

Л. И. ПАВЛИНОВ, Д. А. ТОПЧИЕВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА И ЭНЕРГИЯХ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

За последнее десятилетие у нас в стране и за рубежом синтезировано большое число полимеров с сопряженными связями (ПСС) ⁽¹⁾. Для некоторых ПСС в настоящее время получен экспериментальный термохимический материал ⁽³⁻⁶⁾, на основании которого оценены энергии стабилизации соответствующих структур. Как правило, эти величины, отнесенные к повторяющемуся звену цепи, весьма значительны (от нескольких килокалорий до нескольких десятков килокалорий). Последнее, по мнению авторов работ ^(3, 6), свидетельствует об особом энергетическом состоянии ПСС в конденсированной фазе.

Однако не следует забывать, что попытки установления взаимосвязи между строением молекул ПСС и их физико-химическими свойствами и, в частности, термохимическими характеристиками в значительной степени затруднены тем обстоятельством, что эти полимеры далеко не всегда имеют строго детерминированную структуру (например, сшиты или содержат заметное количество фрагментов различных структур или примесей ⁽¹⁾).

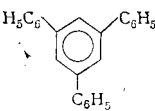
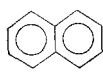
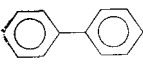
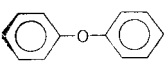
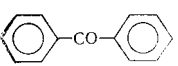
Нам представляется, что по крайней мере некоторые из приведенных в литературе экспериментальных физико-химических данных для ПСС нуждаются в критической оценке и пересмотре. В наибольшей степени это, по-видимому, относится к термохимическим данным.

В настоящей работе с целью проверки достоверности термохимических характеристик интересующих нас ПСС использован принцип моделирования ⁽⁷⁾, согласно которому термодинамические свойства (ΔH^{069} , S^0 , C_p^0 и др.) полимерных систем пропорциональны аналогичным свойствам индивидуальных веществ, моделирующих строение элементарных звеньев макромолекул. Свойства сходных рядов полимеров и модельных соединений образуют линейные корреляционные зависимости. В случае аналогичного влияния одного и того же ряда заместителей на свойства полимера и модели и при условии достаточной точности экспериментальных данных указанные зависимости не допускают ни одного исключения ^(7, 8). Это означает, что для построения корреляционной зависимости для ряда соответствующих пар полимер — модельное соединение достаточно всего лишь двух опорных точек, отвечающих двум парам полимер — модель.

Указанный способ анализа термохимических характеристик ПСС мы применили к полипиридину и полихинолину — продуктам полимеризации пиридина (Py) и хинолина (Qu) с раскрытием циклов (табл. 1).

Для этих двух полимеров опубликованы ^(4, 5) разноречивые термохимические характеристики, полученные двумя различными способами: методом калориметрии сжигания ⁽⁴⁾ и по температурной зависимости предельных равновесных выходов полимеров при полимеризации стехиометрических комплексов мономеров с $ZnCl_2$ ⁽⁵⁾. Стандартные энтальпии образования полипиридина и полихинолина, определенные в ⁽⁴⁾, имеют довольно низкие значения ($-61,9$ и $-45,5$ ккал/моль соответственно) по сравнению с $Py_{ж}$ ($+23,89$ ккал/моль ⁽⁹⁾) и $Qu_{ж}$ ($+35,7$ ккал/моль ⁽⁹⁾). На

Термохимические свойства ПСС и соответствующих производных бензола, 298° К

№ п.п.	ПСС *	$\Delta H^{\text{обр}}$, ккал/моль		Производные бензола	Физич. сост.	$\Delta H^{\text{обр}}$ (°), ккал/моль
		эксперимент.	граф.			
1	$\left[\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \right]_n$	25,8 ⁽¹¹⁾	26		Ж. Тв.	11,72 9,4
2	$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	61,8 ⁽³⁾	62		Ж. Тв.	55,0 52,3
3	$\left[\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N} \right]_n$	-61,9 ⁽⁴⁾ 30 ⁽⁵⁾	36		Ж. Тв.	23,8 21,9
4	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N} \end{array} \right]_n$	-45,5 ⁽⁴⁾ 42 ⁽⁵⁾	44		Ж. Тв.	35,7 31,0
5	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array} \right]_n$	—	34		Ж. Тв.	22,0 18,66
6	$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	—	39		Ж. Тв.	27,0 24,02
7	$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	—	13		Ж. Тв.	-34,8 -7,57
8	$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	—	12		Ж. Тв.	-4,3 -8,3

* Экспериментально изучались аморфные ПСС, имеющие n порядка 10 (3-5).

основании данных ⁽⁴⁾, полимеризация Ру и Qu, идущая с раскрытием шестичленных ароматических гетероциклов, термодинамически разрешена уже при комнатных температурах и должна характеризоваться верхней предельной температурой (так как $\Delta H_p < 0$ и $\Delta S_p < 0$). Ранее из анализа температурной зависимости предельных равновесных выходов при полимеризации комплексов $\text{Ru}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ и $\text{Qu}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ Каргиным и сотрудниками ⁽⁵⁾ были найдены совершенно другие термодинамические характеристики этих процессов ($\Delta H_p = 13$ ккал/моль, $\Delta S_p = 19$ э.е. для $\text{Ru}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ и $\Delta H_p = -12$ ккал/моль, $\Delta S_p = 19$ э.е. для $\text{Qu}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$), показывающие, что указанные реакции термодинамически возможны лишь при повышенных температурах и имеют нижние предельные температуры (300 и 250° С соответственно).

Столь кардинальные расхождения в термодинамических величинах нельзя приписать тому обстоятельству, что результаты исследования ⁽⁴⁾ относятся к переходу чистый мономер — твердый полимер, а данные ⁽⁵⁾ —

к переходу расплав комплексов мономер $\cdot\text{ZnCl}_2 \rightarrow$ полимер $\cdot\text{ZnCl}_2$, так как различие в энтальпиях взаимодействия ZnCl_2 с мономером и полимером не может быть велико. Более того, даже абсолютные величины энтальпий взаимодействия мономеров с ZnCl_2 заведомо ниже величин расхождений энтальпий их полимеризации, определенных двумя указанными методами. Для выхода из возникшего затруднения в работе (4) мы решились на то, чтобы апеллировать к высказанным ранее (3) соображениям о некоем специфическом аномально высоком межмолекулярном взаимодействии в ПСС, хотя физический смысл его всегда оставался неясным. В настоящее время нам представляется возможным пересмотреть этот вопрос с совершенно иной точки зрения.

Для того чтобы определить, какие из приведенных выше цифр достоверны, составим корреляционный ряд ПСС — модельное соединение (табл. 1). Входящие в этот ряд полимеры по своей химической структуре могут рассматриваться продуктами полимеризации соответствующих модельных соединений — различных производных бензола. Опорными парами этого ряда могут служить поливинилен — бензол и полифенилацетилен — 1,3,5-три-фенилбензол. Полимеры этих двух пар хорошо изучены (1, 3, 10). Оба они могут быть достаточно хорошо очищены и обычно не имеют химических сшивок между цепями. Термохимические характеристики этих полимеров и их модельных соединений также в достаточной степени надежны (3, 11). При сопоставлении термохимических параметров соответствующих пар в указанных полимерах не обнаруживается предполагаемого аномально высокого межмолекулярного сопряжения. На рис. 1 приведены корреляционные зависимости, построенные для указанного выше ряда веществ с применением в качестве коррелируемой величины стандартной энтальпии образования ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ$) с учетом двум фазовых состояний модельных соединений (жидкого и твердого). Как видно, корреляционной прямой отвечают лишь те значения энтальпий образования полипиридина и полихинолина, которые рассчитаны на основании изучения температурной зависимости предельных равновесных выходов при полимеризации комплексов $\text{Ru}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ и $\text{Qu}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ (5). Точки, отвечающие данным работы (4), отклоняются от корреляционных прямых на несколько десятков ккал/моль (уходят далеко вниз за пределы графика). Таким образом, приведенным корреляционным зависимостям соответствуют всего четыре точки, две из которых принадлежат двум опорным парам веществ, а две другие относятся к парам полипиридин — Ru и полихинолин — Qu в полном согласии с ранее опубликованными результатами (5).

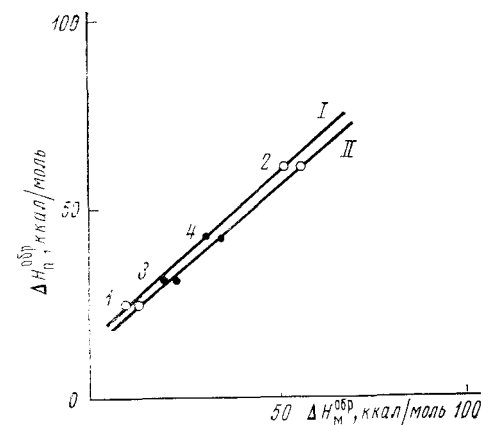


Рис. 1. Соотношение между энтальпиями образования ПСС и отвечающих им мономеров (табл. 1). Мономер: I — жидкий; II — твердый; номера точек соответствуют номерам веществ в табл. 1

Справедливость данных работы (5) может быть подтверждена некоторыми косвенными соображениями. Как известно (12), теоретическая оценка энтальпии полимеризации бензол $\rightarrow$ бесконечно длинная изолированная полиеновая цепь даст величину порядка 6 ккал/моль. Эта величина определяется главным образом частичной потерей энергии сопряжения в цепи полиена по сравнению с исходным ароматическим циклом. Вследствие того, что атомы углерода и азота близки по размерам и валентные углы у них почти одинаковы, замена атома углерода на этот гетероатом в цепи

могут рассматриваться продуктами полимеризации соответствующих модельных соединений — различных производных бензола. Опорными парами этого ряда могут служить поливинилен — бензол и полифенилацетилен — 1,3,5-три-фенилбензол. Полимеры этих двух пар хорошо изучены (1, 3, 10). Оба они могут быть достаточно хорошо очищены и обычно не имеют химических сшивок между цепями. Термохимические характеристики этих полимеров и их модельных соединений также в достаточной степени надежны (3, 11). При сопоставлении термохимических параметров соответствующих пар в указанных полимерах не обнаруживается предполагаемого аномально высокого межмолекулярного сопряжения. На рис. 1 приведены корреляционные зависимости, построенные для указанного выше ряда веществ с применением в качестве коррелируемой величины стандартной энтальпии образования ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ$) с учетом двум фазовых состояний модельных соединений (жидкого и твердого). Как видно, корреляционной прямой отвечают лишь те значения энтальпий образования полипиридина и полихинолина, которые рассчитаны на основании изучения температурной зависимости предельных равновесных выходов при полимеризации комплексов $\text{Ru}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ и $\text{Qu}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ (5). Точки, отвечающие данным работы (4), отклоняются от корреляционных прямых на несколько десятков ккал/моль (уходят далеко вниз за пределы графика). Таким образом, приведенным корреляционным зависимостям соответствуют всего четыре точки, две из которых принадлежат двум опорным парам веществ, а две другие относятся к парам полипиридин — Ru и полихинолин — Qu в полном согласии с ранее опубликованными результатами (5).

Справедливость данных работы (5) может быть подтверждена некоторыми косвенными соображениями. Как известно (12), теоретическая оценка энтальпии полимеризации бензол $\rightarrow$ бесконечно длинная изолированная полиеновая цепь даст величину порядка 6 ккал/моль. Эта величина определяется главным образом частичной потерей энергии сопряжения в цепи полиена по сравнению с исходным ароматическим циклом. Вследствие того, что атомы углерода и азота близки по размерам и валентные углы у них почти одинаковы, замена атома углерода на этот гетероатом в цепи

сопряжения не может привести к значительным изменениям термодинамических свойств системы. Иными словами, расчет $\Delta H_{\text{пол}}$ для Ру и Qu, вероятно, даст результат, мало отличающийся от 6 ккал/моль, что хорошо соответствует данным ⁽⁵⁾ и корреляционной зависимости на рис. 1.

Теплоты сгорания, определенные в работе ⁽⁴⁾, видимо, нельзя использовать для расчета термодинамических параметров полимеризации ароматических гетероциклов. Заниженные величины теплот сгорания, по всей вероятности, обусловлены некоторыми химическими нарушениями в исследованных полимерах, возникающими в значительной мере уже после образования макромолекул из мономеров. Можно предположить, что причиной отклонения данных ⁽⁴⁾ от корреляционной прямой, является частичное химическое сшивание макромолекул полипиридина и полихинолина на стадии их выделения в отдельную фазу, отмывки полимерных комплексов от ZnCl_2 концентрированной серной кислотой ^(4, 5) и высушивания, которое, естественно, влияет на экспериментально определяемые величины теплот сгорания.

Не исключено, что аномально высокие значения энергий межмолекулярного взаимодействия в ПСС, получаемые из экспериментальных величин теплот сгорания, которые принято относить к специфическим особенностям полимеров этого класса, в действительности всегда обусловлены подобными структурными нарушениями.

Использованный нами графический вариант метода моделирования позволяет не только уточнить некоторые экспериментальные данные для ПСС, но также дает возможность оценить термодинамические свойства еще не изученных ПСС, составляющих вместе с исходными полимерами одну корреляционную серию. С помощью построенной корреляционной зависимости (рис. 1) такая оценка энтальпий образования была проведена для четырех неизученных ПСС — продуктов полимеризации различных производных бензола (табл. 1).

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

Поступило
25 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, М., «Наука», 1968; Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова и др., Органические полимерные полупроводники, М., «Химия», 1971; А. А. Берлин, М. А. Гейдерих и др., Химия полисопряженных систем, М., «Химия», 1972. ² Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, М., «Наука», 1967. ³ А. А. Берлин, Е. А. Мирошниченко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1501. ⁴ И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов и др., ДАН, т. 199, 835 (1971). ⁵ В. А. Кабанов, В. А. Каргин и др., Высокомолек. соед., т. 6, 1852 (1964); Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., т. 6, 1814 (1964); В. А. Кабанов, Докт. дисс., М., ИИХС АН СССР, 1966; V. A. Kargin, V. A. Kabanov, Polymerisation with Ring Opening, N. Y., 1968, Ch. 9, p. 359. ⁶ И. Б. Рабинович, В. Н. Сапожников и др., ДАН, т. 200, 890 (1971). ⁷ Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, ДАН, т. 211, 385 (1973). ⁸ В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., «Химия», 1967. ⁹ Д. Сталл, З. Вестрап, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, М., «Мир», 1971. ¹⁰ А. А. Берлин, В. М. Промыслов, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., A14, 1093 (1972). ¹¹ L. Medard, Memorial Artillerie Francaise, v. 28, 416 (1954). ¹² P. Corradini, Rend. Acad. Naz. Lin. Classe di Scienze, Ser. 8, v. 25, 517 (1958).