

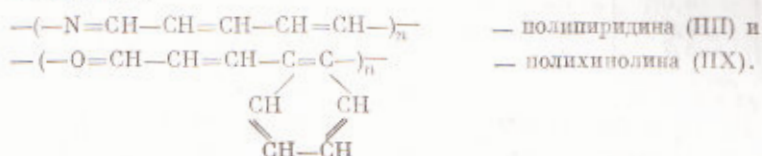
УДК 536.66

ХИМИЯ

И. Б. РАБИНОВИЧ, А. Н. МОЧАЛОВ, Л. И. ПАВЛИНОВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА И ЭНЕРГИЯ СОПРЯЖЕНИЯ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

Одним из важнейших вопросов теории цепных полимеров с сопряженными связями является оценка энергии внутри- и междоцепного сопряжения. В связи с этим в данной работе сопоставлены термодинамические характеристики пиридина (Py), хинолина (Qu) и соответствующих им линейно-цепных полимеров:



ПП и ПХ получены путем полимеризации комплексов Py_2ZnCl_2 и Qu_2ZnCl_2 по методу (1, 2). По данным элементарного анализа полученных образцов ПП и ПХ, а также продуктов их сгорания, в этих образцах осталось соответственно 6,4 и 2,8 мол. % ZnCl_2 , которые не удалось удалить. Следовательно, изученные образцы ПП и ПХ имели средний состав: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{29}(\text{ZnCl}_2)_2$ и $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_{65}(\text{ZnCl}_2)_2$. Все указанные ниже экспериментальные и расчетные результаты приведены к 100% содержания ПП и ПХ.

Таблица 1

Термодинамические функции полипиридина и полихинолина

T, °K	C_p^*		$H_T^0 - H_O^{0*}$		S_T^0		$-(G_T^0 - H_O^{0*})^{**}$	
	ПП	ПХ	ПП	ПХ	ПП	ПХ	ПП	ПХ
50	3,247	5,940	56,0	92,8	1,57	2,52	22,5	33,0
100	7,574	13,21	335	600	5,25	9,26	190	326
150	9,709	17,29	764	1360	8,67	15,3	536	935
200	13,28	22,44	1340	2340	11,9	20,9	1040	1840
250	17,26	29,29	2100	3630	15,3	27,8	1725	3320
300	21,90	36,76	3120	5280	19,0	33,8	2580	4860

* Выражено в калориях на 1 повторяющуюся группу на 1 градус.

** Выражено в калориях на 1 повторяющуюся группу.

В адиабатическом вакуумном калориметре, с точностью 0,3%, изучена теплоемкость ПП и ПХ в области 60—300° К. Кривые температурной зависимости теплоемкости были экстраполированы к 0° К по уравнению, представляющему собой линейную комбинацию функций Дебая и Эйнштейна. Графическим интегрированием по графикам $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\lg T)$ рассчитаны функции $H_T^0 - H_O^{0*}$, S_T^0 и $G_T^0 - H_O^{0*}$ для ПП и ПХ (величиной S_O^{0*} пренебрегли). Расчеты тех же функций для Py и Qu сделаны по литературной зависимости их теплоемкости. Результаты приведены в табл. 1.

В изотермическом калориметре с бомбой по методике ⁽⁵⁾, применяемой для хлорсодержащих соединений, измерены стандартные теплоты сгорания ($\Delta H_{\text{сг}}^0$) ПП и ПХ. Производился анализ газообразных и твердых продуктов сгорания и вводились все необходимые поправки. Точность $\Delta H_{\text{сг}}^0$ — 0,1%. По значениям $\Delta H_{\text{сг}}^0$ рассчитаны стандартные теплоты образования ($\Delta H_{\text{обр}}^0$) ПП и ПХ: —61,9 и —45,5 ккал/повт. группу, соответствен-

Таблица 2

Теплота ($\Delta H_{\text{пол}}^0$), энтропия ($\Delta S_{\text{пол}}^0$) и свободная энтальпия ($\Delta G_{\text{пол}}^0$) полимеризации пиридина (I) и хинолина (II)

T, °K	— $\Delta H_{\text{пол}}^0$		— $\Delta S_{\text{пол}}^0$		— $\Delta G_{\text{пол}}^0$	
	I	II	I	II	I	II
50	82,2	79,2	4,42	0,860	82,0	79,2
100	82,5	79,3	5,22	5,37	82,0	78,8
150	82,7	79,4	9,86	6,11	81,2	78,6
200	83,0	79,5	11,4	6,77	80,7	78,4
250	85,4	79,7	21,8	7,00	79,9	78,0
300	85,7	82,8	23,7	17,6	78,6	77,5

но. Для Py ⁽³⁾ и Qu ⁽⁴⁾ $\Delta H_{\text{обр}}^0$ составляет 23,95 и 37,3 ккал/моль соответственно. По величинам $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для ПП, Py, ПХ и Qu вычислена энтальпия превращения низкомолекулярных гетероциклов в соответствующие полимеры при стандартных условиях. По полученным результатам и данным табл. 1 вычислены энтальпия, энтропия и свободная энтальпия тех же процессов в зависимости от температуры (табл. 2).

Как видно из табл. 2, соответствующие процессы экзотермичны, а их энтропия отрицательна. По модулю величины $\Delta H_{\text{пол}}^0$ сильно превышают значения $T\Delta S_{\text{пол}}^0$, т. е. процессы термодинамически разрешены во всей изученной области температур.

Как при переходе Py → ПП, так и при переходе Qu → ПХ разрывается и образуется одна и та же связь N—C (в расчете на повторяющуюся группу). Поэтому величины энтальпии полимеризации в основном следует отнести к изменению внутримолекулярного сопряжения и межмолекулярного взаимодействия в результате превращений. Отсюда, если учесть изменение энергии межмолекулярного взаимодействия в переходах жидкий мономер → твердый мономер (теплоту кристаллизации Py и Qu), получим, что энергия внутри- и межцепного сопряжения в ПП и ПХ, в расчете на повторяющуюся группу, превышает энергию сопряжения двойных связей в твердых Py и Qu на 84 и 80 ккал. соответственно.

Блюменфельд и Бендерский ⁽⁶⁾ считают, что в полимерах с сопряженными связями, благодаря наличию в них полярных образований, способных к ионизации, существуют условия, благоприятные для переноса электронов между макромолекулами. Возможно, что это один из факторов, обуславливающих большую энергию сопряженных в ПП и ПХ.

Полученные результаты позволяют дать более определенную термодинамическую интерпретацию полимеризации и стехиометрических комплексов Py_2ZnCl_2 и Qu_2ZnCl_2 ^(1, 2, 7). Следует признать, что выдвинутое ранее предположение о термодинамическом запрете полимеризации чистых пиридина и хинолина, которое было сделано на основании оценки энтальпии перехода бензол → бесконечно длинная изолированная полиеновая цепь ⁽⁸⁾ и неподтвердившихся качественных соображений об энергии межмолекулярного взаимодействия в соответствующих полимерах, ошибочно. Вычисленные на основании данных о температурной зависимости предельных выходов полимеризации стехиометрических комплексов термодинами-

ческие величины (для Pu_2ZnCl_2 $\Delta H_{\text{пол}}^0 = 13$ ккал/моль, $\Delta S_{\text{пол}}^0 = 19$ э.е.; для Qu_2ZnCl_2 $\Delta H_{\text{пол}}^0 = 12$ ккал/моль, $\Delta S_{\text{пол}}^0 = 19$ э.е. (*)). возможно следует отнести к переходам расплав низкомолекулярного комплекса $\rightarrow$ расплав полимерного комплекса. Последний метастабилен по отношению к чистым твердым ПП и ПХ.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
5 III 1971

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 387. ² Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1814 (1964). ³ J. P. McCullough, D. R. Douslin et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 4289 (1957). ⁴ G. S. Parks, S. S. Todd, W. A. Moore, J. Am. Chem. Soc., 58, 398 (1936). ⁵ W. N. Hubbard, K. W. Knowlton, H. M. Huffman, J. Phys. Chem., 58, 396 (1954). ⁶ Л. А. Блюменфельд, Б. А. Бендерский, ЖСХ, 4 (3), 405 (1963); 7, (5), 686 (1966). ⁷ В. А. Кабанов, В. А. Каргин и др., Высокомолек. соед., 6, 1852 (1964). ⁸ P. Corradini, Rend. Acad. Naz. Lin. Classe di Scienze, Ser., 8, 25, 517 (1958). ⁹ V. A. Kabanov, V. A. Kargin, In: Polymerization With Ring Opening, N. Y., 1968, Ch. 9, p. 359.