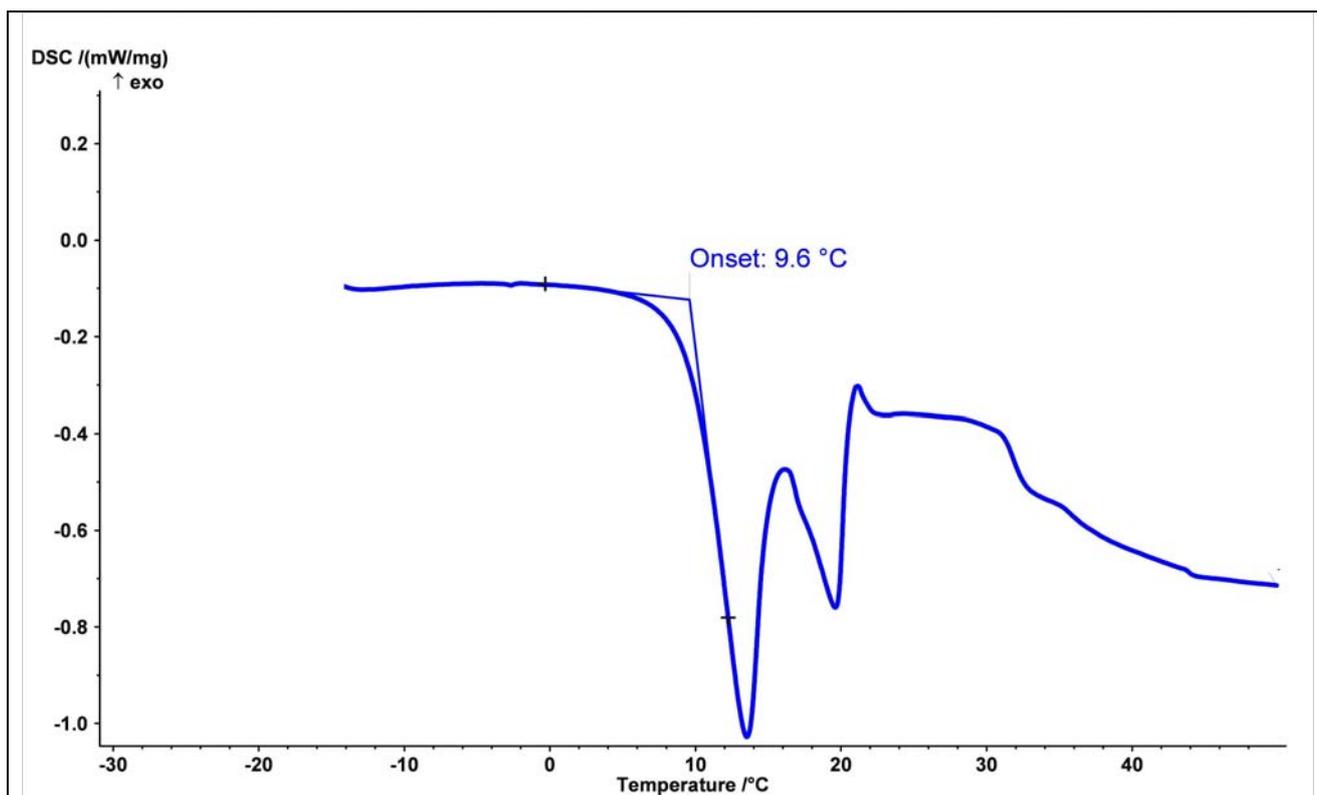


Рис. 7. Кривая плавления 18-краун-6\*12H<sub>2</sub>O, полученного из стехиометрического раствора в ячейке ДСК.

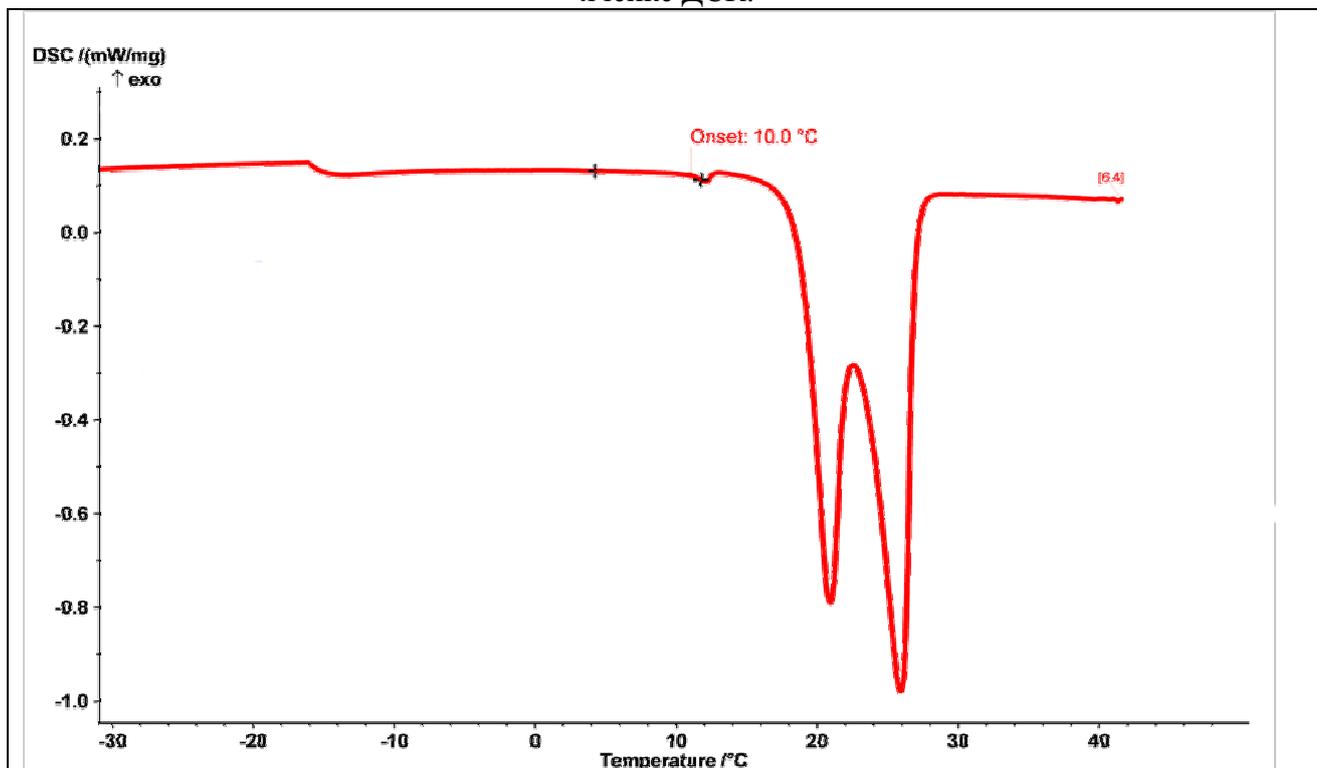


Рис. 8. Кривая плавления отфильтрованного кристаллогидрата 18-краун-6\*12H<sub>2</sub>O, полученного из стехиометрического раствора.

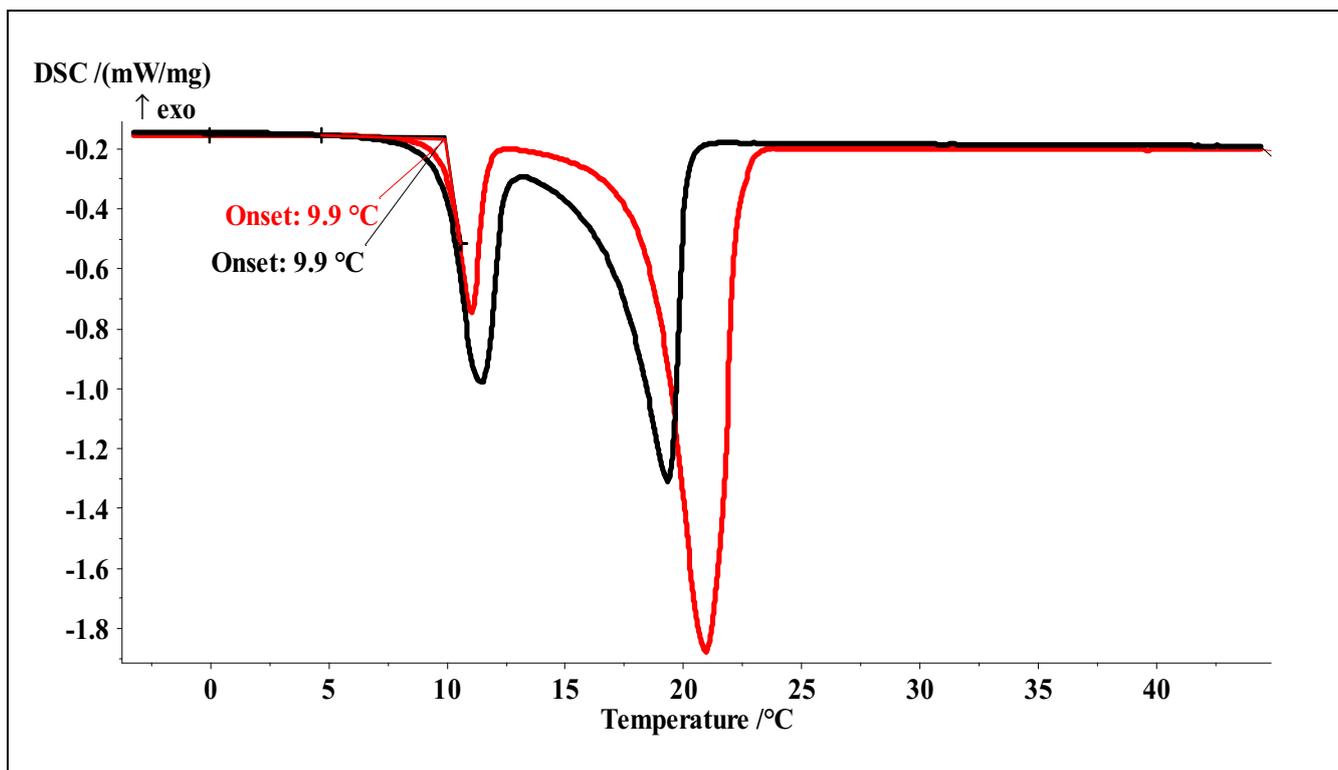


Рис. 9. Кривая плавления отфильтрованного кристаллогидрата 18-краун-6\*12H<sub>2</sub>O, полученного в избытке воды.

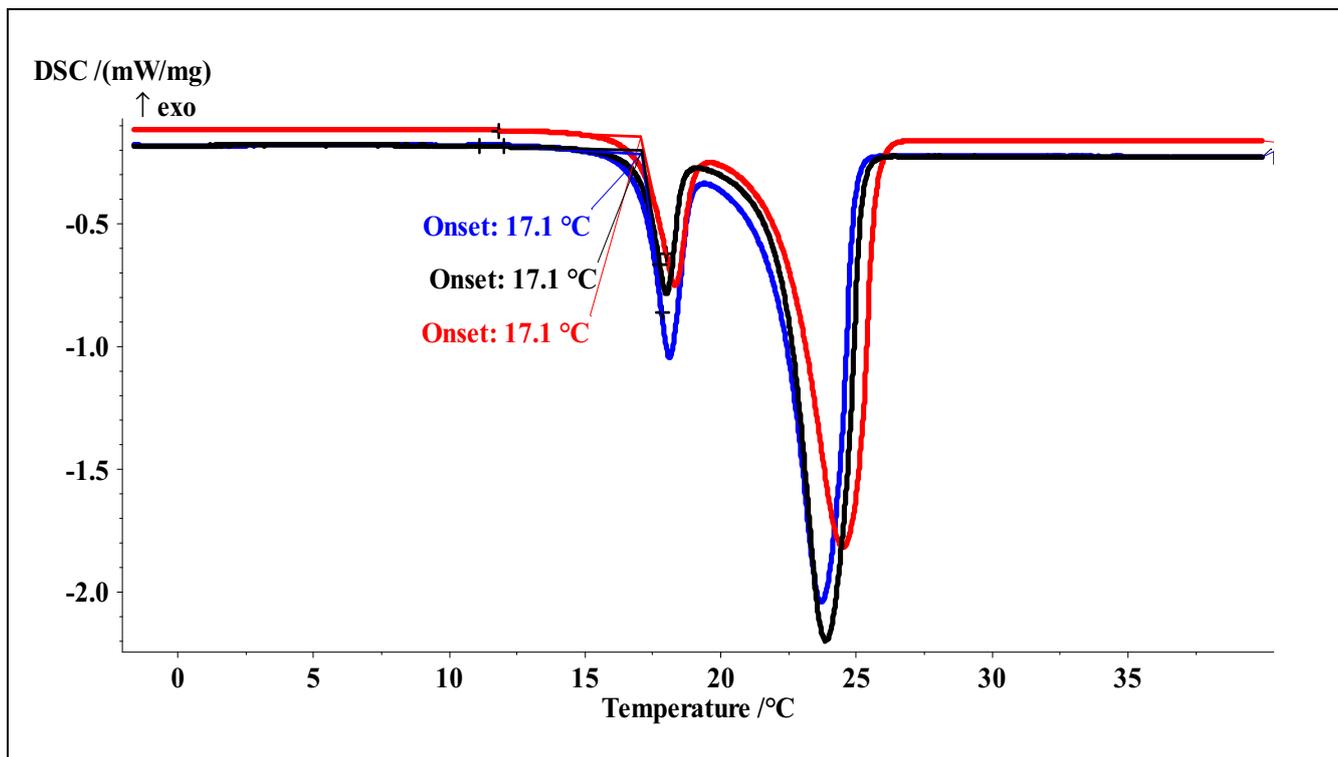


Рис. 10. Кривые плавления отфильтрованного кристаллогидрата 18-краун-6\*8H<sub>2</sub>O, полученного в избытке воды.

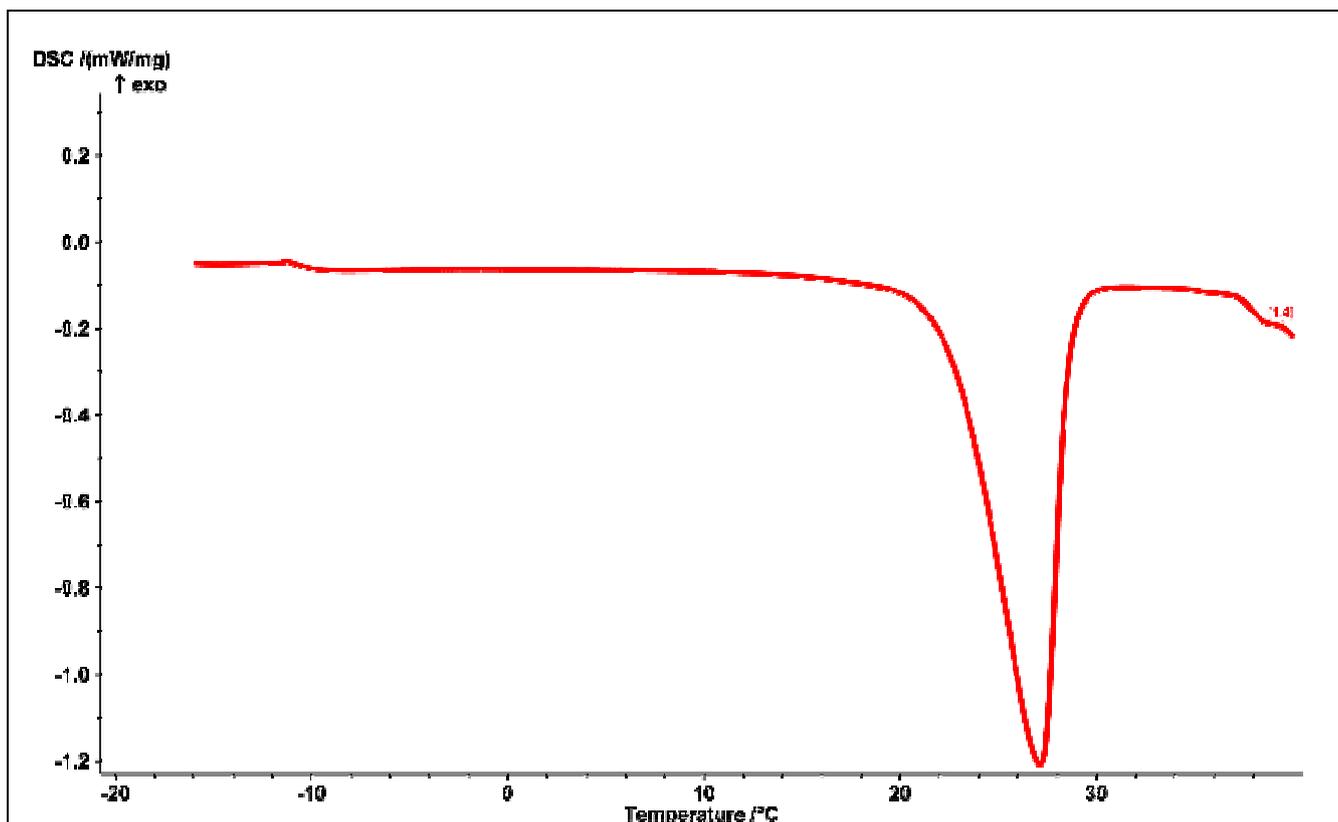


Рис.11. Кривая плавления кристаллогидрата 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O, скорость охлаждения 10<sup>0</sup>/мин.

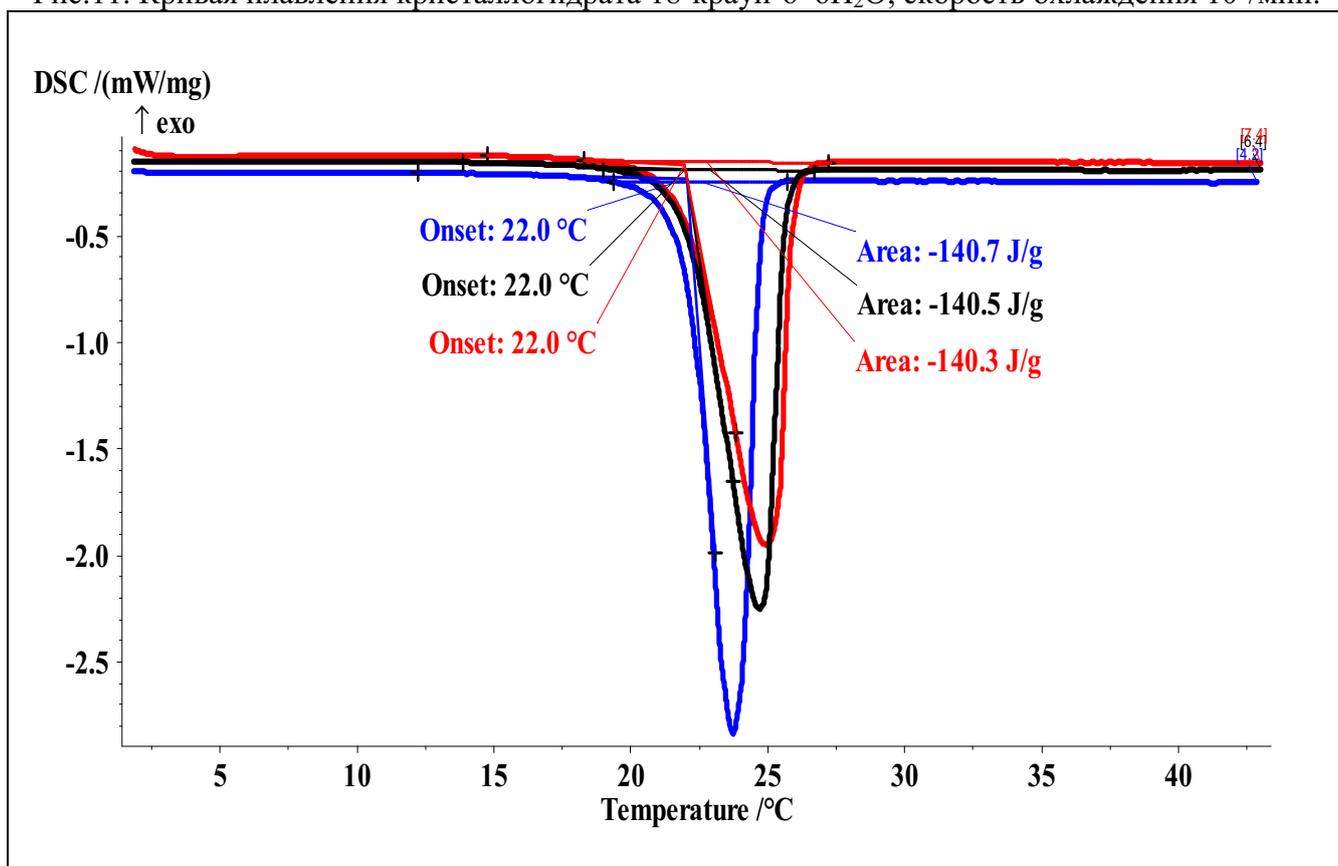


Рис.12. Кривые плавления отфильтрованного кристаллогидрата 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O, скорость охлаждения 1<sup>0</sup>/мин.

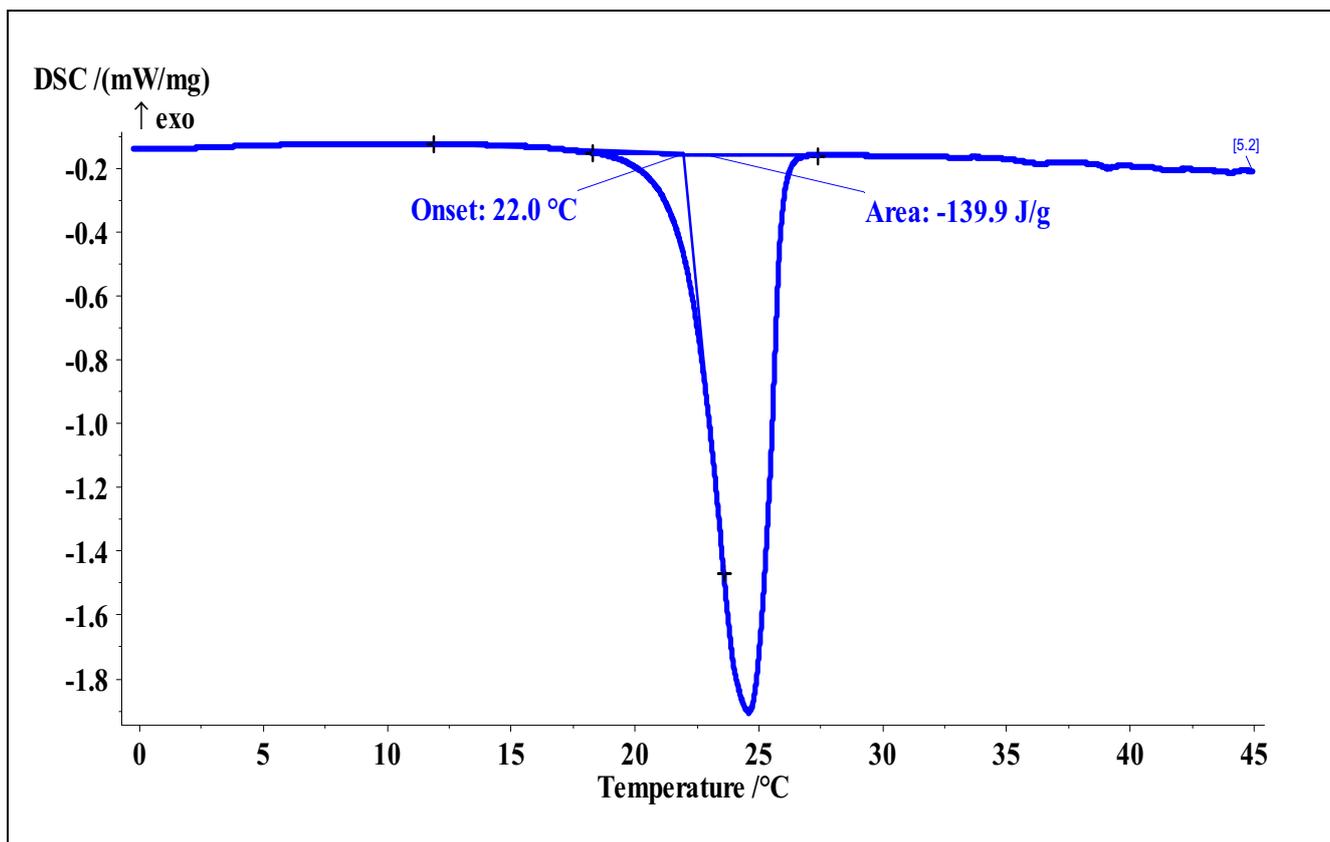


Рис.13. Кривая плавления кристаллогидрата 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O, предварительно закаленного азотом.

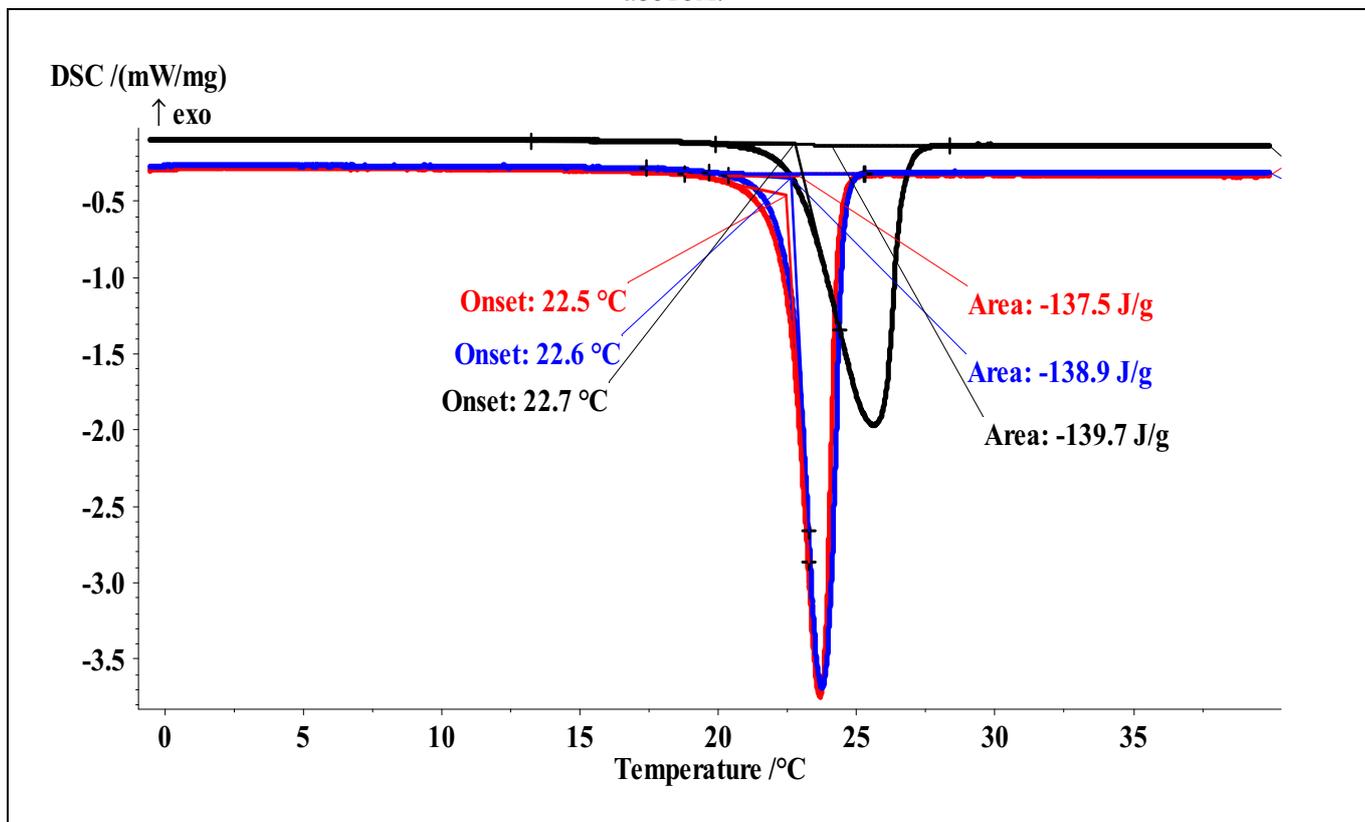


Рис.14. Кривые плавления отфильтрованного кристаллогидрата 18-краун-6\*4H<sub>2</sub>O.

Таблица 7. Характеристики конгруэнтного и инконгруэнтного плавления кристаллогидратов 18-краун-6

Гидрат	$T_m$		$\Delta_m H^\circ$	
	°C	К	Дж/г	кДж/моль
Тетрагидрат	22.6	295.75	138.7±3.9	46.7 ± 1.3
Гексагидрат	22.0	295.15	140.5±0.7	52.32 ± 0.26
Октагидрат	17.1	290.25		
Додекагидрат	9.9	283.05		

Анализ результатов расчета, выполненных с использованием модели идеального раствора, показывает, что для получения достоверных данных о координатах ликвидуса этой системы, необходимо проведение экспериментов, точность которых превышает 0.05 К. Только в этом случае удастся надежно разрешить положение солидуса и ликвидуса в некоторых областях составов. В такой ситуации расчет становится серьезной альтернативой экспериментальному изучению системы.

Основным источником ошибок при проведении термодинамического расчета является некорректность определения параметров модели. Так как имеющаяся информация о свойствах водных растворов 18-краун-6 ограничена, допущение об идеальности вполне допустимо. Если появятся дополнительные сведения о парциальных или интегральных свойствах этих растворов (что планируется нами в дальнейшем), можно будет усложнить модель раствора и уточнить положение фазовых кривых. Однако, нет никаких оснований ожидать принципиально отличных результатов.

## ***Основные результаты***

1. Выделены и структурно охарактеризованы кристаллогидраты 18-краун-6 с содержанием кристаллизационной воды 4, 6, 8 и 12 молекул на молекулу краун-эфира
2. Методом ДСК изучены фазовые равновесия в системе 18-краун-6 – вода.
3. Уточнены температуры конгруэнтного и инконгруэнтного плавления кристаллогидратов
4. Рассчитаны фазовые равновесия в системе в области составов  $x = 0 - 0.94$

## ***Выводы***

1. Впервые определены энтальпии плавления соединений 18-краун-6\*4 H<sub>2</sub>O и 18-краун-6\*6 H<sub>2</sub>O.
2. Показано, что дальнейшие экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе 18-краун-6 – вода целесообразно проводить только при повышении чувствительности регистрирующих устройств.

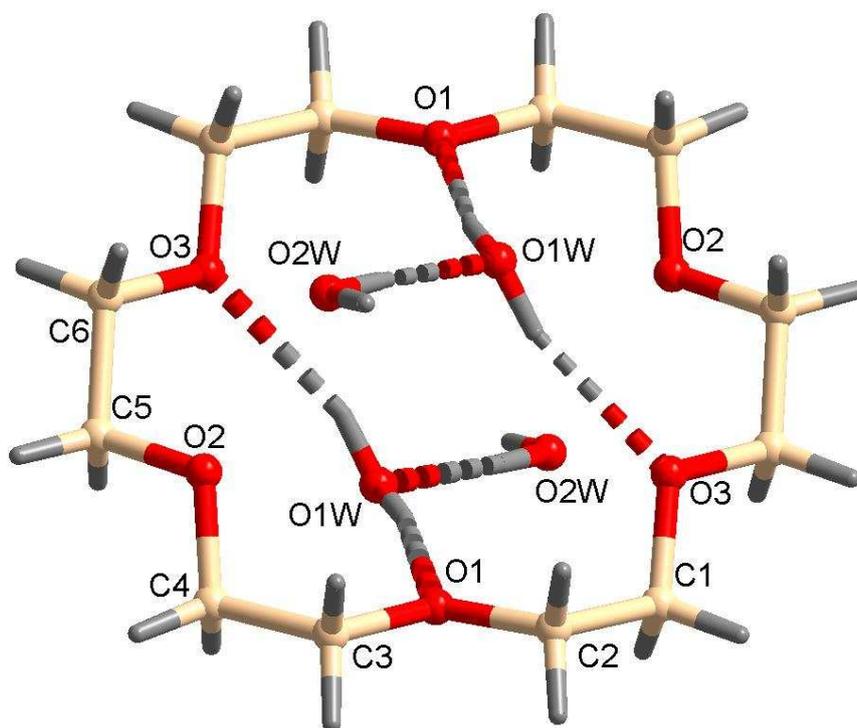
### *Список используемой литературы*

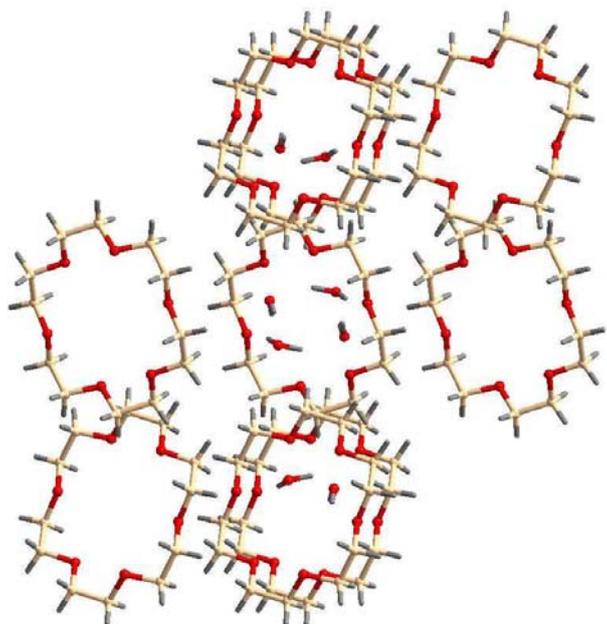
1. Matsuura, H., Fukuhara, K., Ikeda, K., Tachikake, M., Crystalline complex of 18-crown-6 with water and a phase diagram of the binary system as studied by Raman spectroscopy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1814.
2. G. Raghino, S. Romano, J. M. Lehn, and G. Wipff, *J. Am. Chem. SOC.*, 1985. 107,7873.
3. Fukuhara, K., Tachikake, M., Matsumoto, S., Matsuura, H., Raman Spectroscopic Study of the Hydrates of 18-Crown-6. *J. Phys. Chem.*, 1995. 99(21). 8617
4. Konstantin A. Udachin and Janusz Lipkowski, Layered polyhydrate 18-crown-6\*12H<sub>2</sub>O. *Mendeleev Commun.*, 1996. 133
5. Albert, A., Mootz, D., Formation and Crystal Structures of the Hydrates of 18-Crown-6. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 1997. 52b615.
6. Mootz, D., Albert, A., Schaeffgen, S., Staeben, D., 18-Crown-6 and Water: Crystal Structure of a Binary Hydrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994. 116(26). 12045.
7. Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства соединений натрия с сурьмой, висмутом, теллуром и калия с висмутом, рассчитанным по данным для жидких сплавов. 1971
8. Kesharsingh Patil and Dilip Dagade, Studies of Activity Coefficients for Ternary Systems: Water + 18-Crown-6 + Alkali Chlorides at 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 32, No. 11, November 2003
- 9 SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0. Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
- 10 Sheldrick G.M. SHELX97, Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University, Göttingen, Germany, 1997.
11. Пустовгар Е.А., Игумнов С.Н., Термодинамические характеристики плавления кристаллогидратов 18-краун-6. XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», секция «Химия», подсекция «Физическая химия 1», 2009. 39
12. S. Igumnov, E. Pustovgar, 18-CROWN-6 – water phase diagram. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 2009. 239

## Приложения

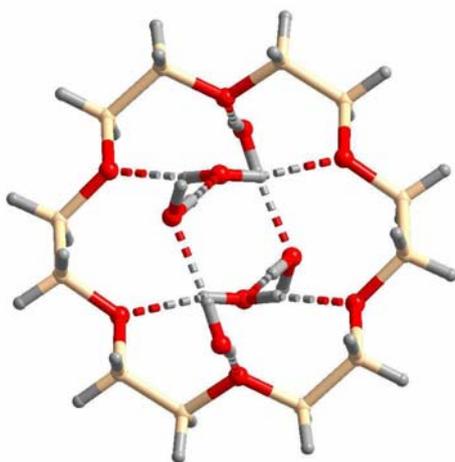
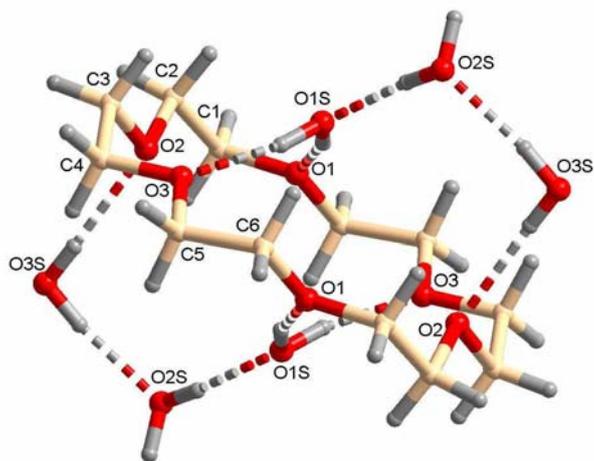
Таблица. Кристаллографические параметры 18-краун-6\*4H<sub>2</sub>O, 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O.

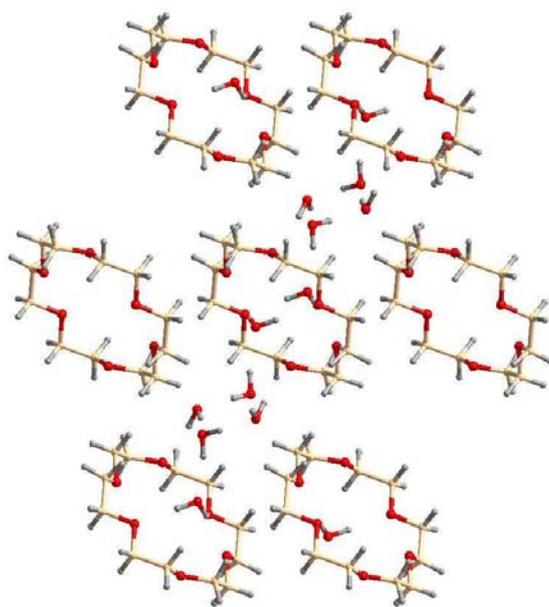
<i>n</i>	Прост. группа, <i>Z</i>	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\beta$	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Ссылка
4	P2 <sub>1</sub> /c; 2	7.5070(13)	14.287(2)	8.3904(15)	95.270(5)	896.1(3)	[наст.раб.]
	P2 <sub>1</sub> /c; 2	7.484(8)	14.26(1)	8.37(1)	95.1(1)	890(2)	[Mootz–97]
6	P2 <sub>1</sub> /n; 2	7.4713(6)	8.1116(6)	17.0722(13)	95.1350(10)	1030.49(14)	[наст.раб.]
	P2 <sub>1</sub> /n; 2	7.431(5)	8.083(6)	17.02(1)	94.97(5)	1018(1)	[Mootz–94]





*Рис. Структура 18-краун-6\*4H<sub>2</sub>O*





*Рис. Структура 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O*

