

УДК 541.11+547.244

ХИМИЯ

Г. Л. ГАЛЬЧЕНКО, В. К. ПАВЛОВИЧ, Ю. В. ГОЛЬЯПИН, В. И. СТАНКО

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАРБОРАНОВ-12
И ИХ С-ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком О. А. Регутовым 28 XII 1973)

Изучение теплот образования карборанов и их С- и В-производных с различными функциональными группами может дать важную количественную информацию о характере карборанового ядра (1). Единственным путем получения надежных данных по теплотам образования карборанов $B_{10}C_2H_{12}$ и их кристаллических производных является в настоящее время метод теплот сгорания с применением разработанной нами методики (1). Этим путем нами были установлены значения теплот образования трех изомеров *o*-, *m*- и *n*- $B_{10}C_2H_{12}$ (2-6) и 1-*o*-, *m*- и *n*-карборанкарбоновых кислот (7).

Объектами исследования в настоящей работе служили 1-оксиметильные производные трех изомеров $B_{10}C_2H_{12}$. Для этих веществ нами определены теплоты сгорания, ΔH_c^0 (25°), а также теплоты сублимации, ΔH_s (25°); значения ΔH_s найдены также и для *o*-, *m*- и *n*-карборанов. Полученные данные позволяют проследить закономерности в термохимических свойствах шести исследовавшихся веществ в газообразном состоянии.

Исходные вещества. Образцы 1-оксиметил-*o*-, *m*- и *n*-карборанов получены по (8-10) и очищены кристаллизацией и 4-6-кратной возгонкой. Чистота их проверялась последовательно методом т.с.х. на Al_2O_3 , по и.-к. спектрам и г.ж.х. анализом. Чистота 1-оксиметил-*m*- и 1-оксиметил-*n*-карборанов, употреблявшихся в термохимических определениях, была лучше 99,8% (анализ — г.ж.х.); чистота образца 1-оксиметил-*o*-карборана была, мы полагаем, такой же. Отсутствие примеси растворителя (гексана) во всех образцах доказано определениями массы CO_2 в продуктах сгорания (навески сжигаемого вещества $\approx 0,1$ г, точность анализа $3 \cdot 10^{-4}$ г CO_2).

Рентгенографически (метод порошка, камера — монохроматор типа Гинье, излучения $CuK\alpha$) найдено, что 1-оксиметил-*o*-карборан (I) и 1-оксиметил-*m*-карборан (II) имеют кубическую гранецентрированную решетку с параметром *a* ячейки, равным $10,32 \pm 0,01$ и $10,31 \pm 0,01$ Å соответственно; число молекул в ячейке $Z=4$, плотности ρ (г/см³) 1,053 (I) и 1,056 (II). Структура 1-оксиметил-*n*-карборана (III) иная, проиндцировать его порошкограмму не удалось *. Температуры плавления (°C): 227-228° (I), 222-224° (II), 208,0-208,5° (III).

При определениях теплот сублимации * *o*-, *m*- и *n*-карборанов были использованы те же самые образцы веществ, для которых ранее (2-6) мы определили теплоты сгорания.

Аппаратура и методика. Термопары сгорания. Калориметр и методика описаны в (1-6); при сожжениях 1-оксиметилкарборанов оказалось необходимым только более тонкое измельчение вещества при подготовке образцов к сожжению, чем в случае незамещенных карборанов. Масса сжигаемого образца составляла 0,07-0,09 г и определялась взве-

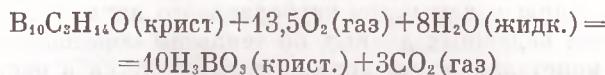
* Рентгенографическое исследование выполнил Л. М. Ковба, которому авторы выражают глубокую благодарность. Авторы благодарят также Ю. А. Лебедева и Е. А. Мирошниченко за предоставленную возможность выполнить определения теплот сублимации, консультацию и помочь в этих определениях.

шиванием на весах Меттлера с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ г. Калибрование калориметрической системы производили по эталонной бензойной кислоте, образец 39i Нац. Бюро Стандартов США ($\Delta U_b = -26,434$ кдж/г; 1 кал = 4,1840 дж).

Определение теплот сублимации. Использовался калориметр Кальве фирмы Сетарам (обычная модель). Производилось полное сублимирование в вакууме навесок $\approx 0,005$ г вещества при 25° .

Результаты опытов. При определениях теплот сгорания во всех удачных опытах сгорание образцов было взрывообразным. Степень сгорания по бору составляла в среднем 98%, максимально достигнуто 99,4%; сгорание по углероду было полным. Свободный бор являлся единственным продуктом неполного сгорания; косвенно об этом свидетельствовала также хорошая воспроизводимость значений теплоты сгорания после введения поправки на неполноту сгорания по бору.

Для реакции сгорания



найдено (ΔU_r^0 кал/г и стандартное отклонение среднего): (I) $-12992 \pm 9,6$ (3 опыта), (II) $-12846 \pm 5,8$ (8 опытов), (III) $-12838 \pm 6,8$ (6 опытов); погрешности — 95% доверительный интервал (¹³).

Таблица 1

Вещество	ΔH_c^0	ΔH_s	ΔH_f^0 (крист.)	ΔH_f^0 (газ)	ΔH_i (газ)
	ккал/моль; $298,15^\circ$ К				
<i>o</i> - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$	$-2148,0 \pm 1,6$	$16,78 \pm 0,18$	$-42,4 \pm 3,5$	$-25,6 \pm 3,5$	$-18,9 \pm 2,2$
<i>m</i> - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$	$-2131,3 \pm 1,5$	$14,81 \pm 0,26$	$-59,3 \pm 3,4$	$-44,5 \pm 3,4$	$-15,7 \pm 2,4$
<i>n</i> - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$	$-2114,4 \pm 1,8$	$15,85 \pm 0,30$	$-76,0 \pm 3,6$	$-60,1 \pm 3,6$	$-34,5 \pm 2,4$
$1-(\text{CH}_2\text{OH})$ - <i>o</i> - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$	$-2270,0 \pm 1,7$	$20,92 \pm 0,36$	$-82,7 \pm 3,5$	$-61,8 \pm 3,5$	$-25,9 \pm 2,1$
$1-(\text{CH}_2\text{OH})$ - <i>m</i> - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$	$-2244,5 \pm 1,0$	$20,53 \pm 0,56$	$-108,2 \pm 3,3$	$-87,7 \pm 3,3$	$0,6 \pm 1,7$
$1-(\text{CH}_2\text{OH})$ - <i>n</i> - $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$	$-2243,1 \pm 1,2$	$22,49 \pm 0,26$	$-109,6 \pm 3,3$	$-87,1 \pm 3,3$	$-25,3 \pm 2,1$
					$o \rightarrow n$

Теплоты сублимации всех веществ определялись в сериях из 6—10 опытов.

В табл. 1 помещены величины теплот сгорания кристаллических веществ до конечных продуктов H_3BO_3 (крист.), CO_2 (газ) и H_2O (жидк.) ΔH_c^0 , теплот сублимации ΔH_s , теплот образования ΔH_f^0 , а также теплот изомеризации ΔH_i для газообразного состояния веществ (ккал/моль при $298,15^\circ$ К).

При расчете величин ΔH_f^0 (крист.) исходя из значений ΔH_c^0 использовались следующие данные по теплотам образования (ккал/моль): H_3BO_3 (крист.) $-261,71 \pm 31$ (¹¹)*, H_2O (жидк.) $-68,315 \pm 0,01$, CO_2 (газ) $-94,052 \pm 0,011$. Молекулярная масса оксиметилкарборана $M = 174,244$. Погрешности всех данных в таблице выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. Погрешности значений ΔH_c^0 для 1-оксиметилкарборанов и *o*-, *m*- и *n*-карборанов вычислены по (¹²) с использованием средней взвешенной дисперсии, поскольку дисперсии отдельного измерения в се-

* Произведен пересчет значений ΔH_f^0 для *o*-, *m*- и *n*-карборанов (²⁻⁶) с использованием этой, более правильной величины теплоты образования H_3BO_3 (крист.) (¹).

риях опытов с этими веществами оказались однородными (проверка по критерию Бартлетта (13)).

Обсуждение результатов. Из данных табл. 1 следует, что теплоты сгорания при переходе от *o*-к *n*-изомеру убывают (по абсолютной величине); для *m*-изомеров значения ΔH_c^0 являются промежуточными.

Теплоты изомеризации ΔH_i для незамещенных карборанов очень велики (≈ -17 ккал/моль), причем они почти одинаковы для переходов *o* \rightarrow *m* и *m* \rightarrow *n*-карборан. Большая величина ΔH_i позволяет предполагать возрастание устойчивости в ряду *o*—*m*—*n*-карборанов; многие другие свойства незамещенных карборанов подтверждают этот вывод.

В 1-оксиметильных производных величина ΔH_i для перехода орто \rightarrow мета-изомер намного больше, чем для перехода мета \rightarrow пара-изомер и, кроме того, она значительно (\approx на 7 ккал/моль) превосходит величину ΔH_i для перехода орто \rightarrow мета-карборан. Таким образом, заместитель при С-атоме карборанового ядра существенным образом влияет на величину теплоты изомеризации в ряду орто — мета — пара-изомер.

Инкременты $-\text{CH}_2\text{OH}$ -группы в теплотах образования (замещение Н при С₁ на $-\text{CH}_2\text{OH}$) в ряду *o*—*m*—*n*-карборан не одинаковы и составляют $-36,2$, $-43,2$ и $-27,0$ ккал/моль соответственно (расчет по данным, приведенным в табл. 1). Их различие свидетельствует о существенной неэквивалентности связей С₁-атомов в *o*-, *m*- и *n*-карборанах, включая и связь С₁—Н в этих изомерах. Введением простого заместителя к С- и В-атомам с последующим определением теплот образование этих соединений можно исследовать все карборановое ядро.

В теплотах сублимации (табл. 1) легко отметить резкое изменение при переходе от незамещенных карборанов к оксиметильным производным; это обусловлено, можно полагать, изменением энергии межмолекулярного взаимодействия.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Л. Гальченко, Докторская диссертация, ч. 2, М., 1972. ² Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, ДАН, т. 186, № 6, 1328 (1969). ³ Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская и др., ДАН, т. 188, № 3, 587 (1969). ⁴ Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, ЖОХ, т. 40, 2410 (1970). ⁵ Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, ЖОХ, т. 40, 2415 (1970). ⁶ Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская и др., ЖОХ, т. 41, 141 (1971). ⁷ Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская и др., ДАН, т. 193, № 2, 341 (1970). ⁸ Л. И. Захаркин, В. И. Станко и др., ДАН, т. 157, 1149 (1964). ⁹ T. L. Heying, J. W. Aber et al., Inorg. Chem., v. 2, 1097 (1963). ¹⁰ В. И. Станко, Ю. В. Гольтапин, ЖОХ, т. 41, 2033 (1971). ¹¹ J. K. Johnson, W. N. Hubbard, J. Chem. Thermodynamics, v. 1, 459 (1969). ¹² А. Н. Корнилов, И. Д. Зайкин, ЖФХ, т. 41, № 2, 851 (1967). ¹³ В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, М., 1960.