

УДК 541.64:536.7

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОЧНОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИНАФИЛЕНСУЛЬФИДАХ, ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДАХ, -ОКСИДАХ И -КЕТОНАХ

Сергеев В. А., Дотдаев С. Х., Неделькин В. И.,
Борисов Ю. А.

В рамках модели взаимодействующих связей проведены расчеты энергий атомизации, образования и прочностей отдельных связей в полинафиленсульфидах, полифениленсульфидах, -оксидах и -кетонах. Показано, что для полимеров на основе нафталина характерна устойчивость структур, получающихся при поликонденсации нафталина в линейную цепь без включения атомов серы и сшивания этих линейных цепей за счет атомов серы. При введении заместителей в ароматическое кольцо полифениленсульфидов и полифениленоксидов прочность связи вдоль цепи полимеров увеличивается. В случае полифениленкетонов наблюдается обратная картина. Наибольшая прочность связи C—S и C—O наблюдается при введении одного заместителя в α -положение или при введении двух заместителей в *пара*-положение.

Для полимерных веществ, не обладающих дефектной структурой, прочность отдельных связей между атомами в цепи ответственна за их термостойкость. Чем прочнее связь наиболее слабого звена полимера, тем выше температура его термической деструкции. В данной работе модель взаимодействующих связей [1] использована для излучения энталпий образования и прочностей отдельных связей четырех типов полимеров — полинафиленсульфидов, полифениленсульфидов с заместителями, полифениленоксидов и полифениленкетонов. В предыдущей работе [2] в рамках модели взаимодействующих связей мы определили параметры следующих химических связей и взаимодействий между ними: C—H, C—C в насыщенных углеводородах, C—C в ароматических соединениях, C—S. С использованием этих параметров были исследованы термические свойства полифениленсульфидов различного строения. В данной работе рассмотрен новый класс полиариленсульфидов — полинафиленсульфиды, а также полимерные молекулы, в которых существуют связи типа C—O, C=O и O—H. К ним относятся полифениленоксиды и -кетоны. Изучено также влияние заместителей в бензольном кольце на прочность связей вдоль линейной цепи полимеров.

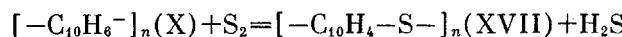
Определение полуэмпирических параметров соединений со связями C—H, C—C, C=C, C—O, C=O, O—H, C—S. Условимся каждую из связей определять соответствующим типом в соответствии с обозначениями: C—H (тип 1), C—C (тип 2), C=C (тип 3), C—O (тип 4), C=O (тип 5), O—H (тип 6), C—S (тип 7). В предыдущей работе [2] определены параметры для связей типа 1, 2, 3 и 7. При введении новых типов связей 4, 5, 6 проведена подгонка только параметров E_4 , E_5 , E_6 , ε_4 , ε_5 , ε_6 , Δ_{14} , Δ_{15} , Δ_{24} , Δ_{25} , Δ_{34} , Δ_{46} , Δ_{66} . Для этого использованы экспериментальные энталпии образования следующих соединений [3]: воды, 2-пропанола, 2-бутанона, пиракатехина, резорцина, гидрохинона, фенола, *o*-крезола, *m*-крезола, *n*-крезола, бензальдегида, бензойной кислоты, 1-нафтола, 2-нафтола, уксусной кислоты, пропанона, метанола. Ниже приведен полный список параметров модели взаимодействующих связей для системы химических связей, указанных выше семи типов: $E_i=58,397; 194,005; 235,51; 198,63; 319,762; 118,898; 163,315; \varepsilon_i=357,225; 289,306; 330,118; 268,251; 418,972;$

356,139; 254,578; $\Delta_{11}=1,316$; $\Delta_{12}=38,421$; $\Delta_{13}=5,067$; $\Delta_{14}=80,972$; $\Delta_{15}=-60,139$; $\Delta_{17}=47,95$; $\Delta_{22}=100,806$; $\Delta_{23}=21,659$; $\Delta_{24}=131,299$; $\Delta_{25}=42,422$; $\Delta_{27}=128,419$; $\Delta_{33}=74,918$; $\Delta_{34}=82,115$; $\Delta_{37}=72,350$; $\Delta_{46}=0,556$; $\Delta_{66}=22,446$; $\Delta_{77}=0,255$. Отсутствие параметров взаимодействий между связями Δ_{16} , Δ_{26} , Δ_{35} , Δ_{36} , Δ_{44} , Δ_{45} , Δ_{47} , Δ_{67} объясняется тем, что в указанном выше наборе соединений такие взаимодействия не встречаются.

Средняя ошибка в определении энергии атомизации молекул при использовании этих параметров составляет 10,5 кДж/моль, что достаточно близко к экспериментальной точности определения энталпий образования этого класса молекул. В табл. 1 проведено сопоставление вычисленных и экспериментальных энергий атомизации кислородсодержащих органических молекул, использованных для определения необходимых параметров.

Энергетические параметры полинафтиленсульфидов. Предварительные экспериментальные исследования по высокотемпературной поликонденсации нафтилина с серой при 225° показали, что в образующемся полимере одна сульфидная связь приходится на ~3 нафтиленовые фрагменты. Вероятно, это обусловлено тем, что в молекуле нафтилина по сравнению с молекулой бензола атомы водорода более подвижны, и молекула нафтилина легче подвержена реакции дегидрирования, чем сульфидирования. Поскольку о реальных структурах, получающихся в реакции поликонденсации нафтилина, нет никакой информации, были проведены расчеты различных модельных структур I–XVIII, элементарных фрагментов полимера, представленных на схеме, где приведен состав повторяющегося фрагмента полимера. Цифры обозначают номера связей, атомы водорода не указаны.

В табл. 2 представлены результаты расчетов. В первой колонке вместо названий полимеров даны римские номера в соответствии со схемой, во второй – вычисленные энергии атомизации в кДж/моль фрагмента, в третьей – вычисленные энталпии образования полимеров из стандартных состояний (в кДж), в четвертой – энергии разрыва отдельных связей d_i в порядке возрастания номеров связи предоставленных на схеме соединений (в кДж). Сопоставление энталпий образования различных модельных структур показывает, что наиболее устойчивыми формами являются либо линейные формы со сложными функциональными группами XIII и XVI, либо полимеры нафтиленового типа, где существует сшивание атомами серы линейных форм (структуры XV–XVII). Энталпия реакции сшивания полинафтиленовых структур



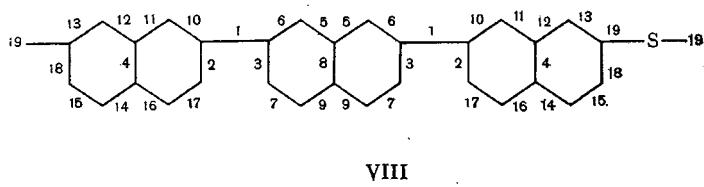
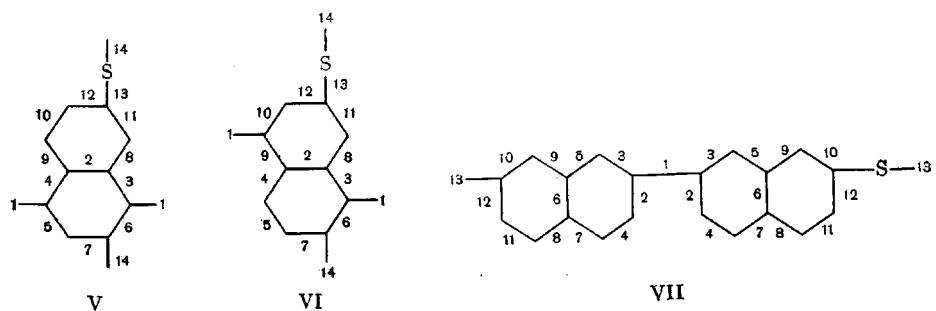
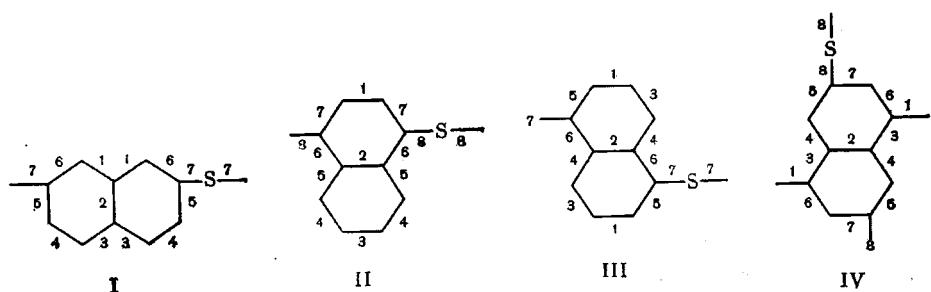
составляет –175,35 кДж/моль фрагмента.

Рассмотрены также модельные структуры полинафтиленсульфидов, где на одну сульфидную связь приходится три нафтиленовых фрагмента (структуры VIII и XVIII). Судя по вычисленным энталпиям образования, оказывается, что структура XVIII значительно более устойчива,

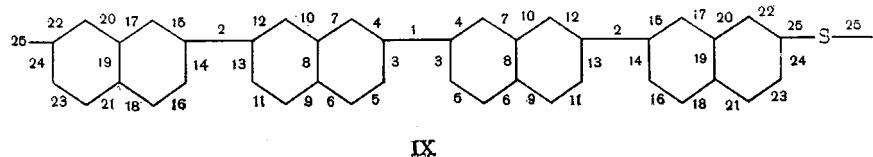
Таблица 1

Сопоставление вычисленных и экспериментальных энергий атомизации молекул

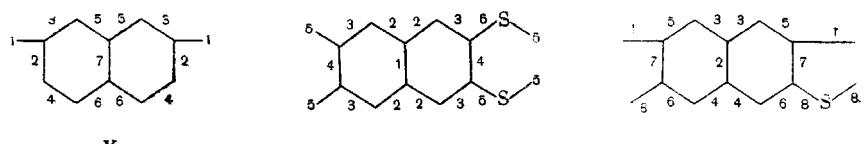
Молекула	D , кДж/моль		Молекула	D , кДж/моль	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
Вода	929,52	926,97	<i>n</i> -Крезол	7145,64	7135,06
2-Пропанол	4423,62	4415,42	Бензальдегид	6610,39	6608,54
2-Бутанон	5100,76	5096,61	Бензойная кислота	7111,80	7112,55
Пирокатехин	6377,96	6377,88	1-Нафтол	9193,29	9189,53
Резорцин	6372,15	6380,81	2-Нафтол	9189,45	9189,82
Гидрохинон	6373,24	6367,67	Уксусная кислота	3229,29	3239,29
Фенол	5937,72	5953,37	Пропанон	3924,80	3923,92
<i>o</i> -Крезол	7146,52	7138,36	Метанол	2040,66	2038,86
<i>m</i> -Крезол	7145,44	7141,88			



VIII



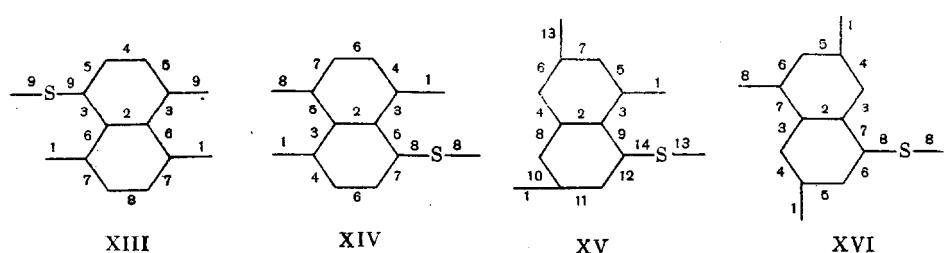
IX



X

XI

XII

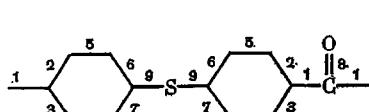
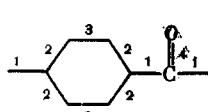
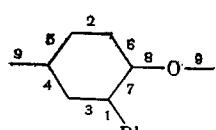
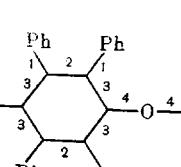
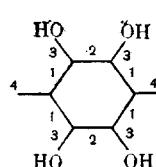
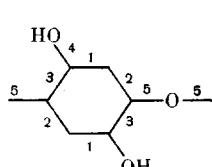
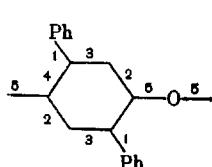
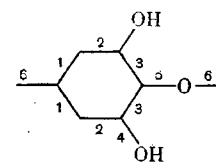
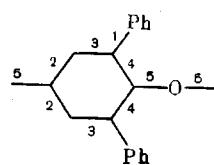
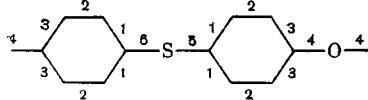
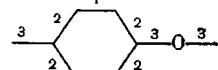
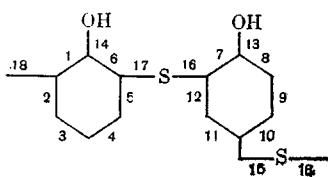
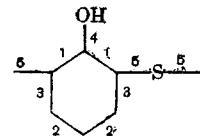
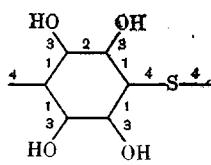
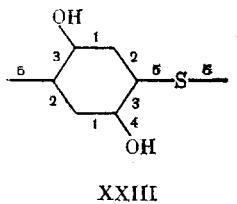
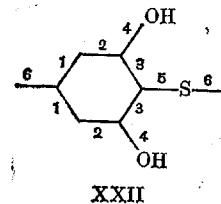
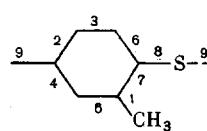
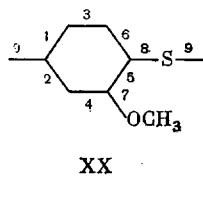
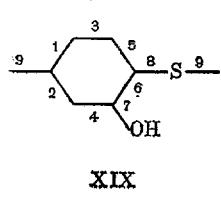
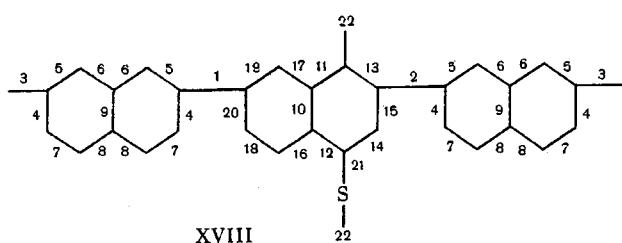
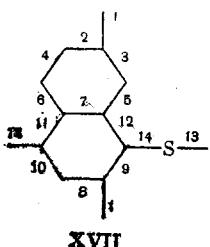


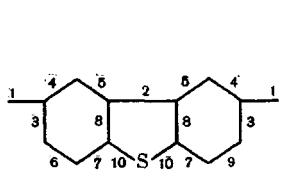
XIII

XIV

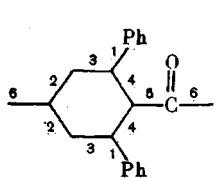
XV

XVI

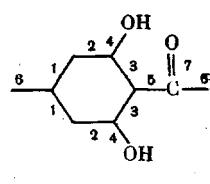




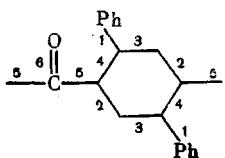
XXXVIII



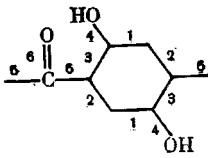
XXXIX



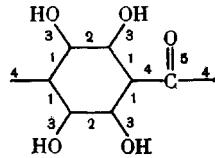
XL



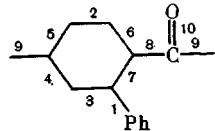
XLII



XLIII

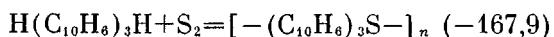
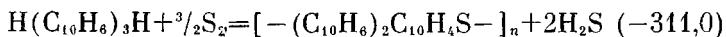


XLIV



XLV

чем VIII. Ниже приведены две модельные реакции с указанием вычисленных энタルпий превращения, которые также подтверждают вывод о высокой стабильности формы XVIII.



Таким образом, для рассмотренных полимеров характерна устойчивость структур, получающихся при встраивании нафталина в линейную цепь без включения атомов серы и сшивания линейных цепей за счет атомов серы.

Энергетические параметры в полифениленсульфидах, -оксидах и -кетонах. На схеме приведены структуры фрагментов рассмотренных молекул полифениленсульфидов (XIX–XXVI), -оксидов (XXVII–XXXV) и -кетонов (XXXVI–XLV), а в табл. 2 – результаты расчета энергетических параметров полимеров.

Применим модель для изучения влияния заместителей в ароматическом кольце на прочность связей C–S, C–O и C–C(O) в полифениленсульфидах, -оксидах и -кетонах. Используем два типа заместителей – Ph и OH. На основании анализа прочностей отдельных химических связей вдоль цепи линейных полимеров можно сделать следующие выводы.

1. При введении заместителей в ароматическое кольцо прочность связи вдоль цепи полимеров увеличивается для полифениленсульфидов и полифениленоксидов.

2. Наибольшая прочность связи C–S и C–O наблюдается при введении одного заместителя в α -положение или при введении двух в *para*-положение.

Таблица 2

Результаты расчета энергетических параметров полимеров

Полимер	<i>D</i>	ΔH	Энергии разрыва отдельных связей в порядке возрастания номеров связей <i>i</i> (схема)							
			кДж/моль							
I	8604,01	150,67	496,2	444,8	492,9	511,3	483,7	487,4	369,9	
II	8607,62	144,06	497,1	452,1	489,5	514,6	495,8	470,7	492,9	
III	8607,53	144,14	507,9	452,3	507,1	496,2	487,0	470,7	372,8	
IV	8289,09	105,10	444,8	446,9	487,9	497,4	487,4	487,4	484,9	
V	8211,73	103,97	454,0	466,1	484,9	481,6	505,0	481,2	485,8	
VI	8211,73	103,97	454,0	466,1	484,9	488,7	510,9	481,6	484,5	
VII	16 928,21	298,11	443,1	502,1	504,2	499,2	488,7	466,1	475,7	
VIII	25 326,80	374,26	489,5	491,2	487,4	510,9	483,7	369,9		
IX	33 689,65	486,06	451,9	498,3	498,3	464,4	494,1	502,1	508,8	
			445,6	492,9	502,9	488,7	491,6	487,4	487,9	
			511,3	488,3	508,8	483,7	369,9			
X	8362,90	111,80	443,1	500,4	504,2	508,8	494,1	492,9	445,6	
XI	8454,06	138,57	428,4	499,6	495,4	443,1	377,8			
XII	8211,02	104,68	445,2	444,8	493,7	496,2	507,5	488,3	479,5	
XIII	8217,25	98,45	444,8	454,0	471,5	497,1	492,9	491,6	510,4	
XIV	8217,21	98,49	444,8	454,0	491,6	503,3	471,5	508,8	487,0	
XV	8212,69	103,01	452,3	468,2	484,9	491,2	505,0	487,4	484,9	
XVI	8215,28	100,42	488,3	467,8	501,7	501,7	487,9	369,9	372,4	
XVII	8216,50	99,20	372,8	452,3	468,2	484,9	491,2	505,0	487,4	
XVIII	24 942,29	322,80	443,9	444,8	436,4	502,1	506,3	494,1	508,8	
			492,9	445,6	470,7	467,4	466,5	480,3	487,4	
			505,0	490,8	491,6	508,4	501,7	498,3	372,8	
XIX	5788,31	-90,17	484,1	488,3	511,7	487,4	487,9	459,0	416,3	
XX	6880,76	-29,92	374,0	370,3	511,7	487,4	459,0	487,9	416,7	
XXI	6562,69	38,91	411,7	484,5	512,1	484,9	507,9	484,9	480,3	
XXII	6226,50	-279,16	371,1	493,7	486,6	466,9	416,3	366,9	358,2	
XXIII	6227,42	-280,08	474,0	486,6	491,6	458,1	417,1	373,2		
XXIV	7114,01	-668,31	468,2	440,2	426,3	366,1				
XXV	5792,41	-94,27	462,3	487,9	507,9	507,9	487,9	462,3	459,0	
XXVI	11 580,89	-184,56	483,7	512,1	484,1	487,9	491,6	417,1	420,5	
XXVII	5424,93	24,06	370,3	373,6	373,6	373,6				
XXVIII	10 775,31	94,85	499,6	493,3	401,7					
XXIX	15 647,78	117,40	489,9	512,5	487,0	401,7	359,4			
XXX	6302,36	-382,84	448,5	487,4	507,1	481,2	403,8	401,2		
XXXI	15 647,83	117,36	490,4	488,3	463,6	416,7	410,9	400,0		
XXXII	6303,28	-383,76	448,5	482,0	507,1	474,0	415,5			
XXXIII	7191,33	-773,41	487,9	487,4	454,0	417,6	418,0			
XXXIV	25 871,97	237,19	470,7	441,4	426,8	409,6				
XXXV	10 535,98	57,20	451,0	485,3	487,4	403,8				
XXXVI	6209,27	-71,38	448,5	513,0	507,1	481,2	479,9	480,7	474,0	
XXXVII	11 559,51	27,32	415,5	414,6						
XXXVIII	11 150,11	0,79	417,6	510,0	491,6	700,8				
XXXIX	16 281,74	200,12	420,9	501,7	501,7	509,2	509,2	484,9	484,9	
XL	6935,44	-299,20	471,1	700,8	373,2	504,2	497,1	509,2	487,0	
			448,5	492,9	505,4	485,3	353,1	347,7	723,0	
			496,6	486,2	466,1	416,7	364,8			

Полимер	<i>D</i>	ΔH	Энергии разрыва отдельных связей в порядке возрастания номеров связей <i>i</i> (схема)								
	кДж/моль										
XLI	16 281,79	200,08	448,5	487,9	505,4	479,9	363,2	718,0			
XLII	6935,77	-299,53	486,2	493,3	459,4	416,7	366,5	717,1			
XLIII	7821,99	-687,39	474,9	440,2	426,3	361,5	715,9				
XLIV	26 505,43	320,41	451,0	483,3	492,5	354,0	718,0				
XLV	11 170,19	139,70	448,5	511,3	505,4	487,4	486,6	486,6			
			479,9	361,5	359,0	723,4					

3. Наибольшая прочность связи для сульфидов и оксидов наблюдается для OH-групп как заместителей.

4. Для полифениленкетонов наблюдается обратная картина, и введение заместителей в ароматическое кольцо резко снижает прочность связи C-C(O).

ЛИТЕРАТУРА

1. Булгаков Н. Н., Борисов Ю. А., Поповский В. В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 468.
2. Сергеев В. А., Дотдаев С. Х., Неделькин В. И., Борисов Ю. А. // Высокомолек. соед. А, 1988, Т. 30. № 1. С. 64.
3. Васильев И. А., Петров В. М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Л., 1984. 240 с.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
21.VII.1986

CALCULATION OF ENTHALPIES OF FORMATION AND STRENGTH OF PARTICULAR BONDS IN POLYNAPHTHYLENE SULFIDES, POLYPHENYLENE SULFIDES, OXIDES AND KETONES

Sergeev V. A., Dotdaev S. Kh., Nedel'kin V. I., Borisov Yu. A.

Summary

Energies of atomization, formation and strength of particular bonds in polynaphthylene sulfides, polyphenylene sulfides, oxides and ketones have been calculated in the framework of the interacting bonds model. Polymers on the naphthalene basis are shown to have the stable structures formed after polycondensation of naphthalene into the linear chain without introducing of sulfur atoms and crosslinking via these atoms. Introducing of substituents into the aromatic ring of polyphenylene sulfides and oxides results in increase of the strength of the bond along the backbone. The most strength of C-S and C-O bonds is observed after introducing of one substituent into the α -position or of two substituents into the *p*-position. For polyphenylene ketones the reverse picture is characteristic.