

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І.ФРАНКА

На правах рукопису

УДК 541.11

Пістун Зоряна Євгенівна

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОКСИДНИХ
ПОХІДНИХ КАРБОРАНІВ-12**

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

ЛЬВІВ - 1997

5447
930.2

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00738137 (Т)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Державному університеті "Львівська політехніка"

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
професор **Ван-Чин-Сян Ю.Я.**

Науковий консультант: кандидат хімічних наук,
доцент **Дібрівний В.М.**

Офіційні опоненти: голова правління ВАТ Бориславського НДІ «СИНТЕЗ»
доктор хімічних наук, професор **Паздерський Ю.А.**

(298760, Львівська обл., м.Борислав, ВАТ Бориславський НДІ «СИНТЕЗ»)

кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та
колоїдної хімії Львівського державного університету **Ковбуз М.О.**

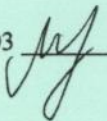
(290605, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, Хімічний факультет)

Провідна організація: Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського
НАН України (252039, м. Київ, пр. Науки, 31.)

Захист відбудеться 30 червня 1997р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03 у Львівському Державному університеті ім. І.Франка за адресою: 290605, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, Хімічний факультет, ауд. №2.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотечі Львівського Державного університету ім. І.Франка (290602, м.Львів, вул. М.Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий 27 травня 1997р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03  **Мокра І.Р.**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Карборани - клас борорганічних кліткових структур, стабілізованих завдяки делокалізації валентних електронів. Зміна структури карборанів, порівняно з гідридами бору, призвела до суттєвої зміни їх властивостей. Підвищилася термічна стабільність і знизилася реакційна здатність до різних реагентів. З другого боку, наявність в цих структурах реакційноздатних атомів вуглецю, призвела до величезного розмаїття похідних бору.

Необхідність вивчення карборанів визначається їх практичною перспективністю: карборани широко використовуються в направленому органічному синтезі; на їх основі одержують карборанові кислоти, ефіри, спирти, альдегіди і кетони, похідні карборану, що містять сірку і ртуть; тверді матеріали з термопластичними властивостями, композиції для радіаційного захисту, термостійкі еластомери.

Завдяки специфічній поведінці при підвищених температурах карборановмісні полімери можуть бути використані в якості стабілізаторів термічної і термоокислювальної деструкції інших полімерів, виготовлення термостійких теплозахисних матеріалів; вони знаходять своє використання в якості присадок до мастильних матеріалів і сировини при виробництві напівпровідників та діелектриків. Надзвичайно перспективним є використання карборанів в медицині для одержання лікарських протипухлинних препаратів і біологічно-активних сполук (бортрани та ін.), які є важливими для сільського господарства.

При використанні карборановмісних пероксидів в якості ініціаторів радикальної полімеризації стиролу та поліметилметакрилату, полімери, які утворюються, стають більш стійкими до термоокислювальної деструкції, УФ- та γ -випромінювання.

Термохімічні дослідження органічних похідних бору є актуальними у зв'язку з потребами практики в одержанні даних для розробки раціональної технології їх виробництва та різноманітних способів їх застосування, а також для пояснення своєрідної специфіки будови, природи хімічного зв'язку і властивостей цих сполук, виявлення причин їх відносної стабільності та механізму їх взаємних перетворень.

Дана робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри фізичної та колоїдної хімії Державного університету "Львівська політехніка" - термохімія органічних та елементарноорганічних сполук № ДР 0193U040373, а також входить в план фундаментальних досліджень Міністерства науки і техніки України № ДР 0197U000222.

ЛНБ ім. Р. Стефаніка
АІУ

Метою роботи є:

- визначення термодинамічних параметрів: ентальпії утворення, ентальпії пароутворення, ентальпії та температури плавлення, теплоємності, ентропії та енергії Гіббса карборановмісних пероксидів;

- розвиток методики бомбової калориметрії неповного спалювання для визначення ентальпій згоряння пероксидних похідних карборанів в кристалічному та рідкому станах.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що для карборановмісних пероксидів вперше:

- розроблені методичні прийоми для визначення енергій згоряння, за якими розраховані ентальпії згоряння та утворення;

- ефузійним методом Кнудсена отримані температурні залежності тиску пари, на основі яких розраховані їх ентальпії пароутворення;

- розраховані ентальпії утворення речовин в газовій фазі та ентальпії ізомеризації орто-ізомерів в мета-ізомери, інкременти функціональних груп;

- методом диференційної скануючої калориметрії експериментально визначені температурні залежності теплоємності, температури та ентальпії плавлення, розраховані значення ентропії та енергії Гіббса.

Практична цінність роботи полягає в тому, що всі термохімічні характеристики досліджених сполук можуть бути вихідними даними для термодинамічних розрахунків оптимальних хіміко-технологічних параметрів процесів одержання цих сполук, або процесів, що протікають з їхньою участю. Вони також можуть сприяти виявленню нових областей застосування похідних карборанів. Ці дані можуть бути включені в довідникові видання по термодинамічних властивостях елементорганічних сполук.

Апробація роботи.

Основні результати роботи доповідались на науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" (1992-1996рр.), на наукових конференціях "Львівські хімічні читання" хімічного факультету Львівського Державного Університету ім. І.Франка (1995р, 1997р),

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 7 наукових праць.

Інформаційний пошук та аналіз даних літератури, розробка методики спалювання, проведення експериментальних досліджень, розрахунків та аналіз одержаних результатів **проведені автором особисто.**

Основні положення, що виносяться на захист:

- результати експериментальних визначень енергій згоряння в атмосфері кисню 11 сполук класу карборанів, а саме:

1. 3-метил-3-(м-карбораноілперокси)-1-бутину (кр.);

$$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$$
2. 3-метил-3-(о-карбораноілперокси)-1-бутину (кр.);

$$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\overset{\text{B}_{10}\text{H}_{10}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2$$
3. 3-метил-3-(7-ізопропіл-м-карбораноілперокси)-1-бутину (р.);

$$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2\text{CH}_3$$
4. 3-метил-3-(2-ізопропіл-о-карбораноілперокси)-1-бутину (кр.);

$$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\overset{\text{B}_{10}\text{H}_{10}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CCH}_2\text{CH}_3$$
5. 2,5-диметил-(2-трет-бутилперокси-5-м-карбораноілперокси)-3-гексину (р.);

$$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2$$
6. трет-бутилового пероксифіру м-карборан-1-карбонової кислоти (кр.);

$$\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CC}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$$
7. трет-бутилового пероксифіру о-карборан-1-карбонової кислоти (кр.);

$$\text{HC}-\overset{\text{B}_{10}\text{H}_{10}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CC}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$$
8. 2,5-диметил-2,5-ди-(м-карбораноілперокси)-3-гексину (кр.);

$$\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CC}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{O})\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2$$
9. 1,1-диметил-2-пропіл-1-ілового дипероксифіру м-карборан-1,7-дикарбонової кислоти (кр.);

$$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COO}(\text{O})\text{CCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CC}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$$
10. мета-карборану (кр.); $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2$
11. орто-карборану (кр.); $\text{HC}-\overset{\text{B}_{10}\text{H}_{10}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2$

- основні термодинамічні функції, розраховані з експериментальних даних: стандартні ентальпії згоряння, стандартні ентальпії утворення, ентальпії ізомеризації орто-ізомерів в мета-ізомери, інкременти функціональних груп в ентальпіях утворення названих вище сполук;
- результати експериментальних досліджень температурної залежності тиску пари перших дев'яти сполук та розраховані на їх основі стандартні ентальпії пароутворення;
- результати експериментального визначення температур та ентальпій плавлення речовин;
- результати експериментального дослідження температурної залежності теплоємності та розраховані на її основі значення ентропії і енергії Гіббса перших дев'яти сполук.
- методичні прийоми, розроблені для визначення енергій згоряння карборановмісних пероксифірів.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків та списку використаної літератури (168 найменувань). Дисертація викладена на 174 сторінках друкованого тексту, містить 24 таблиці та 27 рисунків.

Автор висловлює щиру подяку за допомогу у виконанні дисертаційної роботи співробітнику кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівської політехніки: П. Косьяненко, співробітникам інституту фізико-органічної хімії Білорусі Т.Д. Зверевій, А.П. Ювченку, а також співробітникам інституту фізичної хімії Вроцлавської політехніки: М. Радомській та Р. Радомському.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

ВСТУП

Обґрунтовані доцільність та актуальність роботи, сформульовані мета, наукова новизна і практична цінність роботи.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.

Проведено огляд літератури з:

- проблем особливостей будови та властивостей карборанів-12, різних підходів для опису будови та пояснення стійкості цих електронodefіцитних структур;
- методів визначення ентальпії утворення борорганічних сполук за допомогою хімічних реакцій, методів бомбової калориметрії в статичній та обертовій бомбах, а також розрахункових методів;
- визначення ентальпії пароутворення за допомогою статичних, квазістатичних та кінетичних методів вимірювання тиску пари;
- методів визначення температурної залежності теплоємності.

У зв'язку з відсутністю робіт по термодинамічних дослідженнях пероксидних похідних карборанів-12, внаслідок проведеного аналізу особливостей їх будови та властивостей, обґрунтовано вибір методу теплот неповного згорання в статичній бомбі для визначення ентальпій їх утворення; обґрунтовано вибір кінетичного методу ефузії Кнудсена для досліджень температурної залежності тиску пари даних сполук та визначення їх ентальпії пароутворення. Також показано, що надійні значення температурної залежності теплоємності, температури та ентальпії плавлення можна отримати методом диференційної скануючої калориметрії.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ СПОЛУК.

Для роботи були використані зразки речовин похідних о- та м-карборанів-12, що синтезовані і очищені в інституті фізико-органічної хімії Академії наук Білорусі. Сполуки очищали низькотемпературною кристалізацією або хроматографуванням на колонці. Будова цих сполук була підтверджена даними елементного аналізу, визначенням молекулярної маси,

активного кисню та ІЧ-спектрами; їх індивідуальність підтверджена непрямыми методами тонкошарової хроматографії на пластинках *Silufol UV-254*. Проведені аналізи підтвердили придатність представлених зразків речовин для прецизійних термодинамічних досліджень.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТАЛЬПІЙ ЗГОРЯННЯ ТА УТВОРЕННЯ ДОСЛІДЖУВАНИХ СПОЛУК.

Визначення ентальпій згоряння борорганічних сполук проводили на прецизійному калориметрі спалювання *B-06-M* та серійному - *B-08-MA*. Для підвищення точності вимірів у калориметричну систему *B-08-MA* було внесено ряд вдосконалень. Енергетичні еквіваленти калориметричних систем були встановлені за еталонною бензойною кислотою марки *K-1* з енергією згоряння $\Delta U_B = -26434,4 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при стандартних умовах спалювання і складала: $W_1 = 13322 \pm 4$ та $W_2 = 14835 \pm 13 \text{ (Дж}\cdot\text{В}^{-1})$, відповідно.

Спалювання кристалічних пероксидних похідних карборанів-12 проводили за оригінальною методикою, розробленою для кристалічних карборанів, які згорають з вибухом.

Приготування малих наважок речовини ($\approx 0,1\text{г}$), при вибуховому характері горіння, використано, як важливий сприятливий фактор для досягнення високого ступеня згоряння.

Кристалічні карборановмісні сполуки перед спалюванням подрібнювали розтиранням в халцедоновій ступці до дуже тонкого і легкорухомого порошку. Після цього порошок просіювали через платинове сито. Розтирання речовини давало можливість дрібним частинкам повністю згоряти, не долітаючи до стінок бомби.

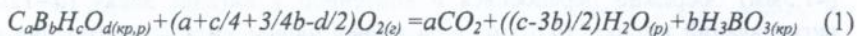
Порошок досліджуваної речовини тонким рівномірним шаром ($\approx 1,5\text{мм}$) обережно переносився в контейнер у вигляді диску ($d=12\text{мм}$), виготовлений з тонкої ($0,02\text{мм}$) териленової плівки, ентальпія згоряння якої була визначена в окремих дослідках і становила $22944,2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Ущільнення порошку було неприпустиме. Териленовий диск, який запобігав сублимації речовини, герметично запаювався потоком гарячого повітря. Підготовлений таким чином зразок для спалювання обгортався марлевою смужкою ($\approx 12\text{мм}\times 5\text{мм}$), через яку була просилена марлева нитка. Ентальпія згоряння марлевої смужки та нитки була визначена в окремих дослідках і становила $16704,2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Марлева смужка забезпечувала одночасне поширення полум'я по поверхні зразка. Обгорнутий таким чином зразок речовини для спалювання, переносився в платинову сітку, яка, в свою чергу, була прикріплена до екранованого платиною чашкоутримувача. Електроди також були екрановані платиною для ліквідації процесу окислення та кращого догорання речовини. Нитка, що була просилена через марлеву смужку, прив'язувалася до платинової дротини ($d=0,1\text{мм}$) і використовувалася для запалювання зразка.

Методика підготування до спалювання рідких карборановмісних сполук дещо відрізнялася від наведеної вище. Перед спалюванням ці сполуки герметизували у капсулах з териленової плівки. Основною проблемою при роботі з такими сполуками є те, що у випадку поганої герметизації, частина речовини випаровується і залишається недогорілою під час досліду або згоряє у газовій фазі. Для уникнення цього, териленова капсула виготовлялася подвійною, з двома горловинами: внутрішньою - вузькою та зовнішньою - ширшою. Після заповнення внутрішньої капсули речовиною, зовнішня - запаювалася потоком гарячого повітря. Подальший алгоритм приготування зразка до спалювання збігався з попереднім.

При використанні описаних прийомів був досягнутий високий ступінь згоряння: 80 -100% за бором та вуглецем. Тиск кисню у бомбі становив $3,0 \cdot 10^6$ Па. Борна кислота, яка утворювалася в результаті досліду, осідала, головним чином, на сітці для спалювання, електродах та на стінках бомби у вигляді тонкого шару білого порошку, а також деяка частина її розчинялася у воді в окремій кюветі, розміщеній на дні бомби.

Після кожного спалювання проводився кількісний аналіз продуктів згоряння на вміст в них CO_2 , HNO_3 та H_3BO_3 . Вміст CO_2 у газоподібних продуктах згоряння визначали за ваговим методом. Вміст HNO_3 та H_3BO_3 визначали титруванням їх розчину лугом: спочатку відтитровували HNO_3 , яка утворюється побічно, потім - H_3BO_3 в присутності маніту. За результатами цих визначень розраховували поправки на розчинення H_3BO_3 та неповне догорання досліджуваної речовини. Точність аналізів складала $3 \cdot 10^{-4}$ г для CO_2 і для H_3BO_3 .

Реакція згоряння досліджених похідних карборанів складу $C_a B_b H_c O_d$ має вигляд:



Розрахунок енергії згоряння досліджуваної речовини проводили за формулою:

$$-\Delta U_{(298,15K)}^0 = 1/m_p (Q_{заг} - q_{тер} - q_{марл} - q_{HNO_3} + q_{розч.H_3BO_3} + q_B + q_C - \Delta U_w) \text{ Дж/г}, \quad (2)$$

де m_p - маса досліджуваного зразка речовини; $Q_{заг} = W^I \cdot \Delta T_{IC}$ (W^I - теплове значення калориметричної системи в даному досліді, ΔT_{IC} - істинний підйом температури) - загальна кількість виділеної в досліді теплоти, $q_{тер}$, $q_{марл}$ - поправки на згоряння допоміжних речовин (териленової капсули та марлі); q_{HNO_3} - поправка на утворення розбавленого розчину HNO_3 ; $q_{розч.}$ - поправка на часткове розчинення H_3BO_3 ; q_B , q_C - поправки на неповноту згоряння по бору та вуглецю; ΔU_w - поправка на приведення початкової та кінцевої системи речовин, що знаходяться в калориметричній бомбі, до стандартного стану (поправка Уошберна).

Під час аналізу результатів досліджень виявлено, що дані сполуки мають доволі різні ступені згоряння. Але, також, були встановлені і певні прямолінійні залежності між їх теплотою згоряння в окремих дослідах ΔU_i та повнотою згоряння за вуглецем $x = m_{CO \text{ експ.}} / m_{CO \text{ розр.}}$. Існування самих залежностей можна пояснити наступним чином: кількість карбіду бору, який утворюється в результаті кожного спалювання, визначити практично неможливо. У випадку, коли повнота згоряння карборановмісних сполук перевищує 99%, поправкою на теплоту утворення карбіду бору справедливо нехтують. Нехтування цією поправкою у випадку меншої повноти згоряння, автоматично приводить до завищення розрахункових кількостей вільного бору та вуглецю, які утворилися в результаті згоряння і, відповідно, до завищення величин теплот згоряння. Побудовані прямі дозволяють усунути похибки, пов'язані з відсутністю поправок на утворення карбіду бору.

Виходячи з цього, була запропонована нова методика обробки результатів. Коефіцієнти рівнянь прямих ліній визначались за допомогою методу найменших квадратів. З цих рівнянь були розраховані теплоти згоряння кожної з речовин при їх горінні на 100% (ΔU^0). Похибка визначення енергій згоряння будь-якої з речовин за одержаними рівняннями не перевищує 0,2%.

РОЗДІЛ 4. ВИМІРЮВАННЯ ТИСКУ ПАРИ ДОСЛІДЖУВАНИХ СПОЛУК ЕФУЗІЙНИМ МЕТОДОМ КНУДСЕНА.

Для визначення температурної залежності тиску пари карборановмісних пероксидів була сконструйована ефузійна установка, що передбачає визначення маси речовини, яка ефундувала, за різницею вихідної кількості речовини і тієї, що залишилася після ефузії. Надійність роботи експериментальної установки була підтверджена дослідженням тиску пари бензойної кислоти в інтервалі температур $315 \pm 342\text{K}$.

Для калібрування установки використовувалась бензойна кислота марки *K-1*. Результати експериментальних вимірювань, отримані у десяти дослідах, опрацьовані за методом найменших квадратів та можуть бути представлені у вигляді рівняння:

$$\ln(P/Pa) = (34,611 \pm 0,295) - (106,0 \pm 1,0) \cdot 10^2 \cdot T^{-1} \quad (3)$$

З цього рівняння витікає, що ентальпія сублимації бензойної кислоти при середній температурі вимірювань дорівнює:

$$\Delta_{\text{суб}}H^0(343\text{K}) = (89,2 \pm 0,6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ця величина (в межах похибок вимірювань) узгоджується з найбільш надійним значенням $(90,1 \pm 0,6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, яке рекомендується Круїфом та значенням $(91,3 \pm 0,8) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, одержаним у Білоруському Державному Університеті. Наші величини для тиску насиченої пари, в межах похибки вимірювань 5-6%, також узгоджуються з вищенаведеними дослідженнями. Таким чином була підтверджена придатність сконструйованої нами уста-

новки для визначення тиску пари інтегральним ефузійним методом Кнудсена.

Експериментальні дані температурної залежності тиску пари досліджуваних сполук опрацювали за методом найменших квадратів та апроксимували рівнянням:

$$\ln P(P/\text{Па}) = B + AT^{-1} \quad (4)$$

Таблиця 1.
Визначення ентальпії пароутворення досліджуваних сполук.

№ речов.	Рівняння залежності	Температурн. інтервал, К	$\Delta_{\text{sub(вар)}}H^0$, кДж·моль ⁻¹
1	2	3	4
1 (кр.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (44,79 \pm 0,21) - (138,63 \pm 0,72) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	328,5 - 343,1	115,30 ± 0,60
2 (кр.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (34,61 \pm 0,31) - (104,46 \pm 0,96) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	317,2 - 333,6	86,81 ± 0,80
3 (р.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (50,32 \pm 0,12) - (168,34 \pm 0,10) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	353,0 - 368,0	139,90 ± 0,51
4 (кр.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (47,11 \pm 0,11) - (150,63 \pm 0,24) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	344,5 - 361,7	125,21 ± 0,22
5 (р.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (30,29 \pm 0,10) - (103,13 \pm 0,24) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	353,3 - 365,9	85,72 ± 0,20
6 (кр.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (67,22 \pm 0,79) - (200,94 \pm 2,28) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	310,2 - 328,8	167,10 ± 1,90
7 (кр.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (34,28 \pm 0,11) - (98,70 \pm 0,36) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	299,3 - 304,4	82,01 ± 0,31
8 (кр.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (19,09 \pm 0,12) - (63,55 \pm 0,03) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	363,7 - 376,6	52,83 ± 0,30
9 (кр.)	$\ln P(P/\text{Па}) = (22,31 \pm 0,02) - (74,47 \pm 0,07) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$	331,3 - 336,8	61,90 ± 0,10

РОЗДІЛ 5. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ І ТЕПЛОТ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ ДОСЛІДЖУВАНИХ СПОЛУК.

Температурні залежності теплоємності, температури плавлення і початку розкладу, а також теплоти фазових переходів досліджуваних сполук визначені на диференційному скануючому калориметрі *PERKIN-ELMER DSC-1B* у Вроцлавській Політехніці.

Дослідження проводили при двох температурних режимах: високотемпературному - 303÷773 К та низькотемпературному - 173÷673 К з використанням рідкого азоту. Низькотемпературний режим роботи був використаний для визначення температурних залежностей теплоємності досліджуваних сполук. Високотемпературний режим дав змогу визначити не лише температурні залежності теплоємності, але й - температури і теплоти фазових переходів, а також температури початку розкладу сполук.

**РОЗДІЛ 6. РОЗРАХУНОК СТАНДАРТНИХ ЕНТАЛЬПІЙ УТВОРЕННЯ,
АБСОЛЮТНИХ ЕНТРОПІЙ ТА ЕНЕРГІЙ УТВОРЕННЯ ГІББСА. АНАЛІЗ
РЕЗУЛЬТАТІВ.**

Експериментально визначені енергії спалювання та температурні залежності теплоємності і тиску пари дають можливість розрахувати такі термодинамічні параметри, як ентальпії, ентропії, енергії Гіббса досліджених речовин у конденсованому та газоподібному станах. Значення $\Delta_c H^0$ відносяться до реакції згоряння з кінцевими речовинами: H_3BO_3 (кр.), CO_2 (газ) і H_2O (р.). У розрахунках використані наступні значення ключових величин $\Delta_f H^0$ (298,15К) кДж·моль⁻¹: H_3BO_3 (кр.) - 1094,99 ± 1,30; CO_2 (газ) - 398,512 ± 0,046; H_2O (р.) - 285,829 ± 0,040.

Для знаходження стандартних ентальпій згоряння та утворення в газоподібному стані, були використані величини ентальпій випаровування $\Delta_{vap} H$ і сублімації $\Delta_{sub} H$ досліджуваних сполук та їх стандартні ентальпії згоряння і утворення в конденсованому стані.

Для сполуки 8 (кристалічної при 298К) визначена температурна залежність тиску пари лише для рідкого стану в інтервалі температур 363,7÷376,6 К. Тому для визначення ентропії її утворення в газоподібному стані врахована її теплота плавлення 22,7 кДж·моль⁻¹.

Таблиця 2.

**Стандартні ентальпії згоряння, утворення та плавлення
карборановмісних пероксидів.**

№ речов.	$-\Delta U^0_{298,15}$	$-\Delta_c H^0_{(конд.),298,15}$	$-\Delta_f H^0_{(конд.),298,15}$	$-\Delta_f H^0_{(газ),298,15}$	$\Delta_m H^0_{298,15}$
	кДж·моль ⁻¹				
1 (кр.)	44936±53	12175±14	209±14	94±14	29,4±0,4
2 (кр.)	44542±57	12067±16	316±16	229±16	15,9±0,2
3 (р.)	44799±82	14027±26	680±26	540±26	23,5±0,3
4 (кр.)	44020±75	13784±23	923±23	798±23	32,4±0,4
5 (р.)	41023±23	16462±10	677±10	591±10	-
6 (кр.)	44185±81	11536±21	739±21	657±21	4,80±0,06
7 (кр.)	43465±109	11349±28	926±28	759±28	-
8 (кр.)	44562±47	22959±24	498±24	423±24	22,7±0,3
9 (кр.)	34107±66	13547±26	2054±26	1992±26	22,9±0,3
10(кр.)	61737±107	8919±15	245±15	-	-
11(кр.)	62207±78	8987±11	178±11	-	-

Для розрахунку стандартної ентропії речовин у конденсованому стані при 298,15K необхідно мати температурну залежність $C_p=f(T)$ в інтервалі температур 0÷298,15K. Для досліджуваних пероксидних похідних карборанів-12 така залежність була встановлена нами в інтервалі температур 180÷320K.

В межах методики встановити експериментально температурні залежності теплоємностей досліджуваних сполук при нижчих температурах не було можливості. Тому, в даній роботі, залежності $C_p=f(T)$ в інтервалі температур 0÷298,15K були одержані інтерполяцією експериментально отриманих залежностей 180÷320K на абсолютний нуль температур, при якому прийняли, що $C_p(T=0)=0$.

Правомірність такого підходу базується на результатах робіт по визначенню теплоємностей боровмісних сполук типу NH_4BF_4 та $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{10}H_{10}$, $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{12}H_{12}$ в області низьких (0÷150K) температур, в яких автори показують відсутність аномальних відхилень зумовлених зміною руху карборанового ядра.

Температурні залежності теплоємностей досліджуваних карборанів в інтервалі температур 0÷320 K представлені у вигляді рівнянь:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + fT^4 \quad (5)$$

Коефіцієнти отриманих залежностей і результати обчислень абсолютної ентропії наведені у табл. 3.

Таблиця 3.
Результати визначення абсолютної ентропії досліджуваних сполук.

№ речов.	Агрегатний стан	C_p^0 , Дж·(моль·К) ⁻¹					$S_{298,15}^0$, Дж·(моль·К) ⁻¹
		a·10 ²	b·10 ²	c·10 ⁴	d·10 ⁶	f·10 ⁷	
1	кр.	1,868	-19,19	83,75	-11,12	-	216,9±4,6
2	кр.	2,986	-3,012	47,53	-3,637	-	170,3±4,2
3	р.	4,893	345,8	-410,0	247,8	-3,964	452,6±11,3
4	кр.	13,98	-37,28	121,9	-17,65	-	497,9±12,4
5	р.	-20,26	113,4	84,94	-19,68	-	540,4±13,5
6	кр.	-4,171	55,60	80,78	-21,10	-	338,7±8,5
7	кр.	-9,939	99,33	65,10	-12,28	-	180,9±4,5
8	кр.	-10,31	77,61	148,1	-28,60	-	637,5±15,9
9	кр.	67,83	133,4	-83,05	103,7	-2,050	487,7±12,2

Ступінь поліному визначається точністю визначення експериментальних даних по теплоємності, яка складає 2,5%.

Зміна ентропії в процесі пароутворення у стандартних умовах ($\Delta_{\text{var(sub)}}S^0$) розрахована за формулою:

$$\Delta_{\text{var(sub)}}S^0_T = \Delta_{\text{var(sub)}}S_{\text{pien., T}} + R \ln P/P_{\text{H.T.K}} \quad (6)$$

де P і $P_{\text{H.T.K}}$ - тиск насиченої пари конденсованої фази при температурі T та при нормальній температурі кипіння, відповідно.

Зміну ентропії пароутворення досліджуваних сполук в стандартних умовах $\Delta_{\text{sub(var)}}S^0_T$ розраховували з експериментально отриманих температурних залежностей тиску пари (4).

Абсолютна ентропія $S^0_{\text{газ}}$ може бути обчислена за формулою:

$$S^0_{\text{газ}} = S^0_{\text{конд.}} + RB - R \ln P_{\text{H.T.K}} \quad (7)$$

В роботі визначена енергія утворення Гіббса досліджуваних речовин в конденсованому та газоподібному станах. Для досліджуваних похідних карборанів розрахунок енергій Гіббса дозволив порівняти термодинамічну стабільність пар о- та м-ізомерів. При розрахунках $\Delta_f G^0_{298,15}$ були використані наступні значення S^0 (Дж·(моль·К)⁻¹): C=5,74 ; B=5,87; H₂=130,6; O₂=205,03.

Таблиця 4.

Результати визначення ентропії та енергії утворення Гіббса досліджуваних сполук.

№ речовини	$\Delta_{\text{sub(var)}}S^0_T$, Дж·(моль·К) ⁻¹	$S^0_{298,15}$, газ, Дж·(моль·К) ⁻¹	$\Delta_f G^0_{298,15}$, конд., кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G^0_{298,15}$, газ, кДж·моль ⁻¹
1 (кр.)	276,60±0,21	493,1±5,0	200±15	233±15
2 (кр.)	191,81±0,32	362,0±4,1	106±16	136±16
3 (р.)	322,40±0,10	775,2±11,0	-220±28	-176±28
4 (кр.)	295,80±0,11	794,0±12,2	-476±26	-439±26
5 (р.)	156,12±0,12	696,1±13,1	-19±16	20±16
6 (кр.)	189,60±0,82	528,0±8,1	-329±23	-304±23
7 (кр.)	462,90±0,11	644,3±4,0	-469±28	-440±28
8 (кр.)	63,01±0,30	700,2±16,1	216±29	273±29
9 (кр.)	89,60±0,13	577,0±12,2	-1507±29	-1472±29

З отриманих результатів була визначена енергія Гіббса м→о переходів досліджених пар ізомерів в конденсованому та газоподібному станах.

Таблиця 5.

Термодинамічні параметри переходу м-ізомеру в о-ізомер.

Речовина	$\Delta H_{298,15}^0$ кДж/моль	$-\Delta G_{298,15, \text{конд}}^0$ кДж/моль	$-\Delta G_{298,15, \text{газ}}^0$ кДж/моль
$\text{HCC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{O})\text{-м-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11} \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{O})\text{-о-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	135±21	94±22	97±22
$\text{HCC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{O})\text{-м-}\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-о-}\text{H}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{O})\text{-о-}\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-о-}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	258±35	256±38	263±38
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{O})\text{C-м-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{O})\text{C-о-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	102±35	140±36	136±36

Для всіх трьох пар ізомерів в конденсованому та газоподібному станах, енергія Гіббса ізомеризації м-ізомеру в о-ізомер є величиною від'ємною, що свідчить про більшу термодинамічну стійкість о-ізомерів.

Для значень ентальпій згоряння та утворення карборанів-12 і їх похідних, визначених у попередніх роботах, виявлені наступні закономірності: значення ентальпій утворення - зростають (за абсолютною величиною) у ряді о \rightarrow м \rightarrow п, крім 1-моно-метилкарборанів та 1-моно-карборанових кислот, у яких значення ентальпій п-похідних знаходяться між величинами о- та м-сполук. Натомість, для В-похідних карборану було отримане інше співвідношення: значення ентальпії утворення 9В-гексил-орто-карборану (за абсолютною величиною) є вищим ніж у 9В-гексил-мета-карборану. Таке співвідношення корелює з розподілом електронної густини на атомах вуглецю та бору: електронна густина на атомах вуглецю в орто-ізомері є нижчою ніж в мета-ізомері, а електронна густина на 9В-атомі в орто-ізомері карборану-12 є вищою ніж в мета-ізомері.

Для заміщених ацетиленових пероксиєфірів досліджених карборанів-12, представлених в даній роботі, ентальпії утворення зменшуються (за абсолютним значенням) при переході від орто- до мета- форм для двох пар вивчених ізомерів, аналогічно до випадку В-заміщених карборанів. Такі ж залежності спостерігаються і у орто- та мета-ізомерів трет-бутилових пероксиєфірів карборанів 1-карбонової кислоти.

Очевидно, такі залежності можна пояснити тим, що у випадку наших речовин, як і у випадку В-заміщених карборанів-12, електронна густина на атомах вуглецю в орто-ізомерах є вищою ніж в мета-ізомерах.

Для більшості досліджених раніше карборанів ΔH^0 орто-ізомеру в мета-ізомер - величина від'ємна. Винятком є 9В-гексил-карборани, для яких

ентальпія ізомеризації має протилежний знак. У випадку всіх трьох пар ізомерів, вивчених у даній роботі, ентальпія ізомеризації орто-ізомеру в мета-ізомер також є величиною додатною і складає 102, 258 та 135 кДж·моль⁻¹, відповідно.

Для досліджених речовин, розраховані інкременти ацетиленових пероксифірів та трет-бутилових пероксифірів о(м)-карборан-1-карбонової кислоти. Встановлено, що величини одних і тих же інкрементів для орто- та мета-ізомерів суттєво відрізняються у всіх досліджених сполуках. Так інкремент $HC\equiv CC(CH_3)_2OOC(O)$ в о- та м-формах відрізняється у 3-метил-3-(м-карбораноїлперокси)-1-бутину і 3-метил-3-(о-карбораноїлперокси)-1-бутину на 213 кДж·моль⁻¹. Сума інкрементів $HC\equiv CC(CH_3)_2OOC(O)$ та $CH(CH_3)_2$ у 3-метил-3-(7-ізопропіл-м-карбораноїлперокси)-1-бутину і 3-метил-3-(2-ізопропіл-о-карбораноїлперокси)-1-бутину відрізняється на 335 кДж·моль⁻¹. Інкремент $(CH_3)_3COO(O)C$ у трет-бутилового пероксифіру м-карборан-1-карбонової кислоти та трет-бутилового пероксифіру о-карборан-1-карбонової кислоти відрізняється на 179 кДж·моль⁻¹.

Крім того, одні й ті ж інкременти в різних речовинах ще більше відрізняються між собою. Так інкремент $HC\equiv CC(CH_3)_2OOC(O)$ у м-формі в 3-метил-3-(м-карбораноїлперокси)-1-бутину та 1,1-диметил-2-пропін-1-ілово-му-дипероксифірі м-карборан-1,7-дикарбонової кислоти складає, відповідно -117 та -902 кДж·моль⁻¹.

На жаль, порівняти визначені інкременти з літературними даними вдалось лише для трет-бутилового пероксифіру о(м)-карборан-1-карбонової кислоти. Розрахований на основі цих даних інкремент складає -217 кДж·моль⁻¹ і відрізняється від карборанових похідних аналогів, відповідно, на 261 та 430 кДж·моль⁻¹. Для решти речовин ентальпії утворення аналогів з відповідною будовою інкрементів - відсутні.

ВИСНОВКИ.

1. Аналіз літературних даних показав, що для пояснення будови та властивостей похідних карборанів-12 потрібні не лише їх ентальпійні характеристики, але й інші термодинамічні величини.

2. Проведена модифікація конструкції бомби та методики спалювання карборанів-12 стосовно їх пероксидних похідних у кристалічному та рідкому станах дозволила досягнути повноти згоряння всіх речовин більше 99%. Застосована нова методика опрацювання експериментальних даних, яка полягає на побудові прямолінійних залежностей енергій згоряння речовин від повноти їх згоряння за вуглицем, дозволила використати для подальшого аналізу досліди з повнотою згоряння меншою ніж 99%.

3. Вперше для дев'яти пероксидних похідних карборанів-12 експериментально визначені: енергії спалювання калориметричним методом, температурні залежності тиску пари ефузійним методом Кнудсена та тепло-

ємності, температури і ентальпії плавлення методом диференційної скануючої калориметрії, за якими розраховані стандартні: ентальпії згоряння та утворення, абсолютні ентропії та енергії утворення Гіббса досліджуваних речовин у конденсованому та газоподібному станах, ентальпії і енергії Гіббса ізомеризації.

4. Встановлені деякі особливості зміни термодинамічних параметрів пероксидних карборанів-12:

а) для всіх досліджених раніше *C*-заміщених карборанів мета-ізомери мають більші (за абсолютним значенням), ніж орто-ізомери, ентальпії утворення, а для *B*-заміщених карборанів - навпаки;

б) у досліджених пероксидних похідних та трет-бутилових пероксидних карборанів-12 ентальпії утворення орто-ізомерів є більшими (за абсолютним значенням) ніж ентальпії утворення мета-ізомерів;

в) для всіх трьох пар досліджених ізомерів енергія Гіббса ізомеризації мета-ізомеру в орто-ізомер є величиною від'ємною як в конденсованому, так і в газоподібному станах, що свідчить про більшу термодинамічну стабільність орто-ізомерів;

г) одні й тіж самі величини інкрементів в ентальпіях утворення карборанів відрізняються не лише у різних речовинах, але й в одній і тій ж самій речовині в залежності від місця положення інкременту.

5. Співвідношення між величинами $\Delta H_{\text{заг}}^0$ для орто- та мета-похідних карборанів-12 можна пов'язати з розподіленням електронної густини на атомах вуглецю та бору: чим більша електронна густина на атомах ікосаедричного каркасу, тим більша за абсолютним значенням ентальпія утворення заміщених карборанів.

6. Аналіз термодинамічних характеристик похідних карборанів показав, що в межах існуючої бази даних неможливо побудувати теоретичні та напівемпіричні схеми для наближених розрахунків цих характеристик на основі їх структури та електронної будови. Отже, на сьогоднішній час, головним джерелом одержання надійних даних по карборанах залишаються експериментальні методи.

Основний зміст роботи викладено в наступних публікаціях:

1. Сенько З.Є., Пістун З.Є. Вплив природи замісників на енергію пероксидного зв'язку // Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка." Сер. Хімія і хімічна технологія.- 1992.- №260.- С.24-26.

2. Дібрівний В.М., Пістун З.Є., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Стандартні ентальпії утворення 3-метил-3(м-карбораноїлперокси)-1-бутину та 3-метил-3(о-карбораноїлперокси)-1-бутину // Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка." Сер. Хімія і хімічна технологія.- 1995.- №285.- С.30-32.

3. Пістун З.Є., Качуріна Н.С., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Ентальпії згоряння та утворення 3-метил-3(7-ізопропіл-м-карбораноілперокси)-1-бутину та 3-метил-3(2-ізопропіл-о-карбораноілперокси)-1-бутину // Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка." Сер. Хімія і хімічна технологія.- 1996.- №298.- С.26-28.

4. В.Н. Дибривный, З.Е. Пистун, Т.Д. Зверева, А.П. Ювченко, Ю.Я. Ван-Чин-Сян. Определение энтальпий образования некоторых ацетиленовых пероксидсодержащих производных карборанов-12 // Журн. физ. хим.-1997.- Т.71, № 4.- С.1581-1585.

5. Дібрівний В.М., Пістун З.Є., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Визначення ентальпій згоряння та утворення вищих карборанів і деяких їх С- та В-похідних / Львів. Держ. ун-т "Львівська політехніка".- Львів, 1995.- 6с.- Деп. в ДНТБ України 10.05.95, №1084-Ук95.

6. Пістун З.Є., Попова Т.В., Дібрівний В.М., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Ентальпії згоряння та утворення деяких карборановмісних ацетиленових пероксиєфірів. Тез. допов. наук. конф. "Львівські хімічні читання". - Львів, 1995.- С.43.

7. З.Є.Пістун, Т.Д.Зверева, А.П.Ювченко, В.М.Дібрівний. Визначення ентальпій утворення пероксидних похідних карборанів-12. Тез. допов. наук. конф. "Львівські хімічні читання".- Львів, 1997.- С. 57.

АННОТАЦИЯ

Пистун З.Е. Термодинамические свойства пероксидных производных карборанов-12.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1997.

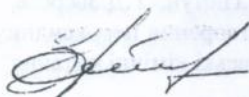
В работе представлены результаты экспериментальных исследований термодинамических свойств 11-ти пероксидных производных карборанов-12: стандартной энтальпии сгорания и стандартной энтальпии образования, энтальпий изомеризации орто-изомеров в мета-изомеры и инкрементов функциональных групп; температурной зависимости давления пара и определение на ее основе стандартной энтальпии парообразования; температуры и энтальпии плавления, а также температурной зависимости теплоемкости и рассчитанных на ее основе значения энтропии и энергии Гиббса. Разработаны методические приемы для определения энергий сгорания карборансодержащих пероксиэфиров. Основные результаты работы изложены в 7 публикациях.

ABSTRACT

Piston Z.E. Thermodynamic Properties of Carboran-12 Peroxide Derivatives.

A dissertation for presents the results of experimental studies on the thermodynamic properties of 11 peroxide derivatives of carboran-12: standard enthalpy of combustion and standard enthalpy of formation, enthalpy of ortho-isomer-to-meta-isomer isomerization and functional group increments; vapor pressure-temperature relation and determination of standard enthalpy of vaporization based on this relation; melting temperature and enthalpy of melting, as well as thermal capacity-temperature relation and enthalpy and Gibbs energy values calculated from this relation. Techniques have been developed to determine combustion energies for carboran-containing peroxyesters. The main results of the work have been published in 7 papers.

Ключові слова: карборани, пероксифіри, ентальпія, ентропія, згоряння, утворення, тиск пари, теплосмість, енергія Гіббса, інкременти.



Підписано до друку 20.05.97 р. Формат 60 x 84 1/16
Об'єм 1 ум. друк. арк. Папір офсетний Тираж 100 прим.



Друк НВЦ «Ареал-Інфо»
м. Львів, вул Клепарівська, 39-а, Тел.: (0322) 34-93-55

123718

AB 38.214