

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Колесов В. П., Козина М. П.

Рассмотрены достижения в области термохимии органических, главным образом циклических, и галогенорганических соединений. Дан детальный анализ работ по термодинамике реакций полимеризации циклических соединений, определению стандартных энтальпий образования циклических и галогенорганических соединений, установлению зависимостей стандартных энтальпий образования и энергий напряжения молекул от их строения. Библиография — 213 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1603
II. Единицы измерения, вспомогательные величины и расчет энергии напряжения	1604
III. Термохимия реакций полимеризации гетероциклических соединений	1605
IV. Энтальпии сгорания разветвленных алканов	1609
V. Термохимия циклических углеводородов и их производных	1609
VI. Термохимия галогенорганических соединений	1624
VII. Заключение	1627

I. ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальное исследование термохимических свойств органических соединений является для русской термохимии традиционным. В основанной В. Ф. Лугининым лаборатории термохимии МГУ (1891 г.) определение теплот сгорания органических соединений в калориметрической бомбе было основным экспериментальным методом [1, 2].

После Лугинина работу по термохимии органических соединений продолжал его ученик и сотрудник П. В. Зубов [3—7]. Большой вклад в развитие методики определения теплот сгорания внес М. М. Попов. В 1914 г. он совместно с В. В. Свентославским впервые предложил использовать для градуировки калориметров единый первичный стандарт — бензойную кислоту [8]. В 1934 г. Попов и Широких [9] изготовили первый калориметр с движущейся бомбой и тем самым ввели в калориметрическую практику новый метод, оказавшийся необычайно полезным для исследования галоген-, сера-, кремний-, металлоорганических соединений и многих других веществ относительно сложного состава.

Работы С. М. Скуратова и его сотrud., в которых была сконструирована самоуплотняющаяся калориметрическая бомба и использована новая модель высокочувствительного ртутного термометра, привели к созданию прецизионной калориметрической аппаратуры, мало отличающейся от современной [10, 11]. Резкое повышение точности определения теплот сгорания дало возможность обнаруживать весьма тонкие энергетические эффекты (взаимное влияние атомов и групп, различие в свойствах изомеров и т. д.). Дальнейшее совершенствование аппаратуры и методики для калориметров со стационарными бомбами шло по линии совершенствования средств измерения температуры, техники проведения калориметрического опыта и аналитической части термохимического эксперимента [12—14].

¹ В 1984 году исполнилось 150 лет со дня рождения известного русского химика, ученика М. Берто, профессора Московского университета В. Ф. Лугинина. Обзор написан к этому юбилею.

Удельные энергии сгорания стандартных веществ при 298 К

Вещество *	$-\Delta U_c^0/M$, Дж/г			
	Данные лаборатории термодимии МГУ	Ссылки	Данные других авторов	Ссылки
Янтарная кислота (т)	12638,3 \pm 3,4	[10]	12638,5 \pm 1,5**	[28]
пара-Хлорбензойная кислота (т)	19569,4 \pm 3,8	[19]	19566,6 \pm 1,9**	[28]
α , d -Глюкоза (т)	15559,7 \pm 3,0	[26]	15557,9 \pm 1,6	[29]
α , α , α -Трифтортолуол (ж)	23058,6 \pm 2,9	[27]	23064 \pm 14	[30]
			23051,2 \pm 2,8	[31]

* Здесь и далее в скобках указано состояние вещества: (ж) — жидкое, (т) — твердое, (г) — газообразное.

** Значения, рекомендованные ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

Определение стандартных энтальпий образования газообразных фтор- и фторхлорзамещенных низших углеводородов проводилось в основном двумя методами: измерением энтальпии реакции со щелочными металлами (ΔH) [15, 16] и измерением стандартной энтальпии сгорания в кислороде (ΔH_c^0) [17, 18]. По мере расширения круга исследуемых веществ и совершенствования экспериментальной техники значение метода сжигания в кислороде благодаря его универсальности все возрастало. Усовершенствование методики определения энергий сгорания в калориметрах с вращающейся бомбой позволило применить ее для исследования целого ряда новых групп галогенорганических соединений: для веществ, содержащих разные группы галогенов (например, CF_3CHClBr , $\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{FCl}$), для газообразных и легколетучих фреонов (например, $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$, $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$), для перфторированных соединений и т. д. [19—21]. Особое место занимает разработка методики сжигания газообразных веществ в сжиженном состоянии в калориметрической бомбе, впервые примененной в опытах по определению энергии сгорания трифторхлорэтилена [22]. Правильность полученных результатов подтверждается анализом литературных данных [20, 23—25]. Методика определения энтальпий сгорания сжиженных газов открывает широкие возможности для исследования термодимических свойств веществ, которые в газообразном состоянии не сгорают в бомбе нацело.

Надежность методов определения энергий сгорания органических и галогенорганических веществ в калориметрах со стационарными и вращающимися бомбами доказана измерением энергий сгорания вторичных стандартов и высокочистых образцов хорошо исследованных веществ (табл. 1).

В настоящем обзоре мы, естественно, не имели возможности проанализировать весь имеющийся экспериментальный материал по термодимии органических и галогенорганических соединений и были вынуждены ограничиться теми направлениями, которые развивались в лаборатории термодимии МГУ с привлечением литературных данных для смежных областей термодимии. Почти весь материал обзора укладывается в три основных направления: термодимия реакций полимеризации гетероциклических соединений, термодимия циклических углеводородов и их производных и термодимия галогенорганических соединений. Толчком к развitiю каждого из них были неотложные потребности промышленности.

II. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ НАПРЯЖЕНИЯ

Энтальпии образования органических и галогенорганических соединений (ΔH_f^0), приведенные в настоящем обзоре, представляют собой систему взаимно согласованных величин. Чтобы обеспечить это, все значе-

ния энтальпий образования пересчитаны на основе ключевых величин, выбранных международной комиссией по наиболее надежным работам, выполненным в последние годы, и рекомендованных КОДАТА [32]. Поскольку для некоторых ключевых величин (например, ΔH_f^0 растворов HF) рекомендованные КОДАТА значения существенно отличаются от принятых ранее [33, 34], приведенные в настоящей статье величины ΔH_f^0 фторорганических соединений также нередко отличаются от значений, опубликованных в экспериментальных или обзорных работах.

Все термохимические величины в настоящем обзоре выражены в джоулях в соответствии с международной системой единиц СИ. Пересчет данных, представленных в оригинальных работах в калориях, сделан на основе соотношения 1 кал = 4,184 Дж [35]. Значения атомных весов приняты по данным [36]. Энтальпии разбавления растворов HF взяты из работы [37], растворов HCl — из [38]. Теплоемкости индивидуальных веществ взяты из справочника [33], а теплоемкости растворов — из [39].

Значения энергии напряжения E_n циклических соединений, рассматриваемые в настоящей работе, получены как разность экспериментальных величин ΔH_f^0 и величин, рассчитанных по аддитивной схеме для ненапряженных ациклических молекул с тем же числом и характером связей:

$$E_n = \Delta H_{f,(r),э}^0 - \Delta H_{f,(r),р}^0$$

где $\Delta H_{f,(r),э}^0$ — экспериментальное значение стандартной энтальпии образования газообразного соединения, а $\Delta H_{f,(r),р}^0$ — рассчитанное значение, равное сумме соответствующих групповых вкладов, взятых из работы [40]. Для некоторых групп соединений E_n рассчитывали аналогичным образом как разность экспериментальных и рассчитанных энтальпий сгорания. Вклад групп $-\text{CH}_2-$ в величину $\Delta H_{с(г)}^0$ в этих расчетах принят равным $-658,63$ кДж/моль [40]; вклады других групп приведены в соответствующих таблицах обзора. В некоторых, специально оговоренных, случаях значения E_n оказалось возможным рассчитать лишь для жидкого состояния; в этом случае вклад группы $-\text{CH}_2-$ взят из работ [41, 42].

Такой расчет дает условные величины E_n , поскольку результат зависит от выбора аддитивной схемы для расчета ΔH_f^0 ненапряженного аналога и, кроме того, расчет не учитывает различия в тепловой и нулевой энергиях, а также различия между внутренней энергией и энтальпией для реальной циклической молекулы и гипотетической молекулы, принятой за ненапряженную. Влияние этих неучтенных энергетических различий на E_n рассмотрено в [43]; оно относительно невелико и является примерно постоянным в каждом из рядов циклических соединений, поэтому при сравнении значений E_n соединений одного ряда ошибка, вызванная неучетом их, будет несущественна.

Вопросы, связанные с природой напряжения и со сложностями при количественном анализе величин E_n , рассмотрены также в работах [44—46]. Условность величин E_n не препятствует сопоставлению и обсуждению реакционной способности соединений одного ряда [47] и зависимости ΔH_f^0 от их структуры [43, 48].

Величины ΔH_c^0 , ΔH_f^0 и E_n , приведенные ниже, относятся к 298,15 К (кроме специально оговоренных случаев). Погрешности термохимических величин выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%.

III. ТЕРМОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

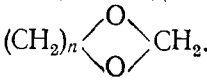
Исследование термодинамических свойств лактамов и их N-метилзамещенных представляет большой интерес с точки зрения изучения способности этих соединений к полимеризации. Известно, что реакционная способность гетероциклических соединений сильно зависит от числа членов в цикле. Это наблюдается и для ряда лактамов, способность которых к полимеризации последовательно уменьшается при переходе от восьми-

членного цикла (ζ -энантиолактама) к пятичленному (α -пирролидон) [49]. Способность лактамов полимеризоваться можно строго характеризовать изменением энергии Гиббса в реакции полимеризации при соответствующей температуре. Для определения этой величины необходимы, как правило, прямые измерения энтальпии полимеризации, а также измерение абсолютных энтропий мономеров и полимеров; и те и другие измерения весьма трудоемки и даже не всегда возможны.

Однако можно существенно приблизиться к решению этой задачи, используя данные по энтальпиям сгорания мономеров. Так, в [49] показано, что одним из факторов, определяющих различную способность лактамов к полимеризации, является энергия напряжения цикла E_n . Величины E_n , вычисленные в [49] из экспериментально измеренных энтальпий сгорания лактамов с использованием данных [50], для ζ -энантиолактама, ϵ -капролактама, α -пиперидона и α -пирролидона при 75°С составляют 22,2; 15,9; 9,2 и 4,6 кДж/моль соответственно. Уменьшение E_n с уменьшением числа членов в цикле ($8 > 7 > 6 > 5$) симбатно изменению способности лактамов к полимеризации. Прямое измерение энтальпии полимеризации капролактама и энантиолактама [42, 51], а также вычисление энтальпии полимеризации этих веществ из экспериментально измеренных значений ΔH_c^0 полимера и мономера [52] привели к числам, в пределах погрешности совпадающим с E_n из работы [49]. В [49] на примерах 5- и 7-метилкапролактамов показано также, что замещение метилом атома N метиленовой группы не влияет существенно на напряженность цикла.

Что касается замещения при атоме N, то оно сильнее понижает способность лактамов к полимеризации, нежели замещение при атоме C [53]. Предполагалось, что N-замещенные лактамы вообще не способны полимеризоваться, но позднее было установлено, что N-метилэнантиолактамы все же вступают в реакцию полимеризации [54]. Энергии напряжения N-метилзамещенных лактамов рассчитаны в [55] из экспериментально измеренных значений энтальпий сгорания (ΔH_c^0 (ж)); при 298 К они равны 16,1; 9,2; -2,6 и 2,7 кДж/моль соответственно для соединений с числом членов в цикле от 8 до 5. Эти данные показывают, что N-метилзамещенные лактамы имеют существенно меньшие значения E_n по сравнению с их незамещенными аналогами. Самая высокая величина E_n наблюдается для N-метилэнантиолактама; она приблизительно равна E_n незамещенного ϵ -капролактама. В обоих рядах соединений при температуре 200–250°С и давлении 100 кПа вещества не полимеризуются в присутствии активаторов, если $E_n < 12$ кДж/моль [55].

Для более точного описания способности веществ вступать в реакцию полимеризации необходимо принимать во внимание изменение энтропии в этой реакции. Поскольку для незамещенных лактамов и некоторых полимеров значения энтропий измерены экспериментально [52], имеется возможность проверить и уточнить сделанные выше выводы. Из сопоставления термодинамических функций, рассчитанных в [52] для реакции полимеризации четырех лактамов, видно, что для капролактама и энантиолактама между величинами ΔH и ΔG полимеризации нет существенного различия и учет энтропийного члена в этих случаях не влияет на выводы, сделанные выше на основе анализа только величин E_n . Для реакций полимеризации α -пирролидона и α -пиперидона различие между изменениями энтальпий и энергии Гиббса заметно больше, поскольку здесь больше изменение энтропии ΔS . Однако и в этих случаях качественные выводы, сделанные на основе анализа величин E_n , сохраняются. Более того, поскольку энтропия α -пирролидона и α -пиперидона больше, чем энтропия соответствующих линейных полимеров, учет энтропийного члена для реакции полимеризации этих веществ приводит к тому, что значения энергии Гиббса для обеих реакций оказываются положительными.

Термохимия реакций полимеризации кислородсодержащих соединений была изучена на примере циклических формалей $(CH_2)_n$ .

Энтальпии сгорания и энергии напряжения этих веществ представлены в табл. 2. При расчете E_n вклад группы $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ в стандартную энтальпию сгорания в газообразном состоянии, $\Delta H_c^\circ(\text{г})$, равный $-395,1$ кДж/моль, вычислен как разность значения $\Delta H_c^\circ(\text{г})$ ди-*n*-бутилформаль (табл. 2) и *n*-октана ($-5512,05 \pm 2,9$ кДж/моль [50]). Энтальпии испарения, необходимые для расчета $\Delta H_c^\circ(\text{г})$, вычислены в [57] по полуэмпирическим формулам, приведенным в работе [60]. Пересчет стандартных энтальпий испарения, ΔH_v , к температуре 298 К сделан по формуле Уотсона [61]. Для сравнения в табл. 2 приведены также значения E_n цикланов; сходство зависимости E_n от *n* в этих двух рядах очевидно.

Энергии напряжения исследованных формалей, как следует из табл. 2, сильно зависят от числа членов в цикле и убывают в ряду $8 > 5 > 7 > 6$. Равновесная полимеризация циклических формалей при $100-150^\circ\text{C}$ была изучена в работе [62], из которой следует, что способность циклических формалей к полимеризации в зависимости от числа членов в цикле убывает в ряду $8 > 7 > 5 > 6$, т. е. так же, как и в случае лактамов, в основном определяется энергией напряжения. Действительно, для пятичленного и семичленного циклов значения E_n формалей близки и равновесный выход полимеров также различается не очень сильно. Наблюдаемая все же перестановка формалей с пятью и семью членами в цикле объясняется, вероятно, влиянием энтропии полимеризации. Как следует из общих соображений, с уменьшением числа членов в цикле разность энтропий линейного полимера (в расчете на соответствующее звено) и мономера должна уменьшаться. Экспериментальные данные по энтропии полимеризации лактамов подтверждают это. В работе [52] показано, что при уменьшении числа членов в цикле от 8 до 5 значение ΔS постепенно уменьшается, меняя при этом знак. Если для восьми- и семичленного циклов изменение энтропии благоприятно для процесса полимеризации, то для пяти- и шестичленного циклов оно становится неблагоприятным, и реакция полимеризации осуществляется за счет изменения энтальпии, или иначе говоря, E_n . Можно с полным основанием предполагать, что зависимость ΔS полимеризации от *n* носит такой же характер и для циклических формалей.

Отметим, что хотя термохимическое исследование гетероциклических соединений проводилось для выяснения и уточнения их способности к полимеризации, измерение энергий напряжения имеет более широкое значение. Можно ожидать, что при сравнительно больших величинах E_n будут легче осуществляться и другие реакции, протекающие с размыканием цикла и образованием продуктов нормального строения. Для гетероциклических соединений известно много примеров различной реакционной способности веществ в зависимости от размера кольца. Так, тетрагидрофуран более реакционноспособен, чем тетрагидропиран; пятичленные глюкозиды более реакционноспособны, чем шестичленные, а пятичленные γ -моносахариды, в отличие от шестичленных, настолько неустойчивы, что даже не выделены в свободном состоянии [26].

Энтальпии сгорания нескольких моносахаридов, а также некоторых других кислородсодержащих циклических соединений приведены в табл. 3. Для расчета E_n кислородсодержащих циклических соединений использован вклад в ΔH_c° группы $-\text{O}-$, найденный как разность ΔH_c° *n*-дибутилового эфира (табл. 3) и *n*-октана [50] и равный $125,0$ кДж/моль для газообразного состояния. Из сравнения данных, полученных для простейших кислородсодержащих гетероциклов — тетрагидрофурана и тетрагидропирана видно, что энергия напряжения шестичленного цикла близка к нулю, в то время как энергия напряжения пятичленного цикла составляет ~ 24 кДж/моль. Близкие к этому результаты приведены выше для циклических формалей и лактамов.

Анализ величин ΔH_c° углеводов и других кислородсодержащих циклических соединений позволил прийти к выводу [26, 68], что для них свойственны те же закономерности, которые характерны для соединений других классов. Таким образом, для углеводов, молекулы которых со-

Таблица 2

Энтальпии сгорания, испарения и энергии напряжения циклических формалей при 298 К (в кДж/моль)

Вещество	n *	$-\Delta H_c^0$ (ж)	ΔH_v^0	$-\Delta H_c^0$ (г)	E_n	
					формали	цикланы
Этиленформаль (ж)	5	1700,4 \pm 4,2 [56]	35,6 \pm 0,4 [56]	—	—	—
	5	1704,8 \pm 0,5 [57]	33,5 [57]	1738,3	25,7	26,4
Триметиленформаль (ж)	6	2322,1 \pm 5,8 [56]	35,6 \pm 0,8 [56]	—	—	—
	6	2340,8 \pm 0,6 [58]	—	—	—	—
	6	2331,9 \pm 0,8 [59]	—	—	—	—
	6	2331,4 \pm 0,8 [57]	38,5 [57]	2369,9	—1,1	0
Тетраметиленформаль (ж)	7	3008,8 \pm 0,9 [57]	40,2 [57]	3049,0	19,4	26,8
Пентаметиленформаль (ж)	8	3697,7 \pm 1,1 [57]	43,9 [57]	3741,6	53,3	41,4
Ди-н-бутилформаль (ж)	—	5850,2 \pm 1,8 [57]	56,9 [57]	5907,1	—	—

Примечание. В этой и последующих таблицах ссылки даны на оригинальные работы, в которых экспериментально получены значения ΔH_c^0 или ΔH_v^0 . Значения, вычисленные авторами настоящего обзора из приведенных в таблицах данных, приведены без ссылок. При наличии нескольких экспериментальных работ значение E_n вычисляли по наиболее надежным данным и помещали его в той же строке.

Погрешность исходных экспериментальных величин приведена по оригинальным работам. Погрешность вычисленных величин приведена в тех случаях, когда они получены из надежных экспериментальных данных, имеющих авторскую оценку погрешности.

Если экспериментальные данные относились к температуре, отличающейся от 298 К, они были пересчитаны нами к стандартной температуре.

* Число членов в цикле.

Таблица 3

Энтальпии сгорания, испарения и энергии напряжения некоторых кислородсодержащих циклических соединений при 298 К (в кДж/моль)

Вещество	n	$-\Delta H_c^0$	ΔH_v^0	$-\Delta H_c^0$ (г)	E_n
Тетрагидрофуран (ж)	5	2501,2 \pm 0,4 [26]	32,5 \pm 0,2 [63]	2533,7 \pm 0,5	24,2
	5	—	—	2533,2 \pm 0,7 [64]	—
Тетрагидропиран (ж)	6	3137,6 \pm 0,8 [26]	34,9 \pm 0,8 [65]	3172,5 \pm 1,1	4,3
	6	—	—	3173,3 \pm 1,0 [64]	—
2-Метокситетрагидропиран (ж)	6	3633,8 \pm 1,2 [26]	—	—	—
αd -Ксилоза (т)	6	2338,9 \pm 0,8 [26]	—	—	—
αd -Глюкоза (т)	6	2803,2 \pm 0,6 [26]	—	—	—
	6	2802,7 \pm 0,6 [50]	—	—	—
βd -Метилглюкофуранозид (ж)	5	3552,6 \pm 0,8 [26]	—	—	(22,0)*
βd -Метилглюкопиранозид (т)	6	3517,9 \pm 0,4 [26]	—	—	—
αd -Метилглюкопиранозид (т)	6	3522,1 \pm 0,8 [26]	—	—	—
н-Дибутиловый эфир (ж)	—	5343,4 \pm 3,3 [26]	44,4 [66]	5387,8	—
	—	5342,6 \pm 0,9 [67]	44,4 [66]	5387,0	—

* В этой и последующих таблицах круглыми скобками отмечены величины, вычисленные из недостаточно надежных данных или же с использованием приближенных методов.

держат большое число полярных функциональных групп, вполне возможен простейший аддитивный расчет термодинамических величин. Основываясь на этом, авторы работ [26, 68] оценили E_n пятичленного βd -метилглюкофуранозид, сопоставляя его энтальпию сгорания с ΔH_c^0 шестичленного βd -метилглюкопиранозид и приняв, что для последнего, по аналогии с другими шестичленными циклами, $E_n \approx 0$. Поскольку величины ΔH_v^0 этих веществ неизвестны, оценку можно было выполнить только для жидкого состояния. Как видно из табл. 3, ΔH_c^0 этих двух глюкозидов при одинаковых брутто-формулах различаются на ~ 30 кДж/моль. Приняв во внимание энтальпию плавления αd -метилглюкопиранозид,

авторы [26, 68] получили энергию напряжения βd -метилглюкофуранозиды равной ~ 22 кДж/моль, что очень близко к E_n тетрагидрофурана и других пятичленных циклов. Значительной энергией напряжения, по-видимому, и объясняется повышенная реакционная способность пятичленных циклов. Полимеризация γ -моносахаридов, а также других низкомолекулярных циклических соединений, возможная благодаря высокой E_n , вероятно, играет значительную роль при биосинтезе высших углеводов в природе.

С исследованием циклических лактамов тесно связано изучение взаимного влияния аминогруппы и кислородсодержащих групп. В работе [69] измерены значения ΔH_c° алифатических аминокислот и оценена энергия взаимодействия amino- и карбоксильных групп, составляющая ~ 13 кДж/моль. Близость значений ΔH_c° для разных аминокaproновых кислот с различным положением аминогруппы свидетельствует о приблизительно постоянстве энергии этого взаимодействия.

IV. ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ

Измерение энтальпий сгорания и образования разветвленных алканов дало возможность оценить вклад взаимодействия близко расположенных атомов водорода, например в метильных группах четвертичных атомов углерода, разделенных одной метиленовой группой. Это взаимодействие не учитывалось константами аддитивной схемы, предложенной для расчета энтальпий образования углеводородов [70]. В то время как среднее значение разности экспериментальных и вычисленных в [70] значений ΔH_c° составляло ± 2 кДж/моль, в трех случаях: для 2,2,4-триметилпентана, 2,2,3,4-тетраметилпентана и 2,2,4,4-тетраметилпентана были отмечены отклонения вычисленных значений от опытных, превышающие ошибку эксперимента. Авторы работ [70, 71] предвидели, что взаимодействие метильных групп в подобных веществах может быть существенным. В [72] отмечено, что в случае 2,2,4,4-тетраметилпентана расстояние между наиболее близко расположенными атомами H из CH_3 -групп в положениях 2 и 4, вычисленное в предположении «шахматной» конфигурации, составляет 0,0729 нм, тогда как, например, в метиле оно равно 0,1786 нм. Такое аномальное сближение атомов H должно приводить к изменению внутренней энергии, которое остается значительным, даже если принять во внимание, что оно несколько снижается за счет поворота метильных групп, приводящего к искажению валентных углов.

Количественно энергия этого взаимодействия определена в работе [73] путем измерения энтальпий сгорания нескольких разветвленных алканов. Правильность определения ΔH_c° для 2,2,4,4-тетраметилпентана в [73] подтверждена хорошим согласованием этой величины с результатом работы [74]. Полученные данные использованы для вычисления поправки, которую следует учитывать, рассчитывая по аддитивной схеме с учетом первого окружения [70] значения ΔH_c° всех алканов, содержащих близко расположенные атомы H, т. е. фрагменты $\text{C}(3)-\text{C}-\text{C}(4)$ или $\text{C}(4)-\text{C}-\text{C}(4)$. С учетом этой поправки энтальпию сгорания разветвленных алканов при 298 К вычисляют по формуле [72]:

$$\Delta H_c^\circ, \text{ кДж/моль} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 n_{ij} H_{t(j,c)} - 10,13k$$

где $k=1$ для каждого фрагмента $\text{C}(3)-\text{C}-\text{C}(4)$ и $k=2$ для каждого фрагмента $\text{C}(4)-\text{C}-\text{C}(4)$; $j \neq 1$.

V. ТЕРМОХИМИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

В последние годы в термохимии органических соединений большое внимание уделяется исследованию циклических углеводородов и их простейших производных. Особый интерес к термохимии циклических со-

единений определяется в основном двумя причинами: 1) высокой удельной энергией сгорания ряда веществ, принадлежащих к этому классу; 2) специфическими термохимическими закономерностями, которые характерны для циклических соединений, но до сих пор еще мало изучены.

Из числа этих веществ соединения с малыми циклами (трех- и четырехчленными) являются особенно интересными объектами вследствие их структурного и химического своеобразия. Поэтому им уделено особое внимание в настоящем обзоре. Мы не останавливаемся на анализе термохимических данных для других моноциклов и их производных, так как они немногочисленны и, кроме того, хорошо известны [50, 75].

1. Трех- и четырехчленные циклы

Изменение энергии напряжения трехчленного цикла в замещенных циклопропанах и циклопропенах показано в табл. 4. Природа связей в циклопропане и взаимодействие цикла с заместителями являются предметом многих теоретических исследований [76–79]. В [79], например, рассмотрено взаимодействие трехчленного цикла с различными заместителями, прежде всего π -донорами и π -акцепторами, в рамках метода возмущения молекулярных орбиталей. Эффект взаимодействия оценивался в [79] главным образом по изменению геометрии цикла. Однако, как видно из той же работы, этот критерий далеко не всегда является достаточно чувствительным.

Термохимические данные по производным циклопропана довольно многочисленны и представляют несомненный интерес. Результаты измерения ΔH_c° и E_π замещенных циклопропанов, представленные в табл. 4, показывают, что взаимодействие заместителя с трехчленным циклом носит сложный характер, и влияние стабилизации (или дестабилизации) цикла не всегда совпадает с предполагаемым. Относительно небольшой эффект вызывает замещение водорода одной или двумя метильными группами. Для 1,1,2-триметилциклопропана и 1,1,2,2-тетраметилциклопропана наблюдается значительное уменьшение E_π , далеко выходящее за пределы экспериментальных погрешностей. Однако этот эффект не отмечен у 1,1-диметил-2-*n*-алкилциклопропанов. Как показано в работе [85], наличие в молекулах соединений этого ряда напряженного трехчленного цикла практически не сказывается на энергиях связей в боковой цепи; это позволило авторам [85] предложить формулу для расчета ΔH_c° жидких 2,2-диметил-1-*n*-алкилциклопропанов, начиная с 2,2-диметил-1-этилциклопропана:

$$-\Delta H_c^\circ(\text{ж}), \text{ кДж/моль} = 4665,2 + (n - 7) 653,7$$

где $n \geq 7$ — число углеродных атомов в молекуле.

Энергии напряжения *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-диметил-3,3-дихлорциклопропана оказались значительно выше, чем E_π их углеводородных аналогов. Этот вывод следует рассматривать как предварительный, так как величины ΔH_c° этих соединений получены приближенной оценкой, а при расчете ΔH_f° (г) гипотетического ненапряженного соединения использовано не вполне надежное значение энергетического вклада группы $\text{C}-(\text{Cl})_2(\text{C})_2$ из работы [40].

Введение экзоциклической двойной связи значительно увеличивает энергию напряжения цикла, что видно на примере метиленциклопропана. При расчете E_π триметиленциклопропана принято, что вклад группы $\text{C}_a-(\text{C}_d)_2$ в ΔH_f° равен вкладу группы $\text{C}_a-(\text{C}_d)(\text{C})$; к тому же и точность измерения ΔH_f° (г) невысока. Это вынуждает рассматривать результат расчета E_π как приближенный. Однако факт значительного увеличения E_π и в этом случае вряд ли может вызывать сомнение (см. табл. 4). В то же время энергия напряжения алкенил- и алкинилзамещенных циклопропанов, в которых двойная (или тройная) связь отделена от цикла одинарной связью, близка к E_π циклопропана; для большинства соединений различие лежит в пределах погрешностей эксперимента. Это свидетельствует об отсутствии в большинстве случаев значительного

Таблица 4

Энтальпии сгорания, образования, испарения (сублимации) и энергии напряжения циклопропана, циклопропена и их замещенных при 298 К (в кДж/моль)

Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж или т)	ΔH_v^0 или ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	E_H
Циклопропан (г)	2091,3 \pm 0,5 [80]	—	—	53,3 \pm 0,5	115,4
Метилциклопропан (ж)	2719,1 \pm 0,6 [81]	1,7 \pm 0,6	22,6*	24,3	115,8
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопропан (ж)	3370,4 \pm 0,6 [81]	—26,3 \pm 0,6	28,0*	1,7	122,7
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопропан (ж)	3366,0 \pm 0,8 [81]	—30,7 \pm 0,8	26,9*	—3,8	117,2
1,1-Диметилциклопропан (ж)	3363,4 \pm 0,7 [82]	—33,3 \pm 0,7	25,1 \pm 0,8 [83]	—8,2 \pm 1,2	115,5
1,1,2-Триметилциклопропан (ж)	3979,9 \pm 0,8 [81]	—96,2 \pm 0,8	30,5*	—65,7	87,4
1,1,2,2-Тетраметилциклопропан (ж)	4635,6 \pm 0,8 [81]	—119,8 \pm 0,8	33,6*	—86,2	99,0
Этилциклопропан (ж)	3371,9 \pm 0,8 [81]	—24,8 \pm 0,8	28,2*	3,4	115,7
	3384,0 [84]	—	—	—	—
1-Этил-2,2-диметилциклопропан (ж)	4665,2 \pm 0,8 [85]	—90,2 \pm 0,8	33,5*	—56,7	117,1
1-Пропил-2,2-диметилциклопропан (ж)	5318,7 \pm 1,7 [85]	—116,0 \pm 1,7	38,9*	—77,1	117,4
Гексилциклопропан (ж)	5513,7** [84]	—314,5	—	—	—
1-Гексил-2,2-диметилциклопропан (ж)	7279,0 \pm 1,7 [85]	—193,0 \pm 1,7	51,6*	—141,4	115,2
<i>цис</i> -1,2-Диэтилциклопропан (ж)	4675,5 \pm 1,3 [86]	—79,9 \pm 1,3	35,4 \pm 0,8 [86]	—44,5 \pm 1,5	117,9
<i>транс</i> -1,2-Диэтилциклопропан (ж)	4672,1 \pm 2,1 [86]	—83,3 \pm 1,2	34,3 \pm 0,8 [86]	—49,0 \pm 2,3	113,4
<i>цис</i> -1,2-Диметил-3,3-дихлорциклопропан (ж)	3071,3 \pm 0,9 [87]	—86,9 \pm 0,9	(39,5)***	—47,4	(134,4)
<i>транс</i> -1,2-Диметил-3,3-дихлорциклопропан (ж)	3067,9 \pm 1,1 [87]	—90,2 \pm 1,1	(39,5)***	—50,7	(131,1)
Бициклопропил (ж)	3886,0 \pm 3,0 [88]	95,9 \pm 3,0	33,5 \pm 1,2 [88]	129,4 \pm 3,2	228,1
Этенилциклопропан (ж)	3213,3 \pm 0,8 [89]	102,5 \pm 0,8	28,7 \pm 1,3 [89]	131,2 \pm 1,5	116,7
	3233,4 [84]	122,6	—	—	—
	—	98,7 [90]	—	—	—
Изопропенилциклопропан (ж)	3851,4 \pm 1,3 [91]	61,2 \pm 1,3	28,4 \pm 0,2 [91]	89,6 \pm 1,3	109,9
3-Циклопропилбутadiен-1,2 (ж)	4379,5 \pm 1,7 [91]	195,8 \pm 1,7	37,7*	233,5	110,7
Этинициклопропан (ж)	3086,1 \pm 0,8 [89]	261,1 \pm 0,8	30,9 \pm 1,5 [89]	292,0 \pm 1,7	112,7
Метиленциклопропан (г)	2632,1 \pm 1,8 [92]	—	—	200,5 \pm 1,8	170,9
Триметиленциклопропан (г)	—	—	—	395,8 [93]	(205,4)

Таблица 4 (окончание)

Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж или т)	ΔH_v^0 или ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	E_H
1,1-Диэтинилциклопропан (ж)	4113,0 \pm 0,8 [91]	500,9 \pm 0,8	37,6*	538,5	113,5
Дициклопропилдиацетилен (ж)	5869,5 \pm 1,7****	505,2 \pm 1,7	58,2 \pm 1,0****	563,4 \pm 2,0	183,0
Фенилциклопропан (ж)	5071,0 \pm 0,9 [94]	100,3 \pm 0,9	50,22 \pm 0,10 [95]	150,5 \pm 0,9	103,9
	5076,4 \pm [84]	105,7	—	—	—
1,1-Дифенилциклопропан (ж)	8088,9 \pm 3,3 [94]	185,4 \pm 3,3	65,5*	250,9	—
<i>цис</i> -1,2-Дифенилциклопропан (ж)	8082,2 \pm 0,8 [94]	178,7 \pm 2,1	—	—	—
<i>транс</i> -1,2-Дифенилциклопропан (ж)	8059,7 \pm 2,5 [94]	166,2 \pm 3,2	66,6*	232,8	77,4
2-Метил-1-циклопропилбензол (ж)	5725,4 \pm 0,8 [96]	75,4 \pm 1,2	52,0*	127,4	113,8
2,4-Диметил-1-циклопропилбензол (ж)	6366,0 \pm 1,3 [96]	36,4 \pm 1,3	55,0*	91,4	110,7
2,4,6-Триметил-1-циклопропилбензол (ж)	7014,1 \pm 2,1 [96]	5,4 \pm 2,1	58,3*	63,7	115,9
4-Изопропил-1-циклопропилбензол (ж)	7022,8 \pm 1,7 [96]	14,2 \pm 1,7	—	—	—
Метилциклопропилкетон (ж)	2956,2 \pm 1,0 [97]	154,7 \pm 1,0	39,41 \pm 0,09 [98]	—115,3 \pm 1,0	106,3
<i>цис</i> -2-Карбокси-1-фенилциклопропан (т)	5043,4 \pm 2,1 [99]	—320,9 \pm 2,1	103,3 \pm 0,6 [91]	—217,6 \pm 2,2	115,1
<i>транс</i> -2-Карбокси-1-фенилциклопропан (т)	5032,1 \pm 2,1 [99]	—332,1 \pm 2,1	104,8 \pm 0,2 [91]	—227,4 \pm 2,1	101,2
<i>цис</i> -2-Этоксикарбонил-1-фенилциклопропан (ж)	6423,1 \pm 1,2 [91]	—299,9 \pm 1,2	70,7 \pm 0,6 [91]	—229,2 \pm 1,3	101,7
<i>транс</i> -2-Этоксикарбонил-1-фенилциклопропан (т)	6385,8 \pm 1,2 [91]	—337,2 \pm 1,2	96,9 \pm 0,4 [91]	—240,3 \pm 1,3	90,6
Циклопропен (г)	2029,2 \pm 2,5 [50]	—	—	277,1 \pm 2,5	225,2
Метилциклопропен (г)	2675,1 \pm 1,1 [92]	—	—	243,6 \pm 1,1	224,5
1,3,3-Триметилциклопропен (ж)	3927,9 \pm 0,8 [91]	137,7 \pm 0,8	26,8 \pm 1,7 [91]	164,5 \pm 1,9	199,8
Спиропентан (ж)	3296,0 \pm 0,7 [100]	—	—	185,1 \pm 0,7	265,8
	3258,4 \pm 1,3 [101]	147,5 \pm 1,3	27,53 \pm 0,04 [102]	175,0 \pm 1,3	—

* Энтальпия испарения рассчитана по формуле Клаггеса [103].

** Значение ΔH_c^0 гексидциклопропана, приведенное в [84] и цитированное также в [50], резко выпадает из ряда величин ΔH_c^0 других замещенных циклопропана.

*** Значения ΔH_v^0 оценены по групповым вкладам, приведенным в [83]. Вклад трехчленного цикла в ΔH_v^0 равный 3,3 кДж/моль, получен из сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений ΔH_v^0 циклопропана и 1,1-диметилциклопропана.

**** Определено С. М. Пименовой в лаборатории термодинамики МГУ.

Таблица 5

Энтальпии сгорания, образования, испарения и энергии напряжения циклобутана, циклобутена и их замещенных при 298 К (в кДж/моль)

Вещество	$-\Delta H_c^0$ (ж)	ΔH_f^0 (ж)	ΔH_u^0	ΔH_f^0 (г)	E_n
Циклобутан (ж)	2721,1 \pm 0,5 [104, 105]	3,7 \pm 0,5	24,64 \pm 0,04 [106]	28,4 \pm 0,5	111,2
Метилциклобутан (ж)	3352,2 \pm 1,3* [101]	-44,5 \pm 1,3	—	—	—
Этилциклобутан (ж)	4017,1 \pm 0,7 [82]	-58,9 \pm 0,7	32,6 \pm 0,8 [82]	-26,3 \pm 1,1	106,7
Бицикло[1,1,0]-бутан (г)	2648,7 \pm 0,8 [92]	—	31,24 \pm 0,03 [98]	217,2 \pm 0,8	274,5
Изопропенилциклобутан (ж)	4489,4 \pm 2,1**	19,9 \pm 2,1	—	—	—
<i>транс</i> -1,2-Дитенилциклобутан (ж)	4990,8 \pm 1,6 [91]	127,7 \pm 1,9	38,7 \pm 0,6 [91]	166,4 \pm 2,0	95,9
	4964,3 \pm 3,3 [107]	101,2 \pm 3,5	—	—	—
1-Этенилбицикло[1,1,0]бутан (ж)	3725,8 \pm 5,4**	221,3 \pm 5,4	—	—	—
Изобутилциклобутан (ж)	5317,4 \pm 1,7**	-117,3 \pm 1,7	41,1***	-76,2	106,9
Циклобутен (г)	2588,2 \pm 1,5 [92]	—	—	156,7 \pm 1,5	124,7
Метиленциклобутан (ж)	3204,7 \pm 0,5 [82]	93,9 \pm 0,5	27,7 \pm 0,4 [82]	121,6 \pm 0,7	—
	3206,0 \pm 0,6 [109]	95,1 \pm 0,6	23,9 [109]	124,4 \pm 0,8	115,5

* Значение ΔH_c^0 метилциклобутана представляется сомнительным.

** Определено Л. П. Тимофеевой и Л. В. Кулаковой в лаборатории термодинамики МГУ.

*** Рассчитано по формуле Клаггеса [103].

эффекта сопряжения с циклопропановым кольцом. Однако есть и исключения: уменьшение E_n в метилциклопропилкетоне значительно превышает экспериментальную погрешность, а в дициклопропилдиацетиле энергии напряжения в расчете на один цикл составляет всего 91,5 кДж/моль. В последнем случае, вероятно, большую роль играет сопряжение тройных связей.

При введении эндоциклической двойной связи энергия напряжения трехчленного цикла возрастает еще сильнее, чем при введении экзоциклической. Для метилзамещенных циклопропена наблюдается та же закономерность, что и для метилзамещенных циклопропана: E_n метилциклопропена практически не отличается от E_n самого циклопропена, а E_n 1,3,3-триметилциклопропена существенно ниже.

Фенилзамещенные циклопропана имеют более низкую энергию напряжения по сравнению с незамещенным циклопропаном. Для фенилциклопропана и 1,1-дифенилциклопропана это понижение приблизительно одинаково. Что же касается 1,2-дифенилциклопропанов, то для них эффект взаимодействия фенильного радикала с трехчленным циклом зависит от их взаимного расположения: у *транс*-изомера E_n значительно меньше, чем у *цис*-изомера. Интересно отметить, что эта особенность сохраняется и у кислородсодержащих фенильных замещенных: фенилциклопропановых кислот и их этиловых эфиров.

Экспериментальные данные по энтальпиям сгорания и энергиям напряжения производных циклобутана и циклобутена сравнительно немногочисленны (табл. 5). Насколько можно судить по немногим надежным данным, для этих соединений характерны закономерности, сходные с отмеченными выше для производных циклопропана и циклопропена. Так, энергия напряжения алкилзамещенных мало отличается от E_n циклобутана. При введении двойной связи E_n увеличивается, однако изменение E_n для четырехчленного цикла много меньше, чем для трехчленного.

2. Бициклические углеводороды с разделенными циклами и спираны

В табл. 6 приведены энтальпии сгорания, образования и энергии напряжения для бициклических углеводородов, в которых два цикла разделены одной или двумя σ -связями, а также для спиранов. Как и следо-

Таблица 6

Энтальпии сгорания, образования, испарения и энергии напряжения спирановых и некоторых бициклических углеводородов при 298 К (в кДж/моль)

Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж)	ΔH_v^0	ΔH_f^0 (г)	E_n
Бициклопропил (ж)	$3886,0 \pm 3,3$ [88]	$95,8 \pm 3,3$	$33,5 \pm 1,3$ [88]	$129,3 \pm 3,6$	228,0
Дициклопентил (ж)	$6332,5 \pm 2,9$ [11]	$-175,1 \pm 3,2$	51,0*	-124,1	—
Дициклопентилметан (ж)	$6328,3 \pm 0,8$ [110]	$-179,3 \pm 0,8$	—	-128,3	53,3
Дициклопентилметан (ж)	$6981,8 \pm 2,1$ [11]	$-205,1 \pm 2,1$	52,7*	-152,4	49,9
Циклопентилциклогексан (ж)	6956,7 [11]	-230,2	55,2*	-175,0	27,3
Дициклогексил (ж)	$7593,0 \pm 0,8$ [110]	$-273,3 \pm 0,8$	—	—	—
Циклопентилциклогептан (ж)	$7640,0 \pm 3,8$ [11]	$-226,3 \pm 3,8$	58,6*	-167,7	55,3
Дициклопентил (ж)	$8940,0 \pm 2,5$ [11]	$-285,0 \pm 2,5$	63,3*	-221,7	42,7
Спиропентан (г)	$3296,0 \pm 0,7$ [100]	—	—	$185,1 \pm 0,7$	265,8
Спиропентан (ж)	$3258,4 \pm 1,3$ [101]	$147,5 \pm 1,3$	$27,53 \pm 0,04$ [102]	$175,0 \pm 1,3$	—
Спиро-(4,4)-нонан (ж)	$5684,4 \pm 1,3$ [111]	$-143,8 \pm 1,3$	46,2*	-97,6	67,0
Спиро-(4,5)-декан (ж)	$6307,4 \pm 1,3$ [111]	$-200,2 \pm 1,3$	$54,9 \pm 0,1$ [113]	$-145,3 \pm 1,3$	39,0
Спиро-(5,5)-ундекан (ж)	$6307,5 \pm 2,0$ [112]	$-200,0 \pm 2,1$	$54,9 \pm 0,1$ [113]	$-145,1 \pm 2,1$	—
Спиро-(5,5)-ундекан (ж)	$6938,7 \pm 2,1$ [111]	$-248,2 \pm 2,1$	$56,1 \pm 0,1$ [113]	$-192,1 \pm 2,1$	12,9
Спиро-(5,6)-додекан (ж)	$6942,4 \pm 2,8$ [112]	$-244,5 \pm 3,0$	$56,1 \pm 0,1$ [113]	$-188,4 \pm 3,0$	—
Спиро-(5,6)-додекан (ж)	$7613,2 \pm 0,8$ [111]	$-253,0 \pm 0,8$	57,3*	-195,7	30,0
Спиро-(5,6)-додекан (ж)	$7613,8 \pm 2,3$ [112]	$-252,4 \pm 2,6$	57,3*	-195,1	—

* Рассчитано по формуле Клагеса [103].

вало ожидать, для бицикланов, не имеющих общего атома углерода, значения E_n отдельных циклов практически не отличаются от E_n соответствующих моноцикланов. Так, в бициклопропиле энергия напряжения одного трехчленного кольца в пределах экспериментальной погрешности равна E_n циклопропана. То же самое наблюдается и для других аналогичных по строению бицикланов. В работе [11] показано, что разность энтальпий сгорания бициклана и соответствующих моноцикланов в жидком состоянии для всех известных случаев постоянна и равна $251,5 \pm 1,6$ кДж/моль. Таким образом, энтальпии сгорания жидких бицикланов, в молекулах которых циклы разделены одной σ -связью, можно вычислить по формуле:

$$\Delta H_c^0(\text{ж}), \text{кДж/моль} = [\Delta H_c^0(\text{ж})]' + [\Delta H_c^0(\text{ж})]'' + 251,5$$

где $[\Delta H_c^0(\text{ж})]'$ и $[\Delta H_c^0(\text{ж})]''$ — энтальпии сгорания соответствующих моноцикланов [11].

Разность энтальпий сгорания дициклопентилметана и дициклопентила по данным [11] составляет -649,8 кДж/моль. Пользуясь этой величиной и приведенными выше данными, можно приближенно вычислять ΔH_c^0 бицикланов, в молекулах которых циклы разделены группой $-\text{CH}_2-$, по формуле:

$$\Delta H_c^0(\text{ж}), \text{кДж/моль} = [\Delta H_c^0(\text{ж})]' + [\Delta H_c^0(\text{ж})]'' - 398,3$$

где, так же как и в предыдущей формуле, $[\Delta H_c^0(\text{ж})]'$ и $[\Delta H_c^0(\text{ж})]''$ — энтальпии сгорания соответствующих моноцикланов. Можно предполагать, что взаимодействие между циклами не сказывается на термодинамических величинах также и в тех случаях, когда число циклов, разделенных σ -связями, больше двух.

Энергия напряжения спирановых углеводородов, напротив, больше суммы значений E_n отдельных циклов. В спиропентане, например, энер-

гия напряжения одного трехчленного кольца составляет 132,8 кДж/моль, что на ~ 17 кДж/моль превышает энергию напряжения циклопропана. Повышение E_n относительно суммарной величины наблюдается и для других спирановых углеводородов, хотя этот эффект для них значительно меньше, чем у спиропентана (см. табл. 6).

В работе [111] показано, что если принять энергии напряжения отдельных циклов в спирановых углеводородах равными значениям E_n соответствующих моноцикланов, то для всех четырех исследованных в [111] спиранов сохраняется постоянным вклад, вносимый четвертичным атомом углерода в ΔH_c° и ΔH_f° . Этот вклад, естественно, отличается от принятого в [40], так как при его расчете учтены термохимические особенности спиранов. С учетом данных работы [112] получены следующие формулы для приближенного расчета ΔH_c° и ΔH_f° спиранов (кроме содержащих трех- и четырехчленные циклы):

$$-\Delta H_c^\circ(\text{г}), \text{ кДж/моль} = 406,2 + 658,63n + \sum E_n$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{г}), \text{ кДж/моль} = 12,8 - 20,71n + \sum E_n$$

где n — число групп $-\text{CH}_2-$, а E_n — энергии напряжения циклов, составляющих данную молекулу, по данным [40].

3. Мостиковые и конденсированные бициклические углеводороды

Большой интерес в последние годы вызывает изучение бициклических углеводородов и их простейших производных. Важное место в этих исследованиях занимает экспериментальное измерение стандартных энтальпий образования и вычисление на их основе энергий напряжения. Особый интерес к энергии напряжения этих соединений определяется, в частности, тем, что увеличение жесткости скелета молекулы при переходе от моноциклов к би- и полициклам приводит к изменению геометрии отдельных циклов, которая сильно влияет на величину E_n . Таким образом, измерение E_n в сочетании с конформационным анализом, электронографическими и спектроскопическими исследованиями позволяет изучать природу напряжения [114—117]. С другой стороны, сохраняется задача эмпирического изучения величин ΔH_f° и E_n для исследования влияния на них заместителей, введения двойной связи и т. д. с целью установления термохимических закономерностей и предсказания термодинамических свойств неисследованных соединений. В настоящем разделе рассмотрены результаты термохимических исследований соединений двух классов: мостиковых бициклических углеводородов и их производных, т. е. $[n, m, k]$ -бициклов, и конденсированных бициклических соединений, т. е. $[n, m, 0]$ -бициклов.

Термохимические данные для бициклических мостиковых углеводородов и их простейших производных представлены в табл. 7. Наибольшее число экспериментальных данных имеется для производных бицикло[2,2,1]гептана (норборнана). Как видно из табл. 7, энергия напряжения производных норборнана сильно зависит не только от числа, но и от положения заместителей. Даже при замещении атомов водорода одной или двумя метильными группами значение E_n варьирует от ~ 55 до ~ 80 кДж/моль. Сравнительно мало влияет на энергию напряжения введение CH_3 -группы в положение 2 или даже двух CH_3 -групп в положения 2 и 3, наиболее удаленные от «мостика». В то же время E_n 1-метилнорборнана почти на 10 кДж/моль ниже, чем у незамещенного норборнана. Еще более стабилизирует молекулу введение двух метильных групп, присоединяемых к третичным атомам углерода, т. е. в положения 1 и 4. С другой стороны, для 7,7-диметилнорборнана значение E_n на ~ 10 кДж/моль выше по сравнению с норборнаном.

Введение эндоциклической двойной связи заметно увеличивает E_n , однако не в такой степени, как это наблюдается для трехчленного цик-

Энтальпии сгорания, образования, испарения (сублимации) и энергии напряжения бициклических мостиковых углеводородов и их производных при 298 К (в кДж/моль)

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж или т)	ΔH_o^0 или ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	E_{II}
1	Бицикло[2,2,1]гептан (норборнан) (т)	4377,5 \pm 2,2 [118] 4367,5 \pm 3,3 [120]	—92,4 \pm 2,2 —102,0 \pm 3,3	40,4 \pm 0,8 [119] 40,4 \pm 0,8 [120]	—52,0 \pm 2,3 —61,6 \pm 3,4	67,4 —
2	экзо-2-Метилнорборнан (ж)	5026,4 \pm 1,1 [121]	—122,5 \pm 1,1	41,8*	—80,7	68,2
3	эндо-2-Метилнорборнан (ж)	5026,8 \pm 1,2 [121]	—122,4 \pm 1,2	41,0*	—81,1	67,8
4	1-Метилнорборнан (ж)	5018,0 \pm 1,0 [121]	—131,0 \pm 1,0	38,1 \pm 0,2 [122]	—92,8 \pm 1,0	58,8
5	1,4-Диметилнорборнан (ж)	5660,8 \pm 1,3 [123]	—167,5 \pm 1,3	38,9 \pm 0,4 [124]	—128,6 \pm 1,4	55,1
6	транс-2,3-Диметилнорборнан (ж)	5678,0 \pm 1,9 [123]	—150,3 \pm 1,9	42,3 \pm 0,5 [124]	—108,0 \pm 2,0	70,3
7	7,7-Диметилнорборнан (т)	5680,0 \pm 1,5 [125]	—148,2 \pm 1,5	47,0 \pm 1,0 [125]	—101,2 \pm 1,8	79,8
8	2-Этилнорборнан (ж) (смесь изомеров: 36% экзо-, 64% эндо-)	5688,0 \pm 1,8 [125]	—140,3 \pm 1,8	—	—	—
9	Бицикло[2,2,1]гепт-2-ен-(норборнен) (т)	4213,5 \pm 1,7 [126] 4225,1 \pm 1,3 [127] 4237,2 \pm 3,2 [120]	29,7 \pm 1,7 41,4 \pm 1,3 53,5 \pm 3,2	33,6 \pm 0,1 [126] 38,7 \pm 0,4 [127] 37,7 \pm 0,8 [120]	63,3 \pm 1,7 80,1 \pm 1,4 91,2 \pm 3,3 89,5 \pm 2,6 [128] 86,6** [130]	— 82,7 — — —
10	2-Метиленнорборнан (ж)	4359,0 \pm 1,7 [46]	—4,4 \pm 1,7	39,4 \pm 0,1 [122]	35,3 \pm 1,7	63,8
11	7-Метиленнорборнан (ж)	4882,7 \pm 2,1 [129]	19,7 \pm 2,1	40,7*	60,4	86,2
12	2-Метилнорборнен (ж)	4867,5 \pm 1,7 [123]	4,4 \pm 1,7	39,4 \pm 0,2 [122]	43,8 \pm 1,7	82,3
13	6-Метилнорборнен (ж) (смесь изомеров: 44% экзо-, 56% эндо-)	4878,9 \pm 1,2 [46]	15,8 \pm 1,2	—	—	—
14	Бицикло[2,2,1]гепта-2,5-диен (т)	4076,7 \pm 1,0 [126] 4111,7 \pm 3,0 [120]	178,7 \pm 1,0 213,8 \pm 3,0	32,9 \pm 0,1 [126] 33,8 \pm 0,8 [120]	211,7 \pm 1,0 233,0 [130]** 247,6 \pm 3,2 240,2 \pm 2,8 [128]	— — — 129,5
15	транс-5-Этилиденбицикло[2,2,1]гепт-2-ен (ж)	5358,5 \pm 1,5 [46]	101,9 \pm 1,5	44,6 \pm 1,1 [124]	146,5 \pm 1,9	90,6
16	цис-5-Этилиденбицикло[2,2,1]гепт-2-ен (ж)	5363,2 \pm 1,7 [46]	106,6 \pm 1,7	44,5 \pm 0,5 [124]	151,1 \pm 1,8	95,2
17	5-Этинилбицикло[2,2,1]гепт-2-ен (ж) (смесь изомеров: 35% экзо-, 65% эндо-)	5371,7 \pm 1,4 [46]	115,1 \pm 1,4	—	—	—
18	2,2-Диметил-3-метиленнорборнан (т)	6146,4 \pm 2,1 [129]	—75,3 \pm 2,1	46,9 \pm 0,5 [129]	—28,4 \pm 2,2	55,7

Таблица 7 (окончание)

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж или т)	ΔH_v^0 или ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	E_{II}
19	Бицикло[3,3,1]нонан (т)	5650,4 \pm 0,8 [108]	-178,1 \pm 0,8	50,6 \pm 2,4 [108]	-127,5 \pm 2,3	33,4
20	Бицикло[3,3,1]нон-2-ен (т)	5445,1 \pm 1,3 [131]	-97,3 \pm 1,3	48,2 \pm 0,4 [132]	-49,4 \pm 1,4	-4,1
21	Бицикло[4,2,1]нон-3-ен (т)	5496,3 \pm 0,9 [131]	-46,1 \pm 0,9	49,7 \pm 0,8 [132]	3,6 \pm 1,2	54,2
22	Бицикло[2,2,1]гептан-7-он (т)	4002,4 \pm 2,3 [133]	-181,3 \pm 2,3	47,3 \pm 2,4 [133]	-134,0 \pm 3,4	94,1
23	Бицикло[2,2,1]гептан-2-он (т)	3967,1 \pm 2,7 [133]	-216,6 \pm 2,7	48,9 \pm 1,7 [133]	-167,7 \pm 3,2	60,2
24	1-Метилбицикло[2,2,1]гептан-2-он (ж)	4611,4 \pm 2,5 [97]	-252,0 \pm 2,5	47,6 \pm 0,2 [122]	-204,4 \pm 2,5	52,5
25	1,7,7-Триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-он (т)	5902,5 \pm 2,5 [134]	-319,2 \pm 2,5	51,9 \pm 1,3 [134]	-267,3 \pm 2,9	64,4
26	7-Оксабицикло[2,2,1]гептан (ж)	3566,3 \pm 1,5 [118]	-223,9 \pm 1,5	40,6*	-183,3	54,3
27	экзо-2-Метил-7-оксабицикло[2,2,1]гептан (ж)	4215,7 \pm 1,7 [118]	-253,8 \pm 1,7	42,7*	-211,1	56,0
28	эндо-2-Метил-7-оксабицикло[2,2,1]гептан (ж)	4219,3 \pm 1,6 [118]	-250,3 \pm 1,6	43,5*	-206,8	60,3
29	экзо-2-Цианобицикло[2,2,1]гептан (ж)	4739,8 \pm 1,3*** [135]	19,7 \pm 1,3	—	—	—
30	эндо-2-Цианобицикло[2,2,1]гептан (т)	4740,4 \pm 1,5 [135]	20,3 \pm 1,5	—	—	—
31	2,3-Диазобицикло[2,2,1]гептен-2 (т)	3262,9 \pm 2,6 [140]	152,1 \pm 2,6	55,3 \pm 0,6 [140]	207,4 \pm 2,7	64,4
32	Бицикло[2,2,2]октан (т)	5001,9 \pm 0,8 [136]	-147,0 \pm 0,8	48,0 \pm 0,4 [137]	-99,0 \pm 1,0	41,2
33	Бицикло[2,2,2]окт-2-ен (т)	4839,7 \pm 0,7 [136]	-23,4 \pm 0,7	43,8 \pm 0,4 [137]	20,4 \pm 0,8	43,7
34	2-Метиленбицикло[2,2,2]октан (ж)	5488,0 \pm 2,4 [138]	-54,4 \pm 2,4	45,2*	19,4 [130]**	38,2
35	2-Метилбицикло[2,2,2]окт-2-ен (ж)	5480,4 \pm 2,1 [138]	-62,0 \pm 2,1	43,3 \pm 0,7 [139]	-18,7 \pm 2,2	39,5
36	Бицикло[3,2,2]нон-6-ен (т)	5490,9 \pm 2,1 [131]	-51,5 \pm 2,1	48,0 \pm 1,0 [132]	-3,5 \pm 2,3	41,5
37	1-Азабицикло[2,2,2]октан (т)	4557,4 \pm 1,2 [136]	-55,1 \pm 1,2	50,8 \pm 0,5 [137]	-4,3 \pm 1,3	46,5
38	1,4-Диметил-2,3-дизабицикло[2,2,2]окт-2-ен (т)	4883,5 \pm 4,4 [140]	20,4 \pm 4,4	72,0 \pm 0,5 [140]	92,4 \pm 4,4	42,3
39	3-Оксабицикло[3,2,2]нонан (т)	4873,3 \pm 0,8 [136]	-275,6 \pm 0,8	53,1 \pm 0,6 [137]	-222,5 \pm 1,0	43,6
40	3-Азабицикло[3,2,2]нонан (т)	5191,2 \pm 0,7*** [136]	-100,6 \pm 0,7	57,9 \pm 0,4 [137]	-42,7 \pm 0,8	46,8
41	Бицикло[3,3,2]декан (т)	6343,4 \pm 7,1 [108]	-164,2 \pm 7,1	58,2 \pm 2,1 [108]	-106,0 \pm 7,4	75,6
42	Бицикло[3,3,3]ундекан (т)	7034,3 \pm 1,7 [141]	-152,6 \pm 1,7	63,6 \pm 0,8 [141]	-89,0 \pm 1,9	113,3

* Рассчитано по формуле Клагеса [103].

** При расчете ΔH_f^0 из энтальпии гидрирования здесь и далее использованы величины ΔH_f^0 для соответствующих насыщенных соединений, взятые из [50].

*** Пересчитано нами к 298 К.

ла. Что же касается экзоциклической двойной связи, то ее влияние зависит от положения метиленовой группы: энергия напряжения 2-метиленнорборнана немного ниже, а 7-метиленнорборнана существенно выше, чем E_n исходной молекулы. Еще больше значение E_n у *цис*- и *транс*-этилиденнорборненов. Влияние замещения атома водорода кето-группой сходно с влиянием группы $=CH_2$: кето-группа в положении 7 существенно увеличивает, а в положении 2 немного уменьшает энергию напряжения. Введение метильной группы в положение 1 в молекулу бицикло[2,2,1]гептан-2-она, аналогично такому же замещению в норборнанае, еще более снижает E_n . Замена группы $-CH_2-$ в мостике на эфирный атом кислорода приводит к некоторому понижению E_n молекулы 7-оксабицикло[2,2,1]гептана в отличие от трехчленного цикла, энергия напряжения которого E_n остается при этой замене практически неизменной [40].

Интересным соединением для изучения природы напряжения является бицикло[2,2,2]октан. Его молекулу можно представить себе образованной как бы двумя шестичленными циклами, однако ее энергия напряжения неожиданно оказалась весьма значительной и составляет ~ 40 кДж/моль. В работе [136] высказано предположение, что это напряжение главным образом определяется наличием трех пар атомов водорода в «затененной» конформации. Влияние метильного замещения, а также экзо- и эндоциклической двойной связи на величину E_n производных бицикло[2,2,2]октана качественно сходно с отмеченным выше для производных норборнана, однако выражено гораздо слабее.

Сильная зависимость E_n от структуры молекулы и от положения двойной связи видна на примере некоторых насыщенных углеводородов (см. №№ 1, 19, 41, 42) и трех изомеров бициклононена (№№ 20, 21, 36, табл. 7).

Результаты измерения энтальпий сгорания и энергий напряжения конденсированных бициклических углеводородов и их производных представлены в табл. 8. Незамещенные бицикло[$n, m, 0$]алканы также являются весьма интересными объектами для изучения напряжения в циклических соединениях. Энергии напряжения конденсированных циклов в общем случае не являются суммой вкладов составляющих молекулу моноциклов, но довольно часто оказываются близкими к этой величине. В работе [143] отмечены два фактора, влияющие на энергию напряжения при образовании бицикла: изменение конформации циклов, приводящее к возрастанию E_n , и исчезновение торсионных взаимодействий, вызывающее уменьшение E_n . Влияние этих факторов для многих реальных молекул оказывается приблизительно скомпенсированным. Более строгий подход приводит к необходимости согласования данных по энтальпиям образования, геометрии молекул и колебательным частотам. В ряде случаев оказалось возможным довольно точно рассчитать энтальпии образования циклических углеводородов [114–117], однако для этого требуется знание многочисленных точно измеренных параметров, которые на практике не всегда известны.

В работе [43] на примере незамещенных циклических углеводородов различных классов проанализирована зависимость энергии напряжения от геометрического строения молекул и даны корреляционные уравнения. Оказалось, что величину E_n в данном ряду соединений определяет в основном изменение какого-то одного структурного параметра. Например, в мостиковых бициклах значение E_n определяется изменением двугранного угла, в конденсированных бициклах — деформацией углов у третичного атома углерода. Этим, возможно, объясняется характерное изменение E_n в каждом ряду циклических соединений при введении одинаковых заместителей.

Эмпирическая зависимость энтальпии образования бицикло[$n, 1, 0$]алканов от их структуры рассмотрена в работе [46].

Влияние замещения на энергию напряжения бицикло[$n, m, 0$]алканов можно проследить на примере бицикло[4, 1, 0]гептана (норкарана), для производных которого получено наибольшее число экспериментальных

Таблица 8

Энтальпии сгорания, образования, испарения (сублимации) и энергии напряжения конденсированных бициклических углеводородов и их производных при 298 К (в кДж/моль)

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж или т)	ΔH_o^0 или ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	E_H
1	Бицикло[1,1,0]бутан (г)	2648,7 \pm 0,8 [92]	—	—	217,2 \pm 0,8	274,5
2	Бицикло[2,1,0]пентан (ж)	3241,6 \pm 1,3 [91]	130,7 \pm 1,3	28,0 \pm 0,3 [124]	158,7 \pm 1,3	236,7
3	Бицикло[3,1,0]гексан (ж)	3795,3 \pm 2,1 [143]	5,1 \pm 2,1	33,5 \pm 0,4 [143]	152,3 \pm 1,7 [142]	—
4	1-Метилбицикло[3,1,0]гексан (ж)	4436,4 \pm 1,2 [123]	—33,1 \pm 1,2	34,6 \pm 0,4 [124]	38,6 \pm 2,1	137,3
5	1,3,5-Триметилбицикло[3,1,0]гексан (ж)	5726,2 \pm 2,1*	—102,0 \pm 2,1	41,5**	1,5 \pm 1,3	132,4
6	1-Метил-5-этилбицикло[3,1,0]гексан (ж)	5730,0 \pm 2,1*	—98,2 \pm 2,1	42,8**	—60,5	131,9
7	Бицикло[3,1,0]гекс-3-ен (ж)	3625,0 \pm 2,9 [46]	120,6 \pm 2,9	—	—55,4	128,3
8	Бицикло[4,1,0]гептан (норкаран) (ж)	4442,3 \pm 1,2 [46]	—27,2 \pm 1,2	38,8 \pm 0,6 [124]	11,6 \pm 1,3	131,0
9	1-Метилноркаран (ж)	4432,7 \pm 2,6 [143]	—36,8 \pm 2,6	38,1 \pm 0,8 [143]	1,3 \pm 2,7	—
10a	цис-3,7,7-Триметилноркаран (каран) (ж)	5089,0 \pm 1,4 [123]	—59,9 \pm 1,4	39,5 \pm 0,6 [124]	—20,4 \pm 1,5	131,2
10б	транс-Каран (ж)	6391,6 \pm 2,6 [144]	—116,0 \pm 2,6	47,1 \pm 1,2 [124]	—68,9 \pm 2,9	141,5
11	Бицикло[4,1,0]гепт-2-ен (ж)	6389,1 \pm 2,5 [144]	—118,5 \pm 2,5	48,1 \pm 1,1 [124]	—70,4 \pm 2,7	140,0
12	3,7,7-Триметилбицикло[4,1,0]гепт-2-ен (2-карен) (ж)	4258,4 \pm 2,8*	74,7 \pm 2,8	41,5 \pm 0,6 [124]***	116,2 \pm 3,0	119,8
13	3,7,7-Триметилбицикло[4,1,0]гепт-3-ен (3-карен) (ж)	6199,1 \pm 2,3 [145]	—22,6 \pm 2,3	47,8 [146]	25,2	125,2
14	цис-7-Метиленбицикло[4,1,0]гепт-2-ен (ж)	6192,1 \pm 1,8 [145]	—29,6 \pm 1,8	48,3 \pm 3,1 [146]	18,7 \pm 3,6	119,7
15	цис-7-Оксабицикло[4,1,0]гептан (ж)	4786,0 \pm 1,1 [91]	208,8 \pm 1,0	43,2**	252,0	121,2
16	цис-Каран-3-ол (т)	3624,2 \pm 1,1 [149]	—166,8 \pm 1,1	40,5 \pm 0,2 [149]	—126,3 \pm 1,1	111,3
17	транс-Каран-3-ол (т)	6178,4 \pm 3,0 [147]	—329,2 \pm 3,0	79,5 \pm 1,3 [83]	—249,7 \pm 3,3	138,9
18	цис-Каран-2-ол (ж)	6164,1 \pm 2,4 [147]	—343,5 \pm 2,4	84,3 \pm 0,4 [83]	—259,2 \pm 2,5	129,4
19	цис-Каран-4-ол (ж)	6200,1 \pm 1,8 [148]	—307,5 \pm 2,3	77,2****	—230,3	147,2
20	цис-Бицикло[5,1,0]октан (ж)	6195,5 \pm 1,2 [148]	—312,1 \pm 1,8	78,0 \pm 3,9 [148]	—234,1 \pm 4,3	143,4
		5088,6 \pm 1,3 [143]	—60,3 \pm 1,3	43,5 \pm 0,8 [143]	—16,8 \pm 1,5	123,4

Таблица 8 (окончание)

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж или т)	ΔH_v^0 или ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	E_H
21а	цис-Бицикло[6,1,0]нонан (ж)	5747,1 \pm 2,5 [143] 5748,4 \pm 3,7 [150]	—81,1 \pm 2,5 —79,8 \pm 3,7	49,4 \pm 0,8 [143] 49,8 \pm 0,8 [150]	—31,7 \pm 2,6 —30,0 \pm 3,8	— —
21б	транс-Бицикло[6,1,0]нонан (ж)	5758,2 \pm 1,5 [86] 5745,9 \pm 3,2 [150] 5760,3 \pm 1,5 [86]	—70,0 \pm 1,5 —82,3 \pm 3,2 —67,9 \pm 1,5	49,4 \pm 0,8 [86] 42,7 \pm 0,6 [150] 49,4 \pm 0,8 [86]	—20,6 \pm 1,7 —39,6 \pm 3,3 —18,5 \pm 1,7	140,3 — 142,4
22	цис-9-Оксабицикло[6,1,0]нонан (т)	4936,4 \pm 2,2 [149]	—212,6 \pm 2,2	47,4 \pm 1,0 [149]	—165,1 \pm 2,4	113,8
23	цис-Бицикло[4,2,0]октан (ж)	5080,6 \pm 2,5 [143]	—68,3 \pm 2,5	42,7 \pm 1,2 [143]	—25,6 \pm 2,8	114,7
24а	цис-Бицикло[3,3,0]октан (ж)	5016,0 \pm 2,8 [151] 5012,8 \pm 1,3 [143]	— —135,5 \pm 1,2	— 43,1 \pm 0,8 [143]	— —92,4 \pm 1,5	— 47,8
24б	транс-Бицикло[3,3,0]октан (ж)	5041,7 \pm 5,0 [151] 5039,6 \pm 1,7 [143]	— —109,0 \pm 1,6	— 42,7 \pm 0,8 [143]	— —66,4 \pm 1,8	— 73,8
25а	цис-Бицикло[4,3,0]нонан (ж)	5655,1 \pm 1,5 [152]	—173,1 \pm 1,5	46,0 \pm 1,3 [152]	—127,1 \pm 2,0	33,8
25б	транс-Бицикло[4,3,0]нонан (ж)	5652,0 \pm 1,7 [152]	—176,2 \pm 1,7	44,8 \pm 1,3 [152]	—131,4 \pm 2,1	29,5
26	цис-Бицикло[4,3,0]нона-3,7-диен (ж)	5320,9 \pm 1,0 [153]	64,3 \pm 1,0	45,0 \pm 0,9 [124]	109,3 \pm 1,4	39,4
27	цис-Бицикло[5,3,0]декан (ж)	6323,7 \pm 3,3 [143]	—183,9 \pm 3,8	53,6 \pm 1,2 [143]	—130,3 \pm 5,0	51,3
28а	цис-Бицикло[4,4,0]декан (ж)	6288,2 \pm 0,9 [154]	—219,4 \pm 1,1	50,2 \pm 2,1 [155]	—169,2 \pm 2,3	12,4
28б	транс-Бицикло[4,4,0]декан (ж)	6277,0 \pm 0,9 [154]	—230,6 \pm 1,1	48,5 \pm 2,1 [155]	—182,1 \pm 2,3	—0,5
29	транс-3-Метилбицикло[4,4,0]декан (ж)	6922,0 \pm 2,1 [11]	—264,9 \pm 2,1	53,5**	—211,4	—0,4
30а	цис-2-Метилбицикло[4,4,0]декан (ж)	6943,1 \pm 1,9 [156]	—243,8 \pm 2,0	—	—	—
30б	транс-2-Метилбицикло[4,4,0]декан (ж)	6937,2 \pm 1,7 [156]	—249,7 \pm 1,8	—	—	—
31	Пирролизидин (ж)	4564,2 \pm 3,0 [157]	—48,3 \pm 3,0	44,4**	—3,9	53,8
32	3,5-Диметилпирролизидин (ж)	5856,8 \pm 2,0 [157]	—114,4 \pm 2,0	47,7 \pm 1,7 [157]	—66,7 \pm 2,5	63,7

* Получено Л. П. Тимофеевой в лаборатории термодинамики МГУ.

** Рассчитано по формуле Клаггеса [103].

*** Приведена величина ΔH_c^0 , измеренная для бицикло[4,1,0]гептена-3.

**** Оценено по групповым вкладкам, взятым из [83].

данных (табл. 8). Замещение атома Н у третичного атома С метильной группой, в отличие от норборнана, не сказывается на величине E_n . Введение эндоциклической двойной связи приводит к заметному уменьшению E_n , т. е. оказывает противоположное действие по сравнению с норборнаном и циклопропаном. Что же касается влияния экзоциклической двойной связи, то оно, по-видимому, невелико.

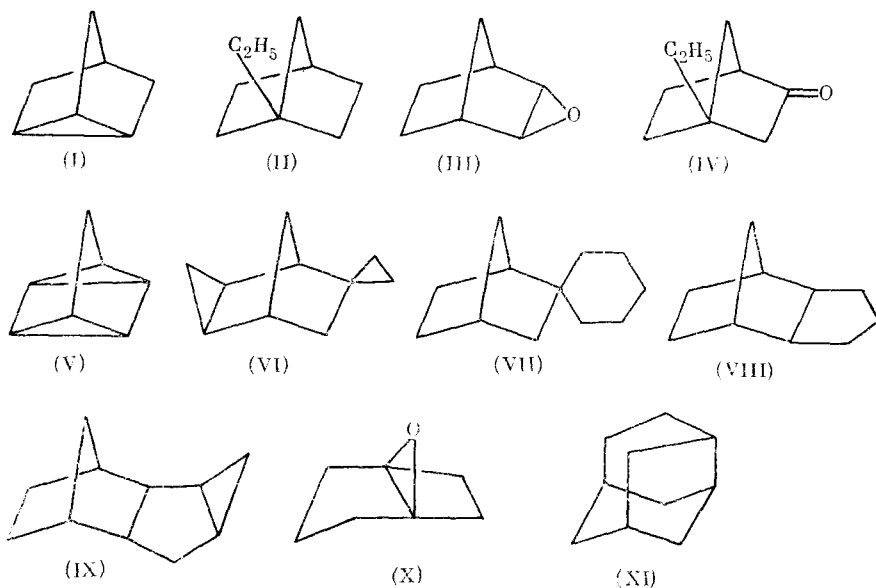
Из табл. 8 видно, что энергия напряжения карана и карена (триметилзамещенные норкарана и норкарена) несколько возрастает по сравнению с исходными соединениями. Интересно отметить, что E_n 2-карена, двойная связь в котором сопряжена с трехчленным циклом, больше, чем для 3-карена.

Многие из исследованных бициклов известны только в *цис*-форме. Однако в ряде случаев были определены значения ΔH_f° и E_n *цис*- и *транс*-изомеров. Различие этих величин для некоторых бициклических углеводородов (ср. например, энергии напряжения *цис*- и *транс*-изомеров бицикло[3,3,0]октана, бицикло[4,4,0]декана и др.) оказалось весьма значительным и составляет ~ 10 – 20 кДж/моль (табл. 8).

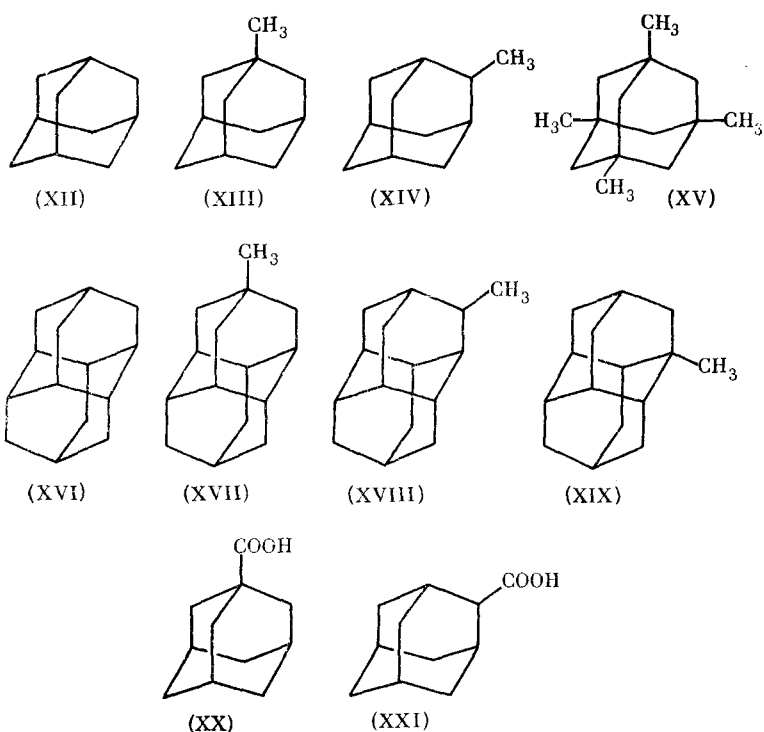
Введение кислорода в трехчленный цикл конденсированных бициклических углеводородов, так же как и в мостиковых бициклах, приводит к некоторому уменьшению E_n . Что же касается группы $-\text{OH}$, то ее присутствие в структуре *цис*-карана независимо от положения и ориентации не приводит к заметному изменению энергии напряжения.

4. Полициклические углеводороды и их производные

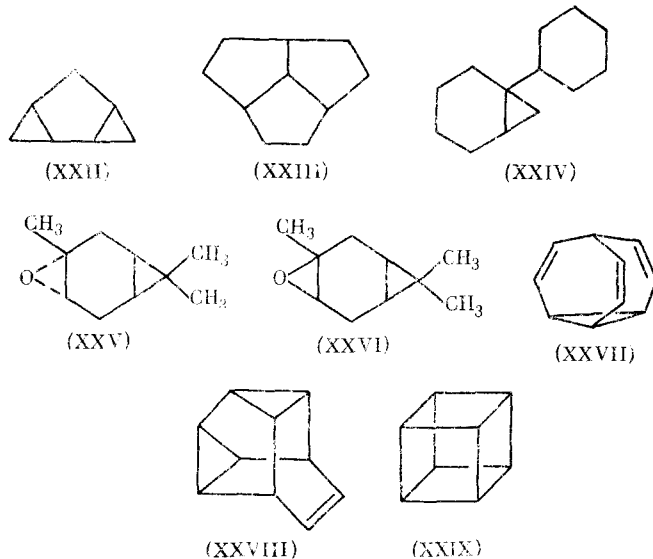
До недавнего времени термохимические свойства полициклических соединений были мало изучены. Но в последнее десятилетие появился ряд работ, в которых были исследованы главным образом мостиковые полициклические соединения (I)–(XI), содержащие малые циклы, с числом атомов в цикле меньше шести.



Отдельную группу составили мостиковые полициклические соединения (XII)–(XXI), содержащие только шестичленные циклы (адамантан, диадамантан и их замещенные).



Небольшое количество данных имеется для конденсированных полициклических соединений (XXII) — (XXIX), содержащих разные циклы, в том числе и семичленные.



Исследование полициклических соединений отчасти было вызвано практическими потребностями, поскольку многие из них входят в состав нефти, а по своим физико-химическим свойствам они близки к компонентам смазочных масел [165]. Но еще больший интерес эти соединения представляют для изучения влияния структурных особенностей молекул на энергетические свойства веществ.

Термохимические данные для полициклических углеводородов и их производных представлены в табл. 9. На примере исследованных соединений обнаружено, что энергия напряжения большинства из этих моле-

Энтальпии сгорания, образования, испарения (сублимации) и энергии напряжения полициклических соединений при 298 К (в кДж/моль)

Вещество	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0 (ж или т)	ΔH_v^0 или ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	E_n
(I) (т)	4207,8 \pm 2,1 [126] 4214,8 \pm 1,0 [127] 4227,1 \pm 2,0 [120]	24,1 \pm 2,1 31,1 \pm 1,0 43,4 \pm 2,0	38,0 \pm 0,1 [126] 39,2 \pm 1,1 [127] 38,7 \pm 0,6 [120]	62,1 \pm 2,1 70,3 \pm 1,5 82,1 \pm 2,1 84,3 \pm 3,2 [128] 82,3 [142]	— 164,2 — — —
(I) (г)	—	—	—	—	—
(II) (ж)	5510,0 \pm 2,1 [162]	—32,4 \pm 2,1	42,0 \pm 0,1 [162]	9,6 \pm 2,1	156,4
(III) (т, экзo-)	4086,9 \pm 2,6 [149]	—96,8 \pm 2,6	44,1 \pm 0,5 [149]	—52,7 \pm 2,7	180,1
(IV) (ж)	5115,1 \pm 1,8 [162]	—141,5 \pm 1,8	49,8 \pm 0,8 [162]	—91,7 \pm 2,0	165,6
(V) (т)	4114,3 \pm 1,1 [126] 4200,0 \pm 2,2 [120]	216,4 \pm 1,1 302,1 \pm 2,2	37,0 \pm 0,1 [126] 37,0 \pm 0,8 [120]	253,4 \pm 1,1 339,1 \pm 2,3 332,7 \pm 2,9 [128] 333,0 [142]	— 238,8 — —
(V) (г)	—	—	—	—	—
(VI) (ж, цис-)	6058,5 \pm 1,6 [162]	122,6 \pm 1,6	47,8 \pm 0,1 [162]	170,4 \pm 1,6	303,7
(VII) (ж)	7388,1 \pm 2,1 [46]	—192,3 \pm 2,1	57,3*	—135,0	65,2
(VIII) (ж)	6108,8 \pm 2,5 [119]	—112,9 \pm 2,5	52,9 \pm 1,3 [119]	—60,0 \pm 2,8	96,1
(IX) (ж, экзo-)	6618,7 \pm 2,1**	3,4 \pm 2,1	55,2 \pm 0,5**	58,6 \pm 2,2	209,8
(X) (ж)	4174,2 \pm 1,0 [163]	—9,5 \pm 1,0	36,4 [163]	26,9	281,9
(XI) (т)	6070,9 \pm 1,7 [159]	—150,8 \pm 1,7	64,8 \pm 1,8 [159]	—86,0 \pm 2,5	62,1
(XII) (т)	6024,5 \pm 0,7 [167] 6033,1 \pm 2,8 [119] 6033,4 \pm 3,3 [168] 6029,2 \pm 0,4 [159]	—197,2 \pm 0,7 —188,6 \pm 2,8 —188,3 \pm 3,3 —192,5 \pm 0,4	59,3 \pm 0,2 [167] 60,5 \pm 1,3 [119] 59,5 \pm 0,8 [168] 59,7 \pm 0,8 [159]	—137,9 \pm 0,7 —128,1 \pm 3,1 —128,8 \pm 3,4 —132,8 \pm 0,9	18,2 28,0 27,3 23,3
(XIII) (т)	6663,8 \pm 1,3 [159]	—237,3 \pm 1,3	67,6 \pm 0,5 [159]	—169,7 \pm 1,4	18,5
(XIV) (т)	6684,4 \pm 1,2 [159]	—216,7 \pm 1,2	67,5 \pm 2,1 [159]	—149,2 \pm 2,4	39,0
(XV) (т)	8577,0 \pm 2,0 [159]	—362,1 \pm 2,0	81,1 \pm 0,9 [159]	—281,0 \pm 2,2	3,6
(XVI) (т)	8127,7 \pm 1,3 [159] 8084,8 \pm 1,7 [169]	—239,7 \pm 1,3 —282,6 \pm 1,7	95,9 \pm 0,8 [159] 87,0 \pm 1,9 [169]	—143,8 \pm 1,5 —195,6 \pm 2,5	44,1 —
(XVII) (т)	8785,2 \pm 0,7 [159]	—261,5 \pm 0,7	79,4 \pm 1,2 [159]	—182,1 \pm 2,0	37,9
(XVIII) (т)	8786,4 \pm 2,0 [159]	—260,4 \pm 2,0	103,1 \pm 1,0 [159]	—157,3 \pm 2,3	60,0
(XIX) (т)	8799,4 \pm 3,3 [159]	—247,4 \pm 3,3	80,6 \pm 0,4 [159]	—166,8 \pm 3,3	53,2
(XX) (т)	5972,2 \pm 3,6 [170]	—643,1 \pm 3,6	—	—	—
(XXI) (т)	5988,1 \pm 3,8 [170]	—627,2 \pm 3,8	—	—	—
(XXII) (ж, транс-)	4296,5 \pm 1,3 [158]	112,8 \pm 1,3	36,5 \pm 0,5 [139]	149,3 \pm 1,4	243,2
(XXIII) (т)	6062,8 \pm 3,2 [159]	—158,9 \pm 3,2	56,6 \pm 1,3 [159]	—102,3 \pm 3,6	53,8
(XXIV) (ж)	8094,1 \pm 2,9 [160]	—165,7 \pm 2,9	57,2*	—108,5	112,4
(XXV) (ж, α -)	6065,4 \pm 1,5 [161]	—156,3 \pm 1,5	49,4*	—106,9	228,0
(XXVI) (ж, β -)	6073,7 \pm 1,6 [161]	—148,0 \pm 1,6	50,2*	—97,8	237,1
(XXVII) (т)	5626,5 \pm 3,0 [164]	262,3 \pm 3,0	71,8 \pm 0,4 [164]	334,1 \pm 3,0	146,1 [164]
(XXVIII) (т)	5610,7 \pm 2,1 [165]	246,4 \pm 2,1	—	—	—
(XXIX) (т)	4833,2 \pm 3,3 [166]	541,8 \pm 3,3	80,3 \pm 1,7	622,1 \pm 3,7	685,6

* Рассчитано по формуле Клягеса [103].

** Измерения выполнены Л. П. Тимофеевой и Л. Л. Пащенко в лаборатории термодинамики МГУ.

кул меньше суммы вкладов энергий напряжения отдельных циклов, составляющих молекулу. В отдельных случаях энергия напряжения может быть значительно выше, как например, в кубане (XXIX), в спиро[трицикло(3,2,1,0^{2,4})октане-6,1'-циклопропане] (VI) (табл. 9).

Молекулы адамантана (XII) и диадамантана (XVI) первоначально предполагались ненапряженными, однако экспериментальное определение ΔH_c^0 показало, что их энергия напряжения значительна (~ 20 –40 кДж/моль). Этот факт объясняется в работах [115, 170] наличием углового напряжения и взаимодействием несвязанных атомов углерода.

Следует отметить, что замещение атома водорода у третичного атома углерода алкильной группой в нортрициклане (VII), адамантане и диадамантане приводит к заметному снижению E_n . Введение метильной группы в положение 2, напротив, вызывает увеличение E_n . Эти эффекты сходны с влиянием алкильного замещения на E_n норборнана (см. табл. 7) и, по-видимому, объясняются теми же причинами.

VI. ТЕРМОХИМИЯ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследованные галогенорганические соединения относятся к разным классам. Значительную часть из них составляют фторзамещенные низших углеводородов (метана, этилена, этана и пропана). Были определены также значения ΔH_c° и ΔH_f° многих фторхлорпроизводных, а также бромсодержащих соединений.

Следует отметить, что в термохимии галогенорганических соединений до сих пор имеется много неясных вопросов и даже противоречий. Это объясняется в основном отмеченными выше методическими затруднениями. Работа по определению ΔH_c° и ΔH_f° галогенорганических веществ в последние годы была направлена на установление термохимических свойств наиболее важных для технологии соединений, на выяснение и разрешение противоречий в имеющихся данных, а также на исследование новых, перспективных классов галогенорганических веществ (третичных перфтораминов, фтор- и фторхлорзамещенных простых эфиров, фторированных diketонов и т. д.). Так, например, измерение ΔH_c° и ΔH_f° 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана, 1,1,2-трифтор-1-бром-2-хлорэтана и трифторхлорэтилена позволило исправить (на 40–50 кДж/моль) неверные значения, имеющиеся в литературе, и решить один из наиболее сложных вопросов термохимии галогенорганических соединений [22].

Появление большого числа новых экспериментальных данных привело к необходимости пересмотра всей совокупности значений энтальпий образования галогенорганических соединений. Этот пересмотр особенно актуален еще и потому, что в термохимической литературе, включая фундаментальные справочники, до последнего времени существовал большой «разнобой» при выборе ключевых величин для расчета ΔH_f° . Это делало практически невозможным анализ экспериментальных данных и поиски термохимических закономерностей на основе результатов работ разных авторов.

Для того, чтобы представить и проанализировать на современной основе весь имеющийся экспериментальный материал по термохимии галогенорганических соединений, значения ΔH_f° , как полученные в лаборатории термохимии МГУ, так и известные из литературы, были пересчитаны нами на основе единой системы ключевых величин, разработанной и принятой КОДАТА [32]. Анализ имеющихся экспериментальных данных для различных групп галогенорганических соединений привел авторов [171] к следующим результатам. В случае галогензамещенных метана были выбраны наиболее надежные значения ΔH_f° для 17 соединений, на основании которых методами приближенной оценки рассчитаны величины ΔH_f° всех остальных галогензамещенных метана [171]. Из числа галогензамещенных этана для 37 соединений были отобраны надежные значения ΔH_f° и на базе этих опорных величин были рассчитаны в приближении попарных атом-атомных взаимодействий значения ΔH_f° всех возможных 210 фторхлорбромзамещенных этана [172].

Для галогенпроизводных предельных алифатических соединений имеется в литературе несколько большее количество надежных величин ΔH_f° . Энтальпии образования предельных фтор- и фторхлорорганических соединений ($n \geq 3$, где n — число атомов углерода) представлены в табл. 10, которая охватывает все известные в настоящее время данные, кроме значений ΔH_f° производных метана и этана, а также устаревших данных Свартса [199]. Для удобства вычисления некоторых констант, входящих в расчетные схемы, и уточнения величин этих констант в табл. 10 включены также два соединения, не содержащих фтора, а именно, хлористый пропилен и 1,1,1,3-тетрахлорпропан. Большинство величин, приведенных в табл. 10, получено экспериментально в лаборатории термохимии МГУ. Анализ экспериментальных работ и обоснование выбора величин ΔH_f° соединений №№ 1–9, а также №№ 16–19 даны в работе [200]. Численное различие значений ΔH_f° этих соединений в табл. 10 по сравнению с приведенными в [200] объясняется лишь пересчетом в единицы СИ и в систему ключевых величин, принятую КОДАТА

Сравнение экспериментальных значений $\Delta H_f^0(\text{г})$ галогенорганических соединений (в кДж/моль) с рассчитанными

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_f^0(\text{г})_{\text{эксп}}$	$-\Delta H_f^0(\text{г})_{\text{р, I}}$	$\Delta H_f^0(\text{г})_{\text{I}}$	$-\Delta H_f^0(\text{г})_{\text{р, II}}$	$\Delta H_f^0(\text{г})_{\text{II}}$
1	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	1784,7 \pm 8,8 [173]	1789,1	+4,4	1762,9	-21,8
2	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$	3385,4 \pm 7,1 [174]	3437,2	+51,8	3402,5	+17,1
3	$1/n[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$	809,6 [175,176]	824,1	+14,5	819,5	+10,2
4	$\text{CH}_3-\text{CFH}-\text{CH}_3$	286,2 \pm 3,0 [177]	301,9	+15,7	286,2	0
5	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F}$	279,1 \pm 2,6 [177]	279,1	0	279,1	0
6	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	1406,1 \pm 8,1 [179]	1397,7	-8,4	1413,5	+7,2
7	$1/n[-\text{CF}_2-\text{CH}_2-]_n$	465,9 [180]	432,7	-33,2	462,8	-3,1
8	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	779,7 \pm 2,2 [181]	774,5	-5,2	780,6	+0,9
9	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$	803,9 \pm 2,2 [181]	794,4	-9,5	799,2	-4,7
10	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$	791,3 \pm 2,7 [182]	791,3	0	791,3	0
11	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	132,5 \pm 1,0 [183]	128,2	-4,3	126,6	-5,9
12	$\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	161,7 \pm 1,7 [184]	171,2	+9,5	166,3	+4,6
13	$\text{CF}_3-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$	1324,7 [185,186]	1325,0	+0,3	1320,4	-4,3
14	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CFCl}_2$	970,3 [182]	970,0	-0,3	972,9	+2,6
15	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$	1151,5 \pm 3,6 [182]	1151,2	-0,3	1153,8	+2,3
16	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	921,0 \pm 2,5 [187]	903,3	-17,7	911,1	-9,9
17	$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1064,8 \pm 2,7 [187]	1067,6	+2,8	1064,8	0
18	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1309,1 \pm 4,3 [187]	1294,6	-14,5	1312,8	+3,7
19	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1739,7 \pm 7,9 [179,188]	1706,7	-33,0	1722,7	-17,0
20	$(\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{O}$	1604,4 \pm 4,0 [189]	1586,1	-18,3	1601,7	-2,7
21	$(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{O}$	3148,2 \pm 9,5 [190]	3156,5	+8,3	3158,0	+9,8
22	$(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{O}$	3979,2 \pm 12,0 [182]	3980,5	+1,3	3977,8	-1,4
23	$(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{O}$	4806,4 \pm 20,7 [191]	4804,6	-1,8	4797,6	-8,8
24	$\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CCl}_3$	901,2 \pm 2,9 [192]	901,5	+0,3	898,7	-2,5
25	$\text{CF}_3-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CCl}_3$	1524,1 \pm 4,9 [192]	1523,8	-0,3	1526,4	+2,3
26	$\text{CFClH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	882,3 \pm 2,1 [192]	869,4	-12,9	882,3	0
27	$\text{CFClH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$	1720,7 \pm 5,0 [193]	1736,3	+15,6	1736,4	+15,7
28	$\text{CFClH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_2\text{H}$	2555,6 \pm 7,3 [193]	2560,4	+4,8	2556,2	+0,4
29	$\text{CFClH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_2\text{H}$	3391,9 \pm 11,0 [193]	3384,4	-7,5	3376,0	-15,9
30	$\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$	2359,5 \pm 8,0 [194]	2341,1	-18,4	2351,5	-8,0
31	$\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_2\text{H}$	3162,4 \pm 12,4 [194]	3165,1	+2,7	3171,3	+8,9
32	$\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{Cl}$	1325,6 \pm 7,3 [195]	1325,6	0	1325,6	0
33	$\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$	1752,5 \pm 6,5 [195]	1744,5	-8,0	1746,5	-6,0
34	$\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CCl}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_2\text{Cl}$	2560,6 \pm 8,3 [195]	2568,6	+8,0	2566,3	+5,7
35	$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	2084,2 \pm 12,0 [196]	2036,3	-47,8	2092,4	+8,2
36	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{COOCH}_3$	1428,3 \pm 3,7 [189]	1440,4	+12,1	1433,5	+5,2
37	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{COOCH}_3$	1843,0 \pm 7,3 [197]	1852,4	+9,4	1843,4	+0,4
38	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOCH}_3)_2$	1926,6 \pm 5,7 [191]	1915,8	-10,8	1923,9	-2,7
39	$\text{CF}_3-\text{N}(\text{CF}_2-\text{CF}_3)_2$	2783,2 \pm 9,1 [27]	2783,2	0	2783,2	0
40	$(\text{CF}_3-\text{CF}_2)_3\text{N}$	3172,4 \pm 12,3 [198]	3172,1	-0,3	3177,2	+4,8
41	$(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_3\text{N}$	5643,9 \pm 19,8 [198]	5644,3	+0,4	5636,6	-7,3

Обозначения: $[\Delta H_f^0(\text{г})]_{\text{эксп}}$ — экспериментальное значение стандартной энтальпии образования газообразного соединения, а $[\Delta H_f^0(\text{г})]_{\text{р, I}}$ и $[\Delta H_f^0(\text{г})]_{\text{р, II}}$ — значения, рассчитанные соответственно с учетом первого окружения и с частичным учетом второго окружения.

(см. выше). Детали экспериментального определения всех значений ΔH_f^0 приведены в соответствующих работах, цитированных в табл. 10. Для расчета $\Delta H_f^0(\text{г})$ использованы значения ΔH_v^0 , полученные из калориметрических и эбулиометрических измерений [201–204]. В тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствовали, энтальпии испарения были оценены по уравнениям Клапесона [103] и Кистяковского [205].

Обработка экспериментальных данных была проведена по методу Татевского [70, 206, 207]. Предварительный анализ показал [208, 209], что в качестве единой расчетной схемы, которая может обеспечить точность расчета, соизмеримую с точностью эксперимента, следует использовать

по крайней мере схему по атомам с учетом первого и второго окружения. Однако имеющихся в настоящее время экспериментальных данных явно недостаточно для вычисления всех констант, которые входят в эту схему. Поэтому обработка экспериментальных данных по энтальпиям образования фторорганических соединений проведена в работе [208] следующим образом.

Прежде всего, по всем имеющимся экспериментальным данным были вычислены постоянные, необходимые для расчета значения ΔH_f° по схеме «атомы с первым окружением». При построении этой расчетной схемы исходили из обычной классификации структурных элементов, т. е. принимали во внимание химическую природу и валентное состояние данного атома, а также химическую природу и валентные состояния атомов, непосредственно связанных с данным [72]. Для обозначения структурных элементов принята система символов, взятая из работы [40], которая полностью соответствует характеристике структурных элементов в схеме по атомам с учетом первого окружения. Чтобы разумно ограничить число неизвестных, из этой же работы [40] были взяты вклады структурных элементов, не содержащих галогенов.

Обработка значений ΔH_f° для 41 соединения (табл. 10) проведена методом наименьших квадратов. Сравнение рассчитанных величин ΔH_f° с экспериментальными показывает, что использованная расчетная схема весьма приближена, и разность рассчитанных и экспериментальных значений $\Delta(\Delta H_f^\circ)$ в некоторых случаях в несколько раз превышает экспериментальную погрешность. Это сравнение позволяет обнаружить также группы соединений, для которых отклонения $\Delta(\Delta H_f^\circ)$ максимальны. Сюда относятся прежде всего перфторалканы и вещества, в которых перфторгруппа ($\text{CF}_3\text{—}$ или $\text{—CF}_2\text{—}$) расположена рядом с группой $\text{—CH}_2\text{—}$. Значительные расхождения наблюдаются также и для некоторых простых эфиров. Для остальных соединений схема по атомам с учетом первого окружения, как правило, дает удовлетворительные результаты.

Для того, чтобы уменьшить наиболее серьезные из обнаруженных выше расхождений, расчет ΔH_f° по схеме «атомы с первым окружением» был уточнен путем частичного учета второго окружения. Поскольку ограниченность экспериментального материала не позволила провести полный учет второго окружения, принималось во внимание лишь второе окружение атома кислорода эфирной группы и атома углерода перфторгрупп. С этой целью были выделены структурные элементы, включающие второе окружение атома кислорода в простых эфирах, т. е. $\text{O—(CF}_2\text{)(CF}_2\text{)}$, $\text{O—(CF}_2\text{)(CH}_2\text{)}$, $\text{O—(CF}_2\text{)(CCl}_2\text{)}$, $\text{O—(CF}_2\text{)(CCl}_3\text{)}$, $\text{O—(CF}_2\text{)(CH}_3\text{)}$, $\text{O—(CF}_2\text{)(CF}_2\text{Cl)}$. Что касается перфторгрупп, то они были разбиты на две категории: групп $\text{C—(F)}_4\text{[C}_F\text{]}$ и $\text{C—(F)}_4\text{[C}_F\text{]}_2$, соседствующие только с фторсодержащими группами, хотя бы и не полностью фторированными (CF_2H , CF_3 , CFH , CF_2 , CFCl и др.), и группы $\text{C—(F)}_3\text{(CH}_2\text{)}$ и $\text{C—(F)}_2\text{(C)(CH}_2\text{)}$, связанные хотя бы с одной группой $\text{—CH}_2\text{—}$. К сожалению, более детальная дифференциация перфторгрупп пока невозможна из-за недостатка экспериментальных данных.

Частичный учет второго окружения привел к тому, что число констант аддитивной схемы увеличилось с 19 до 23. Их расчет проводили методом наименьших квадратов по стандартной программе. Полученные значения констант, т. е. энергетических вкладов в ΔH_f° , приходящихся на структурные элементы, приведены в табл. 11, куда включены также 9 величин вкладов, взятых из [40]. Значения ΔH_f° , вычисленные по вкладам из табл. 11, находятся в шестом столбце табл. 10. Из табл. 10 видно, что разность рассчитанных и экспериментальных значений ΔH_f° , как правило, не превышает величины экспериментальной погрешности. Лишь для нескольких соединений величина $\Delta(\Delta H_f^\circ)$ превосходит 10 кДж/моль. Вероятно, эти расхождения объясняются неполным учетом второго окружения атомов. В целом же сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений ΔH_f° показывает, что схема аддитивного расчета, учитывающая полностью первое и частично — второе окружение

Таблица 11

Вклады атомов в величину ΔH_f^0 (г) с учетом их первого и в ряде случаев — второго окружения (в кДж/моль)

Атомы и их окружение	Вклад в ΔH_f^0 (г)	Атомы и их окружение	Вклад в ΔH_f^0 (г)
C—(F) ₃ [C _F]	—676,5	C—(Cl)(H) ₂ (C)	—63,6
C—(F) ₃ (CH ₃)	—696,3	O—(CF ₂)(CCl ₃)	—642,8
C—(F) ₂ (Cl)(C)	—436,8	O—(CF ₂)(CH ₃)	—619,1
C—(F)(Cl) ₂ (C)	—255,9	O—(CF ₂)(CF ₂ Cl)	—1069,8
C—(F) ₂ (H)(C)	—428,2	O—(CF ₂)(CF ₂)	—985,2
C—(F)(Cl)(H)(C)	—263,2	O—(CF ₂)(CCl ₂)	—643,9
C—(F)(H) ₂ (C)	—216,1	O—(CF ₂)(CH ₂)	—602,8
C—(F) ₂ [C _F] ₂	—409,9	C—(H) ₃ (C)	—42,2
C—(F) ₂ (C)(CH ₂)	—442,2	C—(H) ₂ (C) ₂	—20,7
C—(F)(Cl)(C) ₂	—207,1	C—(O)(C)(H) ₂	—35,6
C—(F)(H)(C) ₂	—201,8	O—(H)(C)	—158,5
C—(F) ₂ (CO)(C)	—402,3	O—(C) ₂	—96,5
C—(F) ₃ (N)	—699,1	C—(H) ₃ (O)	—42,2
C—(F) ₂ (N)(C)	—416,6	O—(CO)(C)	—172,8
C—(Cl) ₃ (C)	—82,1	CO—(O)(C)	—139,7
C—(Cl) ₂ (H)(C)	—74,3	N—(C) ₃	+102,1

атомов, вполне может быть использована для приближенного вычисления стандартных энтальпий образования фтор- и фторхлорорганических соединений.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из настоящего обзора следует, что способность лактамов, их N-метилзамещенных и циклических формалей к полимеризации может быть достаточно полно охарактеризована термодинамическими функциями, полученными калориметрическими методами. Проблема термодинамической разрешенности реакций полимеризации других циклических соединений остается актуальной и в настоящее время. Поэтому исследования термодинамики процессов полимеризации циклических соединений разных классов продолжают и, по-видимому, будут развиваться в ближайшее время [211, 212]. Работы, выполненные в последние годы, позволили обобщить и уточнить сделанные ранее выводы. Установлено, что термодинамически разрешена полимеризация трех-, четырех-, пяти-, семи-, восьми- и многих шестичленных циклов различной химической природы. С другой стороны, большой интерес в последние годы вызывают реакции полимеризации ациклических мономеров, приводящие к образованию высокоструктурированных термически устойчивых полимеров с циклическими фрагментами. Термодинамика реакций этого типа, например циклотримеризации арилцианатов, изоцианатов и др., интенсивно изучается [213], и эти исследования, несомненно, будут развиваться.

В термохимии циклических углеводов и их производных, несмотря на довольно богатый экспериментальный материал, до сих пор еще мало надежно установленных закономерностей. Некоторые из них отмечены выше при анализе величин ΔH_f^0 соединений с малыми циклами, а также с циклами, разделенными одинарной связью. Для соединений более сложного строения (бициклические мостиковые соединения, конденсированные бициклы и др.) полученные экспериментальные данные показывают, что, как правило, для каждого ряда соединений наблюдается характерная зависимость значений ΔH_c^0 и E_n от природы, положения и количества заместителей в молекуле. Экстраполяция закономерностей, найденных для какого-либо ряда циклических соединений, на другие группы соединений может привести к большим ошибкам. Поэтому изучение энергетических и структурных особенностей циклических соединений неизбежно связано с необходимостью иметь достаточно большой набор надежных экспериментальных данных, особенно для метил-, этилзамещенных. Их следует рассматривать как первые члены ряда, имею-

щие особые свойства, аналогично тому, как рассматриваются метан или этан в ряду *n*-алканов.

Численные значения энергии напряжения в настоящем обзоре использованы главным образом для анализа термохимических закономерностей в тех или иных группах соединений. Однако они могут быть полезны также при параметризации различных эмпирических методов силового поля с целью расчета величин ΔH_f^0 (г) циклических органических соединений [114—117].

Комплекс работ, выполненных в области термохимии галогенорганических соединений, позволил уже в настоящее время построить систему термохимических данных, пользуясь которой можно приближенно рассчитывать энтальпии образования большого числа неисследованных веществ. Для фтор- и фторхлорзамещенных *n*-алканов точность расчета соизмерима с точностью определения экспериментальных величин [172, 208]. Дальнейшее развитие термохимии галогенорганических соединений будет, по-видимому, определяться исследованием новых, перспективных классов веществ и накоплением надежных экспериментальных данных для «опорных» соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лугинин В. Ф. Описание различных методов определения теплот горения органических соединений. М., 1894.
2. Лугинин В. Ф. Краткий курс термохимии. М., 1903.
3. Зубов П. В. Журн. русск. физ.-хим., о-ва, ч. хим., 1896, т. 28, с. 687.
4. Зубов П. В. Там же, 1898, т. 30, с. 926.
5. Зубов П. В. Там же, 1901, т. 33, с. 708.
6. Зубов П. В. Там же, 1903, т. 35, с. 815.
7. Зубов П. В. Там же, 1913, т. 45, с. 240.
8. Свентославский В. В., Попов М. М. Там же, 1914, т. 46, с. 935.
9. Ророн М. М., Schirokich P. K. Z. phys. Chem., 1933, B. A. 167, S. 183.
10. Скуратов С. М., Стренихеев А. А., Качинская О. Н., Штехер С. М., Брыкина Е. П. Ученые записки МГУ, 1953, № 164, с. 73.
11. Козина М. П., Скуратов С. М., Штехер С. М., Соснина И. Е., Турова-Поляк М. Б. Журн. физ. химии, 1961, т. 35, с. 2316.
12. Скуратов С. М., Горошко Н. Н. Измерительн. техника, 1964, № 2, с. 6.
13. Корнилов А. Н., Волкова И. М., Скуратов С. М. Журн. физ. химии, 1964, т. 38, с. 3035.
14. Kolesov V. P. Bomb Combustion of Gaseous Compounds in Oxygen. In: Combustion Calorimetry/Ed. by Sunner S., Mansson M. Oxford: Pergamon Press, 1979, p. 291.
15. Колесов В. П., Зенков И. Д., Скуратов С. М. Журн. физ. химии, 1962, т. 36, с. 89.
16. Колесов В. П., Зенков И. Д., Алехин С. П., Скуратов С. М. Там же, 1962, т. 36, с. 910.
17. Колесов В. П., Мартынов А. М., Штехер С. М., Скуратов С. М. Там же, 1962, т. 36, с. 2078.
18. Колесов В. П., Славуцкая Г. М., Алехин С. П., Скуратов С. М. Там же, 1972, т. 46, с. 2138.
19. Ерастов П. А., Колесов В. П., Юшкевич В. Ф., Александров Ю. И. Там же, 1978, т. 52, с. 2223.
20. Erastov P. A., Kolesov V. P., Dityat'eva L. N., Golovanova Yu. G. J. Chem. Thermodyn., 1981, v. 13, p. 663.
21. Колесов В. П., Талакин О. Г., Скуратов С. М. Журн. физ. химии, 1968, т. 42, с. 3033.
22. Erastov P. A., Kolesov V. P. J. Chem. Thermodyn., 1982, v. 14, p. 103.
23. Lacher J. R., McKinley J. J., Walden C. H., Lea K. R., Park J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1334.
24. Papina T. S., Erastov P. A., Kolesov V. P. J. Chem. Thermodyn., 1981, v. 13, p. 683.
25. Lacher J. R., Lea K. R., Walden C. H., Olson G. G., Park J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3231.
26. Скуратов С. М., Стренихеев А. А., Козина М. П. Докл. АН СССР, 1957, т. 117, с. 452.
27. Ерастов П. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981.
28. Александров Ю. И., Осипова Т. Р., Юшкевич В. Ф. Проблемы калориметрии и химической термодинамики (доклады на X Всесоюзн. конф.), т. 1, ч. II. Черноголовка, 1984, с. 244.
29. Huffman H. M., Fox S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 1400.
30. Good W. D., Scott D. W., Waddington G. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1080.
31. Good W. D., Lacina J. L., De Praeter B. L., McCullough J. P. Ibid., 1964, v. 68, p. 579.
32. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1975. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 603.
33. Термические константы веществ/Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1965—1982, вып. 1—10.

34. Technical Note 270-3. Nat. Bur. Stand. USA, Washington, 1968.
35. Rossini F. D. Units and Physical Constants. In: Combustion Calorimetry/Ed. by Sunner S., Mansson M. Oxford: Pergamon Press, 1979, p. 1.
36. IUPAC Commission on Atomic Weights. Pure Appl. Chem., 1976, v. 47, p. 75.
37. Johnson G. K., Smith R. N., Hubbard W. N. J. Chem. Thermodyn., 1973, v. 5, p. 793.
38. Cox J. D., Pedley J. B., Kirk A., Seilman S., Heath L. G. Computer Analysis of Thermochemical Data: CATCH Tables, Halogen Compounds. Sussex: Carlton and Co., 1972.
39. Parker V. B. Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: Nat. Bur. Stand., 1965.
40. Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. H., Haugen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A. S., Walsh R. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 279.
41. Prosen E. J., Rossini F. D. J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, 1945, v. 34, p. 263.
42. Скуратов С. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1953.
43. Козина М. П., Мастрюков В. С., Мильвицкая Е. М. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1337.
44. Greenberg A., Liebman J. F. Strained Organic Molecules. N. Y.: Acad. Press, 1978.
45. Nelder B., Sunner S. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2476.
46. Козина М. П. В кн.: Современные проблемы физической химии, Т. 9/Под ред. Герасимова Я. И., Акишина П. А., Воронина Г. Ф. М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 198.
47. Граник В. Г. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 207.
48. Barbe W., Beckhaus H.-D., Linder H.-J., Rüchardt C. Chem. Ber., 1983, B. 116, S. 1017.
49. Стренихеев А. А., Скуратов С. М., Качинская О. Н., Муромова Р. С., Брыкина Е. П., Штехер С. М. Докл. АН СССР, 1955, т. 102, с. 105.
50. Pedley J. B., Rylance J. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds. Univ. of Sussex (England), 1977.
51. Скуратов С. М., Стренихеев А. А., Воеводский В. В., Канарская Е. Н. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 1155.
52. Колесов В. П., Пауков И. Е., Скуратов С. М. Журн. физ. химии, 1962, т. 36, с. 770.
53. Коршаков В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 232.
54. Муромова Р. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Всесоюз. научно-исслед. ин-т искусственного волокна, 1950.
55. Козина М. П., Скуратов С. М. Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 561.
56. Fletcher S. E., Mortimer C. T., Springall H. D. J. Chem. Soc., 1959, p. 580.
57. Скуратов С. М., Стренихеев А. А., Штехер С. М., Волохина А. В. Докл. АН СССР, 1957, т. 117, с. 263.
58. Snelson A., Skinner H. A. Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 2125.
59. Pihlaja K., Heckkila J. Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, p. 2390.
60. Heukelom W. Rec. trav. chim., 1949, t. 68, p. 661.
61. Watson K. M. Ind. Eng. Chem., 1943, v. 35, p. 398.
62. Стренихеев А. А., Волохина А. В. Докл. АН СССР, 1954, т. 99, с. 407.
63. Борисов Г. К., Чугунов С. Г. Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 3004.
64. Pell A. S., Pilcher G. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 71.
65. Cass R. C., Fletcher S. E., Mortimer C. T., Springall H. D., White I. R. J. Chem. Soc., 1958, p. 1406.
66. Ambrose D., Ellender J. H., Sprake C. H. S., Townsend R. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 165.
67. Colomina M., Pell A. S., Skinner H. A., Coleman D. J. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 2641.
68. Козина М. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1955.
69. Стренихеев А. А., Скуратов С. М., Штехер С. М., Муромова Р. С., Брыкина Е. П., Качинская О. Н. Докл. АН СССР, 1955, т. 102, с. 543.
70. Татевский В. М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953.
71. Taylor W. J., Pignocco J. M., Rossini F. D. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1945, v. 34, p. 413.
72. Яровой С. С. Методы расчета физико-химических свойств углеводов. М.: Химия, 1978.
73. Штехер С. М., Скуратов С. М., Даукиас В. К., Левина Р. Я. Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 812.
74. Johnson W. H., Prosen E. J., Rossini F. D. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1947, v. 38, p. 419.
75. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. London: Acad. Press, 1970.
76. Walsh D. Trans. Faraday Soc., 1945, p. 179.
77. Hoffmann R., Davidson R. B. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5699.
78. Clark T., Spitznagel G. W., Klose R., Schleyer P. von R. Ibid., 1984, v. 106, p. 4412.
79. Костилов Р. Р., Хлебников А. Ф. В сб.: Современные проблемы органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982, с. 36.
80. Knowlton J. W., Rossini F. D. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1949, v. 43, p. 113.
81. Good W. D. J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 539.
82. Good W. D., Moore R. T., Osborn A. G., Douslin D. R. Ibid., 1974, v. 6, p. 303.
83. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1971.
84. Fierens P. J. C., Nasielski J. Bull. Soc. Chim. Belg. 1962, t. 71, p. 187.

85. Качинская О. Н., Тогоева С. Х., Мецераков А. П., Скуратов С. М. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 119.
86. Wiberg K. B., Lupton E. C. Jr., Wasserman D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 1740.
87. Томарева Э. М., Колесов В. П., Нефедов О. М., Скуратов С. М. Журн. физ. химии, 1968, т. 42, с. 2611.
88. Beezer A. E., Luttkie W., Meijere A., Mortimer C. T. J. Chem. Soc. (B), 1966, p. 648.
89. Лебедева Н. Д., Гутнер Н. М., Назарова Л. Ф. В сб.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд. ГГУ, 1977, вып. 6, с. 26.
90. Benson S. W., O'Neal H. E. Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. N. Y.: Wiley J., 1970.
91. Пименова С. М. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982.
92. Wiberg K. B., Fenoglio R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3395.
93. Bally T., Baumgärtel H., Buchler U., Haselbach E., Lohr W., Maier J. P., Vogt J. Helv. Chim. Acta, 1978, v. 61, p. 741.
94. Козина М. П., Лукина М. Ю., Зубарева Н. Д., Сафонова И. Л., Скуратов С. М., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, 1961, т. 138, с. 843.
95. Fuchs R., Hallman J. H., Perlman M. O. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 1832.
96. Козина М. П., Кропивницкая А. Г., Гембицкий П. А., Лойм Н. М. Вестник МГУ. Сер. химия, 1969, № 6, с. 85.
97. Козина М. П., Тимофеева Л. П., Гальченко Г. Л., Баленкова Е. С., Ордубади М. Д. Там же, 1984, вып. 4, с. 364.
98. Fuchs R., Hallman J. H. Canad. J. Chem., 1983, v. 61, p. 503.
99. Пименова С. М., Масютина Л. В., Козина М. П., Скуратов С. М., У ИиСейн, Болесов И. Г., Левина Р. Я. Журн. общ. химии, 1970, т. 40, с. 2117.
100. Frazer F. M., Prosen E. J. J. Res. Nat. Bur. Stand. 1955, v. 54, p. 143.
101. Humphrey G. L., Spitzer R. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 902.
102. Scott D. W., Finke H. L., Hubbard W. N., McCullough J. P., Gross M. E., Williamson K. D., Waddington G., Hufjman H. M. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4664.
103. Klages F. Chem. Ber., 1949, B. 82, S. 358.
104. Kaarsemaker S., Coops J. Rec. trav. Chim., 1952, t. 71, p. 261.
105. Coops J., Kaarsemaker S. Ibid., 1950, t. 69, p. 1364.
106. Rathjens G. W., Gwinn W. D. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5629.
107. Rauh H. J., Geyer W., Schmidt H., Geiseler G. Z. phys. Chem. (Leipzig), 1973, B. 253, S. 43.
108. Parker W., Steele W. V., Watt J. J. Chem. Thermodyn., 1977, v. 9, p. 307.
109. Лебедев Б. В., Лебедев Н. К., Кипарисова Е. Г., Цветкова Л. Я., Рабинович И. Б. Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 2152.
110. Good W. D., Lee S. H. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 643.
111. Козина М. П., Мирзаева А. К., Соснина И. Е., Елагина Н. В., Скуратов С. М. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, с. 1123.
112. Subach D. J., Zwolinski B. J. J. Chem. Thermodyn., 1975, v. 7, p. 493.
113. Subach D. J., Zwolinski B. J. J. Chem. Eng. Data, 1975, v. 20, p. 232.
114. Williams J. E., Stang P. J., Schleyer P. R. In: Annual Review of Physical Chemistry, 1968, v. 19, p. 531.
115. Schleyer P. R., Williams J. E., Blanchard K. R. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2377.
116. Burkert U., Allinger N. L. Molecular Mechanics, Washington: Am. Chem. Soc., 1982.
117. Wertz D. H., Allinger N. L. Tetrahedron 1979, v. 35, p. 3.
118. Bedford A. F., Beezer A. E., Mortimer C. T., Springall H. D. J. Chem. Soc., 1963, p. 3823.
119. Boyd R. H., Sanwal S. N., Shary-Tehrany S., McNally D. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1264.
120. Steele W. V. J. Chem. Thermodyn., 1978, v. 10, p. 919.
121. Козина М. П., Горошко Н. Н., Скуратов С. М., Беликова Н. А., Платэ А. Ф. В сб.: Термодинамические и термохимические константы/Под ред. Астахова К. В. М.: Наука, 1970, с. 158.
122. Дружинина А. И., Булгакова Л. Л. Тезисы докл. III Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1982, с. 45.
123. Kozina M. P., Timofeeva L. F., Skuratov S. M., Belikova N. A., Milvitskaya E. M., Platé A. F. J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 563.
124. Дружинина А. И., Варущенко Р. М. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1927.
125. Козина М. П., Бычихина Л. В., Гальченко Г. Л., Ордубади М., Беликова Н. А., Платэ А. Ф. Там же, 1975, т. 49, с. 242.
126. Hall H. K., Smith C. D., Baldt J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 75, p. 3197.
127. Козина М. П., Бычихина Л. В., Гальченко Г. Л., Мильвицкая Е. М., Ордубади М., Платэ А. Ф. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 1105.
128. Rogers D. W., Choi L. S., Girellini R. S., Holmes T. J., Allinger N. L. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1810.
129. Козина М. П., Бычихина Л. В., Гальченко Г. Л. Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2142.
130. Turner R. B., Garner R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4116.
131. Jochems R., Dekker H., Mosselman C., Somsen G. J. Chem. Thermodyn., 1983, v. 15, p. 95.
132. Jochems R., Dekker H., Mosselman C., Somsen G. Ibid., 1982, v. 14, p. 799.
133. Steele W. V. Ibid., 1978, v. 10, p. 585.

134. Steele W. V. Ibid., 1977, v. 9, p. 311.
135. Горошко Н. Н., Козина М. П., Скуратов С. М., Беликова Н. А., Платэ А. Ф. Вестник МГУ. Сер. химич., 1964, № 4, с. 3.
136. Wong S. S., Westrum E. F. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5317.
137. Wong S. S., Westrum E. F. J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 105.
138. Козина М. П., Бычихина Л. В., Гальченко Г. Л., Калининко А., Н. Бобылева А. А., Беликова Н. А., Платэ А. Ф. Журн. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2075.
139. Варущенко Р. М., Дружинина А. И., Ковнер О. Я., Мильвицкая Е. М., Бобылева А. А., Беликова Н. А., Гальченко Г. Л. Там же, 1974, т. 48, с. 1886.
140. Engel P. S., Melaugh R. A., Mansson M., Timberlake J. W., Garner A. W., Rossini F. D. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 607.
141. Parker W., Steele W. V., Stirling W., Watt J. Ibid., 1975, v. 7, p. 795.
142. Turner R. B., Goebel P., Mallon B. J., Doering W. E., Coburn J. F., Pomerantz M. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4315.
143. Chang S., McNally D., Shary-Tehrany S., Hickey M. J., Boyd R. H. Ibid., 1970, v. 92, p. 3109.
144. Козина М. П., Алешина В. А., Гальченко Г. Л., Буйнова Э. Ф., Бардышев Н. И. Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1976, № 1, с. 14.
145. Козина М. П., Алешина В. А., Гальченко Г. Л., Буйнова Э. Ф., Бардышев Н. И. Там же, 1975, № 1, с. 14.
146. Варущенко Р. М., Дружинина А. И. Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 220.
147. Козина М. П., Лукьянова В. А., Гальченко Г. Л., Дешиц Г. В., Бардышев Н. И. Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 4, с. 31.
148. Козина М. П., Лукьянова В. А., Гальченко Г. Л., Калечиц Г. В., Бардышев Н. И. Там же, 1984, № 3, с. 78.
149. Тимофеева Л. П., Лукьянова В. А., Козина М. П., Степанова Н. В. Проблемы калориметрии и химической термодинамики (доклады на X Всесоюз. конф.), Т. 1, ч. II: Черногловка, 1984, с. 193.
150. Corbolly R. P., Perkins J., Carson A. S., Laye P. G., Steele W. V. Chem. Commun., 1978, p. 778.
151. Barrett J. W., Linstead R. P. J. Chem. Soc., 1936, p. 611.
152. Browne C. C., Rossini F. D. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 927.
153. Козина М. П., Тимофеева Л. П., Пименова С. М., Алешина В. А., Беликова Н. А., Бобылева А. А., Платэ А. Ф. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 2259.
154. Speros D. M., Rossini F. D. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1723.
155. Camin D. L., Rossini F. D. Ibid., 1956, v. 60, p. 1446.
156. Dauben W. G., Rohr O., Labbauf A., Rossini F. D. Ibid., 1960, v. 64, p. 283.
157. Козина М. П., Тимофеева Л. П., Гальченко Г. Л., Скворцов И. М., Антипова И. В. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 451.
158. Пименова С. М., Фогель Л., Козина М. П., Гальченко Г. Л. Там же, 1974, т. 44, с. 1383.
159. Clark T., Knox T. McO., McKervey M. A., Mackle H., Rooney J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2404.
160. Тимофеева Л. П., Козина М. П., Скуратов С. М., Нефедов О. М., Новицкая Н. Н. Вестник МГУ. Сер. химич., 1970, № 3, с. 300.
161. Козина М. П., Алешина В. А., Гальченко Г. Л., Дешиц Г. В., Бардышев Н. И. Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 6, с. 94.
162. Пименова С. М., Тимофеева Л. П., Козина М. П., Гальченко Г. Л. Тезисы докл. VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979, с. 109.
163. Wiberg K. B., Lupton E. C., Burgmaier G. J. (Jr.). J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3372.
164. Mansson M., Sunner S. J. Chem. Thermodyn., 1981, v. 13, p. 671.
165. Козина М. П., Алешина В. А., Гальченко Г. Л., Курин В. Н., Козьмин А. С., Яровой С. С., Зефиоров Н. С. Тезисы докл. конф. «Химия полиэдренов». Волгоград, 1976, с. 13.
166. Kybett B. D., Carroll S., Natalys P., Bonnell D. W., Margrave J. L., Franklin J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 626.
167. Westrum E. F. Jr., Mansson M., Rapport N. Ibid., 1970, v. 92, p. 7296.
168. Butler R. S., Carson A. S., Laye P. G., Steele W. V. J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 277.
169. Carson A. S., Laye P. G., Steele W. V. Ibid., 1971, v. 3, p. 915.
170. Steele W. V., Carson A. S., Laye P. G., Rosser C. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, p. 1257.
171. Колесов В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1145.
172. Колесов В. П., Панина Т. С. Там же, 1983, т. 52, с. 754.
173. Колесов В. П., Талакин О. Г., Скуратов С. М. Вестник МГУ. Сер. химия, 1967, № 5, с. 60.
174. Good W. D., Douslin D. R., Scott D. W., George A., Lacina J. L., Dawson J. P., Waddington G. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1133.
175. Domalsky E. S., Armstrong G. T. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1965, v. 69A, p. 137.
176. Domalsky E. S., Armstrong G. T. Ibid., 1967, v. 71A, p. 105.
177. Lacher J. R., Kianpour A., Park J. R. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 1454.
178. Славужская Г. М., Панина Т. С., Колесов В. П. Тез. докл. V Всесоюз. конф. по калориметрии. М., 1971, с. 116.
179. Kolesov V. P. In: Proc. I Int. Conf. on Calorimetry and Thermodynamics. Warszawa, 1969, p. 305.

180. Good W. D., Lacina J. L., DePrater B. L., McCullough J. P. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 579.
181. Колесов В. П., Томарева Э. М., Скуратов С. М. Вестник МГУ. Серия химия, 1968, № 6, с. 30.
182. Славуцкая Г. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1972.
183. Fletcher R. A., Pilcher G. Trans. Faraday Soc. 1971, v. 67, p. 3191.
184. Томарева Э. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1968.
185. Lacher J. R., McKinley J. J., Walden C., Lea K. R., Park J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1334.
186. Duijs H. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1445.
187. Колесов В. П., Иванов Л. С., Скуратов С. М. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 857.
188. Иванов Л. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1969.
189. Славуцкая Г. М., Колесов В. П., Борисов С. Б. Журн. физ. химии, 1974, т. 48, с. 785.
190. Дитятёва Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
191. Kolesov V. P., Slavutskaya G. M., Dityat'eva L. N. J. Chem. Thermodynamics, 1976, v. 8, p. 907.
192. Дитятёва Л. Н., Колесов В. П. Деп. ВИНТИН № 4071—79, 1979.
193. Дитятёва Л. Н., Колесов В. П. В сб.: Термодинамика органических соединений. Горький, 1979, вып. 8, с. 51.
194. Ерастов П. А., Колесов В. П. Там же, 1979, вып. 8, с. 55.
195. Колесов В. П., Ерастов П. А., Бондаренко К. К. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1429.
196. Колесов В. П., Славуцкая Г. М., Александров Ю. И., Варганов В. П., Новиков Г. А. Там же, 1974, т. 48, с. 790.
197. Колесов В. П., Дитятёва Л. Н. В сб.: Термодинамика органических соединений. Горький, 1978, вып. 7, с. 44.
198. Ерастов П. А., Колесов В. П. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1351.
199. Swarts F. J. chim. phys., 1919, t. 17, p. 3.
200. Колесов В. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1971.
201. Варущенко Р. М., Дружинина А. И. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1312.
202. Аммар М. М., Булгакова Л. Л., Варущенко Р. М. Там же, 1976, т. 50, с. 2442.
203. Варущенко Р. М., Булгакова Л. Л. Труды по химии и хим. технол. (Горький) 1974, вып. 1, с. 69.
204. Варущенко Р. М., Аммар М. М., Булгакова Л. Л. Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 278.
205. Fishtine S. H. Ind. Eng. Chem., 1963, v. 55, № 4, 5, 6.
206. Татевский В. М. Строение молекул. М.: Химия, 1977.
207. Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С. Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М.: Изд-во МГУ, 1960.
208. Колесов В. П., Ерастов П. А. В сб.: Химическая термодинамика/Под ред. Герасимова Я. И., Акишина П. А. М.: Изд-во МГУ, 1984, с. 57.
209. Дитятёва Л. Н., Ерастов П. А., Колесов В. П. В кн.: Тезисы докл. VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979, с. 64.
210. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
211. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Горьковский госуд. ун-т, 1978.
212. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
213. Кравченко М. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет