

4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -М.:Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
5. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. -М.:Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
6. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. -Л.: Энергия, 1972.
7. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворов. -Л.: Химия, 1988.
8. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
9. Парини В.П. // Усп. химии. -1962. -31, № 7. -С. 822—837.
10. Ham J.S. // J. Polymer Sci. Pt C. -1967. -№ 17. -P. 225—232.
11. Bearcroft D., Nachtrieb N. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 2. -P. 316—323.
12. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -71, вып. 11. -С. 1788—1794.
13. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 11. -С. 1152—1155.
14. Audrieth L., Birr E. // J. Amer. Chem. Soc. -1933. -55, № 2. -P. 668—673.
15. Reid C., Mulliken R.S. // Ibid. -1954. -76, № 15. -P. 3869—3874.
16. Ludwig J., Kommandeur J. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 2. -P. 316—320.

Институт биоорганической химии и нефтехимии  
НАН Украины, Киев

Поступила 25.11.2004

УДК 541.11

**В.Н. Дибривный, Н.А. Бутылина, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян**

## **ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И АДДИТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОРАНОВ-12**

Определены энтальпии парообразования и плавления трех пар пероксиэфиров орто-, мета-карборанов-12. Показана аддитивность энтальпий испарения и сублимации исследованных производных карборанов-12. Рассчитаны энтальпии испарения и сублимации фрагментов пероксиэфиров, бензольного и карборановых ядер.

Карбораны — класс борорганических клетчатых структур, стабилизированных благодаря делокализации валентных электронов. В широком спектре использования карборановых ядер одним из важнейших направлений является их применение в качестве инициаторов радикальной полимеризации, так как они позволяют увеличить устойчивость полимеров к термической и термоокислительной деструкции [1], а пероксидсодержащие производные карборанов повышают устойчивость полимеров не только к воздействию повышенных температур, но и к УФ- и  $\gamma$ -облучению [2—4]. Энтальпии парообразования и плавления пероксидсодержащих производных карборанов служат базовыми энергетическими характеристиками процессов перегонки и перекристаллизации самих соединений, а в совокупности с другими термодинамическими свойствами позволят установить их реакционную способность.

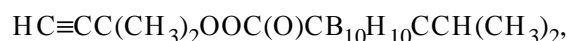
Ранее [5] отмечено, что специфика строения карборанов и их производных обуславливает высокие энтальпии изомеризации и значительные отличия в величинах инкрементов одинаковых групп в энтальпию образования орто-, мета- и

параизомеров, а также значительные отличия величин инкрементов одинаковых групп в карборанах от аналогичных величин, например, в углеводородах. В то же время величины энтальпий испарения и сублимации не анализировались. В этой связи мы определили энтальпии парообразования и плавления трех нижеследующих пар пероксиэфиров орто-, метакарборанов-12:

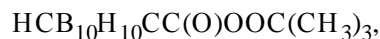
I—II (кр.) 3-метил-3-(*o*-*m*-карбораноилперокси)-1-бутина



III (кр.)—IV (ж.) 3-метил-3-(2,7-изопропил *o*-*m*-карбораноилперокси)-1-бутина



V—VI (кр.) трет-бутилового пероксиэфира *o*-*m*-карборан-1-карбоновой кислоты



VII (ж.) 3-метил, бутин-1-пербензоата



для сопоставления вкладов пероксидсодержащих фрагментов в энтальпии парообразования кар-

© В.Н. Дибривный, Н.А. Бутылина, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, 2006

боран- и бензолсодержащих соединений. Проверили их аддитивность, а также аддитивность энтальпий парообразования других производных карборанов-12, полученных ранее [5—7].

Пероксикарбораны (I—IV) получены реакцией взаимодействия 3-метил,3-гидроперокси,бутина-1 с хлорангидами *o*-*m*-карборан-1-карбоновых кислот в среде хлористого метилена в присутствии пиридина (молярное соотношение гидропероксид : хлорангидрид : пиридин = 1.1:1.0:1.1) [8]. Пероксикарбораны (V—VI) были синтезированы по реакции *трет*-бутилгидропероксида с хлорангидами *o*-*m*-карборан-1-карбоновых кислот в присутствии пиридина в среде безводного этилового эфира [9]. Пероксиэфир (VII) получали в реакции взаимодействия 3-метил,3-гидроперокси,бутина-1 с хлорангидридом бензойной кислоты в среде хлористого метилена в присутствии пиридина.

Кристаллические пероксиды очищались низкотемпературной перекристаллизацией, жидкие — хроматографированием на силикагеле.

Строение веществ подтверждалось: данными элементного анализа на содержание углерода, бора и водорода; определением активного кислорода иодометрическим методом; определением молекулярной массы криоскопическим методом и ИК-спектроскопией. Индивидуальность образцов подтверждена непрямым методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV- 254.

Учитывая низкие значения величин давления насыщенного пара изученных производных карборанов, мы определяли их температурные зависимости эффузионным методом Кнудсена. Конструкция экспериментальной установки выбрана согласно [10], особенности изготовления и методика проведения опытов — согласно [11]. Надежность работы установки подтверждена исследованием давления пара эталонной бензойной кислоты марки К-1 (содержание основного компонента — 99.995 % мол.) в интервале температур 318—348 К. Давление насыщенного пара бензойной кислоты определяли, экстраполируя значения давлений пара в камерах с различной площадью отверстий на "нулевую" площадь. Поправочный множитель для мембраны с диаметром 0.5903 мм составлял 1.14, а для мембраны с диаметром 0.3247 мм — 1.04. Результаты эффузионных измерений бензойной кислоты, включая давление насыщенного пара  $P$  и давление пара в камере  $P_k$ , представлены в табл. 1. Результаты измерений обработаны по методу наименьших квадратов при 95 %-м доверительном интервале с учетом кри-

Т а б л и ц а 1

Результаты экспериментального определения энтальпии сублимации бензойной кислоты

$T$ , К	$\tau$ , с	$\Delta m \cdot 10^3$ , г	$P_k$ , Па
Мембрана № 1 ( $d = 0.5903$ мм)			
313.3	3643.0	1.305	0.519
313.3	3642.0	1.275	0.508
318.2	3641.0	2.150	0.863
322.2	3641.5	3.460	1.398
326.5	2441.0	3.625	2.200
330.9	2441.0	5.670	3.464
335.0	2441.0	8.460	5.200
335.1	2441.5	8.555	5.258
339.6	2441.5	13.055	8.077
343.7	2441.0	19.410	12.09
348.2	2441.5	27.685	17.34
Мембрана № 2 ( $d = 0.3247$ мм)			
318.3	4241.0	0.810	0.982
318.3	4241.0	0.805	0.977
321.3	4242.0	1.095	1.333
329.4	3641.0	2.245	3.227
330.7	10841.0	7.750	3.737
330.7	7362.0	5.250	3.747
334.0	3641.0	3.470	5.020
333.9	3041.5	2.905	5.109
333.9	3041.5	2.950	5.030
338.1	3041.5	4.475	7.796
338.1	3042.0	4.460	7.769
341.9	3041.0	5.990	10.50
344.2	3041.0	8.560	15.07
348.4	2743.0	10.335	20.27

терия Стьюдента и представлены в виде линейных уравнений:

$$\ln P_k = (34.8 \pm 0.4) - (111.1 \pm 1.3) \cdot 10^2 T^{-1}$$

(для мембраны с отверстием 0.5903 мм);

$$\ln P_k = (35.0 \pm 0.5) - (111.5 \pm 1.5) \cdot 10^2 T^{-1}$$

(для мембраны с отверстием 0.3247 мм).

Значения энтальпий сублимации, рассчитанные по этим уравнениям, совпадают в пределах погрешности эксперимента ( $92.4 \pm 1.1$  и  $92.7 \pm 1.3$  кДж/моль) и согласуются с рекомендованными литературными данными [12]. Поправочные множители для мембран и методика обработки результатов использовались в дальнейшем для расчета давления насыщенного пара карборановых пероксиэфиров.

Для каждого из соединений проводили серию из шести–тринадцати опытов. Легколетучие

Т а б л и ц а 2

## Результаты эффузионных измерений

Соединение	$\tau$ , с	$\Delta m \cdot 10^3$ , г	$T$ , К	$P_k$ , Па	$P$ , Па	Соединение	$\tau$ , с	$\Delta m \cdot 10^3$ , г	$T$ , К	$P_k$ , Па	$P$ , Па
I	7201.1	0.970	318.3	0.1324	0.1509	IV	2702.3	1.600	333.3	0.5539	0.6315
	7203.1	1.875	323.1	0.2564	0.2922		2701.1	1.650	333.3	0.5714	0.6514
	7200.2	1.875	323.1	0.2578	0.2939		2702.0	2.650	338.3	0.9243	1.0537
	10801.4	5.450	328.5	0.5037	0.5743		2700.8	2.650	338.3	0.9246	1.0541
	7261.6	3.665	328.5	0.5039	0.5744		2701.0	2.650	338.4	0.9247	1.0542
	7202.5	3.640	328.5	0.5045	0.5752		1801.5	2.860	343.4	1.5074	1.7184
II	7200.8	3.650	328.5	0.5060	0.5769	1801.8	2.870	343.4	1.5124	1.7241	
	21601.2	0.600	308.1	0.0269	0.0306	V	5405.8	2.610	310.2	0.4773	0.5441
	14401.0	1.545	318.3	0.1054	0.1202		5400.1	2.625	310.2	0.4805	0.5478
	7201.2	1.350	323.2	0.1856	0.2116		3661.2	3.850	317.0	1.0507	1.1980
	7201.2	1.400	323.2	0.1925	0.2195		3648.1	8.100	322.6	2.2384	2.5517
	7203.2	2.750	328.5	0.3811	0.4345		2288.3	10.950	328.8	4.8702	5.5520
25294.0	9.675	328.5	0.3819	0.4353	2280.6		11.000	328.8	4.9090	5.5962	
III	7200.0	2.800	328.5	0.3882	0.4426	VI	21602.8	1.160	294.7	0.0513	0.0585
	7201.1	1.215	333.3	0.1578	0.1799		21601.4	1.150	294.7	0.0517	0.0590
	7202.0	2.380	338.4	0.3115	0.3551		21601.4	1.455	296.4	0.0649	0.0740
	7202.2	2.400	338.4	0.3141	0.3581		21601.5	1.455	296.4	0.0649	0.0740
	7201.4	2.400	338.4	0.3141	0.3581		21602.0	1.880	298.3	0.0844	0.0950
	3671.0	2.410	344.5	0.6243	0.7117		21602.2	1.900	298.3	0.0853	0.0962
	3601.5	3.500	347.3	0.9279	1.0579	VII	3601.4	1.450	309.0	1.5771	1.6402
	3602.1	4.040	348.6	1.0729	1.2231		3601.1	1.450	309.0	1.5772	1.6043
	3602.0	4.050	348.6	1.0756	1.2262		3602.4	1.800	311.6	1.9654	2.0440
	2701.8	4.380	351.8	1.5579	1.7761		3601.4	2.300	314.2	2.5225	2.6334
	2702.0	4.500	351.8	1.6005	1.8246		3601.6	2.250	314.2	2.4676	2.5663
	2701.9	6.250	354.4	2.2313	2.5437		3601.5	3.150	318.3	3.4770	3.6161
	2708.0	6.250	354.4	2.2440	2.5582		3601.9	3.150	318.3	3.4767	3.6158
	1127.0	3.485	357.0	2.9936	3.4127						

примеси, которые могли бы существенно исказить результаты эксперимента, удалялись на стадии "формовки" образца. Образец считали "сформованным" при воспроизведении скорости испарения в пределах 1 % при фиксированной температуре. Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за  $35 \pm 5$  с. Массу эффузировавшего вещества  $\Delta m$  определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-6}$  г. Точность термостатирования, определения темпе-

Т а б л и ц а 3

## Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, энтальпии парообразования и плавления исследованных соединений

Соединение	$\Delta T$ , К	$A$	$B \cdot 10^{-2}$ , К	$\rho$ , %	$\Delta_{S(V)}H$	$\Delta_m H$
					кДж/моль	
I	318–329	$40.87 \pm 0.90$	$136.1 \pm 2.9$	100.00	$113.1 \pm 2.4$	23.3
II	308–329	$39.29 \pm 1.18$	$131.8 \pm 3.8$	99.98	$109.6 \pm 3.2$	29.4
III	333–357	$42.38 \pm 0.65$	$147.0 \pm 2.3$	99.97	$122.1 \pm 1.9$	23.8
IV (ж.)	333–343	$33.12 \pm 0.84$	$111.9 \pm 2.8$	99.95	$93.0 \pm 2.4$	—
V	310–329	$40.74 \pm 1.96$	$128.3 \pm 6.2$	99.92	$106.7 \pm 5.2$	11.9
VI	295–298	$37.33 \pm 1.10$	$118.4 \pm 3.3$	99.76	$98.4 \pm 2.7$	10.9
VII (ж.)	309–318	$27.65 \pm 0.87$	$83.9 \pm 2.7$	99.95	$69.8 \pm 2.3$	—

Т а б л и ц а 4

Величины энтальпий испарения карборансодержащих соединений  $D_VH$ , фрагментов  $D_VH_{fr}$  и карборановых ядер  $D_VH_N$  (кДж/моль)

№* п/п	Карборан	$\Delta_VH$		$\Delta_VH_N$		$\Delta_VH_{fr}$
		орто-	мета-	орто-	мета-	
1–2	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	69.3 ± 1.9	63.5 ± 1.7	55.4	49.6	13.9
3–4	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	—	62.09 ± 0.33	—	47.19	14.9
5–6	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	77.3 ± 3.7	67.7 ± 0.8	56.6	47.0	20.7
7–8	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	72.8 ± 2.1	64.1 ± 2.8	54.1	45.4	18.7
9–10	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	84.3 ± 6.0	74.6 ± 2.4	58.9	49.2	25.4
11–12	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	83.9 ± 2.5	79.8 ± 2.9	53.7	49.6	30.2
13–14	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	92.5 ± 3.0	—	52.7	—	—

\* Нечетные номера — орто-, четные — мета-карбораны.

Т а б л и ц а 5

Величины энтальпий испарения бензолпроизводных соединений  $D_VH$ , фрагментов  $D_VH_{fr}$  и бензольного ядра  $D_VH_N$

Соединение	$\Delta_VH$	$\Delta_VH_{fr}$	$\Delta_VH_N$
	кДж/моль		
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	38.9	3.63	32.5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	46.3	15.9	30.4
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50.2	20.7	29.5
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48.5	18.7	29.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> OH	60.3	29.5	30.8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48.1	16.7	31.4
CH <sub>3</sub> (CO)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55.9	24.9	31.0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CO)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60.7	32.2	28.5
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CO)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45.1	13.9	31.2
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43.5	12.7	30.8
<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42.7	12.7	30.0
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46.32	17.5	28.82
<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46.9	17.5	29.4

ратуры и времени эффузии составляла ± 0.1 К, ± 0.05 К и ± 1 с соответственно. Эффективное время (расчетное время эффузии в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) определялось для соединений III, VII в отдельных сериях опытов и составляло 37 и 45 с соответственно. Для остальных соединений с малой скоростью эффузии эффективное время принималось равным нулю.

Результаты эффузионных измерений исследо-

ванных веществ, включая давление насыщенного пара  $P$ , давление пара в камере  $P_k$ , общее время эффузии и температуру опыта  $T$ , представлены в табл. 2.

Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара  $\ln P = A - B/T$ , коэффициенты корреляции —  $\rho$  и энтальпии парообразования  $\Delta_{S(V)}H$ , средние в исследованном интервале температур  $\Delta T$ , приведены в табл. 3.

Энтальпии плавления  $\Delta_mH$  исследованных веществ (табл. 3) определяли при помощи дифференциального сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC.

Диапазон рабочих температур калориметра составлял 180—320 К, скорость сканирования температуры — 4 К/мин, средний подъем температуры, создаваемый одним сигналом схемы, — 10 К, время продолжительности сигнала 2—3 мин.

Для проверки аддитивности групповых вкладов в энтальпию испарения определили гипотетическую энтальпию испарения орто- и метакарборанов-12 (орто- и метакарбораны-12 сублимируют при атмосферном давлении). Из наиболее надежных величин энтальпий испарения производных карборанов, имеющих в литературе [5—7], вычитали энтальпии испарения соответствующих фрагментов из аддитивной схемы Лебедева-Мирошниченко [13]. Величины энтальпий испарения соединений, фрагментов и карборановых ядер представлены в табл. 4. Как видно, полученные величины энтальпии испарения как орто-, так и метакарборановых ядер не различимы

Т а б л и ц а 6

Величины энтальпий сублимации карборансодержащих соединений  $D_SH$  и карборановых ядер  $D_SH_N$

Карборан	$D_SH$	$D_SH_N$
	кДж/моль	
CH <sub>3</sub> - <i>o</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	63.8 ± 0.6	53.5
CH <sub>3</sub> - <i>m</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	60.7 ± 0.6	50.4
HOOC- <i>o</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	97.1 ± 0.7	52.3
HOOC- <i>m</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	97.7 ± 0.7	52.9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>o</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	65.3 ± 0.7	44.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>m</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	58.1 ± 0.7	37.5

Т а б л и ц а 7

Энтальпии сублимации и испарения фрагментов в карборансодержащих пероксиэфирах и в других соединениях

Вклад	Сублимация			Испарение			
	Орто-карборан	Мета-карборан	Другие соединения	Орто-карборан	Мета-карборан	Другие соединения	Аддитивная схема
Карборановое ядро	52.9	51.7	—	55.5	48.0	—	—
HC≡C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COO(CO)	60.2 <sup>I***</sup>	57.9 <sup>II</sup>	—	34.3 <sup>I</sup>	32.2 <sup>II</sup>	39.2 <sup>VII</sup>	40.4*, 35.8**
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COO(CO)	53.8 <sup>V</sup>	46.7 <sup>VI</sup>	51.0 <sup>16</sup> , 47.1 <sup>17</sup>	39.3 <sup>V</sup>	39.5 <sup>VI</sup>	42.1 <sup>15</sup> , 43.8 <sup>16</sup>	43.7*, 35.8**
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	9.1 <sup>III</sup>	—	—	8.6 <sup>III</sup>	12.8 <sup>V</sup>	13.8 <sup>I</sup> , 15.5 <sup>2</sup>	13.9
Бензольное ядро	38.0 <sup>18</sup> , 36.7 <sup>19</sup>	35.3 <sup>20</sup>	39.5 <sup>21</sup> , 40.9 <sup>22</sup>	—	—	30.6	30.2

\* В расчете принято, что карбонильный углерод в группе связан с углеродом бензольного ядра, \*\* с углеродом алифатической цепи; \*\*\* надстрочные индексы над энтальпиями сублимации и испарения фрагментов обозначают соединения, по которым этот фрагмент определяли (по данным этой работы обозначены римскими цифрами (табл. 3), по данным других авторов — арабскими (табл. 4, 8)).

во всех рассмотренных соединениях в пределах точности их определения. Это свидетельствует об аддитивности энтальпий испарения рассмотренных производных карборанов и дает возможность рассчитать энтальпии испарения фрагментов пероксиэфиров в наших соединениях. Кроме того, по данным работы [13] аналогичным образом определяли энтальпию испарения бензольного ядра (табл. 5) для сопоставления одинаковых фрагментов в карборан- и бензолсодержащих соединениях. Анализ данных табл. 5 показывает, что вклад бензольного ядра в энтальпию испарения не зависит от группы, связанной с ядром. Более того, вклад ядра в диалкилбензолах практически совпадает с вкладом ядра в однозамещенных производных в пределах точности эксперимента.

Проверка аддитивности энтальпий сублимации осложнена отсутствием надежной схемы расчета и величин групповых вкладов. Поэтому по данным энтальпий сублимации алканов, алкоholes и алифатических кислот [13] мы предварительно определили энтальпии сублимации (кДж/моль) групп CH<sub>3</sub> – 10.3, CH<sub>2</sub> – 8.5, COOH – 44.8. Это, в свою очередь, позволило нам рассчитать энтальпии сублимации орто- и

мета-карборановых ядер по данным работы [7] (табл. 6).

Как видно из табл. 3, мета-карборановые пероксиэфиры более летучи, чем их орто-аналоги. Эта же закономерность сохраняется и для непексидных алкилкарборанов различного строения (табл. 4). Величины вкладов групп HC≡CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OOC(O), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COO(CO) и *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> как в энтальпии испарения, так и в энтальпии сублимации изученных орто- и мета-карборансодержащих соединений неразличимы между собой и совпадают с таковыми в других соединениях (табл. 7). Энтальпии сублимации и испарения дру-

Т а б л и ц а 8

Величины энтальпий испарения  $\Delta_v H$  и сублимации  $\Delta_s H$  соединений, взятых для сравнительного расчета фрагментов

Номер соединения	Вещество	$\Delta_v H^*$	$\Delta_s H$
		кДж/моль	
15	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COO(CO)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (ж)	72.73 ± 0.41	—
16	<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COO(CO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (тв)	117.2 ± 4.0	139.5 ± 4.0
17	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COO(CO)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -(CO)OOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	128.2
18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>o</i> -CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CH (тв)	—	90.9 ± 1.0
19	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> - <i>o</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> (тв)	92.1	114.40 ± 0.27
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>m</i> -CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CH (тв)	—	87.0 ± 1.7
21	<i>p</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (тв)	—	118.4
22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (тв)	62.5	81.8

\* Выбирались наиболее надежные величины, полученные калориметрическим либо эффузионным методом.

гих соединений, взятых из работ [13—15] для расчета фрагментов, представлены в табл. 8. Таким образом, энтальпии испарения и сублимации изученных соединений аддитивны, а определенные вклады можно использовать в расчетах энтальпий парообразования соединений этого класса. Сопоставление энтальпий испарения полученных из эксперимента с рассчитанными по аддитивной схеме показывает, что более близкие к эксперименту результаты получаются в случае, если углерод карборанового ядра, связанный с функциональной группой, считать алифатическим, а не бензольным (табл. 7).

**РЕЗЮМЕ.** Определены энтальпии парообразования и плавления трех пар пероксиэфиров орто-, мета-карборанов-12. Показана аддитивность энтальпий испарения и сублимации исследованных производных карборанов. Рассчитаны энтальпии испарения и сублимации фрагментов пероксиэфиров, бензольного и карборановых ядер.

**SUMMARY.** The vaporization and melting enthalpies of the three following pairs peroxyesters ortho-, and meta-carboranes-12 were measured by the study. The additivity of the evaporation and sublimation enthalpies of the studied carborane derivatives has been indicated. The evaporation and sublimation enthalpies of peroxyesters fragments, benzoate and carborane nuclei were indicated.

Национальный университет "Львовская политехника"

1. *Виноградова С.В., Валецкий П.М., Кабачий Ю.А.* // Успехи химии. -1995. -**64**, № 4. -С. 390—413.
2. *Ольдекоп Ю.А., Наумова С.Ф., Чуркина Л.А. и др.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. -1979. -№ 1. -С. 45—50.
3. *Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. -1981. -№ 3. -С. 125—128.
4. *Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др.* // Там же. -1982. -№ 3. -С. 108—110.
5. *Гальченко Г.Л.* Химическая термодинамика / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. -М.: Изд-во МГУ, 1984.
6. *Тамм Н.Б.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 1994.
7. *Гальченко Г.Л., Павлович В.К., Шмидт Н.Е. и др.* // Тр. по химии и хим. технологии. -Горький, 1996. -Вып. 5. -С. 9—13.
8. *Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Жуковская И.А.* // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, № 4. -С. 855—860.
9. *Ольдекоп Ю.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А.* // Там же. -1978. -**48**, № 3. -С. 574—578.
10. *Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M.* // Thermochim. Acta. -1990. -**171**. -P. 169—183.
11. *Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я.* // Журн. прикл. химии. -1987. -**6**, № 1. -С. 104—108.
12. *Sabbah R., An Xu-wu J.S., Planas Leitao M.V.* // Thermochim. Acta. -1999. -**331**. -P. 93—204.
13. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. -М.: Наука, 1981.
14. *Ван-Чин-Сян Ю.Я.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 1986.
15. *Chickoks J.S., Acree W.E., Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. -2003. -**32**, № 2. -P. 519—878.

Поступила 22.10.2004