

Е. Г. КИПАРИСОВА, И. Б. РАБИНОВИЧ

ТЕРМОХИМИЯ РЯДА АЦИЛЬНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 3 II 1971)

До сих пор мало данных о термодимических свойствах органических перекисей и перекисных радикалах (1, 2). В частности, нет вполне определенных сведений о зависимости энергии диссоциации связи кислород — кислород  $[D(O-O)]$  в перекисях от природы атомных групп, связанных с кислородным мостиком. Особенно мало данных об ацильных перекисях (3-5). В связи с этим в настоящей работе впервые определены термодимические характеристики трех ацильных перекисей, а для двух других — уточнены старые данные.

В изотермическом (25°С) калориметре с бомбой определены теплоты сгорания ( $\Delta H_{ст}$ ) перекисей, указанных в табл. 1, а также приведенных там же сложных эфиров, термодимические данные о которых нужны для расчета теплот образования перекисных радикалов. Все изучавшиеся вещества, кроме перекиси бензоила, синтезировались и очищались нами по известным методикам:

Вещество	Метод синтеза	$t_{пл}$ ( $t_{кип}$ ), °С
Пербензоилциклогексилкарбонат $C_6H_{11}OC(O)O-OC(O)C_6H_5$	(7)	38
Пербензоилфенилкарбонат $C_6H_5OC(O)O-OC(O)C_6H_5$	(7)	50
Перекись бензоила $C_6H_5C(O)O-OC(O)C_6H_5$		104
Дициклогексилпероксидкарбонат $C_6H_{11}OC(O)O-OC(O)OC_6H_{11}$	(6)	46
Кумилпербензоат $C_6H_5C(O)O-OC(CH_3)_2C_6H_5$	(8)	46
Фенилбензоат $C_6H_5C(O)OC_6H_5$		69
Метилциклогексилкарбонат $C_6H_{11}OC(O)OCH_3$	(9)	83,5/113 мм
Дициклогексилкарбонат $C_6H_{11}OC(O)OC_6H_{11}$	(9)	40

Перекись бензоила очищалась многократной кристаллизацией из раствора в хлороформе при добавлении метанола. Содержание перекисного кислорода в перекисях, которое определялось иодометрически, с точностью метода (0,5%) составляло 100% относительно формульного состава. Для полного (без образования сажи) сгорания перекисей в опытах одна часть их смешивалась с тремя частями бензойной кислоты. Смеси прессовались

Таблица 1

Стандартные теплоты сгорания  $\Delta H_{ст}^0$  и образования  $\Delta H_{обр}^0$  изученных перекисей и эфиров в конденсированном и газообразном состояниях (ккал·моль<sup>-1</sup>)\*

Вещество	$-\Delta H_{ст}^0$	$-\Delta H_{обр}^0$ (к)	$-\Delta H_{обр}^0$ (г)
$C_6H_{11}OC(O)O-OC(O)C_6H_5$	1686,0±2,0	177,0±2,0	154,0±2,5
$C_6H_5OC(O)O-OC(O)C_6H_5$	1542,4±2,0	125,9±2,0	93,9±2,5
$C_6H_5C(O)O-OC(O)C_6H_5$ **	1570,0±2,0	88,0±2,0	67,0±2,5
$C_6H_{11}OC(O)O-OC(O)OC_6H_{11}$ **	1804,6±2,5	263,6±2,5	239,6±3,0
$C_6H_5C(O)O-OC(CH_3)_2C_6H_5$	1996,0±2,9	55,3±2,9	45,0±3,4
$C_6H_5C(O)OC_6H_5$ **	1506,7±0,6	57,6±0,6	36,2±1,1
$C_6H_{11}OC(O)OC_6H_{11}$	1775,7±1,4	198,5±1,4	182,6±1,9
$C_6H_{11}OC(O)OCH_3$	1061,2±0,5	169,4±0,5	158,5±1,0

\* Всюду указаны удвоенные средние квадратичные ошибки.

\*\* Для  $\Delta H_{ст}^0$  перекиси бензоила в (10) получено — 1564, для дициклогексилпероксидкарбоната нами ранее (7) получено — 1805, для фенилбензоата в (11) получено — 1506,5 ккал·моль<sup>-1</sup>.

в таблетки (0,8 г), которые в бомбе сжигались в платиновом тигле. Дидиклогексилкарбонат и фенилбензоат также прессовались в таблетки, но без бензойной кислоты. Жидкий метилциклогексилкарбонат посредством шприца вводился в платиновый тигель, предварительно заклеенный полиэтиленовой пленкой. Тепловой эквивалент калориметра был установлен

Таблица 2

Теплоты образования оксирадикалов и энергии диссоциации связей (ккал·моль<sup>-1</sup>)

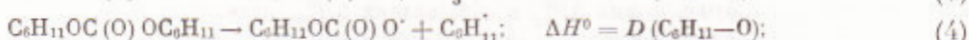
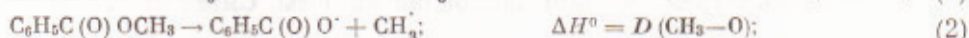
Радикал	$-\Delta H_{обр}^0$	Связь	D
$C_6H_5C(O)O\cdot$	18	$CH_3-O(O)C_6H_5$	87
$C_6H_5OC(O)O\cdot$	44	$C_6H_5-O(O)C_6H_5$	98
$C_6H_{11}OC(O)O\cdot$	105	$C_6H_{11}-O(O)COC_6H_{11}$	90

по эталонной бензойной кислоте ( $\Delta H_{сг}^0 = -6320,0$  кал·г<sup>-1</sup> при взвешивании в воздухе) и составлял  $2216 \pm 1$  кал·град<sup>-1</sup>. Суммарное количество выделявшейся теплоты в опыте было 4800—5300 кал. При расчете  $\Delta H_{сг}$  вводились поправки на теплообмен (по формуле Реньо — Пфаундлера), на теплоту образования азотной кислоты

(1—5 кал), теплоту сгорания нити (6—8 кал), теплоту сгорания полиэтилена (около 300 кал.), на приведение результатов к стандартным условиям. Полнота сгорания проверялась по содержанию  $CO_2$  в газообразных продуктах. Оно соответствовало формульному содержанию углерода с точностью 0,01—0,02 %.

По значениям  $\Delta H_{сг}$  (табл. 1) вычислены стандартные теплоты образования всех веществ в конденсированном состоянии ( $\Delta H_{обр(к)}^0$ ).

Из этих данных и стандартных теплот возгонки (парообразования) вычислены стандартные теплоты образования для газообразного состояния ( $\Delta H_{обр(г)}^0$ ), приведенные в табл. 1. Теплоты возгонки перекиси бензоила, дидиклогексилпероксидкарбоната, кумилпербензоата и дидиклогексилкарбоната (средние величины для 20—40°С) определены нами эффузионным методом Кнудсена. Теплота парообразования циклогексилметилкарбоната рассчитана по температурам кипения при трех значениях давления. Теплоты возгонки пербензоилциклогексилкарбоната и пербензоилфенилкарбоната были оценены по теплотам возгонки соответствующих им симметричных перекисей. Теплота возгонки фенилбензоата взята из (10). В расчетах  $\Delta H_{обр(к)}^0$  по теплотам сгорания использованы значения  $\Delta H_{обр}^0(CO_2 г) = -94,054$  и  $\Delta H_{обр}^0(H_2O_{(к)}) = -68,315$  ккал·моль<sup>-1</sup> (12)



По уравнениям (1)—(6) рассчитаны  $\Delta H_{обр}^0$  радикалов и энергии диссоциации связей, указанных в табл. 1 (в уравнениях выделены жирным шрифтом). При этом использованы надежные значения для  $\Delta H_{обр}^0$  (ккал·моль<sup>-1</sup>):  $CH_3\cdot$  34,0;  $C_2H_5\cdot$  26,0;  $C_6H_5\cdot$  80 (13);  $C_6H_{11}\cdot$  12,0 (2) и  $CH_3C(O)O\cdot$  — 45 (19). Кроме того, для  $D(CH_3-COO)$  и  $D(C_6H_5-COO)$  взяты имеющиеся (14) величины  $D(CH_3-CHO) = 68$  (термохимический расчет; методом электронного удара получена величина  $\leq 69 \pm 4,6$ ) и  $D(C_6H_5-CHO) = 87$  (по величинам  $\leq 85 \pm 5,3$  и  $\leq 87,6 \pm 3,7$ , полученным методом электронного удара). Точность данных табл. 2 — несколько ккалорий.



Энергия диссоциации связи кислород — кислород в перекисных соединениях (ккал.)

Тип перекиси	$D(O-O)$	Метод, число изученных веществ
HO—OH	$50 \pm 3$	Термохимический метод, пиролиз, электронный удар <sup>(10)</sup>
RO—OH	$44 \pm 1$	Термохимический метод для 4 веществ, пиролиз для одного из них <sup>(2)</sup>
$R_2O—OR_2$	$38 \pm 1$	Пиролиз для 8 веществ, термохимический метод для 5 из них <sup>(17-20)</sup>
$R_2C(O)O—OR_2$	$36 \pm 1$	Термохимический расчет для 2 веществ (данная работа, (15))
$R_2C(O)O—OC(O)R_2$	$31 \pm 1$	Термохимический метод для 4 веществ, пиролиз для 3 веществ (данная работа, (6))

По величинам  $\Delta H_{обp(r)}^0$  перекисей (табл. 1) и перекисных радикалов (табл. 2) рассчитаны  $D(O-O)$  в изученных перекисях (ккал.):  
 $C_6H_{11}OC(O)O—OC(O)C_6H_5$  31,  $C_6H_5OC(O)O—OC(O)C_6H_5$  32,  
 $C_6H_5C(O)O—OC(O)C_6H_5$  31,  $C_6H_{11}OC(O)O—OC(O)OC_6H_{11}$  30,  
 $C_6H_5C(O)O—OC(CH_3)_2C_6H_5$  36.

(Величина  $\Delta H_{обp}^0 [C_6H_5(CH_3)_2CO]_r = 9$  ккал·моль<sup>-1</sup> взята из (1).)

Как видно из этих данных, для четырех ацильных перекисей нами получены близкие значения  $D(O-O)$ , средняя величина которых 31 ккал., (точность несколько килокалорий), согласующаяся с  $D(O-O)$ , полученной методом пиролиза для перекисей ацетила (29,5), пропионила (30,0) и бутироила (29,6). Для кумилпербензоата  $D(O-O) = 36$  ккал.; из термохимического расчета, выполненного в (15) по  $\Delta H_{обp(r)}^0$  трибутилпероксилаурата и соответствующих радикалов для этого соединения, получено  $D(O-O) = 34$  ккал.

На основании литературных и полученных нами данных составлена табл. 3, из которой видна зависимость величины  $D(O-O)$  от типа перекиси (природы атомных групп, связанных с кислородным мостиком). Максимальная ошибка расчета значений  $D(O-O)$  для отдельных перекисей — несколько ккалорий. Однако для ряда перекисей одного и того же типа значения  $D(O-O)$  совпадают с точностью 1 ккал., если даже включить результаты как термохимических расчетов, так и методы пиролиза. В табл. 3 приведены средние результаты всех имеющихся данных для перекисей каждого типа и указаны арифметические ошибки усреднения.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
12 I 1971

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Gray, A. Williams, Chem. Rev., 59, 239 (1959). <sup>2</sup> J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966). <sup>3</sup> И. Б. Рабинович, В. И. Тельной и др., ДАН, 143, 133 (1962).  
<sup>4</sup> L. Jaffe, E. J. Prosen, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 22, 416 (1957). <sup>5</sup> A. Rembaum, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 23, 909 (1955). <sup>6</sup> F. Strain, B. E. Bissinger et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 4254 (1950). <sup>7</sup> Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, В. С. Этлис, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3 (1964). <sup>8</sup> P. Hock, H. Kropf, Chem. Ber., 88, 1544 (1955). <sup>9</sup> P. Kovacic, B. T. Morneweck, J. Am. Chem. Soc., 87, 1566 (1965). <sup>10</sup> G. P. Adams, D. H. Fine et al., J. Chem. Soc. B, 1967, 720.  
<sup>11</sup> J. W. Breitenbach, J. Derkosch, Monatsh., 82, 177 (1951). <sup>12</sup> Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 270—3, 1968. <sup>13</sup> S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, N. Y., 1968. <sup>14</sup> В. И. Веденеев и др., Энергии разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, 1962. <sup>15</sup> H. A. Svain, L. S. Sibbert, J. G. Miller, J. Am. Chem. Soc., 86, 2562 (1964). <sup>16</sup> S. W. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., 36, 2676 (1962). <sup>17</sup> S. Leggett, J. C. J. Thynne, Trans. Farad. Soc., 63, 2504 (1967).  
<sup>18</sup> G. A. Hudher, L. Phillips, J. Chem. Soc. A, 1967, 894. <sup>19</sup> R. F. Walker, L. Phillips, J. Chem. Soc. A, 1968, 2103. <sup>20</sup> D. H. Shaw, H. O. Pritchard, Canad. J. Chem., 46, 2721 (1968).