

УДК 536.631.763.423.15.441

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА И БИФЕНИЛА

Е.С. Ткаченко, А.И. Дружинина, Н.В. Авраменко, Р.М. Варущенко, А.Л. Емелина, И.А. Нестеров\*, Т.Н. Нестерова\*

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

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии (АК) определены значения теплоемкости 4,4'-динитродифенилового эфира и 4-нитро-4'-бифенилкарбоновой кислоты в интервале температур 8–372 и 10–372 К соответственно. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерена теплоемкость 4,4'-динитродифенилового эфира в области 323–500 К, определены термодинамические характеристики плавления и чистота вещества. На основе данных АК рассчитаны основные термодинамические функции исследованных соединений в интервале 5–370 К. Относительные термодинамические функции 4,4'-динитродифенилового эфира в области температур 370–500 К рассчитаны по экспериментальным данным ДСК.

**Ключевые слова:** нитропроизводные дифенилового эфира и бифенила, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции.

Производные дифенилового эфира и бифенила находят широкое практическое применение в различных областях науки и техники. Нитропроизводные дифенилового эфира, обладающие гербицидными свойствами, используются как компоненты химических средств защиты растений [1, 2]. Производные с карбоксильными и нитрогруппами являются перспективным сырьем для приготовления ленгмюровских монослоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт, используемых в нанoeлектронике, оптике и биологии в качестве органических светодиодов, дифракционных решеток и биосенсоров [3–5].

В настоящей работе исследованы термодинамические свойства двух нитропроизводных дифенилового эфира и бифенила:

4,4'-динитродифенилового эфира

4,4'-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), [CAS 101-63-3]

и 4-нитро-4'-бифенилкарбоновой кислоты

4-(NO<sub>2</sub>)-4'-(COOH)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), [CAS 92-89-7].

Литературные данные по термодинамическим свойствам 4,4'-динитродифенилового эфира (ДНДФЭ) малочисленны. Методом бомбовой калориметрии определена энтальпия образования ( $\Delta_f H_m^0$ ) эфира при 298,15 К [6]. В работе [7] методом дроп-калориметрии определена температурная зависимость энтальпии

ДНДФЭ, дифференцированием которой получена кривая теплоемкости ( $C_{p,m}$ ) в интервале температур 298,15–490 К. Измерения проводились в калориметре блокового типа [8] с изотермической оболочкой. Достоверность работы установки определяли путем измерения энтальпии стандартного вещества синтетического сапфира ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в интервале температур 362,3–1234,1 К, полученные величины энтальпий согласуются с литературными [9] в пределах ~0,3%. Температуру и энтальпию плавления ( $\Delta_{fus} H_m$ ) ДНДФЭ определяли графически по кривой температурной зависимости энтальпии. На основании данных по теплоемкости ДНДФЭ рассчитаны относительные термодинамические функции эфира. Полученное в [7] значение  $\Delta_{fus} H_m$  ДНДФЭ табулировано в работе [10] в ряду энтальпий плавления органических соединений различных структур.

Данные по термодинамическим свойствам 4-нитро-4'-бифенилкарбоновой кислоты (НБФК) в литературе отсутствуют.

### Экспериментальная часть

#### Синтез и очистка препаратов

Исследуемые вещества синтезированы и очищены в Самарском государственном техническом универси-

\* Самарский государственный технический университет, г. Самара.

тете на кафедре технологии органического и нефтехимического синтеза.

4,4'-Динитродифениловый эфир получали по методу Вильямсона [11] взаимодействием 1-бром-4-нитробензола и 4-нитрофенола с гидроксидом калия в среде диметилсульфоксида (реакция 1). Выход эфира составил 65%. Полученный образец очищен трехкратной перекристаллизацией из этанола (ректификата). По данным анализа методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) чистота вещества составляла 99,8 мас.%. Содержание основного вещества ( $99,51 \pm 0,13$  мол.%) определяли методом ДСК (табл. 1).

4-Нитро-4'-бифенилкарбоновую кислоту синтезировали окислением 4-нитро-4'-ацетилбифенила (НАБ) азотной кислотой (реакция 2). НАБ предварительно получали нитрованием ацетилбифенила. Очистку НБФК проводили перекристаллизацией вещества из ледяной уксусной кислоты.

Поскольку НБФК имеет ограниченную термическую стабильность, чистоту вещества не представлялось возможным определить прямым хроматографическим методом. Поэтому образец кислоты был количественно переведен в 4-нитробифенил-4'-триметилсилиловый эфир ( $\text{NO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{OOSi}(\text{CH}_3)_3$ ) с использованием N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамида в качестве силилирующего агента. Структуры кислоты и ее силилового эфира подтверждены анализом масс-спектров, полученных на приборе "Finnigan Trace DSQ" с базой "Nist 2002 Xcalibur 1.31 Sp 5". Хроматографический анализ силилового эфира НБФК выполнен на приборе "Кристалл 2000 М" с пламенно-ионизационным детектором при использовании

кварцевой капиллярной колонки ( $l = 50$  м,  $d = 0,25$  мм, неподвижная фаза SE-30). По данным хроматографического анализа чистота полученного силилового эфира составляла 99 мас.%, что принято за чистоту исследуемой нами кислоты НБФК.

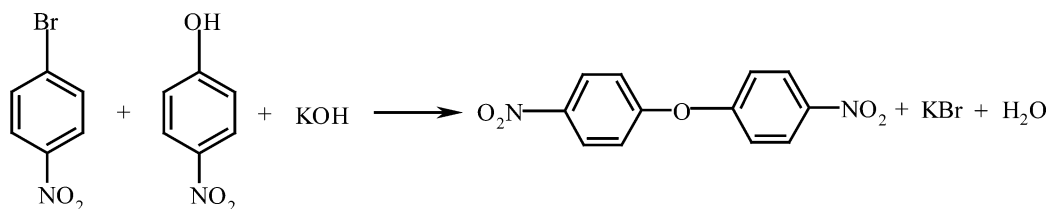
Образцы веществ ДНДФЭ и НБФК при нормальных условиях представляли собой кристаллические порошки светло-желтого цвета.

### Определение теплоемкости

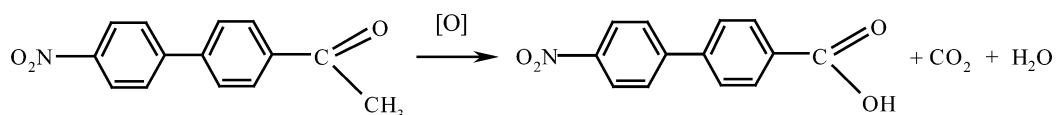
Теплоемкость соединений измеряли методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии.

**Измерение низкотемпературной теплоемкости методом адиабатической калориметрии** проводили в полностью автоматизированном вакуумном калориметре, совмещенном с компьютерно-измерительной системой (АК-6). Устройство установки и калориметрическая методика описаны в работе [12]. Калориметрическая ячейка состоит из титанового контейнера ( $V \approx 1$  см<sup>3</sup>) и адиабатической оболочки. Температура калориметра измерялась автоматически с точностью  $\pm 0,01$  К рудиево-железным термометром сопротивления ( $R_0 \approx 50$  Ом), градуированным по МТШ-90. Разность температур между контейнером и адиабатической оболочкой измерялась четырехспайной (медь+0,1 мас.% Fe)-хромель термопарой и поддерживалась в пределах  $\pm (1-3) \cdot 10^{-3}$  К во всей исследуемой области температур. Работу установки проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты (99,995 мас.%, ОСЧ 11-4). Погрешности измерения теплоемкости составляют 1,4–2,0% в области

Реакция 1



Реакция 2



Т а б л и ц а 1

Чистота ( $N_1$ ), температура плавления ( $T_{fus}^0$ ), депрессия точки плавления ( $\Delta_{деп} T$ ), энтальпия ( $\Delta_{fus} H_m$ ) и энтропия ( $\Delta_{fus} S_m$ ) плавления 4,4'-динитродифенилового эфира, полученные методом ДСК

Номер опыта	$N_1$ , мол, %	$T_{fus}^0$ , К	$\Delta_{деп} T$ , К	$\Delta_{fus} H_m$ , кДж/моль	$\Delta_{fus} S_m$ , Дж/(К·моль)
порошок					
1	99,67	419,0	-0,16	26,05	62,2
2	99,61	419,1	-0,19	26,06	62,2
3	99,82	418,8	-0,09	26,70	63,8
4	99,69	418,9	-0,15	26,88	64,2
5	99,77	419,3	-0,13	26,22	62,5
6	99,71	418,9	-0,14	26,28	62,7
среднее	99,71±0,08*	419,0±0,2	-0,14±0,05*	26,37±0,53	62,93±1,3
кристалл					
1	99,64	418,3	-0,16	27,19	65,0
2	99,43	418,4	-0,25	26,54	63,4
3	99,48	418,4	-0,23	27,61	66,0
4	99,48	418,2	-0,22	27,14	64,9
среднее	99,51±0,13*	418,3±0,2	-0,22±0,09*	27,12±0,70	64,8±1,7

\*Погрешности получены с использованием коэффициента Стьюдента для 95% доверительного интервала.

температур 8–20 К; 0,5–1,0% – в интервале 20–80 К и 0,2–0,3% – при температуре выше 80 К.

Для определения теплоемкости контейнер с веществом откачивали, добавляли теплообменный газ (гелий) и герметизировали с помощью индиевой прокладки. Теплоемкость ( $C_{p,m}$ ) ДНДФЭ и НБФК измеряли с использованием таких хладагентов, как жидкие гелий и азот в области температур 8,13–371,22 К и 10,40–371,36 К соответственно (рис. 1, 2). После охлаждения ДНДФЭ до гелиевой температуры внешний вид вещества изменился, вместо порошка образовались более крупные кристаллы. Однако рентгенофазовый анализ показал тождественность фаз обоих образцов. Теплоемкость ДНДФЭ измеряли для порошка и для кристаллов, на рис. 1 (область 1) представлена  $C_{p,m}$  кристаллического образца. На кривых теплоемкости обоих соединений, исследованных методом АК, термические аномалии не наблюдались.

#### Измерение теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Изучение фазовых переходов ДНДФЭ и НБФК проводили методом дифференциальной сканирующей кало-

риметрии при значениях температуры ( $T > 372$  К), выходящих за пределы рабочего интервала адиабатического калориметра. ДНДФЭ исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре теплопроводящего типа “Mettler DSC 30” термоаналитической системы “TA-3000”. Образец исследуемого вещества помещали в стандартный алюминиевый контейнер и герметизировали. В качестве образца сравнения использовали аналогичный пустой контейнер. Оба контейнера помещали в ячейки массивного цилиндра-блока с нагревателем. Калориметрические измерения проводили в токе инертного газа (аргон) при скорости нагревания контейнеров 5 К/мин. В качестве датчика-регистратора теплового потока использовались пять плоских дифференциальных Ni-Au термопар. Температура образца измерялась платиновым термометром сопротивления. Предварительно проводили калибровку прибора по температуре в трех реперных точках МТШ – температурам плавления индия, свинца и цинка. Калибровку теплового потока осуществляли на основе данных по измерению энтальпии плавления стандартного образца индия. Энтальпию плавления образца рассчитывали по площади пика зависи-

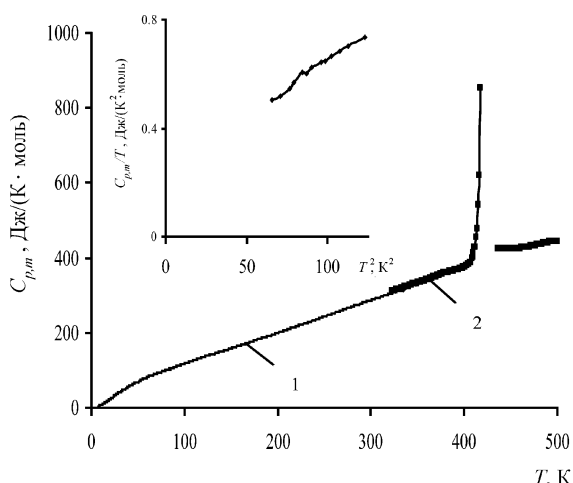


Рис. 1. Теплоемкость 4,4'-динитродифенилового эфира (образца, полученного после охлаждения в гелии до 4,7 К) в зависимости от температуры: 1 – область низкотемпературной адиабатической теплоемкости, 8–372 К, 2 – область ДСК-измерений, в интервале температур 323–500 К. На вставке – зависимость  $C_{p,m}/T = f(T^2)$  в гелиевой области температур

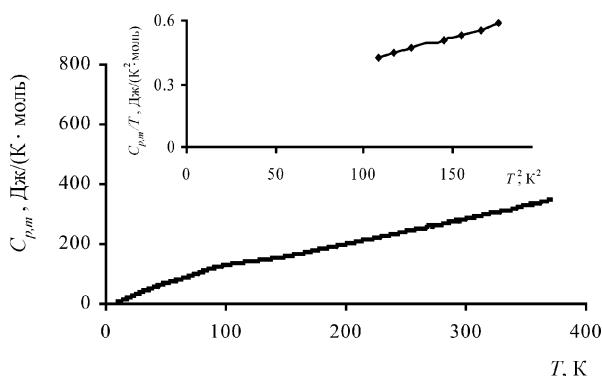


Рис. 2. Теплоемкость 4-нитро-4'-бифенилкарбоновой кислоты в зависимости от температуры. На вставке – зависимость  $C_{p,m}/T = f(T^2)$  в гелиевой области температур

мости теплового потока от температуры с учетом поправки на базовую линию. Точность измерения температуры составляет  $\pm 0,2$  К, определения энтальпии – 2 %.

Мольную долю примесей ( $N_2$ ) рассчитывали по формуле:

$$N_2 = \frac{\Delta_{fus} H_m \cdot (\Delta_{деп} T)}{R(T_{fus}^0)^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta_{деп} T = T_{fus}^1 - T_{fus}^0$  – депрессия точки плавления вещества;  $T_{fus}^1$  – температура плавления исследуемого образца;  $T_{fus}^0$  – температура плавления абсолютно

чистого вещества;  $R$  – газовая постоянная [8,314472 Дж/(К·моль)].

Для сопоставления данных ДСК и адиабатической калориметрии (АК) теплоемкость образца ДНДФЭ, перекристаллизованного после охлаждения до  $T = 4,7$  К, измеряли в области температур 323–500 К (рис. 1, область 2). В температурном интервале 323–372 К значения теплоемкости, полученные методом ДСК, были выше, в среднем на 1,1%, по сравнению с соответствующими данными АК. На кривой теплоемкости обнаружено плавление вещества. В табл. 1 приведены термодинамические свойства плавления образцов ДНДФЭ в виде порошка и кристаллов.

Термодинамические характеристики плавления НБФК исследовали методами ДСК и термогравиметрии в токе аргона при скорости нагревания образца 10 К/мин на приборах “NETZSCH DSC 204 F1” и “NETZSCH TG 209 F1” соответственно. На полученной кривой зависимости теплового потока от температуры в интервале 313–633 К не обнаружено плавления НБФК. Наблюдались экзотермический и эндотермический тепловые эффекты, сопровождаемые потерей массы вещества, при значениях температуры 475,15 и 588,85 К соответственно. Вслед за этим отмечен третий экзотермический эффект, который вышел за пределы диапазона измерений.

### Обработка и обсуждение результатов

Температура плавления исследованного нами кристаллического образца ДНДФЭ согласуется с литературной величиной [7, 10], полученной методом дроп-калориметрии для образца, не охарактеризованного по чистоте (табл. 2). При этом энтальпия плавления существенно отличается, что можно объяснить недостаточной чистотой эфира, плавление которого происходит в очень широком температурном интервале (360–460 К) (рис. 3, область 3).

Теплоемкости ДНДФЭ и НБФК в зависимости от температуры обрабатывали степенными полиномами вида:

$$C_{p,m} = \sum A_i ((T - A_k)/B_k)^i, \quad (2)$$

где  $(T - A_k)/B_k$  – нормирующий член,  $A_i$  – коэффициенты полинома,  $i$  – степень полинома от 3 до 12. Среднеквадратичные отклонения (СКО) рассчитанных значений теплоемкостей по уравнению (2) от экспериментальных составляют: 0,36% ниже 20 К и 0,1–0,27% от 20 до 372 К для ДНДФЭ и 1,5 % ниже 40 К, 1,0–0,75 % в интервале температур

Таблица 2

**Термодинамические свойства плавления 4,4'-динитродифенилового эфира**

Работа	Свойства		
	$T_{fus}^0$ , К	$N_1$ , мол, %	$\Delta_{fus}H_m$ , кДж/моль
Настоящая	418,3±0,2	99,51±0,13	27,12±0,70
[7, 10]	418,15	–	10,30

40–104 К и 0,21–0,27 % выше 104 К для НБФК. Значения теплоемкости ДНДФЭ и НБФК экстраполировали к  $T \rightarrow 0$  К в температурных интервалах 8,13–11,59 К и 10,40–13,28 К соответственно по уравнению:

$$C_{p,m} = nD(\Theta_D/T), \quad (3)$$

где  $D$  – функция теплоемкости Дебая,  $n = 4$ ,  $\Theta_D = 68,9$  К (для ДНДФЭ) и  $n = 4$ ,  $\Theta_D = 84,9$  К (для НБФК) – подгоночные параметры, рассчитанные по значениям теплоемкости веществ. СКО значений  $C_{p,m}$ , вычисленных по уравнению (3) от экспериментальных величин, составляют 0,95% (ДНДФЭ) и 1,8% (НБФК), что находится в пределах погрешности измерения теплоемкости в этой области температур. Характеристические температуры ( $\Theta_D$ ) для веществ

ДНДФЭ и НБФК, оцененные с использованием функции Дебая ( $D$ ) при  $n = 3$  в уравнении (3) равны 60,1 и 74,6 К соответственно.

Как видно на вставках рис. 1 и 2, теплоемкости ДНДФЭ и НБФК при  $T \rightarrow 0$  К не равны нулю, следовательно,  $S_m^0 \neq 0$ . Для подтверждения наличия остаточных энтропий значения теплоемкости обоих соединений экстраполировали к 0 К по уравнению:

$$C_{p,m}/T = \alpha T^2 + \gamma, \quad (4)$$

где

$$\alpha = (4,201 \pm 0,065) \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{К}^4 \cdot \text{моль}),$$

$$\gamma = 0,2327 \pm 0,0061 \text{ Дж}/(\text{К}^2 \cdot \text{моль}),$$

$$\alpha' = (2,34 \pm 0,18) \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{К}^4 \cdot \text{моль}),$$

$$\gamma' = 0,171 \pm 0,024 \text{ Дж}/(\text{К}^2 \cdot \text{моль})$$

для ДНДФЭ и НБФК соответственно. СКО рассчитанных значений  $C_{p,m}$  от экспериментальных составляют 1,62 и 0,93% в интервалах температур 8,13–11,59 и 10,40–13,28 К соответственно. Свободный член уравнения (4) обусловлен остаточной энтропией в образцах ДНДФЭ и НБФК, что можно объяснить присутствием примесей,  $N_2 = 0,0049$  и  $N_2 = 0,01$  соответственно.

Как отмечено выше, теплоемкость ДНДФЭ измерена для образцов в виде порошка и более крупных кристаллов. Величины  $C_{p,m}$  кристаллов были ниже теплоемкостей порошка на 10,3; 10,0 и 5,7% при 95, 200 и 370 К соответственно. Величины энтропий кристаллов и порошка при 298,15 К составляют: 319,4±1,4 Дж/(К·моль) и 324,1±1,8 Дж/(К·моль) соот-

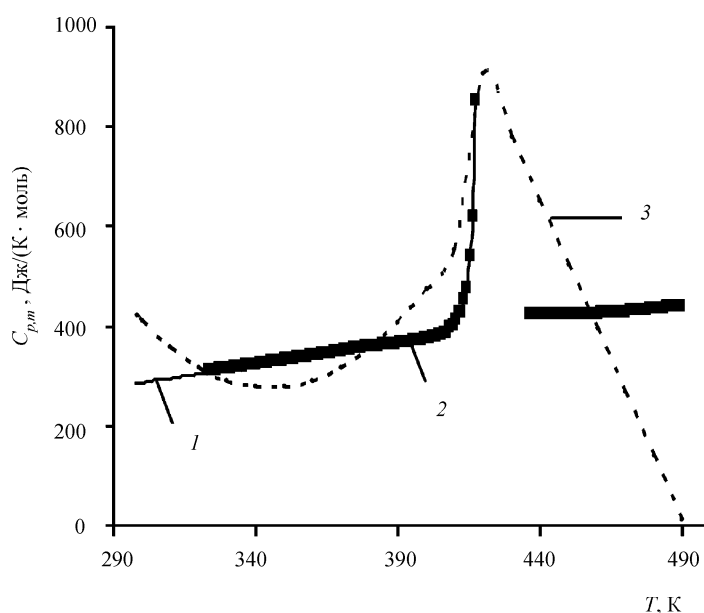


Рис. 3. Теплоемкость 4,4'-динитродифенилового эфира в зависимости от температуры: 1 – область АК-измерений теплоемкости, 298–372 К, 2 – область ДСК-измерений, 323–489 К, 3 – теплоемкость, полученная методом дроп-калориметрии, 298,15–490 К [7]

Таблица 3

## Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций 4,4'-динитродифенилового эфира

$T, K$	$C_{p,m}, Дж/(K \cdot моль)$	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж/моль	$S_m^0(T), Дж/(K \cdot моль)$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж/моль
кристалл				
5	1,368	0,00263	0,863	0,00168
10	6,546	0,02038	3,112	0,0107
15	14,38	0,07229	7,213	0,036
20	22,98	0,1655	12,52	0,085
25	31,80	0,3022	18,58	0,16
30	40,44	0,4828	25,14	0,27
35	48,73	0,7063	32,02	0,41
40	55,90	0,9681	39,00	0,59
45	62,73	1,265	45,98	0,80
50	68,59	1,594	52,90	1,05
55	75,74	1,953	59,75	1,33
60	80,64	2,346	66,58	1,65
65	86,81	2,766	73,30	2,00
70	91,35	3,211	79,90	2,38
75	95,63	3,679	86,35	2,80
80	99,17	4,166	92,64	3,25
85	103,90	4,673	98,79	3,72
90	108,97	5,206	104,9	4,23
95	113,74	5,763	110,9	4,77
100	118,19	6,343	116,8	5,34
110	126,68	7,567	128,5	6,57
120	134,99	8,876	139,9	7,91
130	142,96	10,27	151,0	9,37
140	150,78	11,73	161,9	10,93
150	158,72	13,28	172,6	12,60
160	166,68	14,91	183,1	14,38
170	174,83	16,62	193,4	16,26
180	183,04	18,41	203,6	18,25
190	191,13	20,28	213,7	20,34
200	199,78	22,23	223,8	22,52
210	208,22	24,27	233,7	24,81
220	216,78	26,40	243,6	27,20

Продолжение табл. 3

$T, K$	$C_{p,m}, Дж/(K \cdot моль)$	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж/моль	$S_m^0(T), Дж/(K \cdot моль)$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж/моль
кристалл				
230	225,53	28,61	253,4	29,68
240	234,32	30,91	263,2	32,27
250	243,21	33,29	273,0	34,95
260	252,12	35,77	282,7	37,73
270	260,84	38,34	292,4	40,60
280	270,00	40,99	302,0	43,57
290	278,58	43,73	311,6	46,64
298,15	285,69±0,74	46,03±0,16	319,4±1,4	49,21±0,45
300	287,28	46,56	321,2	49,80
310	295,65	49,48	330,8	53,06
320	303,76	52,47	340,3	56,42
330	311,91	55,55	349,8	59,87
340	320,42	58,71	359,2	63,42
350	329,40	61,96	368,6	67,05
360	338,53	65,30	378,0	70,79
370	346,84	68,73	387,4	74,61

ответственно. Различие между ними (4,7 Дж/(К·моль)) превышает их погрешности. Более низкая величина  $S_m^0$  (298,15 К) и высокая энтальпия плавления кристалла (табл. 1) свидетельствуют об образовании стабильной термодинамической фазы образца в виде кристаллов. Поэтому в настоящей работе представлена зависимость теплоемкости и термодинамических функций от температуры для образца ДНДФЭ в виде кристаллов.

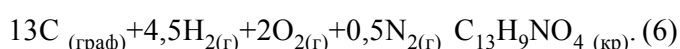
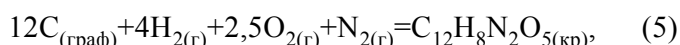
Термодинамические функции соединений (изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса) получены численным интегрированием сглаженных значений теплоемкости от 5 до 370 К для кристаллических фаз веществ. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций приведены в табл. 3, 4. На основе данных по теплоемкости ( $C_{p,m}$ ) ДНДФЭ от 370 до 500 К, полученных методом ДСК, рассчитаны относительные термодинамические функции

$$\{H_m^0(T) - H_m^0(370 K)\},$$

$$\{S_m^0(T) - S_m^0(370 K)\},$$

$$\{G_m^0(T) - G_m^0(370 K)\}$$

для кристаллической и жидкой фаз. Сглаженные значения теплоемкостей и относительных термодинамических функций ДНДФЭ приведены в табл. 5. В табл. 6 приведены термодинамические функции образования ДНДФЭ и НБФК в кристаллическом состоянии при 298,15 К. Значения энтропии образования ДНДФЭ и НБФК ( $\Delta_f S_m^0$ ) рассчитывали по разности абсолютных значений энтропии продуктов (табл. 3, 4) и исходных реагентов реакций [13]:



Энергия Гиббса образования,  $\Delta_f G_m^0$  ДНДФЭ в кристаллическом состоянии (табл. 6) рассчитана с использованием величин  $\Delta_f S_m^0$  и  $\Delta_f H_m^0$  [6] по формуле:

$$\Delta_f G_m^0 = \Delta_f H_m^0 - T\Delta_f S_m^0. \quad (7)$$

Т а б л и ц а 4

**Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций 4-нитро-4'-бифенилкарбоновой кислоты**

$T, K$	$C_{p,m}, Дж/(K \cdot моль)$	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж/моль	$S_m^0(T), Дж/(K \cdot моль)$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж/моль
кристалл				
5	0,5258	0,00068	0,1788	0,00021
10	3,916	0,01031	1,375	0,00344
15	10,188	0,04454	4,064	0,0164
20	18,200	0,1151	8,070	0,0463
25	26,738	0,2274	13,05	0,0987
30	35,230	0,3824	18,67	0,178
35	43,446	0,5792	24,73	0,286
40	51,683	0,8171	31,07	0,426
45	58,735	1,093	37,56	0,597
50	65,371	1,404	44,10	0,801
55	71,590	1,746	50,62	1,04
60	77,392	2,119	57,11	1,31
65	82,778	2,520	63,52	1,61
70	88,030	2,946	69,84	1,94
75	96,240	3,407	76,19	2,31
80	103,5	3,906	82,63	2,70
85	110,3	4,441	89,11	3,13
90	117,2	4,997	95,62	3,61
95	122,7	5,598	102,1	4,10
100	126,8	6,222	108,5	4,63
110	133,6	7,527	120,9	5,78
120	138,7	8,889	132,8	7,05
130	143,3	10,30	144,1	8,43
140	149,3	11,76	154,9	9,93
150	155,3	13,28	165,4	11,5
160	162,8	14,87	175,7	13,2
170	171,2	16,54	185,8	15,0
180	179,8	18,29	195,8	16,9
190	188,3	20,14	205,7	19,0



Продолжение табл. 4

$T, K$	$C_{p,m}, Дж/(K \cdot моль)$	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж/моль	$S_m^0(T), Дж/(K \cdot моль)$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж/моль
кристалл				
200	196,7	22,06	215,6	21,1
210	204,8	24,07	225,4	23,3
220	213,0	26,16	235,1	25,6
230	221,2	28,33	244,8	28,0
240	229,6	30,58	254,4	30,5
250	238,1	32,92	263,9	33,1
260	246,4	35,34	273,4	35,7
270	254,9	37,85	282,9	38,5
280	264,0	40,44	292,3	41,4
290	272,7	43,13	301,7	44,4
298,15	279,7±1,4	45,38±0,45	309,4±3,0	46,9±1,0
300	281,4	45,90	311,1	47,4
310	290,2	48,76	320,5	50,6
320	298,6	51,70	329,8	53,8
330	306,4	54,73	339,1	57,2
340	314,9	57,83	348,4	60,6
350	324,7	61,03	357,7	64,2
360	334,0	64,32	367,0	67,8
370	343,1	67,71	376,2	71,5

Таблица 5

Сглаженные значения теплоемкостей и относительных термодинамических функций 4,4'-динитродифенилового эфира

$T, K$	$C_{p,m}, Дж/(K \cdot моль)$	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж/моль	$S_m^0(T), Дж/(K \cdot моль)$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж/моль
кристалл				
370	349,9	0	0	0
380	360,5	3,56	9,5	0,0
390	366,8	7,20	18,9	0,2
400	376,2	10,91	28,3	0,4
410	394,2	14,76	37,8	0,8
418,3	409,6	18,25	46,3	1,1

Продолжение табл. 5

$T, K$	$C_{p,m}, Дж/(K \cdot моль)$	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж/моль	$S_m^0(T), Дж/(K \cdot моль)$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж/моль
жидкость				
418,3	420,5	45,37	111,1	1,1
420	420,9	45,92	112,4	1,3
430	423,0	50,14	122,3	2,5
440	424,3	54,38	132,1	3,7
450	425,2	58,63	141,6	5,1
460	426,6	62,89	151,0	6,6
470	430,0	67,17	160,2	8,1
480	435,5	71,49	169,3	9,8
490	441,5	75,88	178,3	11,5
500	444,8	80,31	187,3	13,3

Таблица 6

Термодинамические функции образования 4,4'-динитродифенилового эфира и 4-нитро-4'-бифенилкарбонистой кислоты в кристаллическом состоянии при 298,15 К

Функция	4,4'-Динитродифениловый эфир	4-Нитро-4'-бифенилкарбонистая кислота
$\Delta_f S_m^0, Дж/(K \cdot моль)$	-976,2±1,4	-858,9±3,0
$\Delta_f H_m^0, кДж/моль$	-111,6±2,1[4]	-
$\Delta_f G_m^0, кДж/моль$	179,5 ±2,1	-

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры органической химии СамГТУ Е.В. Головину за проведение масс-спектрального анализа образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-00014-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Draper W. M., Casida J. E.* // J. Agric. Food Chem. 1983. **31**. P. 1201.
2. Пат. 2083107 РФ, МПК А01N047/36. Гербицидное синергетическое средство, способ поражения нежелательных растений / Эрвин Хакер, Мартин Хес, Ханс-Филипп Хуфф. - Оpubл. 10.07.1997.
3. *Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan A., Cavalli A., Oliveira O. N.* // J. Phys. Chem. B. 2000. **104**. P. 1701.
4. www.portalnano.ru
5. *Dong Hwi Kim, Chan Moon Chang, Jong Wook Park, Se Young Oh* // Ultramicroscopy. 2008. **108**. P. 1233.
6. *Мельханова С. В., Пименова С. М., Нестеров И. А.* // ЖФХ. 2009. **83**. С.1399.
7. *Marchidan D. I., Ciopec M. J.* // Thermal Analysis. 1978. **14**. P. 131.
8. *Marchidan D. I., Ciopec M. J.* // Rev. Roumaine Chim. 1970. **15**. P. 1287.
9. *Буусо Е. Н.* // Proc. Fourth Symp. On Thermophys. Properties. College Park, Maryland, 1968.
10. *Acree W. E.* // Thermochim. Acta. 1993. **219**. P. 97
11. *Бюлер К., Пирсон Д.* Органические синтезы. Ч. 1. М., 1973.
12. *Varushchenko R. M., Druzhinina A. I., Sorkin E. L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. **29**. P. 623.
13. *Cox, J. D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA. Key Values for Thermodynamics. N.Y., W.; Philadelphia, 1989.

Поступила в редакцию 20.01.11

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NITRO DERIVATIVES OF DIPHENYL ETHER AND BIPHENYL

Ye.S. Tkachenko, A.I. Druzhinina, N.V. Avramenko, R.M. Varushchenko, A.L. Emelina,  
I.A. Nesterov, T.N. Nesterova

*(Division of Physical Chemistry)*

The heat capacity of 4,4'-dinitrodiphenyl ether and 4-nitro-4'-biphenylcarboxylic acid were measured by adiabatic calorimetry (AC) in the ranges of temperature 8–372 K and 10–372 K, respectively. The heat capacity of 4,4'-dinitrodiphenyl ether in the temperature range 323–500 K, the thermodynamic properties of fusion, and the purity of the ether were measured by differential scanning calorimetry (DSC). The main thermodynamic functions in the range 5–370 K of temperature were calculated for the both compounds using the heat capacities of adiabatic calorimetry. Related thermodynamic functions of 4,4'-dinitrodiphenyl ether in the temperature range 370–500 K were calculated on the basis of DSC data.

**Kew words:** *nitro derivatives of diphenyl ether and biphenyl; adiabatic calorimetry; differential scanning calorimetry; heat capacity; thermodynamic functions.*

**Сведения об авторах:** *Ткаченко Екатерина Сергеевна* – аспирант (realkatya@yandex.ru); *Дружинина Анна Ивановна* – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (druzhinina@phys.chem.msu.ru); *Авраменко Наталья Васильевна* – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (natali@td.chem.msu.ru); *Варущенко Раиса Михайловна* – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (varusch@thermo.chem.msu.ru); *Емелина Анна Людвиговна* – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (emelina@td.chem.msu.ru); *Нестеров Игорь Александрович* – доцент Самарского государственного технического университета, канд. хим. наук (xiao3xiong@gmail.com); *Нестерова Татьяна Николаевна* – доцент Самарского государственного технического университета, канд. хим. наук (nesterovatn@yandex.ru).