

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРАНС-ТРИЦИКЛО[7.1.0.0^{1,3}]ДЕКАНА

С.М. Пименова, В.П. Колесов, С.В. Мельханова, Т.С. Кузнецова, О.В. Кокорева,
А.Н. Зефилов

(кафедра физической химии)

В водяном калориметре с изотермической оболочкой измерена энтальпия сгорания транс-трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана. Вычислены энтальпии образования для жидкого и газообразного состояния исследованного соединения. В рамках аддитивной схемы вычислен вклад четвертичного спиратома в величину энтальпии образования.

Термохимические свойства энергоемких напряженных полициклических углеводородов представляют большой интерес для изучения влияния структурных особенностей молекул на энергетические свойства веществ [1, 2].

В настоящей работе определены стандартные энтальпии сгорания ($\Delta_c H_m^0$) и образования ($\Delta_f H_m^0$) транс-трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана.

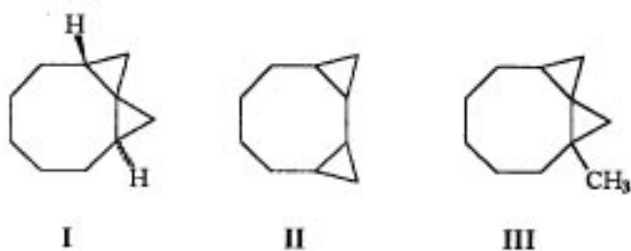
Экспериментальная часть

Синтез трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана из цис-циклооктена был выполнен в три стадии [3]:

- бромциклопропанирование цис-циклооктена бромистым метилом в присутствии биссилазиламида натрия;
- дегидробромирование образующегося бромида третбутилатом калия в ДМСО;
- циклопропанирование метиленициклопропана диазо-метаном в присутствии диацетата палладия.

Очистку образца проводили методом препаративной ГЖХ на хроматографе ПАХВ-0.8 (10% SE-30, 4.5 м, газ-носитель He, 130°/200°). Чистоту образца контролировали на хроматографе «ХРОМ-5» (15% SE-30, 3 м, 100°/180°).

Исследуемый образец содержал неразделимую смесь цис-(4 мас.%)–транс-(93 мас.%)–изомеров трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана (I), 2.6 мас.% смеси цис–транс-изомеров трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана (II), а также 0.4 мас.% 1-метил трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана (III) (рисунок).



Очищенный образец имел следующие физико-химические характеристики: $M = 136.23704$ [4], $d_4^{20} = 0.9113$ г·см⁻³, $T_{\text{кип}} = 175^\circ$.

Для определения энергии сгорания ($\Delta_b U$) вещества использовали прецизионный водяной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [5]. Температуру измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с чувствительностью $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ К. Энергетический эквивалент (W) устанавливали по эталонной бензойной кислоте ($\Delta_b U = 26434.0 \pm 2.2$ Дж·г⁻¹ при 298.15 К и стандартизованных условиях сжигания).

Образцы вещества (навески 0.08–0.12 г) герметично запаивали в ампулу из териленовой пленки толщиной 20 мкм. Бензойную кислоту (таблетки 0.20–0.25 г) использовали как вспомогательное вещество во всех калориметрических опытах. Опыт проводили следующим образом: в платиновый тигель помещали таблетку бензойной кислоты, а на нее ампулы с исследуемым веществом. Для поджигания использовали платиновую проволочку, которая была уложена на ампулу с веществом. Образец сжигали при начальной температуре опыта 298.15 ± 0.01 К. Начальное давление очищенного кислорода в бомбе составляло 3.04 МПа. В газообразных продуктах сгорания количественно определяли CO₂ весовым методом [6] (точность анализа $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г) и контролировали отсутствие СО с помощью индикаторных трубок (чувствительность анализа $6 \cdot 10^{-6}$ г).

При расчете калориметрических опытов стандартная удельная энергия сгорания бензойной кислоты была принята равной -26413.7 ± 2.2 Дж·г⁻¹, стандартная удельная энергия сгорания териленовой пленки -22944.2 ± 7.9 Дж·г⁻¹, количество CO₂, образующегося при сгорании 1 г пленки, равно 2.2872 ± 0.0003 г (измерено в настоящей работе).

Результаты опытов приведены в табл. 1, где m – масса сгоревшего вещества; $m_{\text{б.к.}}$ – масса бензойной кислоты;

Т а б л и ц а 1

Энергия сгорания трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана при T = 298.15 К, p⁰ = 0.1 МПа

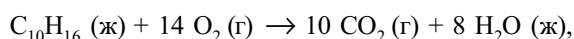
m, Г	m _{б.к.} , Г	m _{пл.} , Г	ΔR _c , Ом	W'·ΔR _c , Дж	q _{б.к.} , Дж	q _{пл.} , Дж	q _{HNO₃} , Дж	q _{ст.с.} , Дж	A, %	-Δ _c U ⁰ , Дж/г
0.085370	0.242610	0.007708	0.193844	10521.4	6408.2	176.9	4.2	6.0	99.98	459892.2
0.080052	0.258117	0.008628	0.197257	10706.6	6817.8	198.0	5.4	6.3	100.01	45958.9
0.086062	0.248503	0.006802	0.196909	10687.7	6563.9	156.1	4.2	6.1	-	45983.1
0.100205	0.228182	0.007998	0.199532	10830.1	6027.1	183.5	5.4	6.0	-	45986.7
0.116030	0.195837	0.008598	0.197392	10713.9	5172.8	197.3	4.6	5.6	99.99	45967.4
0.087000	0.246277	0.008756	0.197468	10718.0	6505.1	200.9	5.6	6.1	99.97	45981.6

Примечания. Среднее значение Δ_cU⁰ = 45977.8 ± 12.9 Дж·г⁻¹,
W' = 54277.4 ± 9.6 Дж·Ом⁻¹.

m_{пл.} – масса териленовой пленки; ΔR_c – изменение сопротивления термометра с учетом поправки на теплообмен; W'·ΔR_c – общее количество выделившейся энергии (W' – энергетический эквивалент, W' = W + Δ, где Δ – поправка на различие теплоемкостей продуктов сгорания, содержащихся в бомбе после сжигания вещества и бензойной кислоты); q_{б.к.}, q_{пл.}, q_{HNO₃} – поправки соответственно на энергию сгорания бензойной кислоты, пленки, энергию образования 0.1 N раствора HNO₃ из O₂ (г), N₂ (г) и H₂O (ж); q_{ст.с.} – поправка на приведение к стандартному состоянию (вычислена по схеме, описанной в [6]). Результаты анализа на содержание CO₂ даны как отношение A (%) массы CO₂, найденной в опыте, к массе CO₂, вычисленной из навесок веществ, взятых для сжигания.

Среднее значение -Δ_cU⁰ (табл. 1) составляет 45977.8±12.9 Дж·г⁻¹, с учетом молекулярной массы I (M = 136.23704) -Δ_cU_m⁰ = 6263.9±1.8 кДж·моль⁻¹.

Стандартная энтальпия сгорания I вычислена для реакции:



$$\Delta_c H_m^0 (ж) = -6273.8 \pm 2.1 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$$

$$(\Delta_c H_m^0 = \Delta_c U_m^0 + \Delta nRT, \text{ где } \Delta nRT = 9.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

Для учета влияния примесей II и III на величину Δ_cH_m⁰ (I) были вычислены по аддитивной схеме [9] Δ_fH_m⁰ (ж) этих примесей, а из них энтальпии сгорания Δ_cH_m⁰ (ж), которые составили -6226.4(II) и -6918.0(III), кДж·моль⁻¹. Используя эти значения, вычислили Δ_cH_m⁰ (I) = -6272.7±2.1 кДж·моль⁻¹.

Что касается разницы в энтальпиях сгорания *цис*-, *транс*-изомеров, то она обычно невелика [10]. Поскольку в исследованном образце преобладает *транс*-изомер I (93 мас.%), целесообразно отнести полученные величины энтальпий сгорания и образования именно к этому изомеру.

Т а б л и ц а 2

Термодинамические функции *транс*-трицикло[7.1.0.0^{1,3}]декана при 298.15 К (кДж·моль⁻¹)

-Δ _c H _m ⁰ (ж)	-Δ _f H _m ⁰ (ж)	-Δ _v H _m ⁰ (г)	-Δ _f H _m ⁰ (г)
6272.7±2.1	51.0±2.5	49.0	100.0

Примечание. Значение Δ_vH_m⁰ оценено по эмпирической формуле Клагеса [8].

Т а б л и ц а 3

Величина энергетического вклада четвертичного атома углерода в энтальпию образования жидких углеводородов

Используя рекомендованные значения ключевых величин $\Delta_f H_m^0 = -393.51 \pm 0.13$ кДж·моль⁻¹ для CO₂(г) и $\Delta_f H_m^0 = -285.83 \pm 0.04$ кДж·моль⁻¹ для H₂O (ж) [7], вычислена $\Delta_f H_m^0$ (ж) = 51.0 ± 2.5 кДж·моль⁻¹ для I. Все погрешности в настоящей работе рассчитаны для 5%-го уровня значимости.

Значения термодинамических функций для *транс*-трицикло [7.1.0.0^{1,3}]декана, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

На основании экспериментально полученных и литературных данных по аддитивной схеме [9] вычислены вклады на четвертичный атом углерода в величину энтальпии образования $\Delta_f H_m^0$ (ж) для различных классов соединений. Полученные величины приведены в табл. 3, откуда видно, что вклад четвертичного спироатома (C₄^{3,3} и C₄^{3,3,8}) значительно превышает вклад четвертичного атома в алкилзамещенных циклопропанах (C₄³), что свидетельствует о возникновении существенного дополнительного напряжения в молекулах, содержащих спироатом [2]. Из этой же таблицы следует, что вклад спироатома в значение $\Delta_f H_m^0$ (ж) в I и в спиросочлененных циклопропанах различается сравнительно мало.

Класс соединений	Тип атома	Значение парциального вклада в $\Delta_f H_m^0$ (ж), кДж·моль ⁻¹	Ссылки
Ациклические углеводороды	C ₄	28.1	[9]
Алкилциклопропаны	C ₄ ³	45.0	вычислено по данным [1], [10]
Спиросочлененные циклопропаны	C ₄ ^{3,3}	107.4	вычислено по данным [2]
<i>Транс</i> -трицикло[7.1.0.0 ^{1,3}]декан	C ₄ ^{3,3,8}	101.5	настоящая работа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесов В.П., Козина М.И. // Усп. хим. 1986. **55**. С. 1603.
2. Лукьянова В.А., Пименова С.М., Колесов В.П. и др. // ЖФХ. 1993. **67**. С. 1145.
3. Zefirov N.S., Kuznetsova T.S., Eremenko O.V. et al. // J. Org. Chem. 1997. **59**. P. 4087.
4. Handbook of chemistry and physics / Ed. by R. David. N.Y., 1996.
5. Козина М.П., Скуратов С.М., Штехер С.М. и др. // ЖФХ. 1961. **35**. С. 2316.
6. Rossini F.D. / Experimental Thermochemistry. Ed. by F. Rossini. N.Y., 1956. **1**.
7. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics. // Ed. by I.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; L. 1989. P. 271.
8. Klages F. // Chem. Ber. 1949. **82**. S. 358.
9. Грикина О.Е., Татевский В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1988. **29**. С. 22.
10. Pimenova S.M., Kozina M.P., Kolesov V.P. // Thermochimica Acta. 1993. **221**. P. 139.

Поступила в редакцию 25.03.97