

УДК 536.7+541.11

ХИМИЯ

И. Б. РАБИНОВИЧ, Е. Г. КИПАРИСОВА, Ю. А. АЛЕКСАНДРОВ

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ КИСЛОРОД — КИСЛОРОД
В РЯДЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ

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

Для процессов радикальной полимеризации при повышенных температурах в промышленности сейчас применяются сравнительно термостойкие металлоорганические перекиси R_2MOOR' (¹). В связи с этим представляют интерес термохимические свойства таких перекисей, в частности энергия диссоциации связи кислород — кислород.

В данной работе определены термохимические характеристики перекисей: триметилтретичнобутилпероксикремний (I), триэтилтретичнобутилпероксигерманий (II), триэтилтретичнобутилпероксиолово (III) и триэтилкумилпероксиолово (IV). Все вещества были синтезированы и очищены по методикам, описанным в (²⁻⁶). Температуры кипения и показатель преломления перекисей совпадали с данными (²⁻⁴). Содержание перекисного кислорода, определенное подометрически, с точностью 0,5% отвечало формулам. В изотермическом калориметре с бомбой определены стандартные теплоты сгорания (ΔH_{cr}^0) I—IV, а также металлоорганических окисей: гексаэтилдигерманоксана (V) и гексаэтилдистаннаноксана (VI). Термохимические характеристики окисей нужны были как промежуточные величины в расчетах средней энергии диссоциации ($\bar{D}$) связи O—O в перекисях.

Изучавшиеся вещества сжигали в полиэтиленовых ампулах, которые помещали в тонкостенный тигель из специальной стали. Для достижения полного сгорания вещества (около 0,2 г) вместе с ним в тигель помещали таблетку эталонной бензойной кислоты (около 0,8 г). Рентгенографически установлено, что при сгорании I образуется аморфная SiO_2 ; при сгорании II и V — кристаллическая, гексагональная GeO_2 ; III, IV и VI — кристаллическая SnO_2 . При анализе твердых продуктов сгорания проверяли присутствие в них элементарных Si, Ge и Sn. Определяли также количество CO_2 в газообразных продуктах сгорания. Полнота сгорания составляла 99,8 — 100%. Тепловой эквивалент калориметра установлен по эталонной бензойной кислоте ($\Delta u_{cr}^0 = -6324,0$ кал·г⁻¹ при взвешивании в воздухе) и составлял 2216 ± 1 кал·град⁻¹. Суммарное количество теплоты, выделявшейся в опыте, было 4000—5500 кал. При расчете ΔH_{cr}^0 вводились поправки на неполноту сгорания, теплообмен (по формуле Реньо — Пфаундлера), теплоту образования азотной кислоты (2—6 кал), теплоту сгорания нити (6—8 кал.) и полиэтилена (700—1100 кал.), на приведение результатов к стандартным условиям.

По значениям ΔH_{cr}^0 (табл. 1) вычислены стандартные теплоты образования всех веществ в конденсированном состоянии $\Delta H_{обр.к}^0$. Из этих данных и стандартных теплот парообразования вычислены стандартные теплоты образования для газообразного состояния $\Delta H_{обр.г}^0$. Теплоты парообразования I и II определяли графически по экспериментальным данным авторов о температурной зависимости давления пара, полученным статическим методом с использованием стеклянного мембранного манометра. Теплоты парообразования III—VI вычислили по уравнению Клаузиуса — Клапейрона, используя два значения температуры кипения при двух значениях давления.

Таблица 1

Стандартные теплоты сгорания ($\Delta H_{\text{сг}}^0$) и образования ($\Delta H_{\text{обр}}^0$) изученных веществ в конденсированном (к) и газообразном (г) состояниях * (ккал·моль⁻¹)

Вещество	$-\Delta H_{\text{сг}}^0$	$-\Delta H_{\text{обр.к}}^0$	$-\Delta H_{\text{обр.г}}^0$
I. $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$1362,0 \pm 3,0$	$126,5 \pm 3,0$	$115,7 \pm 3,2$
II. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$1772,5 \pm 1,3$	$120,5 \pm 1,3$	$110,1 \pm 1,5$
III. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$1798,4 \pm 3,8$	$100,7 \pm 3,8$	$88,8 \pm 3,8$
IV. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	$2369,4 \pm 2,0$	$68,3 \pm 2,0$	$54,8 \pm 2,0$
V. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ **	$2270,1 \pm 3,6$	$147,7 \pm 3,6$	$137,5 \pm 3,6$
VI. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$2328,9 \pm 3,0$	$102,1 \pm 3,0$	$89,6 \pm 3,0$

* Всюду указаны удвоенные средние квадратичные ошибки (0,1—0,2% величины ΔH). Они главным образом обусловлены тем, что изучаемые вещества (1 часть) сжигались в смесях с бензойной кислотой (4 части).

** Для $\Delta H_{\text{сг}}^0$ вещества V в (г) получено $2264,0 \pm 2,0$ ккал·моль⁻¹.

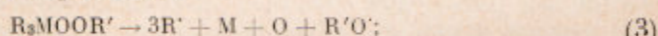
В расчетах $\Delta H_{\text{обр.к}}^0$ по $\Delta H_{\text{сг}}^0$ использованы значения: $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_2)_\text{г} = -94,051$; $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O})_\text{ж} = -68,315$ ккал·моль⁻¹ (⁸); $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{SiO}_2)_\text{аморф} = -215,2$ ккал·моль⁻¹ (среднее из трех значений работы (⁹)); $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{GeO}_2)_\text{крист., гексагон} = -132,2$ (¹⁰) и $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{SnO}_2)_\text{крист} = -138,8$ ккал·моль⁻¹ (¹¹).

Для расчета значений $\bar{D}(\text{O}-\text{O})$ использовали уравнения:

$$\bar{D}(\text{O}-\text{O}) = 3\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{R}')_\text{г} + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{M})_\text{г} + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{O}) + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{R}'\text{O}')_\text{г} - \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{R}_n\text{MOOR}')_\text{г} - 3\bar{D}(\text{M}-\text{R}) - \bar{D}(\text{M}-\text{O}); \quad (1)$$

$$2\bar{D}(\text{M}-\text{O}) = 6\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{R}')_\text{г} + 2\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{M})_\text{г} + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{O}) - 6\bar{D}(\text{M}-\text{R}), \quad (2)$$

отвечающие соответственно реакциям:



Величины $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для радикалов $\text{CH}_3^\cdot$ (34) и $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ (26 ккал·моль⁻¹) взяты из (¹²); для $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\cdot$ (-25) и $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\cdot$ (9 ккал·моль⁻¹) из (¹³); для $\text{Si}^\cdot$ (107,7) из (¹⁴), $\text{Ge}^\cdot$ (91,5), $\text{Sn}^\cdot$ (72,2) и O (59,558 ккал·г·ат⁻¹) из (⁸). Величина $\bar{D}(\text{Si}-\text{CH}_3) = 69,2$ ккал. вычислена по теплотам обра-

Таблица 2

Средние энергии диссоциации $\bar{D}$ связей $\text{O}-\text{O}$ и $\text{M}-\text{O}$ в изученных веществах

Вещество	$\bar{D}(\text{O}-\text{O})$, ккал	Вещество	$\bar{D}(\text{M}-\text{O})$, ккал
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	47	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	105(¹⁶)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	46	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	91
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	49	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	83
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	49		

зования радикала $\text{CH}_3^\cdot$ и атомарного кремния и теплоте атомизации $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]_\text{г}$, взятой из (¹⁹), но пересчитанной с учетом новых значений $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{SiO}_2)_\text{аморф}$ и $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Si})_\text{г}$. Величины $\bar{D}(\text{Ge}-\text{C}_2\text{H}_5) = 59$ и $\bar{D}(\text{Sn}-\text{C}_2\text{H}_5) = 47$ ккал. взяты из (¹⁵). Величины $\bar{D}(\text{Ge}-\text{O})$ и $\bar{D}(\text{Sn}-\text{O})$ вычислены по уравнению (2), а величина $\bar{D}(\text{Si}-\text{O})$ взята из (¹⁶), причем с учетом нового значения теплоты образования атомарного кремния (¹⁴). Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Ошибка этих величин — несколько килокалорий. Обращает на себя внимание то, что величина $\bar{D}(\text{O} - \text{O})$ в изученных металлоорганических перекисях примерно на 10 ккал больше энергии диссоциации той же связи в диалкильных перекисях (37—39 ккал) ^(17, 18). Интересно также отметить, что по отношению к последним, замещение одного из алкильных радикалов (R) на радикал RH, где M — Si, Ge, Sn, изменяет величину $\bar{D}(\text{O} - \text{O})$ в том же направлении, что и замещение R на атом водорода с образованием гидроперекиси ⁽¹⁸⁾.

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

Поступило
3 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями, «Наука», 1966.
- ² E. Bunce, A. J. Davies, *Chem. and Ind.*, 1956, 1052.
- ³ A. Rieche, J. Darlman, *Ann. Chem.*, 675, 19 (1964).
- ⁴ Ю. А. Александров, Б. В. Сульдин, Тр. по химии и хим. технол. Н.-и. инст. химии при Горьковск. гос. ун-в., в. 3, 228 (1965).
- ⁵ H. N. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2089 (1950).
- ⁶ Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелов и др., *Высокомолек. соед.*, 10, 1507 (1959).
- ⁷ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, *ЖФХ*, 40, 1556 (1965).
- ⁸ Nat. Bur. Stand. Tech. Note, № 270—3, 1968.
- ⁹ W. D. Good, J. L. Lacina et al., *J. Phys. Chem.*, 68, 579 (1964).
- ¹⁰ J. L. Bills, F. A. Cotton, *J. Phys. Chem.*, 68, 806 (1964).
- ¹¹ J. L. Humphrey, C. J. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2805 (1953).
- ¹² S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, N. Y., 1968.
- ¹³ В. И. Веденеев и др., Энергии разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, 1962.
- ¹⁴ Dow Chemical Company I.A.N.A.F., Joint Army—Navy—Air—Force, *Thermochemical Tables*, Michigan, 1962—1969.
- ¹⁵ A. S. Carson, P. G. Laye, et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 659 (1970).
- ¹⁶ A. E. Beerer, C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc.*, 1966, 514.
- ¹⁷ R. C. P. Cubbon, *Progr. React. Kinet.*, 5, 29 (1970).
- ¹⁸ Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, *ДАН*, 199, № 5 (1971).
- ¹⁹ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, *ЖФХ*, 39, 2076 (1965).