

Г. М. КОЛЬЯКОВА, И. Б. РАБИНОВИЧ, П. С. ВЯЗАНКИН

**ТЕРМОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛАМИНОВ КРЕМНИЯ,
ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И ТИТАНА**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 12 II 1971)

В связи с расширением применения органических соединений элементов IV группы термохимии этих веществ посвящен целый ряд работ (1-3). В частности, получены надежные данные о термохимических энергиях связей кремния, германия и олова с углеродом и водородом. Однако практически нет термохимических данных об органических соединениях, содержащих связи элементов IV группы с азотом.

В данной работе определены теплоты сгорания триэтил-(диэтиламино)-производных кремния, германия, олова, трис-(диэтиламино)-силана и тетраakis-(диэтиламино)-титана. Рассчитаны теплоты образования этих веществ и средние энергии диссоциации связей $El-N$, где $El - Si, Ge, Sn$ и Ti . Синтез и очистка указанных соединений выполнены по методикам (6-9). Температуры кипения и показатель преломления их соответствуют

Таблица 1

Некоторые свойства и теплоты сгорания и образования (ккал/моль) изученных веществ

Вещество	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	$-\Delta H_{сг.ж}^{\circ}$	$-\Delta H_{обр.ж}^{\circ}$	$-\Delta H_{обр.г}^{\circ}$
$(C_2H_5)_3SiN(C_2H_5)_2$	200 (760)	1,4000	1921 ± 1	89 ± 1	79 ± 1,5
$(C_2H_5)_3GeN(C_2H_5)_2$	86 (10)	1,4551	1841 ± 1	86 ± 1	75 ± 1,5
$(C_2H_5)_3SnN(C_2H_5)_2$	114 (23)	1,4770	1883 ± 1	50 ± 1	38 ± 1,5
$[(C_2H_5)_2N]_3SiH$	120 (22)	1,4482	2271 ± 1	132 ± 1	118 ± 1,5
$[(C_2H_5)_2N]_4Ti$	112 (0)	—	2924 ± 2	172 ± 2	158 ± 2,5

данным (6-9), а результаты элементарного анализа с точностью соответствующих определений совпадают с формульным составом (табл. 1). И.к. спектры полученных веществ соответствуют литературным данным. Все вещества были хроматографически чистыми. Теплоты сгорания определены в изотермическом калориметре с бомбой перевернутого типа. Тепловой эквивалент прибора установлен по эталонной бензойной кислоте ($\Delta u^{\circ} = 6324,0$ ккал/г при взвешивании в воздухе) составлял $2617,0 \pm 1$ ккал/град. Давление кислорода в бомбе было 35 атм. Подъем температуры во время опыта, составлявший $1,8-2,3^{\circ}$, измеряли с точностью $0,001^{\circ}$.

Все предварительные работы с веществами проводили в сухом аргоне. Тетраakis-(диэтиламино)-титан сжигали в стеклянных ампулах, остальные вещества — в полиэтиленовых. Поджигание производили накалившейся электрическим током платиновой проволокой, которую соединяли с навеской вещества посредством хлопчатобумажной нити. Ампулы с триэтил-(диэтиламино)-силаном, трис-(диэтиламино)-силаном и тетраakis-(диэтиламино)-титаном помещали в бомбе в платиновый тигель, а ампулы с остальными веществами в тигель из кварца. Условия поджигания во всех опытах были одинаковыми.

Анализ твердых продуктов неполного сгорания проводили как в работе (2). В них имелись очень малые количества углерода (в виде сажи) и

соответствующего металла. Отсутствие окиси углерода в продуктах сгорания было установлено методом (10).

Суммарное количество теплоты, выделявшееся во время опыта в бомбе, составляло 6000—7500 кал. При вычислении теплот сгорания изучавшихся веществ учитывали поправки на теплообмен (по формуле Реньо—Пфаундлера), на сгорание полиэтилена (3000—3500 кал.), сгорание нити (7—10 кал.), на образование азотной кислоты (5—9 кал.) и образование твердых продуктов неполного сгорания (10—20 кал.). Поправки на присутствие примесей в количестве до 0,1% в образцах триэтил-(диэтиламино)-производных кремния, германия и олова находились в пределах ошибок экспериментальных измерений теплот сгорания указанных соединений и поэтому не вводились. Найденные теплоты сгорания всех аминов до CO_2 (газ), H_2O (ж), SiO_2 (аморф.), GeO_2 (крист., гексагонал.), SnO_2 (крист.), TiO_2 (рутил), N_2 (газ) при $P = 1$ атм. и $T = 298^\circ \text{K}$ приведены в табл. 1. Для теплот сгорания указаны удвоенные средние квадратичные ошибки 6—10 измерений.

В расчетах $\Delta H_{\text{обр.ж}}^0$ по $\Delta H_{\text{сг}}^0$ использованы следующие данные: $\Delta H_{\text{обр}}^0 \times (\text{CO}_{2\text{г}}) = -94,051$ (11); $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -68,315$ (11); $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{SiO}_{2\text{аморф}}) = -215,6$ (12); $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{GeO}_2 \text{ гексагонал.}) = -132,2$ (13); $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{TiO}_{2\text{крист}}) = -225,5$ (12); $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{SnO}_2 \text{ крист.}) = -138,81$ ккал/моль (14).

Теплоты парообразования $\Delta H_{\text{пар}}^0$, нужные для пересчета $\Delta H_{\text{обр.ж}}^0$ в $\Delta H_{\text{обр.г}}^0$ рассчитаны по температурной зависимости давления пара. Для $\text{Et}_3\text{GeNEt}_2$ соответствующие подробные данные приведены в (13). Для других веществ расчет $\Delta H_{\text{пар}}^0$ производили по нескольким значениям давления пара при нескольких температурах.

По значениям $\Delta H_{\text{обр.г}}^0$ (ккал/моль) изученных веществ, радикала C_2H_5 (26 ккал. (18)), атомов Si (107,71 (12)), Ge (91,5 (11)), Sn (72,2 (11)), Ti (112,49 (12)), N (112,965 (12)) были рассчитаны теплоты диссоциации $\Delta H_{\text{дис}}^0$ исследуемых соединений на этильные радикалы, атомы азота и атомы элементов IV группы. Расчет энергии диссоциации связей El-N проводили по уравнению

$$\Delta H_{\text{дис}}^0 = a\bar{D}(\text{El-Et}) + b\bar{D}(\text{N-Et}) + \bar{D}(\text{El-N}),$$

где a и b — число связей El-Et и N-Et соответственно в данном соединении. При этом использовано значение $\bar{D}(\text{Si-Et}) = 62,4$ рассчитанное по $\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{Et}_4\text{Si})$, найденному в (1); $\bar{D}(\text{Ge-Et}) = 59$ и $\bar{D}(\text{Sn-Et}) = 47$ ккал. (4) для тетраэтильных соединений $\bar{D}(\text{N-Et}) = 76$ ккал. по данным (16, 17) для аминов. Приводим средние энергии диссоциации связей (ошибка по оценке авторов ± 5 ккал):

Соединение	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\bar{D}(\text{El-N})$, ккал.	90	80	62
Соединение	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SiN}$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Ti}$	
$\bar{D}(\text{El-N})$, ккал.	77	81	

Как видно из приведенных данных, в изученном ряду изологов кремния, германия и олова величина $\bar{D}(\text{El-N})$ уменьшается с увеличением атомной массы элемента, как это уже наблюдалось для тетраалкильных соединений тех же элементов (1, 4) и их триалкилгидридов (2).

Мортимер и Клайден (2) косвенным путем для средней энергии связи El-N в $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ нашли 83,3 ккал. Учитывая ошибки соответствующих расчетов и некоторое расхождение в исходных термодимических

величинах, можно считать этот результат и нашу величину $\bar{D}(\text{Si}-\text{N})$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ сравнительно близкими.

Различие значений $\bar{D}(\text{Si}-\text{N})$ в триэтил-(диэтиламино)-силане (I) и трис-(диэтиламино)-силане (II) можно объяснить тем, что упрочнение указанной связи за счет $d_\pi - p_\pi$ -сопряжения кремния с азотом в расчете на одну связь Si-N в I больше, чем в II. Это соответствует результатам исследования такого же сопряжения по спектральным данным⁽¹⁹⁾. Следует также отметить, что $\bar{D}(\text{El}-\text{N})$ на 17–28 ккал. больше, чем $\bar{D}(\text{El}-\text{C})$, где El—Si, Ge, Sn.

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

Поступило
5 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, ЖФХ, **40**, 1556 (1966). ² В. И. Тельной, Г. М. Кольякова и др., ДАН, **185**, 374 (1969). ³ H. A. Scinner, *Advances in Organometallic Chem.*, **2**, N. Y., 1964, p. 49. ⁴ A. S. Carson, P. G. Laye et al., *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 659 (1970). ⁵ A. P. Claydon, C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3212. ⁶ К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Е. А. Семенова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 47. ⁷ J. Satgé et al., *C. R.*, **259**, 4733 (1964). ⁸ K. Sisido, S. Kozima, *J. Org. Chem.*, **27**, 4051 (1962). ⁹ D. C. Bradley, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3857. ¹⁰ Б. Г. Еремина, Газовый анализ, М.—Л., 1955. ¹¹ U. S. Nat. Bur. Stand., Techn. Note, № 270—3, Washington, D. C., 1968. ¹² Joint Army—Navy—Air Force Thermochemical Tables Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 1962—1969. ¹³ J. L. Bills, F. A. Cotton, *J. Phys. Chem.*, **68**, 806 (1964). ¹⁴ G. L. Humphrey, C. J. O'Brien, *Am. Chem. Soc.*, **75**, 2805 (1953). ¹⁵ А. К. Гончаров, М. X. Карапетьянц, Г. М. Кольякова, ЖФХ, **44**, 832 (1970). ¹⁶ T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, **2**, Ed. London, 1958. ¹⁷ J. E. Collin, *Bull. soc. chim. Belg.*, **62**, 411 (1953). ¹⁸ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, N. Y., 1968. ¹⁹ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2609.