

УДК 541.11

## ТЕРМОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>

*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 энталпий образования циклических и галогенорганических соединений, установлению зависимостей стандартных энталпий 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. Энталпии 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-, металлогорганических соединений и многих других веществ относительно сложного состава.

Работы С. М. Скуратова и его сотруд., 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].

<sup>1</sup> 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.

Таблица 1

Удельные энергии сгорания стандартных веществ при 298 К

Вещество *	$-\Delta U_c^0/M$ , Дж/г			
	Данные лаборатории термохимии 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]
$\alpha,d$ -Глюкоза (т)	15559,7 $\pm$ 3,0	[26]	15557,9 $\pm$ 1,6	[29]
$\alpha,\alpha,\alpha$ -Трифтортолуол (ж)	23058,6 $\pm$ 2,9	[27]	23064 $\pm$ 14 23051,2 $\pm$ 2,8	[30] [31]

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

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

Определение стандартных энталпий образования газообразных фтор- и фторхлорзамещенных низших углеводородов проводилось в основном двумя методами: измерением энталпии реакции со щелочными металлами ( $\Delta H$ ) [15, 16] и измерением стандартной энталпии сгорания в кислороде ( $\Delta H_c^0$ ) [17, 18]. По мере расширения круга исследуемых веществ и совершенствования экспериментальной техники значение метода сожжения 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,  $CF_3CHClBr$ ,  $CF_2BrCHFCl$ ), для газообразных и легколетучих фреонов (например,  $CF_2ClCFCl_2$ ,  $CF_2ClCCl_3$ ,  $CF_2ClCF_2Cl$ ), для перфторированных соединений и т. д. [19—21]. Особое место занимает разработка методики сожжения 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 энталпий сгорания сжиженных газов открывает широкие возможности для исследования термохимических свойств веществ, которые в газообразном состоянии не горают 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 термохимии органических и галогенорганических соединений и были вынуждены ограничиться теми направлениями, которые развивались в лаборатории термохимии МГУ с привлечением литературных данных для смежных областей термохимии. Почти весь материал обзора укладывается в три основных направления: термохимия реакций полимеризации гетероциклических соединений, термохимия циклических углеводородов и их производных и термохимия галогенорганических соединений. Толчком к развитию каждого из них были неотложные потребности промышленности.

## II. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ НАПРЯЖЕНИЯ

Энталпии образования органических и галогенорганических соединений ( $\Delta H_f^0$ ), приведенные в настоящем обзоре, представляют собой систему взаимно согласованных величин. Чтобы обеспечить это, все значе-

ния энталпий 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,  $\Delta H_f^0$  растворов HF) рекомендованные КОДАТА значения существенно отличаются от принятых ранее [33, 34], приведенные в настоящей статье величины  $\Delta H_f^0$  фторорганических соединений также нередко отличаются от значений, опубликованных в экспериментальных или обзорных работах.

Все термохимические величины в настоящем обзоре выражены в дюоулях 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]. Энталпии 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  $\Delta H_f^0$  и величин, рассчитанных по аддитивной схеме для ненапряженных ациклических молекул с тем же числом и характером связей:

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

где  $\Delta H_{f,(r),o}^0$  — экспериментальное значение стандартной энталпии образования газообразного соединения, а  $\Delta H_{f,(r),p}^0$  — 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 энталпий горения. Вклад групп  $-\text{CH}_2-$  в величину  $\Delta H_{c(r)}^0$  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  $\Delta H_f^0$  ненапряженного аналого и, кроме того, расчет не учитывает различия в тепловой и нулевой энергиях, а также различия между внутренней энергией и энталпией 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  $\Delta H_f^0$  от их структуры [43, 48].

Величины  $\Delta H_c^0$ ,  $\Delta H_f^0$  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 ( $\zeta$ -энантолактам) к пятичленному ( $\alpha$ -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 энタルпий 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 энталпиям 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 энталпий сгорания лактамов с использованием данных [50], для  $\zeta$ -энантолактама,  $\varepsilon$ -каапролактама,  $\alpha$ -пиперидона и  $\alpha$ -пирролидона при  $75^\circ\text{C}$  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 энталпии полимеризации капролактама и энантолактама [42, 51], а также вычисление энталпии полимеризации этих веществ из экспериментально измеренных значений  $\Delta H_c^\circ$  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 Н 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-метилэнантолактам все же вступает в реакцию полимеризации [54]. Энергии напряжения N-метилзамещенных лактамов рассчитаны в [55] из экспериментально измеренных значений энталпий сгорания ( $\Delta H_c^\circ$  (ж)); при  $298\text{ K}$  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-метилэнантолактама; она приблизительно равна  $E_n$  незамещенного  $\varepsilon$ -капролактама. В обоих рядах соединений при температуре  $200$ – $250^\circ\text{C}$  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 энантолактама между величинами  $\Delta H$  и  $\Delta G$  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  $\alpha$ -пирролидона и  $\alpha$ -пиперидона различие между изменениями энталпий и энергии Гиббса заметно больше, поскольку здесь больше изменение энтропии  $\Delta S$ . Однако и в этих случаях качественные выводы, сделанные на основе анализа величин  $E_n$ , сохраняются. Более того, поскольку энтропия  $\alpha$ -пирролидона и  $\alpha$ -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  $(\text{CH}_2)_n \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ .

Энталпии 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 энталпию сгорания в газообразном состоянии,  $\Delta H_c^\circ$  (г), равный  $-395,1$  кДж/моль, вычислен как разность значения  $\Delta H_c^\circ$  (г) ди-*n*-бутилформаля (табл. 2) и *n*-октана ( $-5512,05 \pm 2,9$  кДж/моль [50]). Энталпии испарения, необходимые для расчета  $\Delta H_v^\circ$  (г), вычислены в [57] по полуэмпирическим формулам, приведенным в работе [60]. Пересчет стандартных энталпий испарения,  $\Delta H_v$ , 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  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  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  $\Delta S$  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 энталпии, или иначе говоря,  $E_n$ . Можно с полным основанием предполагать, что зависимость  $\Delta S$  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  $\gamma$ -моносахариды, в отличие от шестичленных, настолько неустойчивы, что даже не выделены в свободном состоянии [26].

Энталпии сгорания нескольких моносахаридов, а также некоторых других кислородсодержащих циклических соединений приведены в табл. 3. Для расчета  $E_n$  кислородсодержащих циклических соединений использован вклад в  $\Delta H_c^\circ$  группы  $-\text{O}-$ , найденный как разность  $\Delta H_c^\circ$  *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  $\sim 24$  кДж/моль. Близкие к этому результаты приведены выше для циклических формалей и лактамов.

Анализ величин  $\Delta H_c^\circ$  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

**Энталпии сгорания, испарения и энергия напряжения циклических формалей  
при 298 К (в кДж/моль)**

Вещество	<i>n</i> *	$-\Delta H_c^0$ (ж)	$\Delta H_v^0$	$-\Delta H_c^0$ (г)	$E_H$	
					формали	цикланы
Этиленформаль (ж)	5	1700,4±4,2 [56]	35,6±0,4 [56]	—	—	—
	5	1704,8±0,5 [57]	33,5 [57]	1738,3	25,7	26,4
Триметиленформаль (ж)	6	2322,1±5,8 [56]	35,6±0,8 [56]	—	—	—
	6	2340,8±0,6 [58]	—	—	—	—
Тетраметиленформаль (ж)	6	2331,9±0,8 [59]	—	—	—	—
	7	2331,4±0,8 [57]	38,5 [57]	2369,9	-1,1	0
Пентаметиленформаль (ж)	8	3008,8±0,9 [57]	40,2 [57]	3049,0	19,4	26,8
Ди- <i>n</i> -бутилформаль (ж)	—	5850,2±1,8 [57]	56,9 [57]	5907,1	—	—

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

Погрешность исходных экспериментальных 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

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

Вещество	<i>n</i>	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_v^0$	$-\Delta H_c^0$ (г)	$E_H$
Тетрагидрофуран (ж)	5	2501,2±0,4 [26]	32,5±0,2 [63]	2533,7±0,5	24,2
	5	—	—	2533,2±0,7 [64]	—
Тетрагидропиран (ж)	6	3137,6±0,8 [26]	34,9±0,8 [65]	3172,5±1,1	4,3
	6	—	—	3173,3±1,0 [64]	—
2-Метокситетрагидропиран (ж)	6	3633,8±1,2 [26]	—	—	—
<i>ad</i> -Ксилоза (т)	6	2338,9±0,8 [26]	—	—	—
<i>ad</i> -Глюкоза (т)	6	2803,2±0,6 [26]	—	—	—
<i>βd</i> -Метилглюкофuranозид (ж)	5	2802,7±0,6 [50]	—	—	—
<i>βd</i> -Метилглюкопиранозид (т)	6	3552,6±0,8 [26]	—	—	(22,0)*
<i>ad</i> -Метилглюкопиранозид (т)	6	3517,9±0,4 [26]	—	—	—
<i>n</i> -Дибутиловый эфир (ж)	—	3522,1±0,8 [26]	—	—	—
	—	5343,4±3,3 [26]	44,4 [66]	5387,8	—
	—	5342,6±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  $E_H$  пятичленного  $\beta d$ -метилглюкофuranозида, сопоставляя его энталпию сгорания с  $\Delta H_c^0$  шестичленного  $\beta d$ -метилглюкопиранозида и приняв, что для последнего, по аналогии с другими шестичленными циклами,  $E_H \approx 0$ . Поскольку величины  $\Delta H_v^0$  этих веществ неизвестны, оценку можно было выполнить только для жидкого состояния. Как видно из табл. 3,  $\Delta H_v^0$  этих двух глюкозидов при одинаковых брутто-формулах различаются на ~30 кДж/моль. Приняв во внимание энталпию плавления *ad*-метилглюкопиранозида,

авторы [26, 68] получили энергию напряжения  $\beta d$ -метилглюкофуранозида равной  $\sim 22$  кДж/моль, что очень близко к  $E_a$  тетрагидрофурана и других пятичленных циклов. Значительной энергией напряжения, по-видимому, и объясняется повышенная реакционная способность пятичленных циклов. Полимеризация  $\gamma$ -моносахаридов, а также других низкомолекулярных циклических соединений, возможная благодаря высокой  $E_a$ , 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  $\Delta H_c^0$  алифатических аминокислот и оценена энергия взаимодействия амино- и карбоксильных групп, составляющая  $\sim 13$  кДж/моль. Близость значений  $\Delta H_c^0$  для разных аминокапроновых кислот с различным положением аминогруппы свидетельствует о приблизительном постоянстве энергии этого взаимодействия.

#### IV. ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ

Измерение энталпий 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 энталпий образования углеводородов [70]. В то время как среднее значение разности экспериментальных и вычисленных в [70] значений  $\Delta H_c^0$  составляло  $\pm 2$  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 Н из  $\text{CH}_3$ -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 Н 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 энталпий сгорания нескольких разветвленных алканов. Правильность определения  $\Delta H_c^0$  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  $\Delta H_c^0$  всех алканов, содержащих близко расположенные атомы Н, т. е. фрагменты  $\text{C}(3)-\text{C}-\text{C}(4)$  или  $\text{C}(4)-\text{C}-\text{C}(4)$ . С учетом этой поправки энталпию сгорания разветвленных алканов при 298 К вычисляют по формуле [72]:

$$\Delta H_c^0, \text{ кДж/моль} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i}^4 n_{ij} H_{tj(c)} - 10,13k$$

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

#### 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 моноциклических и их производных, так как они немногочисленны и, кроме того, хорошо известны [50, 75].

### 1. Трех- и четырехчленный циклы

Изменение энергии напряжения трехчленного цикла в замещенных циклопропана и циклопропена 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  $\Delta H_c^\circ$  и  $E_n$  замещенных циклопропана, 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-тритиометилциклопропана и 1,1,2,2-тетраметилциклопропана наблюдается значительное уменьшение  $E_n$ , 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 оказывается на энергиях связей в боковой цепи; это позволило авторам [85] предложить формулу для расчета  $\Delta H_c^\circ$  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  $E_n$  их углеводородных аналогов. Этот вывод следует рассматривать как предварительный, так как величины  $\Delta H_f^\circ$  этих соединений получены приближенной оценкой, а при расчете  $\Delta H_f^\circ$  (г) гипотетического ненапряженного соединения использовано не вполне надежное значение энергетического вклада группы C–(Cl)<sub>2</sub>(C)<sub>2</sub> из работы [40].

Введение экзоциклической двойной связи значительно увеличивает энергию напряжения цикла, что видно на примере метиленциклопропана. При расчете  $E_n$  триметиленциклопропана принято, что вклад группы C<sub>a</sub>–(C<sub>a</sub>)<sub>2</sub> в  $\Delta H_f^\circ$  равен вкладу группы C<sub>a</sub>–(C<sub>a</sub>)(C); к тому же и точность измерения  $\Delta H_f^\circ$  (г) невысока. Это вынуждает рассматривать результат расчета  $E_n$  как приближенный. Однако факт значительного увеличения  $E_n$  и в этом случае вряд ли может вызывать сомнение (см. табл. 4). В то же время энергия напряжения алкинил- и алкинилзамещенных циклопропана, в которых двойная (или тройная) связь отделена от цикла одинарной связью, близка к  $E_n$  циклопропана; для большинства соединений различие лежит в пределах погрешностей эксперимента. Это свидетельствует об отсутствии в большинстве случаев значительного

Таблица 4

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

Вещество	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_f^0$ (ж или т)	$\Delta H_b^0$ или $\Delta H_s^0$	$\Delta H_f^0$ (г)	$E_H$
Циклопропан (г)	2091,3 $\pm$ 0,5 [80]	—	—	53,3 $\pm$ 0,5	115,4
Метициклоопран (ж)	2719,4 $\pm$ 0,6 [81]	4,7 $\pm$ 0,6	22,6*	24,3	115,8
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклоопран (ж)	3370,4 $\pm$ 0,6 [81]	—26,3 $\pm$ 0,6	28,0*	4,7	122,7
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклоопран (ж)	3366,0 $\pm$ 0,8 [81]	—30,7 $\pm$ 0,8	26,9*	—3,8	117,2
1,1-Диметилциклоопран (ж)	3363,4 $\pm$ 0,7 [82]	—33,3 $\pm$ 0,7	25,4 $\pm$ 0,8 [83]	—8,2 $\pm$ 1,2	115,5
1,1,2-Триметилциклоопран (ж)	3979,9 $\pm$ 0,8 [81]	—96,2 $\pm$ 0,8	30,5*	—65,7	87,4
1,1,2,2-Тетраметилциклоопран (ж)	4635,6 $\pm$ 0,8 [81]	—119,8 $\pm$ 0,8	33,6*	—86,2	99,0
Этилциклоопран (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-диметилциклоопран (ж)	4665,2 $\pm$ 0,8 [85]	—90,2 $\pm$ 0,8	33,5*	—56,7	117,1
1-Пропил-2,2-диметилциклоопран (ж)	5318,7 $\pm$ 1,7 [85]	—116,0 $\pm$ 1,7	38,9*	—77,1	117,4
Гексилциклоопран (ж)	5513,7** [84]	—314,5	—	—	—
1-Гексил-2,2-диметилциклоопран (ж)	7279,0 $\pm$ 1,7 [85]	—193,0 $\pm$ 1,7	51,6*	—441,4	115,2
<i>цис</i> -1,2-Диэтилциклоопран (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-Диэтилциклоопран (ж)	4672,4 $\pm$ 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-дихлорциклоопран (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-дихлорциклоопран (ж)	3067,9 $\pm$ 1,1 [87]	—90,2 $\pm$ 1,4	(39,5)***	—50,7	(131,1)
Бициклоопип (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
Этиенилциклоопран (ж)	3243,3 $\pm$ 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]	—	—	—
Изопропенилциклоопран (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-Циклопропилбутадиен-1,2 (ж)	4379,5 $\pm$ 1,7 [91]	195,8 $\pm$ 1,7	37,7*	233,5	110,7
Этинилциклоопран (ж)	3086,4 $\pm$ 0,8 [89]	261,1 $\pm$ 0,8	30,9 $\pm$ 1,5 [89]	292,0 $\pm$ 1,7	112,7
Метиленциклоопран (г)	2632,1 $\pm$ 1,8 [92]	—	—	200,5 $\pm$ 1,8	170,9
Триметиленциклоопран (г)	—	—	—	395,8 [93]	(205,4)

Таблица 4 (окончание)

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

\* Энталпия испарения рассчитана по формуле Клагеса [103].

\*\* Значение  $\Delta H_c^0$  гексидциклогептана, приведенное в [84] и цитированное также в [50], резко выходит из ряда величин  $\Delta H_c^0$  других замещенных циклогептана.

\*\*\* Значения  $\Delta H_v^0$  оценены по групповым вкладам, приведенным в [83]. Вклад трехчленного цикла в  $\Delta H_v^0$ , равный 3,3 кДж/моль, получен из сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений  $\Delta H_v^0$  циклогептана и 1,1-диметилциклогептана.

\*\*\*\* Определено С. М. Пименовой в лаборатории термохимии МГУ.

Таблица 5

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

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

\* Значение  $\Delta H_c^0$  метилциклобутана представляется сомнительным.

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

\*\*\* Рассчитано по формуле Клагеса [103].

эффекта сопряжения с циклопропановым кольцом. Однако есть и исключения: уменьшение  $E_n$  в метилциклопропилкетоне значительно превышает экспериментальную погрешность, а в дициклопропилдиацетилене энергия 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- trimетилциклопропена 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 энталпиям сгорания и энергиям напряжения производных циклобутана и циклобутена сравнительно немноги ичислены (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 энталпии сгорания, образования и энергии напряжения для бициклических углеводородов, в которых два цикла разделены одной или двумя  $\sigma$ -связями, а также для спиранов. Как и следо-

Таблица 6

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

Вещество	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_f^0$ (ж)	$\Delta H_v^0$	$\Delta H_f^0$ (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	—
	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
Циклопентил-циклогексан (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	—	—	—
Циклопентил-циклогептан (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
	6307,5 $\pm$ 2,0 [112]	-200,0 $\pm$ 2,1	54,9 $\pm$ 0,1 [113]	-145,4 $\pm$ 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
	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
	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 энталпий сгорания бицикланов и соответствующих моноцикланов в жидком состоянии для всех известных случаев постоянна и равна  $251,5 \pm 1,6$  кДж/моль. Таким образом, энталпии сгорания жидких бицикланов, в молекулах которых циклы разделены одной  $\sigma$ -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  $[\Delta H_c^0(\text{ж})]''$  — энталпии сгорания соответствующих моноцикланов [11].

Разность энталпий сгорания дициклопентилметана и дициклопентила по данным [11] составляет  $-649,8$  кДж/моль. Пользуясь этой величиной и приведенными выше данными, можно приближенно вычислять  $\Delta H_c^0$  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  $[\Delta H_c^0(\text{ж})]''$  — энталпии сгорания соответствующих моноцикланов. Можно предполагать, что взаимодействие между циклами не оказывается на термодинамических величинах также и в тех случаях, когда число циклов, разделенных  $\sigma$ -связями, больше двух.

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

гия напряжения одного трехчленного кольца составляет 132,8 кДж/моль, что на  $\sim 17$  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 энергию напряжения отдельных циклов в спирановых углеводородах равными значениям  $E_n$  соответствующих моноциклических, то для всех четырех исследованных в [111] спиранов сохраняется постоянный вклад, вносимый четвертичным атомом углерода в  $\Delta H_c^0$  и  $\Delta H_f^0$ . 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  $\Delta H_c^0$  и  $\Delta H_f^0$  спиранов (кроме содержащих трех- и четырехчленные циклы):

$$-\Delta H_c^0(\text{г}), \text{ кДж/моль} = 406,2 + 658,63n + \sum E_n$$

$$\Delta H_f^0(\text{г}), \text{ кДж/моль} = 12,8 - 20,71n + \sum E_n$$

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 энталпий 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 моноциклических к би- и полициклическим 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  $\Delta H_f^0$  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  $\sim 55$  до  $\sim 80$  кДж/моль. Сравнительно мало влияет на энергию напряжения введение  $\text{CH}_3$ -группы в положение 2 или даже двух  $\text{CH}_3$ -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  $\sim 10$  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-

Таблица 7

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

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_f^0$ (ж или т)	$\Delta H_v^0$ или $\Delta H_s^0$	$\Delta H_f^0$ (т)	$E_{II}$
1	Бицикло[2,2,1]гептан (норборнан) (т)	4377,5±2,2 [418] 4367,5±3,3 [120]	-92,4±2,2 -102,0±3,3	40,1±0,8 [119] 40,4±0,8 [120]	-52,0±2,3 -61,6±3,4	67,4 —
2	экзо-2-Метилнорборнан (ж)	5026,4±1,1 [121]	-122,5±1,1	41,8* 41,0*	-80,7 -81,4	68,2 67,8
3	эндо-2-Метилнорборнан (ж)	5026,8±1,2 [121]	-122,4±1,2	—	—	—
4	1-Метилнорборнан (ж)	5018,0±1,0 [121]	-131,0±1,0	38,1±0,2 [122] 38,9±0,4 [124]	-92,8±1,0 -128,6±1,4	58,8 55,1
5	1,4-Диметилнорборнан (ж)	5660,8±1,3 [123]	-167,5±1,3	—	—	—
6	транс-2,3-Диметилнорборнан (ж)	5678,0±1,9 [123]	-150,3±1,9	42,3±0,5 [124]	-108,0±2,0	70,3
7	7,7-Диметилнорборнан (т)	5680,0±1,5 [125]	-148,2±1,5	47,0±1,0 [125]	-101,2±1,8	79,8
8	2-Этилнорборнан (ж) (смесь изомеров: 36% экзо-, 64% эндо-)	5688,0±1,8 [125]	-140,3±1,8	—	—	—
9	Бицикло[2,2,1]гепта-2-ен-(норборнен) (т)	4243,5±1,7 [126] 4225,4±1,3 [127] 4237,2±3,2 [120] — —	29,7±1,7 41,4±1,3 53,5±3,2 — —	33,6±0,4 [126] 38,7±0,4 [127] 37,7±0,8 [120] — —	63,3±1,7 80,4±1,4 91,2±3,3 89,5±2,6 [128] 86,6** [130]	— 82,7 — — —
10	2-Метиленнорборнан (ж)	4859,0±1,7 [46]	-4,1±1,7	39,4±0,4 [122]	35,3±1,7	63,8
11	7-Метиленнорборнан (ж)	4882,7±2,4 [129]	19,7±2,4	40,7*	60,4	86,2
12	2-Метилнорборнен (ж)	4867,5±1,7 [123]	4,4±1,7	39,4±0,2 [122]	43,8±1,7	82,3
13	6-Метилнорборнен (ж) (смесь изомеров: 44% экзо-, 56% эндо-)	4878,9±1,2 [46]	15,8±1,2	—	—	—
14	Бицикло[2,2,1]гепта-2,5-диен (т)	4076,7±1,0 [126] 4111,7±3,0 [120]	178,7±1,0 213,8±3,0	32,9±0,4 [126] 33,8±0,8 [120]	211,7±1,0 233,0 [130]** 247,6±3,2 240,2±2,8 [128]	— — — 129,5
15	транс-5-Этилиденбицикло[2,2,1]гепт-2-ен (ж)	5358,5±1,5 [46]	101,9±1,5	44,6±1,1 [124]	146,5±1,9	90,6
16	цис-5-Этилиденбицикло[2,2,1]гепт-2-ен (ж)	5363,2±1,7 [46]	106,6±1,7	44,5±0,5 [124]	151,4±1,8	95,2
17	5-Этиенилбицикло[2,2,1]гепт-2-ен (ж) (смесь изомеров: 35% экзо-, 65% эндо-)	5371,7±1,4 [46]	115,1±1,4	—	—	—
18	2,2-Диметил-3-метиленнорборнан (т)	6146,4±2,4 [129]	-75,3±2,4	46,9±0,5 [129]	-28,4±2,2	55,7

Таблица 7 (окончание)

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_f^0$ (ж или т)	$\Delta H_v^0$ или $\Delta H_s^0$	$\Delta H_f^0$ (г)	$E_H$
19	Бицикло[3,3,1]нонан (т)	5650,4±0,8 [108]	-178,4±0,8	50,6±2,4 [108]	-427,5±2,3	33,4
20	Бицикло[3,3,1]нон-2-ен (т)	5445,1±1,3 [131]	-97,3±4,3	48,2±0,4 [132]	-49,4±1,4	-4,1
21	Бицикло[4,2,1]нон-3-ен (т)	5496,3±0,9 [131]	-46,4±0,9	49,7±0,8 [132]	3,6±1,2	54,2
22	Бицикло[2,2,1]гептан-7-он (т)	4002,4±2,3 [133]	-181,3±2,3	47,3±2,1 [133]	-134,0±3,1	94,1
23	Бицикло[2,2,1]гептан-2-он (т)	3967,1±2,7 [133]	-216,6±2,7	48,9±1,7 [133]	-167,7±3,2	60,2
24	1-Метилбицикло[2,2,1]гептан-2-он (ж)	4611,4±2,5 [97]	-252,0±2,5	47,6±0,2 [422]	-204,4±2,5	52,5
25	1,7,7-Триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-он (т)	5902,5±2,5 [134]	-319,2±2,5	51,9±1,3 [134]	-267,3±2,9	64,4
26	7-Оксабицикло[2,2,1]гептан (ж)	3566,3±1,5 [118]	-223,9±1,5	40,6*	-183,3	54,3
27	экзо-2-Метил-7-оксабицикло[2,2,1]гептан (ж)	4245,7±1,7 [118]	-253,8±1,7	42,7*	-211,4	56,0
28	эндо-2-Метил-7-оксабицикло[2,2,1]гептан (ж)	4249,3±1,6 [118]	-250,3±1,6	43,5*	-206,8	60,3
29	экзо-2-Цианобицикло[2,2,1]гептан (ж)	4739,8±1,3*** [135]	19,7±1,3	—	—	—
30	эндо-2-Цианобицикло[2,2,1]гептан (т)	4740,4±1,5 [135]	20,3±1,5	—	—	—
31	2,3-Дизабицикло[2,2,1]гептен-2 (т)	3262,9±2,6 [140]	452,4±2,6	55,3±0,6 [140]	207,4±2,7	64,4
32	Бицикло[2,2,2]октан (т)	5001,9±0,8 [136]	-147,0±0,8	48,0±0,4 [137]	-99,0±1,0	41,2
33	Бицикло[2,2,2]окт-2-ен (т)	4839,7±0,7 [136]	-23,4±0,7	43,8±0,4 [137]	20,4±0,8	43,7
		—	—	—	19,4 [130]**	—
34	2-Метиленбицикло[2,2,2]октан (ж)	5488,0±2,4 [138]	-54,4±2,4	45,2*	-9,2	38,2
35	2-Метилбицикло[2,2,2]окт-2-ен (ж)	5480,4±2,1 [138]	-62,0±2,4	43,3±0,7 [139]	-18,7±2,2	39,5
36	Бицикло[3,2,2]нон-6-ен (т)	5490,9±2,1 [131]	-51,5±2,1	48,0±1,0 [132]	-3,5±2,3	41,5
37	1-Азабицикло[2,2,2]октан (т)	4557,4±1,2 [136]	-55,1±1,2	50,8±0,5 [137]	-4,3±1,3	46,5
38	1,4-Диметил-2,3-диазабицикло[2,2,2]окт-2-ен (т)	4883,5±4,4 [140]	20,4±4,4	72,0±0,5 [140]	92,4±4,4	42,3
39	3-Оксабицикло[3,2,2]нонан (т)	4873,3±0,8 [136]	-275,6±0,8	53,4±0,6 [137]	-222,5±1,0	43,6
40	3-Азабицикло[3,2,2]нонан (т)	5191,2±0,7*** [136]	-100,6±0,7	57,9±0,4 [137]	-42,7±0,8	46,8
41	Бицикло[3,3,2]декан (т)	6343,4±7,1 [108]	-164,2±7,1	58,2±2,4 [108]	-106,0±7,4	75,6
42	Бицикло[3,3,3]ундекан (т)	7034,3±1,7 [141]	-152,6±1,7	63,6±0,8 [141]	-89,0±1,9	113,3

\* Рассчитано по формуле Клагеса [103].

\*\* При расчете  $\Delta H_f^0$  из энталпии гидрирования здесь и далее использованы величины  $\Delta H_f^0$  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  $=\text{CH}_2$ : 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 норборнане, еще более снижает  $E_n$ . Замена группы  $-\text{CH}_2-$  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  $\sim 40$  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 бициклоононена (№№ 20, 21, 36, табл. 7).

Результаты измерения энталпий 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 энталпиям образования, геометрии молекул и колебательным частотам. В ряде случаев оказалось возможным довольно точно рассчитать энталпии 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 двухугранного 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 энталпии 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

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

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_f^0$ (ж или т)	$\Delta H_v^0$ или $\Delta H_s^0$	$\Delta H_l^0$ (т)	$E_H$
1	Бицикло[1,1,0]бутан (г)	2648,7±0,8 [92]	—	—	217,2±0,8	274,5
2	Бицикло[2,1,0]пентан (ж)	3241,6±1,3 [91]	130,7±1,3	28,0±0,3 [124]	158,7±1,3	236,7
3	Бицикло[3,1,0]гексан (ж)	3795,3±2,1 [143]	5,1±2,1	33,5±0,4 [143]	38,6±2,1	137,3
4	1-Метилябицикло[3,1,0]гексан (ж)	4436,4±1,2 [123]	—33,4±1,2	34,6±0,4 [124]	1,5±1,3	132,4
5	1,3,5-Триметилябицикло[3,1,0]гексан (ж)	5726,2±2,1*	—102,0±2,1	41,5**	—60,5	131,9
6	1-Метил-5-этилябицикло[3,1,0]гексан (ж)	5730,0±2,1*	—98,2±2,1	42,8**	—55,4	128,3
7	Бицикло[3,1,0]гекс-3-ен (ж)	3625,0±2,9 [46]	120,6±2,9	—	—	—
8	Бицикло[4,1,0]гептан (норкаран) (ж)	4442,3±1,2 [46]	—27,2±1,2	38,8±0,6 [124]	11,6±1,3	131,0
		4432,7±2,6 [143]	—36,8±2,6	38,4±0,8 [143]	1,3±2,7	—
9	1-Метилноркаран (ж)	5089,0±1,4 [123]	—59,9±1,4	39,5±0,6 [124]	—20,4±1,5	131,2
10a	цис-3,7,7-Триметилноркаран (каран) (ж)	6391,6±2,6 [144]	—416,0±2,6	47,1±1,2 [124]	—68,9±2,9	141,5
10b	транс-Каран (ж)	6389,1±2,5 [144]	—118,5±2,5	48,4±1,4 [124]	—70,4±2,7	140,0
11	Бицикло[4,1,0]гепт-2-ен (ж)	4258,4±2,8*	74,7±2,8	41,5±0,6 [124]***	116,2±3,0	119,8
12	3,7,7-Триметилябицикло[4,1,0]гепт-2-ен (2-карен) (ж)	6199,1±2,3 [145]	—22,6±2,3	47,8 [146]	25,2	125,2
13	3,7,7-Триметилябицикло[4,1,0]гепт-3-ен (3-карен) (ж)	6192,1±1,8 [145]	—29,6±1,8	48,3±3,4 [146]	18,7±3,6	119,7
14	цис-7-Метиленбицикло[4,1,0]гепт-2-ен (ж)	4786,0±1,1 [91]	208,8±1,0	43,2**	252,0	121,2
15	цис-7-Оксабицикло[4,1,0]гептан (ж)	3624,2±1,1 [149]	—466,8±1,1	40,5±0,2 [149]	—126,3±1,4	111,3
16	цис-Каран-3-ол (т)	6178,4±3,0 [147]	—329,2±3,0	79,5±1,3 [83]	—249,7±3,3	138,9
17	транс-Каран-3-ол (т)	6164,1±2,4 [147]	—343,5±2,4	84,3±0,4 [83]	—259,2±2,5	129,4
18	цис-Каран-2-ол (ж)	6200,1±1,8 [148]	—307,5±2,3	77,2****	—230,3	147,2
19	цис-Каран-4-ол (ж)	6195,5±1,2 [148]	—312,1±1,8	78,0±3,9 [148]	—234,1±4,3	143,4
20	цис-Бицикло[5,1,0]октан (ж)	5088,6±1,3 [143]	—60,3±1,3	43,5±0,8 [143]	—16,8±1,5	123,4

Таблица 8 (окончание)

№ п/п	Вещество	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_f^0$ (ж или т)	$\Delta H_v^0$ или $\Delta H_s^0$	$\Delta H_f^0$ (г)	$E_H$
21a	<i>cis</i> -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	<i>транс</i> -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 $\pm$ 4,5	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
22	<i>cis</i> -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	<i>cis</i> -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
24a	<i>cis</i> -Бицикло[3,3,0]октан (ж)	5016,0 $\pm$ 2,8 [151]	—	—	—	—
24б	<i>транс</i> -Бицикло[3,3,0]октан (ж)	5012,8 $\pm$ 1,3 [143] 5041,7 $\pm$ 5,0 [151]	—135,5 $\pm$ 1,2 —	43,1 $\pm$ 0,8 [143] —	—92,4 $\pm$ 1,5 —	47,8
25a	<i>cis</i> -Бицикло[4,3,0]нонан (ж)	5039,6 $\pm$ 1,7 [143]	—109,0 $\pm$ 1,6	42,7 $\pm$ 0,8 [143]	—66,4 $\pm$ 4,8	73,8
25б	<i>транс</i> -Бицикло[4,3,0]нонан (ж)	5655,1 $\pm$ 4,5 [152]	—173,4 $\pm$ 1,5	46,0 $\pm$ 1,3 [152]	—127,1 $\pm$ 2,0	33,8
26	<i>cis</i> -Бицикло[4,3,0]нона-3,7-диен (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
27	<i>cis</i> -Бицикло[5,3,0]декан (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
28a	<i>cis</i> -Бицикло[4,4,0]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
28б	<i>транс</i> -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
29	<i>транс</i> -3-Метилбицикло[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
30a	<i>cis</i> -2-Метилбицикло[4,4,0]декан (ж)	6922,0 $\pm$ 2,4 [11]	—264,9 $\pm$ 2,4	53,5**	—211,4	—0,4
30б	<i>транс</i> -2-Метилбицикло[4,4,0]декан (ж)	6943,1 $\pm$ 1,9 [156]	—243,8 $\pm$ 2,0	—	—	—
31	Пирролизидин (ж)	6937,2 $\pm$ 1,7 [156]	—249,7 $\pm$ 1,8	—	—	—
32	3,5-Диметилпирролизидин (ж)	4564,2 $\pm$ 3,0 [157] 5856,8 $\pm$ 2,0 [157]	—48,3 $\pm$ 3,0 —114,4 $\pm$ 2,0	44,4** 47,7 $\pm$ 1,7 [157]	—3,9 —66,7 $\pm$ 2,5	53,8 63,7

\* Получено Л. П. Тимофеевой в лаборатории термохимии МГУ.

\*\* Рассчитано по формуле Клагеса [103].

\*\*\* Приведена величина  $\Delta H_f^0$ , измеренная для бицикло[4,1,0]гептена-3.

\*\*\*\* Оценено по групповым вкладам, взятым из [83].

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

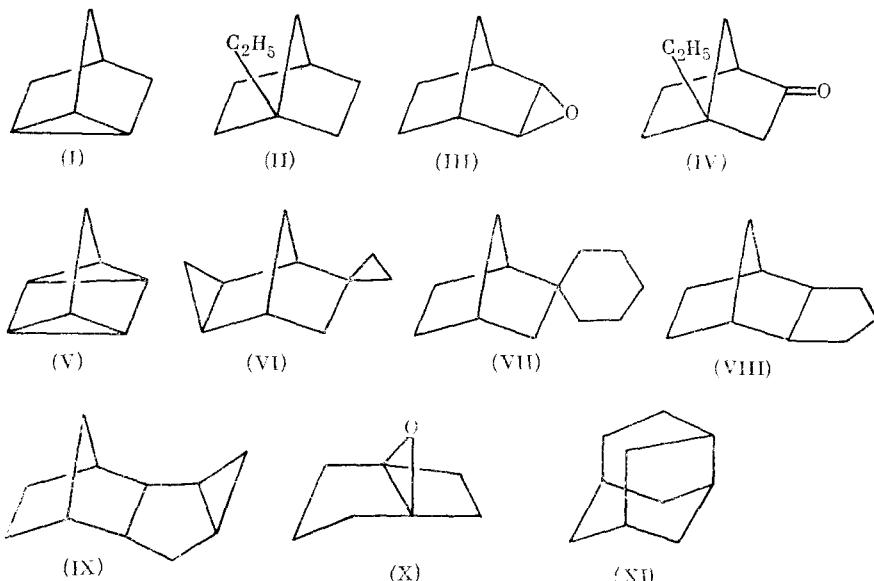
Из табл. 8 видно, что энергия напряжения карана и карена (триметилзамещенные норкарана и норкарена) несколько возрастает по сравнению с исходными соединениями. Интересно отметить, что  $E_a$  2-карена, двойная связь в котором сопряжена с трехчленным циклом, больше, чем для 3-карена.

Многие из исследованных бициклов известны только в *цис*-форме. Однако в ряде случаев были определены значения  $\Delta H_f^{\circ}$  и  $E_a$  *цис*- и *транс*-изомеров. Различие этих величин для некоторых бициклических углеводородов (ср. например, энергию напряжения *цис*- и *транс*-изомеров бицикло[3,3,0]октана, бицикло[4,4,0]декана и др.) оказалось весьма значительным и составляет  $\sim 10\text{--}20$  кДж/моль (табл. 8).

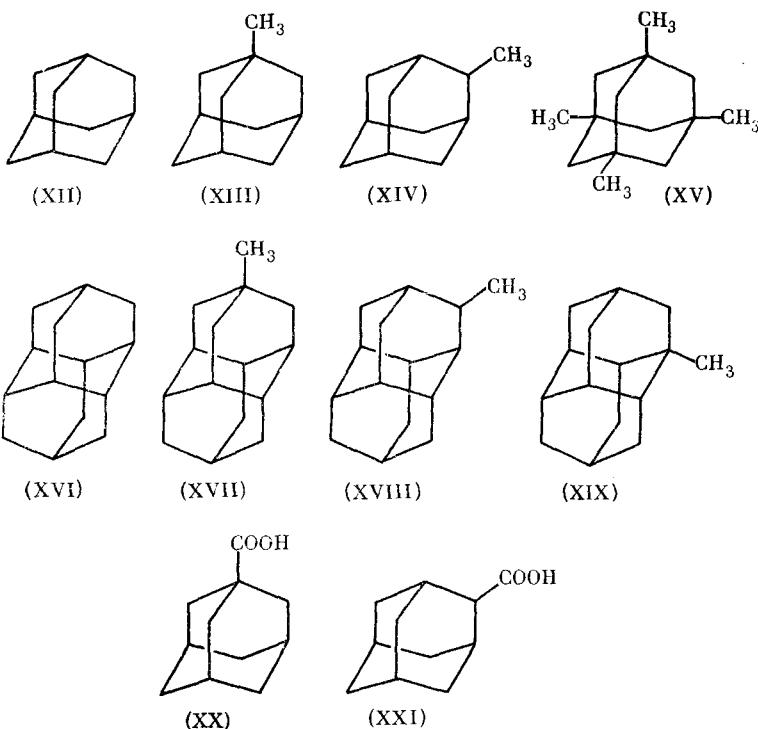
Введение кислорода в трехчленный цикл конденсированных бициклических углеводородов, так же как и в мостиковых бициклах, приводит к некоторому уменьшению  $E_a$ . Что же касается группы  $-\text{OH}$ , то ее присутствие в структуре *цис*-карана независимо от положения и ориентации не приводит к заметному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

#### 4. Полициклические углеводороды и их производные

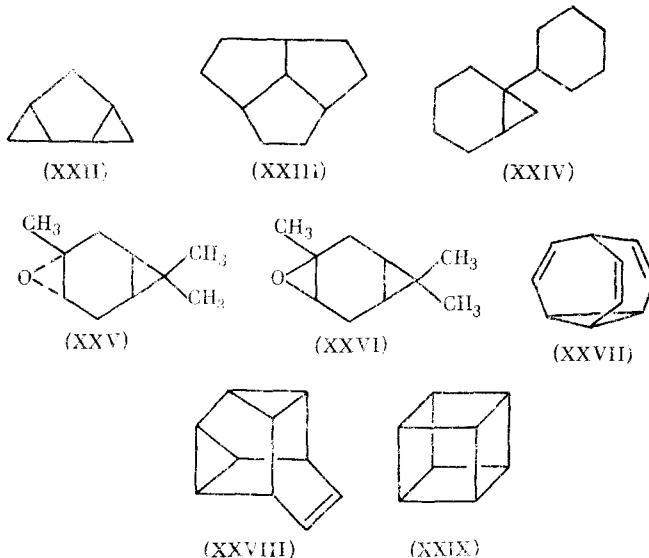
До недавнего времени термохимические свойства полициклических соединений были мало изучены. Но в последнее десятилетие появился ряд работ, в которых были исследованы главным образом мостиковые полициклические соединения (I)–(XI), содержащие малые циклы, с числом атомов в цикле меньше шести.



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



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



Исследование поликлинических 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 поликлинических углеводородов и их производных представлены в табл. 9. На примере исследованных соединений обнаружено, что энергия напряжения большинства из этих моле-

Таблица 9

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

Вещество	$-\Delta H_c^0$	$\Delta H_f^0$ (ж или т)	$\Delta H_v^0$ или $\Delta H_s^0$	$\Delta H_f^0$ (г)	$E_h$
(I) (т)	4207,8 $\pm$ 2,4 [126] 4214,8 $\pm$ 1,0 [127] 4227,4 $\pm$ 2,0 [120]	24,4 $\pm$ 2,4 31,4 $\pm$ 1,0 43,4 $\pm$ 2,0	38,0 $\pm$ 0,4 [126] 39,2 $\pm$ 1,1 [127] 38,7 $\pm$ 0,6 [120]	62,1 $\pm$ 2,4 70,3 $\pm$ 1,5 82,4 $\pm$ 2,4	— 164,2 —
(I) (г)	— —	— —	— —	84,3 $\pm$ 3,2 [128] 82,3 [142]	— —
(II) (ж)	5510,0 $\pm$ 2,4 [162]	—32,4 $\pm$ 2,4	42,0 $\pm$ 0,4 [162]	9,6 $\pm$ 2,4	156,4
(III) (т, экзо-)	4086,9 $\pm$ 2,6 [149]	—96,8 $\pm$ 2,6	44,1 $\pm$ 0,5 [149]	—52,7 $\pm$ 2,7	180,4
(IV) (ж)	5115,4 $\pm$ 1,8 [162]	—141,5 $\pm$ 1,8	49,8 $\pm$ 0,8 [162]	—94,7 $\pm$ 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 $\pm$ 0,4 [126] 37,0 $\pm$ 0,8 [120]	253,4 $\pm$ 1,1 339,1 $\pm$ 2,3	— 238,8
(V) (г)	— —	— —	— —	332,7 $\pm$ 2,9 [128] 333,0 [142]	— —
(VI) (ж, цис-)	6058,5 $\pm$ 1,6 [162]	122,6 $\pm$ 1,6	47,8 $\pm$ 0,4 [162]	170,4 $\pm$ 1,6	303,7
(VII) (ж)	7388,1 $\pm$ 2,4 [46]	—192,3 $\pm$ 2,4	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, экзо-)	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	81,4 $\pm$ 0,9 [159]	—281,0 $\pm$ 2,2	3,6
(XVI) (т)	8127,7 $\pm$ 1,3 [159]	—239,7 $\pm$ 1,3	95,9 $\pm$ 0,8 [159]	—143,8 $\pm$ 1,5	44,1
	8084,8 $\pm$ 1,7 [169]	—282,6 $\pm$ 1,7	87,0 $\pm$ 1,9 [169]	—195,6 $\pm$ 2,5	—
(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, $\alpha$ -)	6065,4 $\pm$ 1,5 [161]	—156,3 $\pm$ 1,5	49,4*	—106,9	228,0
(XXVI) (ж, $\beta$ -)	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 Клагеса [103].

\*\* Измерения выполнены Л. П. Тимофеевой и Л. Л. Пащенко в лаборатории термохимии 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<sup>2,4</sup>)октане-6,1'-циклогептане] (VI) (табл. 9).

Молекулы адамантана (XII) и диадамантана (XVI) первоначально предполагались ненапряженными, однако экспериментальное определение  $\Delta H_c^0$  показало, что их энергия напряжения значительна ( $\sim 20$ – $40$  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 нортрициклене (VII), адамантане и диадамантане приводит к заметному снижению  $E_h$ . Введение метильной группы в положение 2, напротив, вызывает увеличение  $E_h$ . Эти эффекты сходны с влиянием алкильного замещения на  $E_h$  норборнана (см. табл. 7) и, по-видимому, объясняются теми же причинами.

## VI. ТЕРМОХИМИЯ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ 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  $\Delta H_c^0$  и  $\Delta H_f^0$  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  $\Delta H_c^0$  и  $\Delta H_f^0$  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 дикетонов и т. д.). Так, например, измерение  $\Delta H_c^0$  и  $\Delta H_f^0$  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 энталпий 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  $\Delta H_f^0$ . 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  $\Delta H_f^0$ , 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  $\Delta H_f^0$  для 17 соединений, на основании которых методами приближенной оценки рассчитаны величины  $\Delta H_f^0$  всех остальных галогензамещенных метана [171]. Из числа галогензамещенных этана для 37 соединений были отобраны надежные значения  $\Delta H_f^0$  и на базе этих опорных величин были рассчитаны в приближении попарных атом-атомных взаимодействий значения  $\Delta H_f^0$  всех возможных 210 фторхлорбромзамещенных этана [172].

Для галогенпроизводных предельных алифатических соединений имеется в литературе несколько большее количество надежных величин  $\Delta H_f^0$ . Энталпии 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  $\Delta H_f^0$  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 пропил 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  $\Delta H_f^0$  соединений №№ 1–9, а также №№ 16–19 даны в работе [200]. Численное различие значений  $\Delta H_f^0$  этих соединений в табл. 10 по сравнению с приведенными в [200] объясняется лишь пересчетом в единицы СИ и в систему ключевых величин, принятую КОДАТА.

Таблица 10

Сравнение экспериментальных значений  $\Delta H_f^0(g)$  галогенорганических соединений (в кДж/моль) с рассчитанными

$n/n$	Вещество	$-\Delta H_f^0(g)_{\text{эксп}}$	$-\Delta H_f^0(g)_{\text{р. I}}$	$\Delta[\Delta H_f^0(g)]_{\text{I}}$	$-\Delta H_f^0(g)_{\text{р. II}}$	$\Delta[\Delta H_f^0(g)]_{\text{II}}$
1	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	1784,7+8,8 [173]	1789,1	+4,4	1762,9	-21,8
2	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$	3385,4+7,4 [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+3,0 [177]	301,9	+15,7	286,2	0
5	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F}$	279,4+2,6 [177]	279,4	0	279,4	0
6	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	1406,1+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	-3,4
8	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	779,7+2,2 [181]	774,5	-5,2	780,6	+0,9
9	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$	803,9+2,2 [181]	794,4	-9,5	799,2	-4,7
10	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$	791,3+2,7 [182]	791,3	0	791,3	0
11	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	132,5+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+4,7 [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+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+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+2,7 [187]	1067,6	+2,8	1064,8	0
18	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1309,1+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+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+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+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+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+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+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+4,9 [192]	1523,8	-0,3	1526,4	+2,3
26	$\text{CFCIH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	882,3+2,4 [192]	869,4	-12,9	882,3	0
27	$\text{CFCIH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$	1720,7+5,0 [193]	1736,3	+15,6	1736,4	+15,7
28	$\text{CFCIH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_2\text{H}$	2555,6+7,3 [193]	2560,4	+4,8	2556,2	+0,4
29	$\text{CFCIH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_2\text{H}$	3391,9+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+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+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+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+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+8,3 [195]	2568,6	+8,0	2566,3	+5,7
35	$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	2084,2+12,0 [196]	2036,3	-47,8	2092,4	+8,2
36	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{COOCH}_3$	1428,3+3,7 [189]	1440,4	+12,1	1433,5	+5,2
37	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COOCH}_3$	1843,0+7,3 [197]	1852,4	+9,4	1843,4	+0,4
38	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOCH}_3)_2$	1926,6+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+9,4 [27]	2783,2	0	2783,2	0
40	$(\text{CF}_3-\text{CF}_2)_3\text{N}$	3172,4+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+19,8 [198]	5644,3	+0,4	5636,6	-7,3

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

(см. выше). Детали экспериментального определения всех значений  $\Delta H_f^0$  приведены в соответствующих работах, цитированных в табл. 10. Для расчета  $\Delta H_f^0(g)$  использованы значения  $\Delta H_v^0$ , полученные из калориметрических и эбулиометрических измерений [201—204]. В тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствовали, энталпии испарения были оценены по уравнениям Клагеса [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 энталпиям образования фторорганических соединений проведена в работе [208] следующим образом.

Прежде всего, по всем имеющимся экспериментальным данным были вычислены постоянные, необходимые для расчета значения  $\Delta H_f^0$  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  $\Delta H_f^0$  для 41 соединения (табл. 10) проведена методом наименьших квадратов. Сравнение рассчитанных величин  $\Delta H_f^0$  с экспериментальными показывает, что использованная расчетная схема весьма приближена, и разность рассчитанных и экспериментальных значений  $\Delta(\Delta H_f^0)$  в некоторых случаях в несколько раз превышает экспериментальную погрешность. Это сравнение позволяет обнаружить также группы соединений, для которых отклонения  $\Delta(\Delta H_f^0)$  максимальны. Сюда относятся прежде всего перфторалканы и вещества, в которых перфторгруппа ( $CF_3-$  или  $-CF_2-$ ) расположена рядом с группой  $-CH_2-$ . 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  $\Delta H_f^0$  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.  $O-(CF_2)(CF_2)$ ,  $O-(CF_2)(CH_2)$ ,  $O-(CF_2)(CCl_2)$ ,  $O-(CF_2)(CCl_3)$ ,  $O-(CF_2)(CH_3)$ ,  $O-(CF_2)(CF_2Cl)$ . Что касается перфторгрупп, то они были разбиты на две категории: группы  $C-(F)_3[C_F]$  и  $C-(F)_2[C_F]_2$ , соседствующие только с фторсодержащими группами, хотя бы и не полностью фторированными ( $CF_2H$ ,  $CF_3$ ,  $CFH$ ,  $CF_2$ ,  $CFCl$  и др.), и группы  $C-(F)_3(CH_2)$  и  $C-(F)_2(C)(CH_2)$ , связанные хотя бы с одной группой  $-CH_2-$ . 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  $\Delta H_f^0$ , приходящихся на структурные элементы, приведены в табл. 11, куда включены также 9 величин вкладов, взятых из [40]. Значения  $\Delta H_f^0$ , вычисленные по вкладам из табл. 11, находятся в шестом столбце табл. 10. Из табл. 10 видно, что разность рассчитанных и экспериментальных значений  $\Delta H_f^0$ , как правило, не превышает величины экспериментальной погрешности. Лишь для нескольких соединений величина  $\Delta(\Delta H_f^0)$  превосходит 10 кДж/моль. Вероятно, эти расхождения объясняются неполным учетом второго окружения атомов. В целом же сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений  $\Delta H_f^0$  показывает, что схема аддитивного расчета, учитывающая полностью первое и частично — второе окружение

Таблица 11

**Вклады атомов в величину  $\Delta H_f^0$  (г) с учетом их первого и в ряде случаев — второго окружения (в кДж/моль)**

Атомы и их окружение	Вклад в $\Delta H_f^0$ (г)	Атомы и их окружение	Вклад в $\Delta H_f^0$ (г)
C—(F) <sub>3</sub> [C <sub>F</sub> ]	—676,5	C—(Cl)(H) <sub>2</sub> (C)	—63,6
C—(F) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )	—696,3	O—(CF <sub>2</sub> )(CCl <sub>3</sub> )	—642,8
C—(F) <sub>2</sub> (Cl)(C)	—436,8	O—(CF <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )	—619,1
C—(F)(Cl) <sub>2</sub> (C)	—255,9	O—(CF <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> Cl)	—1069,8
C—(F) <sub>2</sub> (H)(C)	—428,2	O—(CF <sub>2</sub> )(CF <sub>2</sub> )	—985,2
C—(F)(Cl)(H)(C)	—263,2	O—(CF <sub>2</sub> )(CCl <sub>2</sub> )	—643,9
C—(F)(H) <sub>2</sub> (C)	—216,1	O—(CF <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> )	—602,8
C—(F) <sub>2</sub> [C <sub>F</sub> ] <sub>2</sub>	—409,9	C—(H) <sub>3</sub> (C)	—42,2
C—(F) <sub>2</sub> (C)(CH <sub>2</sub> )	—442,2	C—(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	—20,7
C—(F)(Cl)(C) <sub>2</sub>	—207,1	C—(O)(C)(H) <sub>2</sub>	—35,6
C—(F)(H)(C) <sub>2</sub>	—201,8	O—(H)(C)	—158,5
C—(F) <sub>2</sub> (CO)(C)	—402,3	O—(C) <sub>2</sub>	—96,5
C—(F) <sub>2</sub> (N)	—699,4	C—(H) <sub>3</sub> (O)	—42,2
C—(F) <sub>2</sub> (N)(C)	—416,6	O—(CO)(C)	—172,8
C—(Cl) <sub>3</sub> (C)	—82,1	CO—(O)(C)	—139,7
C—(Cl) <sub>2</sub> (H)(C)	—74,3	N—(C) <sub>3</sub>	+102,1

атомов, вполне может быть использована для приближенного вычисления стандартных энталпий 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 продолжаются 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 углеводородов 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  $\Delta H_c^0$  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  $\Delta H_c^0$  и  $E_b$  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  $\Delta H_f^{\circ}$  (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 энталпии 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. Роров М. М., Schirokich P. K. Z. phys. Chem., 1933, B. A. 167, S. 183.
10. Скуратов С. М., Стрепихеев 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., Туркова-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., Алексин 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., Алексин 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., Gelovanova 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., Стрепихеев 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 Prater 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: Carton 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., Lieberman J. F. Strained Organic Molecules. N. Y.: Acad. Press, 1978.
45. Nelander 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., Rückhardt C. Chem. Ber., 1983, B. 116, S. 1017.
49. Стрепихеев А. А., Скуратов С. М., Качинская О. Н., Муромова Р. С., Брыкина Е. П., Штхехер 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., Стрепихеев А. А., Воеводский В. В., Канарская Е. Н. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 1155.
52. Колесов В. П., Пиуков И. Е., Скуратов С. М. Журн. физ. химии, 1962, т. 36, с. 770.
53. Коршак 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., Стрепихеев А. А., Штхехер 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. Стрепихеев А. А., Волохина А. В. Докл. АН СССР, 1954, т. 99, с. 407.
63. Борисов Г. К., Чуегнов 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. Стрепихеев А. А., Скуратов С. М., Штхехер 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 углеводородов 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 углеводородов. М.: Химия, 1978.
73. Штхехер С. М., Скуратов С. М., Даукшиас 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. Костиков 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., Мещеряков 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., Luttko 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., Baumgäertel 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 р. 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. Natl. 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., Huijman 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 Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1982, с. 45.
123. Kozina M. P., Timofeeva L. P., 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., Калиниченко А., Н. Бобылевая 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 И. И. Весці АН БССР. Сер. хім. науки. 1976, № 1, с. 14.
145. Козина М. П., Алешина В. А., Гальченко Г. Л., Буйнова Э. Ф., Бардышев И. 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 И. И. Весці АН БССР. Сер. хім. науки, 1980, № 4, с. 31.
148. Козина М. П., Лукьянова В. А., Гальченко Г. Л., Калечиц Г. В., Бардышев И. 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 Всесоюзн. конф.), Т. 1, ч. II: Черноголовка, 1984, с. 193.
150. Corbally 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 И. И. Весці АН БССР. Сер. хім. науки, 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., Кирин В. Н., Козьмин А. С., Яровой С. С., Зефиров Н. С. Тезисы докл. конф. «Химия полиэфранов». 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. Natl. 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 Всесоюзн. 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. Duus 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. Дитят'ева Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
191. Kolesov V. P., Slavul'skaya G. M., Dityat'eva L. N. J. Chem. Thermodynamics, 1976, v. 8, p. 907.
192. Дитят'ева Л. Н., Колесов В. П. Деп. ВИНИТИ № 4071—79, 1979.
193. Дитят'ева 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., Вартанов В. П., Новиков Г. А. Там же, 1974, т. 48, с. 790.
197. Колесов В. П., Дитят'ева 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. Fishbine 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. Дитят'ева 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. Стадл 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