

УДК 541(64 + 57)

О ПРОЧНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРАХ

*А. Б. Блюменфельд, Р. С. Гоглев, Б. М. Коварская,
М. Б. Нейман*

Данные о прочности химических связей важны для понимания механизма процессов термической и термоокислительной деструкции полимеров. Энергии разрыва определены лишь для немногих связей сравнительно узкого круга простых по строению газообразных органических соединений и сведены большей частью в таблицы. Однако, если исходить из представления об исключительной зависимости прочности связи от ближайшего химического окружения, имеющиеся данные можно распространить на другие вещества со сходным химическим строением. Именно так поступают при оценках термостабильности или конкретном анализе механизма термоактивационной деструкции полимеров, когда оперируют данными, относящимися к индивидуальным соединениям.

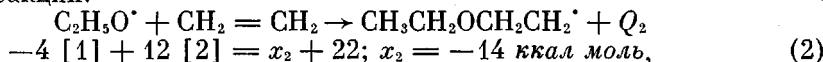
В простых полиэфирах (ППЭ) с помощью табличных данных можно оценить только энергию разрыва C—O-связи, а также связей C—C и C—H, находящихся не ближе чем в β -положении к гетероатому. Химические связи в α -положении, несомненно, подвержены влиянию гетероатомов. Мы попытались двумя расчетными методами оценить прочности этих связей. При этом был использован накопленный в литературе экспериментальный материал по системам, моделирующим структуру неразветвленных алифатических ППЭ.

1. Известно, что энергия разрыва связи R—A равна

$$D(R - A) = \Delta H_{\text{обр}}^0(R, \text{газ}) + \Delta H_{\text{обр}}^0(\dot{A}, \text{газ}) - \Delta H_{\text{обр}}^0(RA, \text{газ}), \quad (1)$$

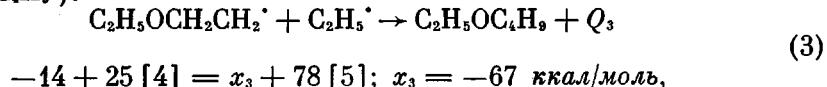
где $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — стандартные теплоты образования исходной молекулы A и конечных радикалов \dot{R} и \dot{A} . Используя определенную последовательность химических реакций и соответствующих им термохимических уравнений, можно определить $\Delta H_{\text{обр}}^0$ модельных соединений или радикалов и далее через соотношение (1) энергию разрыва интересующих нас связей*.

Для оценки энергий разрыва $\alpha = \text{C}—\text{C}$ -связей рассмотрена следующая система реакций:

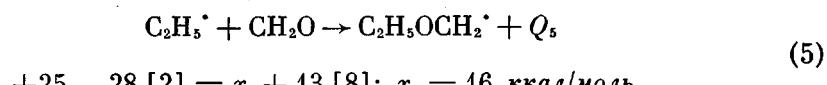
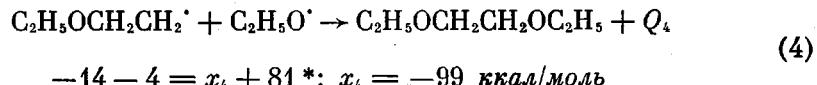


* Проведенный термохимический расчет не вполне корректен с той точки зрения, что величины некоторых тепловых эффектов, которые были использованы здесь, измерены при температурах, отличающихся от стандартной ($298,15^\circ \text{K}$). Отсутствие необходимой поправки не имеет, однако, принципиального значения, так как величина поправки меньше погрешности в измерении самих эффектов. Приближенность расчета скорее связана с наличием известного выбора по величинам теплот, определенным разными авторами и относящимися к одним и тем же объектам или системам. Мы использовали данные последних работ, авторы которых обсуждают также полученные ранее результаты. Учитывая приближенность расчета, термохимические величины округлены нами до целых чисел.

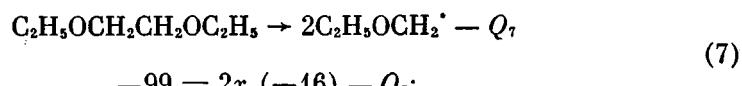
где Q_2 — теплота раскрытия двойной связи, определенная по разности энергий активации [3] обратной и прямой реакций $\text{CH}_3^\cdot(\text{C}_2\text{H}_5^\cdot) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7^\cdot(\text{C}_4\text{H}_9^\cdot)$.



где Q_3 — теплота, выделяющаяся при образовании связи С—С в β -положении к гетероатому. Принимаем ее численно равной энергии разрыва С—С-связи в нормальных парафинах с длинной цепью.



$$-67 = -16 + 21 [4] - Q_6; Q_6 = D (\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2 - \text{C}_3\text{H}_7) = 72 \text{ ккал/моль}$$

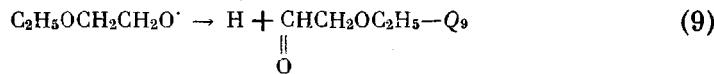
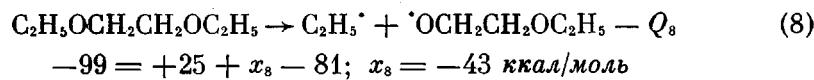


$$Q_7 = D (\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2 - \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5) = 67 \text{ ккал/моль}$$

Итак, α -С—С-связь является наименее прочной в линейной цепочке химических связей ППЭ. Особенно ослаблена С—С-связь, если она находится непосредственно между двумя гетероатомами, как это имеет место в полиэтиленоксиде и полидиоксолане.

В макромолекуле полиформальдегида — первого члена ряда ППЭ, С—О-связи не изолированы друг от друга углеводородными фрагментами, а составляют последовательную цепь. Специфичность такого строения обусловливает, как показывает расчет **, уменьшение прочности С—О-связи, а именно 77 против 81 ккал/моль в высших ППЭ.

Для определения энергии разрыва α -С—Н-связи ППЭ следует рассмотреть следующую группу реакций:



$$-43 = +52 + x_9 - 13; x_9 = -82 \text{ ккал/моль}$$

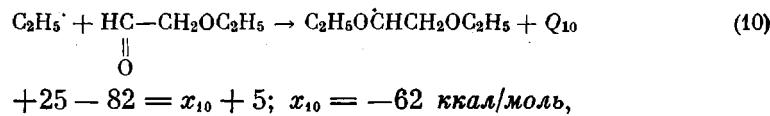
Теплота Q_9 равна разности энергий разрываемой $\alpha = \text{C} - \text{H}$ и образуемой $\text{C}=\text{O}$ -связей. Мы приняли значение Q_9 на 3 ккал меньше теплового эффекта распада радикала $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$ по аналогичной схеме. Такое допущение, исходя из результатов последней работы.

* До последнего времени в литературе, например в [6], энергию разрыва С—О-связи в простых эфирах принимали равной 77 ккал/моль. Эта величина была рассчитана Греем [7], который предварительно определил теплоты образования некоторых алкооксирадикалов. Однако авторы [4] оспаривают экспериментальные данные Грея, в частности, значение $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot)$. Значение Q_4 , использованное нами, вычислено, исходя из результатов последней работы.

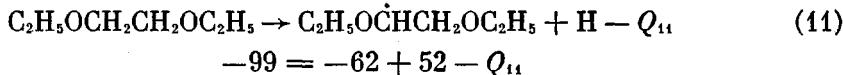
** Рассмотрена система реакций:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{O}^\cdot; \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{O}^\cdot + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4^\cdot$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4^\cdot + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5; \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
 Энергия первичной С—Н-связи в парафинах принята равной 94 ккал/моль [9].
 $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{H}) = +52 \text{ ккал/моль}$ [7].

ние количественно основано на известном факте стабилизирующего влияния метильной группы на прочность C—H-связи в близко расположенных метиленовых группах нормальных парафинов [5], в частности, это по-видимому, имеет место и в радикале $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\cdot$.



где Q_{10} — теплота присоединения радикалов по кратной связи высших альдегидов — принятая равной разности энергий активации [3] обратной и прямой реакций $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$



$$Q_{11} = D(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5) = 89 \text{ ккал/моль}$$

\downarrow
Н

Полученная величина меньше энергии разрыва вторичной C—H-связи в нормальных парафинах с длинной цепью или в циклоалканах (92 ккал/моль) [6] и, следовательно, меньше энергии разрыва других C—H-связей в структуре ППЭ*. Еще меньше прочность C—H-связи ацетальной структуры полиформальдегида (84 ккал/моль)**.

Термодинамический расчет констатирует ослабление α -связей в ППЭ, но не объясняет сути явления. В этом отношении более нагляден второй метод расчета, учитывающий энергию сопряжения в радикалах, возникающих при разрыве связей.

2. Известно [10], что энергия гомолитического разрыва связи углерод — углерод (или другой атом) в соединении R — A равна

$$D(R - A) = E'_{R-A} - (B_R + B_A), \quad (12)$$

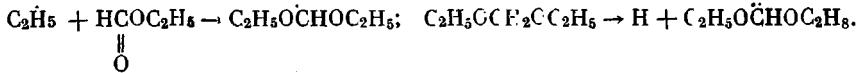
где E'_{R-A} — энергия, характеризующая тип связи и остающаяся постоянной при переходе от одного соединения к другому, B_R и B_A энергия сопряжения в радикалах R и A. Причем в понятие энергии сопряжения (B) вкладывается более широкий смысл чем тот, который можно было бы подразумевать, если исходить из обычной трактовки термина «сопряжение». Здесь имеется в виду совокупность двух эффектов, обеспечивающих уменьшение энергии разрыва связи по сравнению с E'_{R-A} , а именно — делокализация неспаренного электрона в радикале (B') и увеличение прочности химических связей атома углерода, несущего свободную валентность, за счет его возможной перегибридизации $sp^3 \rightarrow sp^2(B'')$.

В однотипных радикалах, где вклад второй энергетической компоненты в сопряжение одинаков, относительная оценка энергий сопряжения может быть проведена по величинам спиновых плотностей. Спиновую плотность в углеводородных радикалах ρ можно определить из анализа спектров ЭПР с помощью соотношения Мак-Коннела $\rho = Qa_\alpha$, где a_α — спектроскопическое расщепление на α -протонах, Q — константа.

При разрыве химических связей в полимерах, составляющих ряд ППЭ,

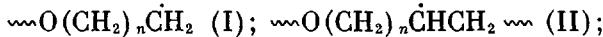
* Допущение об адекватности связей нормальных парафинов и соответствующих им β -, γ - и т. д. связей ППЭ следует, как мы полагаем, из данных о спиновых плотностях на α -атоме углерода в радикалах, образующихся при разрыве связи (см. далее в тексте).

** Рассмотрена система реакции

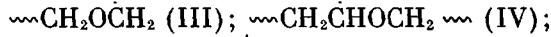


возникают концевые и серединные макрорадикалы, которые условно можно разделить на две группы:

а) радикалы, образующиеся при разрыве связей, находящихся в β ($n = 1$), γ ($n = 2$) и т. д. положении к гетероатому:



б) радикалы, образующиеся при разрыве α -связей:



Значения ρ в макрорадикалах III—V равны 0,84; 0,77 и 0,70 соответственно [11]. Для радикалов I и II при $n = 1$ известны значения a_α 22 и 21,2 э [12]. Воспользовавшись рекомендуемыми в таких случаях значениями Q 24 и 25 э [11], находим, что $\rho_I = 0,92$, $\rho_{II} = 0,85$. Такое же значение ρ приводится в обзоре [11] соответственно для концевого и серединного макрорадикалов полиэтилена, т. е. макрорадикалов I и II при $n = \infty$.

Из сопоставления величин спиновых плотностей в однотипных радикалах I, III и II, IV, V, а также в радикалах I и II при $n = 1$ и $n = \infty$ следует, как мы полагаем, что гетероатом кислорода в α -положении к свободной валентности вызывает существенную делокализацию неспаренного электрона; влияние гетероатома практически не распространяется далее α -связей.

Следовательно, если принять во внимание соотношение (12), можно утверждать, что α -связи ослаблены по сравнению с другими аналогичными связями в структуре ППЭ или связями в нормальных длинноценных парафинах. Очевидно также, что прочности связей в двух последних случаях одинаковы.

Энергия делокализации в π -системах радикалов III, IV и V (неспаренный электрон и неподеленная пара гетероатома) может быть оценена в рамках простейшего варианта метода молекулярных орбиталей (хюккелевское приближение). Ввиду тривиальности такого описания π -систем радикалов мы не приводим конкретных выкладок. Следует упомянуть лишь о выборе хюккелевских параметров для наших систем, проведенном в соответствии с рекомендациями, данными в монографии [13], а именно — кулоновский (a_0) и резонансный (β_0) интегралы гетероатома приняты равными соответственно $a + 1,5\beta$ и $0,9\beta$, где a и β — хюккелевские параметры для ароматических атомов углерода. Вследствие индуктивного эффекта гетероатома кулоновский интеграл атома углерода изменяется на $+0,1\beta$ в радикалах III, IV и на $+0,3\beta$ в радикале V.

Спиновая плотность на атоме углерода со свободной валентностью, рассчитанная как квадрат коэффициента, с которым атомная орбиталь неспаренного электрона входит в молекулярную, равна 0,82 для радикалов III, IV и 0,67 для радикала V, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Этот факт свидетельствует о достаточно правильном выборе хюккелевских параметров для наших систем.

Согласно расчету, выигрыш в энергии, обусловленный переходом электронов с атомных на молекулярные орбитали, численно равен $0,4\beta$ в радикалах III, IV и $0,8\beta$ в радикале V. Используя $\beta = -18 \text{ ккал/моль}$ [14], получим $B'_{III} = B'_{IV} = 7$ и $B'_V = 14 \text{ ккал/моль.}^*$

При образовании макрорадикалов ППЭ изменяется валентное состояние ($sp^3 \rightarrow sp^2$) атома углерода, несущего свободную валентность. Связи углерода с другими атомами с участием sp^2 -электронов более прочные, чем в случае sp^3 -электронов. Увеличение энергии оставшихся трех связей

* Значения B' округлены нами до ближайшего целого числа, что является естественным, если принять во внимание приближенность расчетов по методу молекулярных орбиталей в его простейшем варианте, а также приближенность значений других параметров, используемых наряду с B' в дальнейших выкладках.

атома углерода со свободной валентностью частично компенсирует энергетические затраты, необходимые для разрыва первой связи, что учитывается членом B в уравнении (12). В количественной оценке этого эффекта (B'') мы исходили из данных о влиянии гибридизации на прочность связей углерод — углерод и углерод — водород [6], в соответствии с которыми энергии связи $C_{sp^3}—C_{sp^2}$ на 2 ккал/моль больше энергии тетраэдрической связи $C—C$, а энергии $C_{sp^2}—H$ и $C_{sp^3}—H$ -связей, хотя и различаются в пределах одной десятой килокалории, в нашем случае могут считаться равными. Поскольку параметры $C—O$ и $C—C$ -связей близки, примем, что энергия связи $C_{sp^2}—O$ также на 2 ккал больше энергии связи $C_{sp^3}—O$.

Сложив B' и B'' , получим значение энергии сопряжения в макрорадикалах III, IV и V, а именно, $B_{III} = 9$, $B_{IV} = 11$ и $B_V = 18$ ккал/моль.

Из соотношения (12) следует, что E_{R-A} равна энергии разрыва связи при отсутствии сопряжения в образующихся радикалах. При разрыве $C—C$ -связи в этане появляются два метильных радикала, в которых спиновая плотность равна единице [15]. Логично предположить, что энергия разрыва $C—C$ -связи в этом случае (84 ккал/моль) [5, 6] равна E_{C-C} . С увеличением длины нормальных парафинов энергия разрыва $C—C$ -связи уменьшается до 78 ккал/моль [5]. Принимая во внимание исходное соотношение (12), оценим энергию сопряжения в достаточно длинных концевых радикалах парафинов или в макрорадикале I: $B_I = 0,5 \cdot (84 - 78) = 3$ ккал/моль.

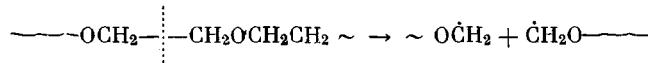
Поскольку, как отмечено выше, вклад перегибридизации (B_I'') составляет 2 ккал/моль, на долю B_I' приходится только 1 ккал/моль. Попытка оценить малые энергетические эффекты, например B_I' , может показаться несостоятельной в свете приближенности всего расчета в целом. Однако в случае B_I' формально не допущена ошибка, так как исходные данные являются экспериментальными величинами с известной погрешностью.

В простых эфирах энергия разрыва $C—O$ -связи надежно определена только для диэтилового эфира (81 ккал/моль). При распаде диэтилового эфира по $C—O$ -связи образуются этильный и этоксильный радикалы. Хотя этильный радикал короткий, не будет большой ошибки принять $B_{C_2H_5} = 3$ ккал/моль, т. е. значение энергии сопряжения в длинных алкильных радикалах, так как основной вклад в энергию сопряжения в обоих случаях вносит перегибридизация (2 ккал/моль). Для этоксильного радикала необходимо учитывать только энергию делокализации неспаренного электрона. Можно полагать, что энергия делокализации в концевых алифатических алкильном и алcoxильном радикалах одинакова, т. е. $B_{C_2H_5O} = B_I' = 1$ ккал/моль. Это предположение, как мы полагаем, логически следует из равенства энергий делокализации в бензильном и феноксильном радикалах, расчет молекулярных уровней которых приведен в монографии [16]. Таким образом, $E_{C-O} = 85$ ккал/моль.

Примем в качестве E_{C-A} значение энергии отрыва первого атома водорода от молекулы метана, равное 101 ккал/моль [5]. Энергия разрыва $C—H$ -связи в нормальных парафинах с длинной цепью или в циклоалканах равна 92 ккал/моль [6].

Следовательно, энергия сопряжения серединного радикала длинноцепочных парафинов $R—\dot{C}H—R$ равна $101 - 92 = 9$ ккал/моль. Очевидно, что вклад в сопряжение обоих заместителей B одинаков, т. е. $B_R = 4 - 5$ ккал/моль.

Теперь у нас имеются все данные для оценки энергии разрыва α -связей ППЭ с помощью соотношения (12). В качестве примера определим D (α -C—C) в полиэтиленоксиде



Воспользовавшись значениями $E_{\text{C-C}}$ и B_{III} , получим D ($a = \text{C-C} = 84 - 2 \cdot 9 = 66$ ккал/моль). Аналогичные расчеты были проведены для других структур ППЭ, а их результаты приведены в таблице. В этой же таблице даны результаты термодинамического расчета, а также литературные данные о прочности связей в нормальных парафинах, которые мы распространяем на аналогичные связи ППЭ, расположенные в β -, γ -и т. д. положения к гетероатому.

Энергия разрыва химических связей ППЭ

Разываемая связь *	Энергия разрыва, ккал/моль		
	термохимический расчет	расчет по энергиям сопряжения	из литературы
$\sim \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2 \sim$	—	—	81 [1]
$\sim \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n \geq 1}\text{O} \sim$	—	—	78 [5]
H			
$\sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{n \geq 1}\text{O} \sim$	—	—	92 [6]
$\sim \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O} \sim$	72	72	
$\sim \text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O} \sim$	67	66	
$\sim \text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{OCH}_2 \sim$	77	75	
$\sim \text{CH}_2\text{CHOCH}_2 \sim$	89	87	
H			
$\sim \text{OCHO} \sim$	84	83	
H			

* Обозначена чертой.

Проведенный расчет учитывает только специфику химического строения ППЭ. Однако не исключена возможность того, что особенности физического состояния высокомолекулярных соединений, по крайней мере в твердой фазе, могут сказаться на химических связях. Каков бы ни был механизм этого влияния, оно должно прежде всего проявиться в изменении валентных углов и длин связей. Однако описания структур кристаллических ППЭ [17, 18], основанные на рентгенографических данных, не допускают сколько-нибудь заметного отклонения этих параметров от нормальных значений. Таким образом, можно полагать, что оценка прочности химических связей ППЭ без учета физического фактора является вполне допустимой.

Авторы приносят искреннюю благодарность А. М. Вассерману и В. С. Пудову за полезное обсуждение работы.

Выводы

1. Двумя расчетными методами проведена оценка энергий разрыва связей, находящихся в α -положении к гетероатому в линейных алифатических простых полиэфирах. В первом случае использован термодинамический расчет; суть второго метода заключена в определении энергии сопряжения радикалов, образующихся при распаде искомых связей.

2. Показано, что α -связи являются менее прочными по сравнению с соответствующими связями, находящимися в более отдаленных положениях к гетероатому в простых полиэфирах.

Научно-исследовательский институт
пластических масс
Вологодский филиал Ленинградского
политехнического института

Поступила в редакцию
23 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Leggett, J. C. Thynne, Trans. Faraday Soc., 63, 2504, 1967.
2. В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Главполиграфиздат, 1949.
3. В. Н. Кондратьев, Справочник «Константы скорости газофазных реакций», изд-во «Наука», 1970.
4. J. A. Kegg, Chem. Revs., 66, 465, 1966.
5. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, изд-во «Наука», 1969, стр. 90.
6. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, изд-во «Мир», 1964.
7. P. Gray, Trans. Faraday Soc., 52, 344, 1952.
8. G. Parks, H. Mosher, J. Polymer Sci., A1, 1970, 1963.
9. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. М. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Справочник «Энергии разрыва химических связей», изд-во АН СССР, 1962.
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, изд-во АН СССР, 1958, стр. 57.
11. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
12. R. Florin, F. Sicilio, L. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 72A, 49, 1968.
13. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, изд-во «Мир», 1967, гл. 7.
14. Э. Страйтвайер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, изд-во «Мир», 1965, стр. 229.
15. А. Керриингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, изд-во «Мир», 1970, стр. 114.
16. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, изд-во АН СССР, 1963, стр. 34.
17. G. Carazzolo, M. Mammì, J. Polymer Sci., A1, 965, 1963.
18. M. Cerasi, G. Perego, A. Mazzei, Makromolek. Chem., 83, 196, 1965.

ON THE STRENGTH OF CHEMICAL BONDS IN POLYETHERS

A. B. Blyumenfel'd, R. S. Goglev, B. M. Kovarskaya,

M. B. Netman

Summary

The energies of rupture of some chemical bonds in linear aliphatic polyethers have been estimated by two calculation methods.