

УДК 536.631.763.423.15.441

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПЕРФТОР-N-(4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)ПИПЕРИДИНА

А.И. Дружинина, А.А. Ефимова, Р.М. Варушенко

(кафедра физической химии; e-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru)

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина (ПМЦП). Определены чистота исследуемого вещества, температура тройной точки, а также энтальпия и энтропия плавления. Сравнительным эбулиометрическим методом установлена температурная зависимость давления насыщенного пара ПМЦП в диапазоне давлений 6,2–101,6 кПа и температур 374,2–460,9 К. Калориметрическим методом измерена энтальпия испарения при 298,15 К. Рассчитаны термодинамические свойства: нормальная температура кипения, энтальпии испарения ($\Delta_{\text{vap}}H_m^0(T)$) в зависимости от температуры и критические параметры ПМЦП. Значения энтальпии испарения при 298,15 К, полученные экспериментальным и расчетным методами, согласуются в пределах погрешностей, что доказывает надежность этих величин и уравнения $\Delta_{\text{vap}}H_m^0 = f(T)$ как экстраполяционного.

Перфторированные органические соединения (ПФОС) имеют высокую химическую и термическую стабильность, абсолютную биологическую инертность и проявляют слабые межмолекулярные взаимодействия (ММВ). Совокупность этих свойств можно объяснить большой прочностью С–F-связи и экранирующим эффектом атомов фтора по отношению к углеродному каркасу. Слабостью ММВ обусловлена способность перфторуглеродов растворять и переносить значительные количества газов (в частности, кислорода и диоксида углерода). Благодаря этим свойствам они нашли широкое применение в биологии и медицине в качестве эффективных газопереносящих сред – искусственных кровезаменителей. Одним из ключевых свойств кровезаменителя является величина давления насыщенного пара ПФОС при температуре тела человека 310 К (p_s^{310}). От величины p_s^{310} , которая может меняться в пределах от 0,16 до 2,66 кПа, зависит стабильность водной эмульсии перфторуглерода и скорость его выведения из организма. В медицине используют композиции ПФОС с высоким и низким давлением пара. Перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидин, имеющий низкое значение p_s^{310} , входит в состав кровезаменителя “Фторосан” (Россия) [1] в смеси с перфтордекалином.

Перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидин синтезирован в ИНЭОС РАН исчерпывающим фторированием 4-метилциклогексилпиперидина трехфтористым кобальтом [2]. Образец вещества после синтеза очи-

щали ректификационной перегонкой, его чистоту (99,99 мас.%) определяли ГЖХ-анализом на хроматографе “Perkin-Elmer” F-22 с пламенно-ионизационным детектором при использовании стеклянной капиллярной колонки ($l = 50$ м, $d = 0,3$ мм, неподвижная фаза OV-101). По данным ЯМР¹⁹F-спектроскопии (спектрометр “Perkin-Elmer” R-32, внешний эталон CF₃COOH), полученный образец ПМЦП представляет собой смесь конформеров “кресло” (60%) и “ванна” (40%). Хроматографическое разделение конформеров не представлялось возможным из-за близких физико-химических свойств.

Определение низкотемпературной теплоемкости

Теплоемкость ПМЦП измеряли в полностью автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре, управляемом компьютерно-измерительной системой “Аксамит” (АК-6.25), с помощью которой осуществляют сбор и обработку данных для расчета теплоемкости. Устройство установки и методика определений описаны в [3]. Точность измерения теплоемкости составляет 1,0–2,0% в области температур 6–20 К, 0,5–1,0% в интервале 20–85 К и 0,2–0,3% при температуре выше 85 К. Измерение теплоемкости ($C_{s,m}$) проводили в области температур 10,3–347,5 К при давлении насыщенного пара. В качестве хладагентов использовали жидкие гелий и азот. Кристаллизация происходит при охлаждении образца от комнатной температуры до 77,4 К за 12 ч (в случае отсут-

ствия специального теплового подпора к адиабатической оболочке, замедляющего кристаллизацию). На графике зависимости теплоемкости от температуры (рис. 1) имеет место термическая аномалия, соответствующая плавлению вещества. Разность теплоемкостей

$$C_{p,m} - C_{s,m} = T(\partial V / \partial T)_p (\partial P / \partial T)_s,$$

оцененная для жидкости при 298,15 К, находилась в пределах погрешностей определения $C_{s,m}$ и поэтому не учитывалась во всем исследованном интервале температур.

Чистоту вещества и температуру тройной точки (T_{tp}) определяли калориметрическим методом изучения зависимости равновесной температуры плавления (T_i) от обратной величины доли расплава образца ($1/F_i$) [4]. Результаты двух опытов представлены на рис. 2 и частично в табл. 1. Кривые зависимости $T_i(1/F_i)$ в обоих опытах имеют вогнутую форму, что можно объяснить образованием твердого раствора вследствие быстрой кристаллизации вещества. Обработка данных методом наименьших квадратов (МНК) позволяет получить:

$$T_i = -0,466(1/F_i) + T_0, R^2 = 0,9359, \quad (1)$$

где $T_0(T_{tp}) = 293,26$ К – температура плавления чистого вещества, $T_1 = 292,80$ К – температура плавления образца при доле расплава $F = 1$ и $T_1 - T_0 = -0,46$ К – депрессия T_{tp} . Мольную долю примесей (N_2) определяли методом Смита–Александрова на основе экспериментальных данных $T_i = f(1/F_i)$ и урав-

нения для расчета N_2 бинарной системы, образующей твердый раствор [6, 7]:

$$T_i = T_0 - \frac{N_2}{A_K} \cdot \frac{1-k}{F_i^{1-k}}, \quad (2)$$

где T_i – равновесная температура при доле расплава F_i , A_K – криоскопическая константа основного вещества, k – коэффициент распределения примесей между твердой и жидкой фазами системы. Недостаток использования этого уравнения для расчета N_2 состоит в необходимости определения коэффициента k независимым методом. В работе [7] уравнение (2) путем дифференцирования и логарифмирования преобразовано:

$$\ln \left(-\frac{dT_i}{d(1/F_i)} \right) = \ln \left\{ \frac{N_2}{A_K} (1-k)^2 \right\} - k \ln(1/F_i). \quad (3)$$

С помощью уравнения (3) можно определять k непосредственно из экспериментальной зависимости $T_i = f(1/F_i)$ и рассчитывать мольную долю примеси (N_2). Обработка экспериментальных данных двух дробных плавлений МНК по (3) позволила получить средние значения

$$k = 1,241 \text{ и } \ln \left\{ \frac{N_2}{A_K} (1-k)^2 \right\} = 0,41.$$

На основе этих данных и криоскопической константы $A_K = \Delta_{fus} H_m^0 / RT_0^2 = 0,011635 \pm 0,00002$, полученной методом [4], рассчитана мольная доля примесей $N_2 = 0,0034$ в образце ПМЦП. Погрешность расчета N_2 составила $\sim 30\%$.

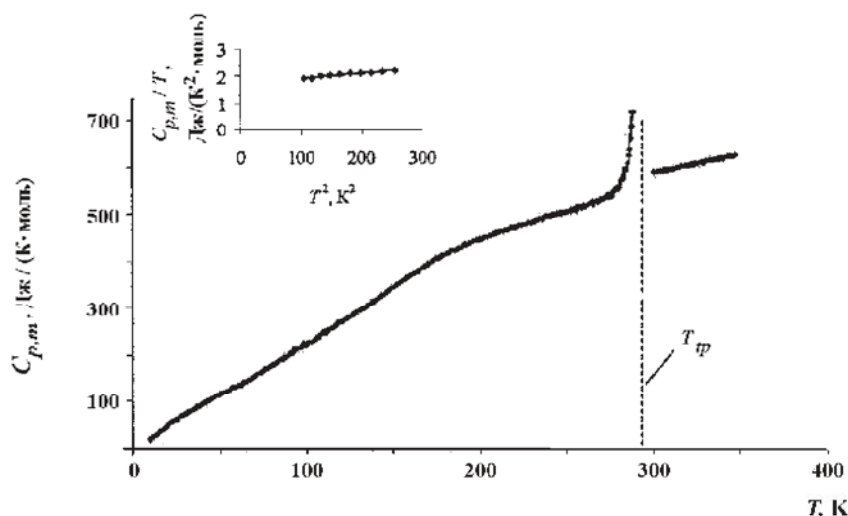


Рис. 1. Зависимость теплоемкости перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина в зависимости от температуры

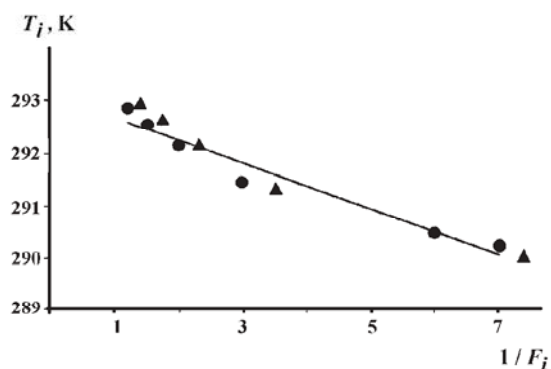


Рис. 2. Зависимость равновесных температур плавления (T_i) от обратной величины мольной доли расплава ($1/F_i$) перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина

Энтальпию плавления ПМЦП определяли калориметрическим методом непрерывного ввода энергии, необходимой для фазового превращения вещества с последующим расчетом $\Delta_{fus}H_m$ (Дж/моль) по формуле:

$$\Delta_{fus}H_m = \Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3, \quad (4)$$

где ΔH – изменение энтальпии при нагревании вещества от температуры $T_n < T_{tp}$, при которой оно имеет нормальную (невозмущенную) теплоемкость, до температуры $T_k > T_{tp}$ жидкой фазы; ΔH_1 и ΔH_2 – значения энтальпии нагревания вещества, рассчитанные интегрированием кривых нормальной теплоемкости от T_n до T_{tp} и теплоемкости жидкости от T_{tp} до T_k соответственно; ΔH_3 – энтальпия нагревания пустого калориметра от T_n до T_k . Калориметрическое определение $\Delta_{fus}H_m$ проводили в пяти опытах (табл. 2). В табл. 3 приведены термодинамические характеристики плавления ПМЦП, полученные методами адиабатической калориметрии и ДСК. Данные о чистоте вещества (N_1), температуре тройной точки и энтальпии плавления, полученные двумя независимыми методами, согласуются в пределах погрешностей, что доказывает их достоверность.

Экспериментальные значения теплоемкости в зависимости от температуры обрабатывали степенными полиномами аналогично [3]. Расчетные значения $C_{p,m}$ согласуются с экспериментальными в пределах погрешностей: среднеквадратичное отклонение составляет 0,25%. Экстраполяцию теплоемкости от 10,27 К к $T \rightarrow 0$ проводили по уравнению:

$$C_{p,m}/T = \alpha \cdot T^2 + \gamma, \quad (5)$$

где $\alpha = 0,00202 \pm 0,0002$ Дж/(К⁴·моль) и $\gamma = 1,724 \pm 0,04$ Дж/(К²·моль) – коэффициенты линейной за-

висимости, рассчитанные на основе экспериментальных данных $C_{p,m}$ в температурном интервале 10,27–15,96 К. Среднеквадратичное отклонение значений $C_{p,m}$, вычисленных по уравнению (5), от найденных экспериментально составляет $\pm 2,8\%$. Свободный член в уравнении (5) равен остаточной энтропии образца вещества, $S_m^0(0) = 1,72$ Дж/(К·моль), представляющего собой смесь двух конформеров.

Термодинамические функции ПМЦП рассчитывали интегрированием полиномиальных зависимостей $C_{p,m} = f(T)$ кристалла и жидкости и суммированием энтальпий и энтропий плавления вещества. Величины функций ниже 10,27 К рассчитывали интегрированием уравнения (5) и $C_{p,m} = \alpha T^3 + \gamma T$. В табл. 4 приведены сглаженные значения функций $C_{p,m}(T)$, $S_m^0(T) - S_m^0(0)$, $H_m^0(T) - H_m^0(0)$ и $-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}$ в конденсированном состоянии для исследованного интервала температур.

Определение давления пара в зависимости от температуры

Давление насыщенного пара ПМЦП при разных значениях температуры определяли сравнительным динамическим методом на установке, состоящей из дифференциального эбулиометра для измерения температур кипения ($T_{кип}$) и конденсации ($T_{конд}$) и манометрической системы, предназначенной для автома-

Таблица 1

Равновесные температуры T_i в зависимости от обратной величины мольной доли расплава $1/F_i$ для перфтор-N-(4-метилцикло-гексил)пиперидина

T_i , К	q_i , Дж	$1/F_i$	$T_{i(выч)}$, К
290,232 ^a	4,900	7,0287 ^a	290,077
291,334 ^a	4900	3,5144 ^a	291,724
292,154 ^a	5,042	2,3205 ^a	292,283
292,649 ^a	4,900	1,7446 ^a	292,553
292,961 ^a	4,900	1,3977 ^a	292,715
293,191 ^a	4,900	1,1659 ^a	292,824
293,459	4,900	1,0000	292,901
–	–	0,0000	293,370

Примечание. ^a – значения T_i и $1/F_i$, используемые для расчета величины T_{tp} , согласно рекомендации [5].

Таблица 2

Молярная энтальпия плавления, $\Delta_{fus}H_m$, перфтор-N-(4-метилцикло-гексил)пиперидина
($M = 595,103$ г/моль, $m_{\text{вык}} = 1,80945$ г, $T_p = 293,26$ К)

T_n	T_k	ΔH_1^a	ΔH_2^a	ΔH_3^a	ΔH_4^a	$\Delta_{fus}H_m^a$
255,636	306,488	54793	20052	8042	18359	8340
255,558	305,944	54314	20092	7720	18185	8317
255,633	305,547	53860	20054	7485	18012	8309
259,019	308,583	53855	18320	9287	17943	8305
258,394	308,042	53881	18642	8965	17964	8310
среднее: 8316 ± 17						

Примечание. ^a – физический смысл величин ΔH_i (Дж/моль) описан после уравнения (4).

тического регулирования и определения давления в эбулиометре [8, 9]. Манометрическая система (МС), основной частью которой является ртутно-контактный манометр, работает в режиме маностата. Температуры $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{конд}}$ измеряли платиновыми термометрами сопротивления ($R_0 \sim 100 \Omega$) при значениях давления, автоматически поддерживаемых системой МС на уровнях контактов манометра. Для установления постоянного давления, равного давлению насыщенного пара вещества, в эбулиометрическую систему вводили аргон (газ). Давления, соответствующие контактам манометра, определяли его предварительной градуировкой по эталонным веществам: воде (бидистиллят)

Таблица 3

Термодинамические свойства плавления^a перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина, полученные методами адиабатической калориметрии (АК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Свойство	АК	ДСК
T_p , К	$293,26 \pm 0,2$	$293,7 \pm 0,4$
$\Delta_{fus}H_m$, кДж/моль	$8,316 \pm 0,017$	$8,60 \pm 0,1$
$\Delta_{fus}S_m$, Дж/(К·моль)	$28,35 \pm 0,06$	–
N_1 , %	$99,66 \pm 0,1$	$99,57 \pm 0,1$
A_K , К ⁻¹	$0,01164 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	–

Примечания. ^a T_p – тройная точка; $\Delta_{fus}H_m$ и $\Delta_{fus}S_m$ – энтальпия и энтропия плавления; A_K – криоскопическая постоянная.

и *n*-декану (хроматографически чистый), для которых имеются прецизионные данные по температурным зависимостям давления насыщенных паров [10, 11]. Температуры $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{конд}}$ измеряли автоматически с помощью системы АК-6.25, используемой при измерении теплоемкости. Инструментальные погрешности определения давления и температуры имели следующие значения: $S_p \leq \pm 26$ Па и $S_T \leq \pm 0,01$ К. Для измерения $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{конд}}$ необходимый объем исследуемой жидкости составляет 6,5 и ~ 9 см³ соответственно.

Серию эбулиометрических измерений начинали с установления эбулиометрической степени чистоты веществ по разности $\Delta T_{\text{эб}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{конд}}$ в соответствии с эбулиометрической шкалой [12]. Часть жидкости ($\sim 0,5$ см³) предварительно отгоняли из эбулиометра для удаления летучих примесей и следов воды в виде азеотропа. Температурную зависимость давления насыщенного пара перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина определяли в области температур 374–461 К и давлений 6,2–101,6 кПа. В табл. 5 приведены данные по температурам кипения и конденсации, а также давлению насыщенного пара ПМЦП. Разница $\Delta T = T_{\text{кип}} - T_{\text{конд}} = 0,048$ К соответствует III степени чистоты по пятибальной эбулиометрической шкале чистоты вещества [12], что объясняется наличием 0,34 мол.% примесей в веществе (табл. 3). Разница между значениями $T_{\text{кип}}$, измеренными в начале и в конце эксперимента, находится в пределах инструментальной погрешности (S_T), что доказывает неизменность вещества в процессе эбулиометрических определений.

Таблица 4

Сглаженные значения термодинамических функций
перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина

T, K	$C_{p,m},$ Дж/(К·моль)	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж/моль	$S_m^0(T) - S_m^0(0),$ Дж/(К·моль)	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж/моль
Кристалл				
5	8,873	0,02186	8,704	0,02166
10	19,26	0,09125	17,913	0,0,08788
15	32,64	0,2199	28,161	0,2025
20	48,27	0,4223	39,696	0,3716
25	60,86	0,6968	51,897	0,6006
30	71,11	1,0269	63,904	0,8902
35	82,05	1,4093	75,673	1,239
40	93,41	1,8481	87,375	1,647
45	104,0	2,3419	98,995	2,113
50	113,9	2,8867	110,46	2,636
55	123,9	3,4813	121,79	3,217
60	133,5	4,1251	132,99	3,854
65	142,8	4,8154	144,04	4,547
70	154,5	5,5579	155,04	5,295
75	166,1	6,3600	166,09	6,097
80	177,6	7,2190	177,18	6,955
85	188,9	8,1354	188,29	7,869
90	200,2	9,1083	199,41	8,839
95	211,4	10,137	210,53	9,863
100	222,6	11,222	221,66	10,94
110	245,3	13,562	243,94	13,27
120	268,4	16,130	266,27	15,82
130	292,4	18,933	288,70	18,60
140	317,5	21,982	311,28	21,60

Продолжение табл. 4

150	345,2	25,293	334,11	24,82
160	370,6	28,873	357,21	28,28
170	394,0	32,698	380,39	31,97
180	415,0	36,745	403,52	35,89
190	432,5	40,986	426,45	40,04
200	447,8	45,390	449,03	44,42
210	460,8	49,934	471,20	49,02
220	473,2	54,604	492,92	53,84
230	485,1	59,396	514,22	58,87
240	496,4	64,304	535,11	64,12
250	506,9	69,321	555,59	69,58
260	518,0	74,444	575,68	75,23
270	532,8	79,692	595,48	81,09
280	549,0	85,101	615,15	87,14
290	565,3	90,673	634,70	93,39
293,26	570,7	92,524	641,05	95,47
Жидкость				
293,26	582,2	100,84	669,40	95,47
298,15	586,3±1,2	103,70±0,34	679,06±2,1	98,76±0,71
300	587,8	104,78	682,69	100,0
310	596,0	110,70	702,10	107,0
320	604,2	116,70	721,15	114,1
330	612,2	122,78	739,87	121,4
340	620,1	128,95	758,26	128,9
350	627,8	135,19	776,35	136,5

Данные по температурам кипения и давлению насыщенного пара аппроксимировали аналогично [8, 9] четырехпараметрическим уравнением зависимости

$$-RT \ln p = f(T),$$

выведенным на основании уравнения Клаузиуса–Клапейрона, в приближении для $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}^0(z) - C_{p,m}^0(\text{жс})$ как линейной функции от T . Обработку данных проводили МНК с применением ортогональных функций. Окончательные уравнения для давления на-

сыщенного пара и энтальпий испарения представлены в компактном виде:

$$\ln(p/\text{кПа}) = A + B \cdot (K/T) + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K), \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m / \text{Дж моль}^{-1} = R\{-B - C \cdot (T/K) + D \cdot (T/K)^2\} \cdot \Delta Z \pm \{\sigma(\Delta_{\text{vap}} H_m^0) + s(\Delta Z) \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m\}, \quad (7)$$

где ΔZ – разность факторов сжимаемости газа и жидкости; A , B , и C – коэффициенты, представляющие собой линейные комбинации ортогональных параметров, и D – независимый коэффициент, равный минимальному ортогональному параметру; $\sigma(\Delta_{\text{vap}} H_m^0)$ – погрешность расчета энтальпии испарения, обусловленная ошибками pT -данных; $s(\Delta Z)$ – ошибка расчета ΔZ по (8), оцененная ~1% [8, 9]. Величину ΔZ , учитывающую отклонение паров от идеальности и изменение объемов фаз при испарении, рассчитывали по формуле:

$$\Delta Z = \{P/(R \cdot T)\} \{V(\text{ж}) - V(\text{г})\}, \quad (8)$$

где $V(\text{ж})$ и $V(\text{г})$ – объемы жидкости и газа, рассчитанные на основе плотности жидкости и pT -параметров аналогично [8, 9]. Плотность ПМЦП, полученная в работе [13] в интервале температур 293–343 К с точностью $\pm 0,01\%$, аппроксимирована уравнением:

$$c/\text{г см}^{-3} = 1,9782 - 1,998 \cdot 10^{-3} \cdot t/^\circ\text{C} - 1,42 \cdot 10^{-6} \cdot (t/^\circ\text{C})^2. \quad (9)$$

Статистический анализ уравнений (6) и (7), проведенный аналогично [8, 9] на основе неравенства:

$$F_{\text{расч}} = D^2/S^2(D) \geq F_{0,05}(1, f), \quad (10)$$

показал значимое отличие от нуля коэффициента D , имеющего наибольшую погрешность: $F_{\text{расч}}(527,4) > F_{0,05}(4,60)$. Здесь $F_{0,05}(1, f)$ и $F_{\text{расч}}$ – табличное [14] и расчетное значения критерия Фишера, f – число степеней свободы.

Математической обработкой pT -данных ПМЦП получены значения коэффициентов уравнений (6) и (7): $A = 210,05772$, $-B = 13500,83$, $-C = 30,83011$ и $D \cdot 10^{-3} = 28,0834$. Среднеквадратичное отклонение (СКО) вычисленных значений P от экспериментальных находилось в пределах погрешностей ($S_p = 5$ Па). Число значащих цифр коэффициентов выбирали таким образом, чтобы величина СКО не превышала погрешности определения давления пара и температуры.

Энтальпию испарения при 298,15 К определяли компенсационным методом в адиабатическом калориметре с использованием газа-носителя (азот) для ус-

Таблица 5

Температуры кипения ($T_{\text{кип}}$) и давления насыщенного пара ($P_{\text{экс}}$) перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина

$P_{\text{экс}}$, кПа	$T_{\text{кип}}$, К
6,202	374,186
	374,178 ^a
	374,138 ^b
8,391	381,556
10,764	387,917
13,404	393,739
16,807	400,006
20,844	406,215
25,038	411,700
30,883	418,211
37,224	424,240
45,775	431,187
56,065	438,270
67,440	444,987
81,509	452,148
93,084	457,346
95,219	458,241
97,343	459,122
99,494	459,999
101,616	460,854

Примечания. ^a – повторно измеренное значение $T_{\text{кип}}$ после снятия всей pT -кривой; ^b – температура конденсации, $T_{\text{конд}}$.

корения процесса испарения. Масса вещества, необходимая для проведения серии из 6–8 опытов, составляла 0,5–1,0 г. Установка и методика определений описаны в [8, 9]. Погрешности энтальпий испарения составляют 0,2–0,5%.

В табл. 6 приведены нормальная температура кипения ПМЦП и энтальпии испарения, полученные калориметрически и рассчитанные по уравнению (6). Согласование в пределах погрешностей энтальпий

Таблица 6

Нормальная температура кипения ($T_{n.b.}^a$) и стандартные энтальпии испарения ($\Delta_{vap}H_m^0$) при 298,15 К и $T_{n.b.}$ перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина

$T_{n.b.}, K$	460,74±0,01
$\Delta_{vap}H_m^0$ (298,15 К), кДж/моль	56,56±0,24 (калор) ^б 56,58±0,88 ($p-T$) ^б
$\Delta_{vap}H_m^0$ ($T_{n.b.}$), кДж/моль	40,68±0,44 ($p-T$) ^б

Примечания. ^а – рассчитано по (6); ^б – получено калориметрически; ^в – рассчитано по (7).

испарения, полученных двумя независимыми методами, доказывает надежность этих величин и уравнения (6), как экстраполяционного в интервале температур $\Delta T = 76$ К.

Данные по давлению насыщенного пара и плотности использованы для расчета критических параметров ПМЦП по закону соответственных состояний (ЗСС), развитому в [15]. Расчетами по описанной в [16] методике получены параметры: $T_c = 600$ К, $V_c = 950$ см³/моль, $P_c = 1,25$ МПа и критерий термодинамического подобия $A_{cr} = 0,474$. Погрешности расчета, оцененные по ряду эталонных веществ [16], составляют ±1, 2, 3–5 и 2% соответственно.

В табл. 7 представлены основные термодинамические функции в идеальном газовом состоянии при 298,15 К, рассчитанные на основе данных табл. 4,

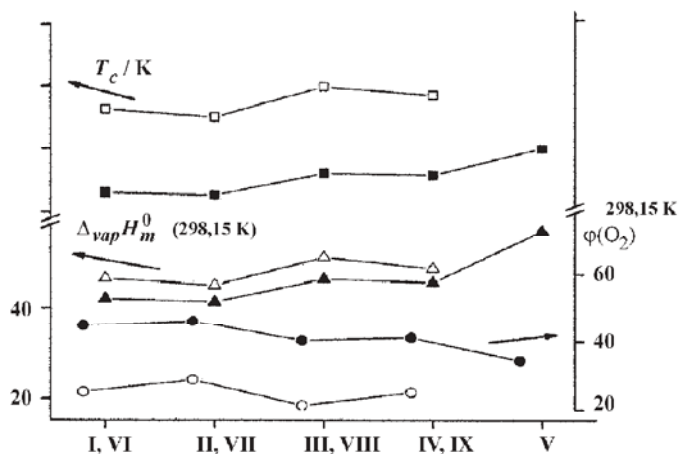


Рис. 3. Критические температуры, T_c (К), энтальпии испарения, ($\Delta_{vap}H_m^0$) (298,15 К) (Дж/моль⁻¹), и кислородные емкости ($\phi(O_2)$) (см³/100 мл), для перфторированных соединений I–V (1, 2, 3) и их углеводородных аналогов VI–IX (1', 2', 3')

Таблица 7

Термодинамические функции перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина в идеальном газовом состоянии при $T = 298,15$ К и остаточная энтропия S_m^0 при 0 К

$C_{p,m}^0(T), ^a$ Дж/(К·моль)	423,2
$p_s(T), Pa$	81,37
$\Delta_{vap}H_m^0(T), кДж/моль$	56,56±0,24
$\Delta_{vap}S_m^0(T), Дж/(К·моль)$	189,70±0,8
$R \cdot \ln\{p_s(T)/101325 Pa\}, Дж/(К·моль)$	-59,26
$\{S_m^0(T) - S_m^0(0)\}(\Gamma), Дж/(К·моль)$	809,5±3
$\{H_m^0(T) - H_m^0(0)\}(\Gamma), кДж/моль$	160,26±0,5
$\{G_m^0(T) - G_m^0(0)\}(\Gamma), кДж/моль$	-81,09±0,8
$S_m^0(0), Дж/(К·моль)$	1,72±0,05

Примечания. ^а Рассчитано аддитивным методом [17]; $p_s(T)$ – давление насыщенного пара; $\Delta_{vap}H_m^0$ и $\Delta_{vap}S_m^0$ – энтальпия и энтропия испарения; $R \ln\{p_s(T)/101325 Pa\}$ – энтропия сжатия идеального газа от $p = 101325$ Па до $p_s(T)$; $\{S_m^0(T) - S_m^0(0)\}$, $\{H_m^0(T) - H_m^0(0)\}$, $\{G_m^0(T) - G_m^0(0)\}$ – изменения энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса.

калориметрической величины $\Delta_{vap}H_m^0$ (298,15 К) и энтропии сжатия идеального газа от $p = 101,325$ кПа до давления $p_s(298,15$ К), оцененного по уравнению (6). Давление пара ПМЦП при температуре тела человека, $p_s^{310} = 157$ Па, находится в интервале 0,16–2,66 кПа, допустимом для использования перфторорганических соединений в качестве кровезаменителей.

На рис. 3 представлены критические температуры, энтальпии испарения и кислородные емкости ($\phi(O_2)$) *цис*-, *транс*-перфторбицикло(4,3,0)нонанов (I и II), компонентов кровезаменителя “Фторосан” – *цис*-, *транс*-перфторбицикло(4,4,0)деканов (III и IV), перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина (V) и некоторых их углеводородных аналогов (VI–IX) соответственно. Величины $\phi(O_2)$ (см³/100 мл), представляющие собой объемы кислорода в 100 мл жидкостей, рассчитывали эмпирическим методом, разработан-

ным в [18] и [19] на основе теории регулярных растворов. Значения ϕ_{O_2} изменяются в зависимости от энергий межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Критические температуры и энтальпии испарения перфторорганических соединений (ПФОС) меньше, чем у их углеводородных аналогов, а кислородная емкость

больше, что можно объяснить меньшими энергиями межмолекулярных взаимодействий ПФОС.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНЭОС РАН К.Н. Макарову, Н.С. Мирзабекянц, Н.С. Снегиреву и И.Л. Кнунянц за предоставление образца ПМЦП для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ries J.G.* // *Vox Sanquinis*. 1991. **61**. P. 225.
2. Макаров К.Н., Мирзабекянц Н.С., Снегирев Н.С., Кнунянц И.Л. Перфторированные углеводы в биологии и медицине. Пушино, 1980.
3. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. **29**. P. 623.
4. *Mair B.J., Glasgow A.R., Rossini F.D.* // *J. Research Natl. Bur. Stand (US)*. 1941. **26**. P. 591.
5. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л., 1975.
6. *Van Wijk M.F., Smit W.M.* // *Anal. Chim. Acta*. 1960. **23**. P. 545.
7. Александров Ю.И., Беляков В.И., Самарина В.М. // *ЖАХ*. 1983. **38**. С. 1131.
8. *Варуценко Р.М.* // *Методика ГСССД МЭ 43-87*. М., 1987. Деп. В ВИНТИ 25.08.88. № 493.
8. *Varouchchenko R.M., Droujinina A.I.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1995. **27**. P. 355.
9. *Wagner W., Prue A.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2002. **31**. P. 387.
10. *Chirico R.D., Nguyen A., Steele W.V., Strube M.M.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1989. **34**. P. 149.
11. Физические методы органической химии / Под ред. А. Вайсбергера. М., 1952.
12. Маркина З.Н., Бовкун О.П., Макаров Н.С., Мирзабекянц Н.С., Кнунянц И.Л. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Ташкент, 1982.
13. *Доерфель К.* / *Статистика в аналитической химии*. М., 1969.
14. *Филиппов Л.П.* *Методы расчета и прогнозирования свойств веществ*. М., 1988.
15. *Варуценко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л.* // *ЖФХ*. 1987. **61**. С. 2327.
16. *Chikos J.S., Acree W.E.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. **32**. N 2. P. 519.
17. *Gjaldback J.C., Hildebrand J.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. **71**. P. 3147.
18. *Lawson D.D., Moacanin J.* // *J. Fluor. Chem.* 1978. **12**. P. 221.

Поступила в редакцию 09.04.07

THE VAPOUR PRESSURE AND HEAT CAPACITIES OF PERFLUOR-N-(4-METHYL-CYCLOHEXYL)PIPERIDINE

A.I. Druzhinina, A.A. Efimova, R.M. Varushchenko

(Division of Physical Chemistry)

The heat capacity of perfluoro-N-(4-methyl-cyclohexyl)piperidine (PMCP) have been measured by an adiabatic calorimetry. The purity of the substance under study, the triple point temperature, and the enthalpy of fusion has been obtained. The temperature dependence of the saturation vapour pressure was defined by a comparative ebulliometry in the ranges of the pressure and temperature from 6.2 kPa to 101.6 kPa and 374.2 K to 460.9 K, respectively. The enthalpy of vaporization have been measured by calorimetric method at $T = 298.15$ K. Some thermodynamic properties like the normal boiling temperature, the enthalpy of vaporization, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(T)$, in dependence on temperature, and the critical parameters of the PMCP were derived from the saturation vapour pressure. The values of enthalpy of vaporization at $T = 298.15$ K, obtained by experimental and calculation methods, agree within the error limits that proves their reliability and that of $=f(T)$ equation used as extrapolated one.