

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. ПАВЛИНОВ, Е. А. МИРОШНИЧЕНКО, М. И. ЧЕРКАШИН,  
Ю. А. ЛЕБЕДЕВ, А. А. БЕРЛИН

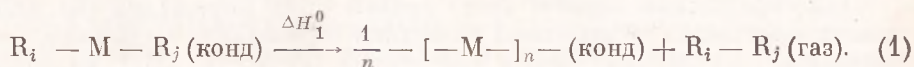
**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
РЕЗОНАНСНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 5 III 1973)

В последние годы получен большой экспериментальный материал (<sup>1-4</sup>) в области синтеза и исследования свойств полимеров с системой сопряжения (п.с.с.). Выявлены наиболее характерные свойства этих структур (повышенная электропроводность, фотопроводимость, парамагнетизм, высокая термостойкость, разнообразные каталитические свойства и др.), которые в настоящее время принято объяснять особенностями энергетического состояния п.с.с. и, прежде всего, повышенным обменным взаимодействием  $\pi$ -электронов в цепи сопряжения (<sup>5, 6</sup>). Ввиду этого, безусловно, одним из наиболее важных параметров, характеризующих особые свойства п.с.с., следует считать резонансную энергию. Поиск оптимальных путей оценки этой величины для п.с.с. в настоящее время нельзя считать законченным. Применение прямых квантовохимических методов расчета энергии резонанса п.с.с. позволяет получать результаты лишь для идеального случая изолированной цепи без учета внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Определение резонансной энергии при помощи другого распространенного метода, использующего средние энергии связей (<sup>7</sup>), приводит к зависимости полученного результата от выбранных значений энергий связей. Кроме того, найденная последним способом величина будет включать не только энергию делокализации электронов, т. е. собственно энергию резонанса, но также неизвестные инкременты энергии, обусловленные отсутствием поправок на изменение гибридизации электронов, стерические факторы и т. д.

В данной работе в качестве одного из путей определения резонансной энергии п.с.с., устраняющего частично недостатки указанных выше способов, предлагается использовать метод моделирования, суть которого состоит в применении для исследования данного п.с.с. индивидуальных соединений, моделирующих строение его элементарных звеньев. Ранее такой подход к рассматриваемой проблеме уже применялся одним из нас в работе (<sup>8</sup>). Однако в указанной работе не ставилась задача описания самого метода.

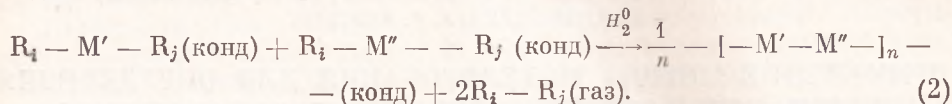
Согласно предлагаемому способу, определение энергии резонанса п.с.с. можно проводить на основе приведенной ниже схемы с использованием термохимических данных для модели ( $R_i - M - R_j$ ), полимера ( $M_n$ ) и продукта ( $R_i R_j$ ) гипотетической реакции:



Данная схема показывает, что молекула полимера может быть получена чисто умозрительным путем из  $n$  молекул модельного соединения благодаря отщеплению элементарных заместителей и образованию из них молекул  $R_i R_j$ . В качестве модельных соединений удобнее брать молекулы, которые в процессе (1) претерпевают минимальные химические измене-

ния. В этом смысле  $R_i - R_j$  может представлять  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$  и т. д. Для того, чтобы рассматриваемая схема (1) давала приращение энтальпии  $\Delta H_1^0$ , не осложненное влиянием концевых групп полимера и, следовательно, относящееся к образованию элементарного звена п.с.с., необходимо, чтобы степень полимеризации его была достаточно велика.

В тех случаях, когда п.с.с. трудно подобрать модельное соединение, отвечающее схеме (1), можно пользоваться схемой с двумя модельными соединениями, для которых известны термохимические характеристики:



Энтальпии процессов (1) и (2) нетрудно выразить при помощи термохимического соотношения

$$\Delta H_0^0 = \sum \Delta H_{\text{пр}}^{\text{обр}} - \sum \Delta H_{\text{исх}}^{\text{обр}} = (\sum D_{\text{исх}} - \sum D_{\text{пр}}) + (\sum E_{\text{пр}}^{\text{деф}} - \sum E_{\text{исх}}^{\text{деф}}) + (\sum \Delta H_{\text{исх}}^{\text{возг}} - \Delta H_{\text{п.с.с.}}^{\text{ког}}) + (\sum E_{\text{исх}}^{\text{р}} - \sum E_{\text{пр}}^{\text{р}}) - (m/2 + 1)RT, \quad (3)$$

где  $\Delta H_{\text{пр}}^{\text{обр}}$ ,  $\Delta H_{\text{исх}}^{\text{обр}}$ ,  $\Delta H_{\text{п.с.с.}}^{\text{ког}}$ ,  $\Delta H_{\text{исх}}^{\text{пар}}$ ,  $E_{\text{пр}}^{\text{р}}$ ,  $E_{\text{исх}}^{\text{р}}$ ,  $E_{\text{исх}}^{\text{деф}}$ ,  $E_{\text{пр}}^{\text{деф}}$  — энтальпии обра-

зования, когезии и парообразования, энергии резонанса и деформации соответственно продуктов и исходных веществ — участников процессов (1) и (2), 298° K;  $\sum D_{\text{пр}}$  и  $\sum D_{\text{исх}}$  — суммы энергий связей соответственно продуктов и исходных веществ, 0° K;  $m$  — число новых поступательных и вращательных степеней свободы системы, возникающих в результате процессов (1) и (2).

Выражение (3) позволяет оценить резонансную энергию п.с.с. при условии, что  $\Delta H^0$  и остальные члены суммы определены. Как видим, эта схема расчета в отличие от известных способов квантовохимического расчета (ЛКАО—МО и др.) и метода, использующего средние энергии связей, с одной стороны, учитывает энергию внутри- и межмолекулярного взаимодействия системы, а с другой стороны, требует применения в расчете энергий диссоциации связей не для всей системы в целом, а лишь для той небольшой ее части, которая участвует в перестройке модели — полимера типа (1) или (2). Наибольшие сложности в этом способе расчета возникают при определении разности энергий внутри- и межмолекулярного взаимодействия для п.с.с. и модельного соединения. Для оценки этой величины целесообразно использовать графический вариант метода моделирования<sup>(9)</sup>, предусматривающий существование корреляционной связи между термохимическими параметрами сходных рядов полимеров и модельных соединений, и аддитивную схему Банна<sup>(10)</sup>.

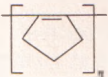
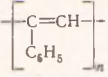
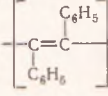
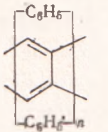
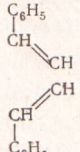
Рассмотрим возможности метода моделирования на примере пяти пар сходных соединений п.с.с. — модель (табл. 1). Произведем количественную оценку энергий резонанса рассматриваемых п.с.с. При этом имеет смысл определять только ту часть резонансной энергии, которая обусловлена делокализацией  $\pi$ -электронов вдоль цепи п.с.с. Ясно, что этому условию будет отвечать соотношение, полученное из (3):

$$E_{\text{п.с.с.}}^{\text{р}} - E_{\text{М}}^{\text{р}} = (\Delta H_{\text{М,ж}}^{\text{обр}} - \Delta H_{\text{п.с.с.}}^{\text{обр}}) - \Delta D_{298}^0 + (E_{\text{п.с.с.}}^{\text{деф}} - E_{\text{М,ж}}^{\text{деф}}) + (\Delta H_{\text{М,ж}}^{\text{исх}} - \Delta H_{\text{п.с.с.}}^{\text{ког}}). \quad (4)$$

При определении первого члена правой части выражения (4) использовали известные<sup>(11)</sup> величины энтальпии образования модельных соединений п.с.с. (в стеклообразном состоянии). Разность  $\Delta D_{298}^0$  находили с помощью термов энергий связей Кокса<sup>(12)</sup>, полученных с учетом характера гибридизации электронных орбит связей и различия вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода. Рассчитанный по этой схеме член  $\Delta D^0$  оказался равным -1,2 ккал (в расчете на один акт превращения (1)). Графический анализ корреляционной связи между энталь-

Таблица 1

Термохимические параметры п.с.с. (в ккал/моль)

| Корреляционная пара<br>п.с.с. — модель (М)                                                                                                                                   | $\Delta H_{298}^{\text{обр}}$ |                                          | $E_{\text{п.с.с.}}^{\text{деф}} - E_{\text{М}}^{\text{деф}}$ | $E_{\text{п.с.с.}}^{\text{Р}} - E_{\text{М}}^{\text{Р}}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                              | п. с. с.                      | М                                        | расчет по (9)                                                | расчет по<br>уравнению (4)                               |
| $[\text{CH}=\text{CH}]_n \sim \text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                                                                                       | +8,6 <sup>(9)</sup>           | +9,258<br>(169,5°K<br>( <sup>16)</sup> ) | 0                                                            | 4,7                                                      |
|  $\sim$    | -3,2 <sup>(9)</sup>           | +1,16 <sup>(16)</sup>                    | 0                                                            | 5,2                                                      |
| $[\text{C}=\text{CH}]_n \sim \text{CH}=\text{CH}_2$<br>                                     | +25,1 <sup>(11)</sup>         | +24,83 <sup>(16)</sup>                   | 3,0                                                          | 3,5                                                      |
| $[\text{C}=\text{C}]_n \sim \text{CH}=\text{CH}$<br>                                        | 40,0 <sup>(11)</sup>          | +36,0 <sup>(9, 11)</sup>                 | 7,5                                                          | 5,9                                                      |
|  $\sim$  | +55,5 <sup>(11)</sup>         | +51,5 <sup>(9, 11)</sup>                 | 7,0                                                          | 4,6                                                      |

пиями образования рассматриваемых п.с.с. и модельных соединений, проведенный в (9), показал, что для первых двух пар полимер — модель (табл. 1) можно пренебречь разностью энергий деформации полимера и модели. Однако для последующих трех пар различие внутримолекулярного взаимодействия п.с.с. и модели достигает значительных величин и это, естественно, учтено в расчете. Оценка разности межмолекулярного взаимодействия полимера и модельного соединения производилась исходя из аддитивной схемы расчета энергий когезии Банна (<sup>10</sup>). Согласно этой схеме, величина ее была оценена равной 2 ккал (на одну виниленовую группу модели) для всех пяти пар полимер — модель.

С учетом приведенных выше оценок слагаемых (4) расчет энергий резонанса п.с.с. дал величины, которые, как видно из табл. 1, для всех полимеров сохраняют в первом приближении постоянство. Этот результат иллюстрирует, по меньшей мере, независимость энергии резонанса от строения заместителей в цепи данных п.с.с. (несмотря на то, что с  $\pi$ -электронной системой полимеров сопрягается различное число ароматических групп). Важно отметить, что полученные величины резонансных энергий рассмотренных п.с.с. мало отличаются от энергий резонанса дисопряженных, трисопряженных и т. д. низкомолекулярных полиенов (<sup>13, 14</sup>).

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Берлин, В. П. Парини, Хим. и хим. технол., 1, 122 (1958).
- <sup>2</sup> А. А. Берлин, Хим. и технол. полимеров, № 7, 139 (1960).
- <sup>3</sup> А. А. Берлин, Хим. пром., № 12, 23 (1962).
- <sup>4</sup> А. А. Берлин, Симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
- <sup>5</sup> Органическое полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, Изд. АН СССР, 1963.
- <sup>6</sup> Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, «Наука», 1967.
- <sup>7</sup> К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, М., 1964.
- <sup>8</sup> И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов и др., ДАН, 199, 835 (1971).
- <sup>9</sup> Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, ДАН, 211, № 2 (1973).
- <sup>10</sup> C. W. Bunn, J. Polymer. Sci., 16, 323 (1955).
- <sup>11</sup> А. А. Берлин, Е. А. Мирошниченко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1501.
- <sup>12</sup> J. D. Cox, Tetrahedron, 18, 1337 (1962).
- <sup>13</sup> В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967.
- <sup>14</sup> M. M. Kreevoy, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 79, 4016 (1957).
- <sup>15</sup> F. D. Rossini, K. S. Pitzer et al., Selected Values of Physical and Thermodynamics Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.