

В-орляника

В-органические соединения

(обзор)

ΔH;

х. 1984, 19, № 18.

1983

18 БЗ001. Применение метода теплот сгорания в области борорганических соединений. Гальченко Г. Л. «Хим. термодинам.: эксперим. исслед.» М., 1983, 8—56

Обзор. В разделе I даны характеристики методов определения ΔH (обр.) борорг. соединений (БОС). Констатируется, что до настоящего времени определены ΔH (обр.) ~150 БОС. Рассмотрены главные особенности применения для нахождения ΔH (обр.) р-ций гидроборирования олефинов и р-ций гидролиза БОС. Дан краткий анализ ранних (1949—1961 гг.) применений метода теплот сгорания (ТС). В этих работах выявились главные трудности — неполнота сгорания БОС и наличие втор. процессов. Изложены основные положения двух подходов к решению проблемы неполноты сгорания БОС: 1) исследования состава продуктов неполного сгорания и изучение условий, при к-рых конечная система получается не слишком сложной и надежной идентифицируемой; 2) разработка методики, обеспечивающей полноту сгорания. Ограничительным условием в обоих случаях является выбор состава исследуемых в-в, а

именно соединений, содержащих кроме бора С, Н, О, N (все или часть). Перв. путь избран в лаб. термохимии им. В. Ф. Лугинина в МГУ, 2-й развит в работах Гуда и Манссон. Раздел II посвящен работам лаб. термохимии МГУ. Описаны калориметрич. аппаратура, эксперим. процедуры и методы анализа. Представлены результаты определений ТС для двух групп БОС — жидк. соединений, состоящих (кроме В) из С, Н, О, N (все или часть) с низким (5—12%) содержанием бора, и карборанов. Подробно изложена методика определения ТС карборанов. Обсуждены особенности термохим. св-в карборанов-12 и их пр-ных. Ниже приводятся полученные в настоящей работе значения $-\Delta H^\circ$ (обр., конденс., 298,15 K) и $-\Delta H^\circ$ (обр., газ.): крист. карбораны, 1-Ме-м- и 1-Ме-п-R, где $R = C_2B_{10}H_{11}$ соотв. $311,3 \pm 13,8$ и $250,6 \pm 13,8$ кДж/моль, 276,1 $\pm$ 15,1 и 224,7 $\pm$ 15,1, 1-CH₂-ОН-м- и 1-CH₂ОН-п-R 452,7 $\pm$ 13,8 и 374,5 $\pm$ 13,8, 458,6 $\pm$ 13,8 и 374,9 $\pm$ 13,8, 1-COOH-м- и 1-COOH-п-R 666,1 $\pm$ 15,5 и 568,2 $\pm$ 15,5, 633,0 $\pm$ 16,3 и 536,8 $\pm$ 16,3, 1,7-Ме₂-м- и 1,12-Ме₂-п-R', где $R' = C_2B_{10}H_{10}$, 314,2 $\pm$ 14,6 и 256,1 $\pm$ 14,6, 366,9 $\pm$ 15,9 и 301,7 $\pm$ 15,9, 1-трет-Ви-о-R 313,8 $\pm$ 16,2 и 230,8 $\pm$ 17,5; жидк. алкилбораны, изо-Ви-о-, н-Ви-м- и изо-Ви-м-R 443,2 $\pm$ 21 и 370,4 $\pm$ 21, 518,7 $\pm$ 15 и 451,0 $\pm$ 15, 499,0 $\pm$ 17 и 434,9 $\pm$ 17, н-C₅H₁₁-м-R 574,4 $\pm$ 19 и 499,8 $\pm$ 19, н-C₆H₁₃-м-R 566,7 $\pm$ 20 и 486,9 $\pm$ 20. Библ. 79.

Бор - органич.
соединения

298/51862

термохимия

16 БЗ003.

Термохимия борорганических соединений.
Гальченко Г. Л. «Термодинам. орган. соедин.» Горь-
кий, 1983, 3—8

Надежные данные по термодинамич. св-вам борорг. соединений (БОС) имеются всего для 130 БОС. Около четверти термодинамич. данных для БОС рассеяны в журнальных статьях и критически не рассматривались. За последнее пятилетие новые термохим. данные для БОС были получены почти исключительно методом теплот сгорания. Отмечается, что методику, обеспечивающую полное сгорание исследуемых БОС, целесообразно применять лишь для единичных объектов в силу трудностей подбора состава сжигаемой смеси. Для систематич. определений энтальпий сгорания БОС состава $C_aH_bO_cN_dV_e$ (ж., тв.) почти исключительно применяется методика, учитывающая наличие продуктов неполного сгорания в конечной системе в-в. Описаны основы и

Х. 1984, 19, № 16

СМ 298151983

особенности этой методики, развитой в прежних работах автора, и сообщается, что с ее помощью исследовано >70 БОС различных классов. Приведены результаты сравнительно новых определений ΔH_c^0 : а) циклич. БОС (3 в-ва); б) алкилзамещ. аминоборанов (2 в-ва); в) алкил-С-орто- и мета-карборанов $RC_2B_{10}H_{11}$ (6 и 4 в-в).

А. С. Гузей

Бор - органич. соедин.

1984

101:79441e Use of the method of heats of combustion in the area of organoboron compounds. Galchenko, G. L. (USSR). *Khim. Termodin.* 1984, 8-56. (Russ). Edited by Gerasimov, Ya. I.; Akelahin, P. A. Izd. Mosk. Univ.: Moscow, USSR. A review of methods of detn. of the heats of combustion of org. compds. contg. B.

ДН сор;

с. А. 1984, 101, N 10

Борборганине

4 Д⁰

1985

Определение энтальпий образования низших клозо-карборанов $C_2B_4H_5$ и $C_2B_5H_7$ / Гальченко Г. Л., Тамм Н. Б., Брыкина Е. П. и др.

Журн. физ. химии, 1985, т. 59, вып. 11, с. 2689—2693.

Библиогр.: 9 назв.

— — 1. Карбораны — Энтальпия образования.

№ 6304

УДК 541.11+547.244

14 № 424

ВКП 20.01.86

18.5

Борорганические (аг) ВРН

1985

Термохимическое исследование координационных свойств некоторых борорганических соединений в растворах / Цветков В. Г., Алясов В. Н., Масленников В. П., Аелксандров Ю. А.

Координац. химия, 1985, т. 11, вып. 11, с. 1497—1503.
Библиогр.: 40 назв.

— — 1. Борорганические соединения — Комплексообразование в растворах — Термохимические исследования.

№ 145335

14 № 10079

ВКП 23.12.85

УДК 541.11 : 547.438.4 : 54-39

18.3

В-оригинал

1986

Блешинская, Алла Станиславовна.

Масс-спектрометрическое исследование некоторых гетероциклических соединений бора : Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. (02.00.03) / АН СССР, Ин-т органич. химии им. Н. Д. Зелинского. — М., 1986. — 20 с. : схем.

№ 10020
А9 № 365 [86-17473а]
ВКП 18—22.05.87
Изд-во «Книга»

В-отаника,

1987

16 Б3031. Физико-химические свойства некоторых алкоксидов элементов III—V групп периодической системы. Гринберг Е. Е., Черная Н. Г., Фиданян С. А., Ефремов А. А., Кралин Е. В. «Особо чист. жидк. вещества». М., 1987, 116—121

Исследованы т-рные зависимости давл. пара, вязкости, плотности и поверхностного натяжения нек-рых алкоксидов. Коэф. соотв-щих ур-ний табулированы. Значения н. т. кип., энтальпий и энтропий испарения в указанных т-рных интервалах по данным эбулиометрич. измерений составили: для $\text{B}(\text{OMe})_3$ (I) 339,0 К, 35,1 кДж/моль и 103,4 Дж/моль·К (293—339 К); $\text{B}(\text{OEt})_3$ (II) 392,2 К, 40,2 и 102,7 (303—393 К); $\text{B}(\text{OPr})_3$ 418,7 К, 66,1 и 157,8 (317—420 К); $\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 521,8 К, 67,4 и 129,2 (370—522 К); $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ (III) 454,1 К; 53,9 и 118,8 (323—454 К); $\text{Ge}(\text{изо-OPr})_4$ 454,4 К, 58,0 и 127,8 (353—421 К); 470,0 К, 39,3 и 83,6 (421—472 К); $\text{Ge}(\text{OBu})_4$ 463,0 К, 80,4 и 173,9 (405—476 К); 546,0 К, 58,4 и 106,8 (476—515 К); $\text{Sb}(\text{OEt})_3$.

P, Δ H_v

IV (+3)

Х. 1988, 19, N 16

Ge-отаника
He-отан, Se-отаника

195,5 К, 58,7 и 125,1 (350,9—395,6 К), 178,4 К, 73,6 и 163,1 (395,6—451,6 К); Al(втор-ОВu)_3 (IV) 514,4 К, 121,3 и 235,8 (434—514 К). Для I—III связь между плотностью и вязкостью подчиняется ур-нию Бачинского $\varphi = \alpha + \beta V$, что свидетельствует об отсутствии ассоциации жидк. фазы. В этом ур-нии $\varphi = 1/\eta$ — текучесть, $\text{м}^2/\text{с}$, $V = 1/\rho$ — уд. объем $\text{м}^3/\text{кг}$, коэф. $-\alpha \cdot 10^3$ и $\beta \cdot 10^6$ равны: для I 12,395 и 13,595, II 11,875 и 11,991, III 17,510 и 20,910. Для IV давл. пара измерены только в интервале 4—99 мм рт. ст., при более высоких давл. наблюдается значительное разл. вплоть до выпадения осадка. Т-ная зависимость ρ имеет неск. изломов. Большое значение $\Delta_{\text{vap}}S$ указывает на сильную ассоциацию IV, являющегося, по-видимому, тетрамером, к-рый даже при небольшом повышении т-ры начинает разлагаться. Обсуждены закономерности изменения физ.-хим. св-в в гомологич. рядах эфиров В и Ge.

B A/2
(m) 1/2

B-отаника

1988

Benson Sidney W.,
Francis Jude T., et al.

$\Delta_f H^\circ(2)$

J. Phys. Chem. 1988. - 92,
N 15. - C. 4515 - 4519.

(сир. ZnEt_2 ; I)

1988

22 БЗ148. Термическая устойчивость и возможность перехода в пар комплексов галогенидов элементов III—IV групп с пиридином. Севастьянова Т. Н., Григорьев А. А., Герман А. М., Конышева И. И., Суворов А. В. «12 Всес. конф. по хим. термодинам. и калориметрии. Тез. стэнд. докл., Горький, 13—15 сент. 1988, ч. I», Горький, 1988, 26

Проведено тензиметрич. исследование комплексов $\text{VBr}_3 \cdot \text{Py}$ (I) и $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{Py}$. Полярный комплекс I переходит в пар без разл., а неполярный комплекс $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Py}$ выше 70°C диссоциирует на компоненты и в парах не обнаруживается. Сопоставление собственных и лит. данных показывает, что энтальпии диссоциации тв. комплексов галогенидов (Cl, Br) алюминия, галлия, германия и олова с пиридином на газ. компоненты лежат в обл. 230—290 кДж/моль. Комплексы $\text{MCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ в пар не переходят и полностью диссоциируют при нагревании. Изучение испарения $\text{SiCl}_4 \cdot \text{буру}$ показало, что хелатный эффект увеличивает термич. устойчивость крист. комплекса, но в газовой фазе он не обнаруживается.

А. С. Гузей

(41)

X. 1988, №22

термохим.

 $\text{VBr}_3 \cdot \text{Py}$

В-отаника

1989

111: 203156p Tetraethylammonium decahydrodecaborate and tetraethylammonium dodecahydrododecaborate: heat capacity, thermodynamic properties from 5 to 300 K, and transitions. Diot, M.; Bonnetot, B.; Abouwassib, A. (Lab. Thermochim. Miner., INSA, 69621 Villeurbanne, Fr.). *J. Chem. Thermodyn.* 1989, 21(8), 793-9 (Eng). The heat capacities $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}(\text{I})$ and $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}(\text{II})$ were measured by adiabatic calorimetry from 5-300 K. The heat capacities show two transitions with peaks at 252.2 and 257.9 K for I and three transitions with peaks at 202.7, 226.2, and 235.9 K for II. The enthalpies and entropies of these transitions are 10.03 kJ/mol and 39.7 J/K.mol for I and 3.99 kJ/mol and 18.13 J/K.mol for II. Thermodyn. functions were evaluated.

Gr)



C.A. 1989, 111, N22

В-органика

1989

24 Б3077. Сопоставление акцепторных свойств ряда бромидов элементов IIIA группы относительно пиридина в газовой фазе / Григорьев А. А., Кондратьев Ю. В., Суворов А. В., Николаева В. И. // Ж. общ. химии.— 1989.— 59, № 8.— С. 1834—1841.— Рус.

Проведено сравнение акцепторных св-в бромидов бора, алюминия и галлия относительно пиридина. Показано, что в паре аддуктов $BBr_3 \cdot Py$ и $AlBr_3 \cdot Py$ отсутствует равновесная диссоциация вплоть до начала процессов их необратимого разложения. Определена станд. энтальпия сублимации аддукта $BBr_3 \cdot Py$ и рассчитана энтальпия его образования в газовой фазе. Акцепторные свойства бромидов, характеризуемые энтальпией газофазной р-ции комплексообразования с пиридином ($\Delta H^{r\bullet}$), изменяются в последовательности: $Al \approx Ga > B$. Энтальпии образования их аддуктов с пиридином в р-ре бзл ($\Delta H^{p\bullet}$) в целом отличны от $\Delta H^{r\bullet}$, что приводит к несоответствиям в последовательностях акцепторов, составленных по величинам $\Delta H^{r\bullet}$ и $\Delta H^{p\bullet}$.

По резюме

ΔH
X. 1989, N 24

42
Al-см., Ga-см.

В-отаника

1989

14 Б3037. Фазовые переходы бис(тетрафторборатов) 1,4-диалкил-1,4-дiazониабикло [2.2.2] октана, $C_n-DABCO-C_n-(BF_4)_2$ ($10 \leq n \leq 22$). The phase transitions of 1,4-dialkyl-1,4-diazoniabicyclo [2.2.2] octane bis(tetrafluoroborate), $C_n-DABCO-C_n-(BF_4)_2$ ($10 \leq n \leq 22$) / Terada Tohru, Nogami Takashi, Shirota Yasuhiko // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1989.— 62, № 1.— С. 5—10.— Англ.

(Пр)

Методами ДСК, ИК-спектроскопии и измерений ионной проводимости σ BF_4^- исследованы фазовые переходы $C_n-DABCO-C_n-(BF_4)_2$ (I), где C_n — соотв. алкил. Т-ры T_c и $\Delta_{trs}H$ переходов составили для $n=10$ 77° С и 20,1 кДж/моль; 11 84 и 23,7; 12 89 и 40,5; 13 95 и 34,8; 14 96 и 55,8; 15 99 и 42,7; 16 102 и 67,8; 17 101 и 41,5; 18 106 и 74,1; 22 110 и 105,6. ИК-спектры свидетельствуют о конформац. изменениях алкильных цепей выше T_c . Величины σ в обл. T_c возрастают в 9—120 раз ($\Delta\sigma_c$). Сопоставление с данными для соотв.

Х. 1989, № 14

солей Вг (II) показывает, что I по сравнению с II имеют более высокие T_c , меньшие значения $\Delta_{trs}H$ (а след., и $\Delta_{trs}S$) и меньшие величины $\Delta\sigma_c$. Эти результаты свидетельствуют, что в низкот-рной фазе молекулы I являются более жесткими по сравнению с молекулами II и что в высокот-рной фазе движение алкильных групп в I менее интенсивно, чем в II. Наблюдениями кристаллов I в поляризац. микроскопе установлено, что оптич. анизотропия с повышением т-ры понижается и исчезает полностью выше T_c без изменения формы кристаллов.

Р. Г. Сагитов

В-орг. соедин. 1991

Sana Michel,
Leroy Georges et al.

Термохимия. Organometallics
орг. в-в, 1991, 10 (1), 264-70.

Общ. вопросы,
рецензия А. Н. (Термохимия;
симв. орг. в-в ; I).