

УДК 541.64:547.54

## РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И ПРОЧНОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДАХ

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

В рамках модели взаимодействующих связей проведены расчеты энергий атомизации, образования и прочности отдельных связей 22 структур полимеров на основе полифениленсульфидов и полифениленов. Изучено влияние изомерии и заместителей на прочность связи вдоль линейной цепи полимеров. Наиболее устойчивыми формами полифениленсульфидов являются полидибензотиофеновая и политиантреновая структуры. В полифениленсульфидах при замещении атомов водорода на фенильные группы изменяется прочность связи C—S вдоль основной линейной цепи полимера.

Использование вычислительных методов, в том числе метода математического моделирования, с целью прогнозирования свойств полимеров — перспективное направление в химии ВМС, позволяющее на качественно новом уровне вести целенаправленный поиск полимерных структур с необходимыми свойствами. В данной работе предлагается метод расчета относительной устойчивости ВМС. Экспериментальное получение термохимических данных для ВМС — крайне сложная задача, а значения экспериментальных энталпий образования весьма неточны, например, из-за разнозвенности полимеров. Кроме того, у интересующих нас полифениленсульфидов (ПФС) получение полимеров заданного состава пока не может быть достигнуто в виде индивидуальных веществ. В связи с этим естественно наше стремление для прогнозирования относительной устойчивости полимеров идти по другому пути — расчетному, который исключает предварительное получение и экспериментальное термохимическое исследование полимеров. Такой подход, естественно, должен предшествовать синтезу новых полимеров.

В настоящее время расчет энергий связи практически важных полимеров классическими квантово-химическими методами невыполним из-за отсутствия эффективных и надежных методов. Наиболее распространенные методы расчета, такие как метод молекулярных орбиталей, метод валентных схем и другие, основаны на конструировании многоэлектронной волновой функции из атомных волновых функций. Возможен другой, более близкий к понятиям химии подход, основанный на конструировании многоэлектронной волновой функции из волновых функций двухэлектронных связей (геминалей). В работе [1] показано, что в этом случае энергию образования молекулы из атомов можно представить в виде суммы энергий отдельных двухатомных связей плюс некоторая поправка, связанная с взаимодействием между связями. На языке квазичастиц молекулу можно рассматривать в виде совокупности взаимодействующих эффективных бозонов (связевых электронных пар). Такое представление об электронном строении молекул может быть реализовано в модели, описывающей энергетику образования полимерных веществ. Ранее эту модель применяли [2] при описании процессов хемосорбции и катализа на окисных катализаторах. Такую модель можно рассматривать и как обобщение аддитивных энергетических схем, используемых в органической и нерганической химии [3, 4].

Рассмотрим произвольную молекулярную систему (конечную или бесконечную) в виде совокупности атомов с локализованными связями между ними. Предположим, что  $H_0$  — это гамильтониан невзаимодействующих атомов и  $\Psi_0$  — волновая функция основного состояния с энергией  $E_0$ , так что

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (1)$$

Описывая образование  $i$ -й связи в этой совокупности атомов в виде возмущающего потенциала  $\bar{W}_i$ , соответствующего ему возмущения волновой функции  $\varphi_i$  и изменения энергии  $\bar{\varepsilon}_i$ , можно определить энергию атомизации (т. е. разрыва системы на свободные атомы) в виде следующего выражения:

$$D = E_0 - E = \sum_i [\varepsilon_i + v_i(2 - v_i)E_i] - \sum_{i>k} \sum_{i>k} v_i v_k \Delta_{ik}, \quad (2)$$

где суммирование в последнем члене относится к связям, имеющим общий атом.  $v_i$  являются коэффициентами разложения многоэлектронной волновой функции в виде

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_i v_i \varphi_i \quad (3)$$

Величины  $\varepsilon_i$ ,  $E_i$  и  $\Delta_{ik}$  определены при этом следующими формулами:

$$E_i = \int \Psi_0 W_i \Psi_0 d\tau / \left[ 1 + \sum_i \sum_k v_i v_k \int \varphi_i \varphi_k d\tau \right] \quad (4)$$

$$\Delta_{ik} = 2 \int \varphi_i (H_0 - E_0 + W_i + W_k) \varphi_k d\tau / \left[ 1 + \sum_i \sum_k v_i v_k \int \varphi_i \varphi_k d\tau \right] \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = \bar{\varepsilon}_i - E_i \quad (6)$$

Поскольку в этой работе мы пытаемся построить полуэмпирическую модель, которую можно применять для изучения относительной устойчивости сложных полимерных веществ, сделаем некоторые упрощения в формулах (4)–(6), а именно допустим, что величины  $E_i$  полностью определяются природой атомов, образующих  $i$ -ю связь и не зависят от присутствия в молекуле других связей; допустим также, что величины  $\Delta_{ik}$  отличны от нуля только для связей  $i$  и  $k$ , имеющих общий атом, и полностью определяются природой этого атома.

Из анализа формул (4) и (5) видно, что  $E_i$  и  $\Delta_{ik}$  зависят от варьируемых параметров связи  $v_i$  и  $v_k$ , однако при малых интегралах перекрывания между функциями возмущения  $i$ -й и  $k$ -й связи такая зависимость достаточно слаба, и можно рассматривать  $E_i$  и  $\Delta_{ik}$  как параметры модели. Особо следует заметить, что данная модель не предполагает какого-либо приближенного представления для волновой функции (как, например, метод молекулярных орбиталей), а оперирует с многоэлектронными волновыми функциями. При расчете энергии атомизации выражение (2) должно быть максимизировано по независимым вариационным параметрам связей  $v_i$ . Самой сложной процедурой в рассматриваемой модели является выбор полуэмпирических параметров  $E_i$ ,  $\varepsilon_i$  и  $\Delta_{ik}$ . Для этих целей нами составлена специальная программа EDM калибровки параметров. Программа написана на языке ФОРТРАН-IV. Целевая функция в виде суммы квадратичных отклонений вычисленных и экспериментальных энергий атомизации некоторого, сходного с прогнозируемым, класса соединений минимизировалась методом деформируемого многогранника [5] относительно полуэмпирических параметров  $E_i$ ,  $\varepsilon_i$  и  $\Delta_{ik}$ .

При выборе достаточно большого числа экспериментальных значений энергий атомизации опорных соединений метод позволяет с достаточной степенью точности предсказывать относительную устойчивость соедине-

ний в рядах и даже дать абсолютные значения энергии образования. Такой подход в изучении устойчивости полимеров хорошо сочетать с использованием банков термодинамических свойств веществ. Тогда предлагаемая модель оказывается самообучающейся, или моделью искусственного интеллекта.

Чтобы приближенно судить об энергиях разрыва связей в полимерах, удобно в формуле для энергии атомизации (2) перейти к другой форме

$$D = \sum_i d_i = \sum_i \left\{ [\varepsilon_i + v_i(2-v_i)E_i] - \frac{1}{2} \sum_j v_i v_j \Delta_{ij} \right\} \quad (7)$$

Тогда величину  $d_i$  можно рассматривать как характеристику прочности  $i$ -й связи в соединении. Похожие индексы связи использовали в литературе при представлении полной энергии молекулы в виде суммы отдельных вкладов (например, в теории молекулярных орбиталей [6]).

Для калибровки параметров соединений, имеющих связи С–Н (тип 1), С–С в насыщенных углеводородах (тип 2), С–С в ароматических соединениях (тип 3) и С–S (тип 4), использованы экспериментальные энергии образования следующих молекул в газовой фазе [7]: метан, этан, пропан, *n*-бутан, *n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, диметилсульфид, бензол, нафталин, фенантрен, тиантрен, тиофен, дифенилсульфид, толуол, метилэтилсульфид, диэтилсульфид. Кроме того, в эту серию молекул со связями типа 1–4 включены четыре полимерные молекулы – ПЭ, ПС, ПП, поли- $\alpha$ -метилстирол, для которых данные об энергиях образования взяты из работы [8]. Вычисленные полуэмпирические параметры модели (кДж/моль) имеют следующие значения:  $E_1=58,397$ ;  $E_2=194,005$ ;  $E_3=235,51$ ;  $E_4=118,898$ ;  $\varepsilon_1=357,225$ ;  $\varepsilon_2=289,306$ ;  $\varepsilon_3=330,118$ ;  $\varepsilon_4=254,578$ ;  $\Delta_{11}=13,16$ ;  $\Delta_{12}=38,421$ ;  $\Delta_{13}=5,067$ ;  $\Delta_{14}=47,95$ ;  $\Delta_{22}=100,806$ ;  $\Delta_{23}=21,659$ ;  $\Delta_{24}=128,419$ ;  $\Delta_{33}=74,918$ ;  $\Delta_{34}=72,350$ ;  $\Delta_{44}=0,255$ .

В табл. 1 сопоставлены расчетные и экспериментальные значения энергий атомизации и даны соответствующие отклонения для соединений, используемых для калибровки параметров. Средняя величина отклонения расчета от эксперимента составляет  $\pm 9,0$  кДж/моль. Вычисленные параметры использованы в данной работе для расчета энергетических характеристик полифениленсульфидов.

В этой работе мы попытаемся также сделать оценки прочности отдельных химических связей. Для этого воспользуемся формулой (7) разбиения энергии атомизации всей молекулы на сумму энергий отдельных химических связей. Проверим эту идею на газовых молекулах, для которых имеются соответствующие экспериментальные данные по энергиям разрыва связей. В табл. 2 для примера проведено сопоставление вычисленных и экспериментальных энталпий образования и энергий отдель-

Таблица 1

Сопоставление вычисленных и экспериментальных энергий атомизации молекул (кДж/моль)

Молекула	$D$		Молекула	$D$	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
Метан	1663,47	1656,40	Дифениленсульфид	10825,56	10852,54
Этан	2825,92	2818,89	Фенантрен	12011,64	12011,18
Пропан	3997,73	3994,80	Диметилсульфид	3120,13	3123,73
<i>n</i> -Бутан	5172,64	5170,88	Тиантрен	10715,73	10707,36
<i>n</i> -Пентан	6345,58	6346,92	Метилэтилсульфид	4294,88	4297,55
<i>n</i> -Гексан	7518,98	7522,96	Диэтилсульфид	5471,33	5471,37
<i>n</i> -Гептан	8692,18	8699,00	ПЭ	1208,72	1176,04
Бензол	5525,01	5502,34	ПС	7443,00	7426,89
Нафталин	8758,62	8755,56	ПП	3543,97	3534,89
Тиофен	3900,62	3884,43	Полиметилстирол	8595,19	8609,50
Толуол	6710,59	6714,11			

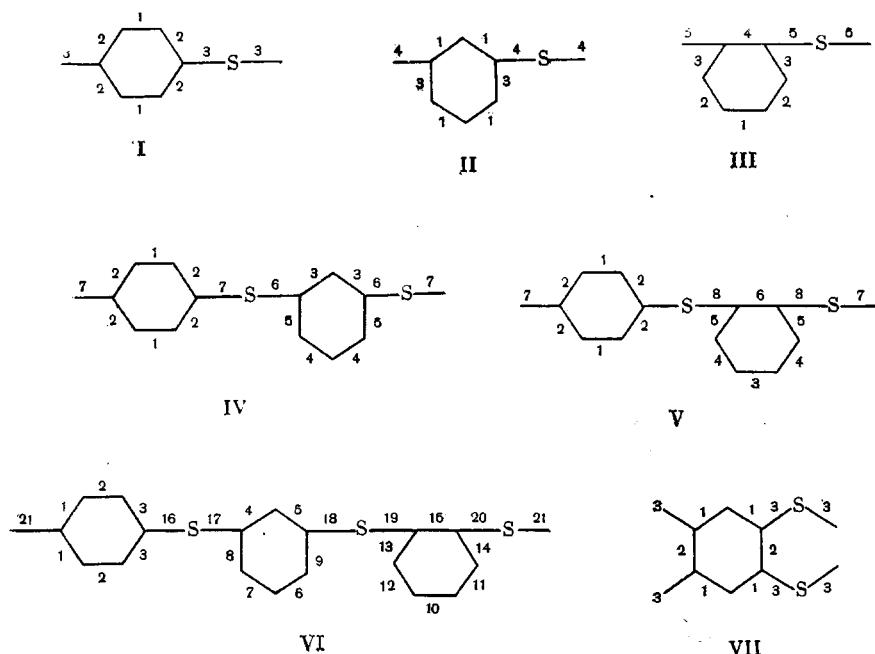
Таблица 2

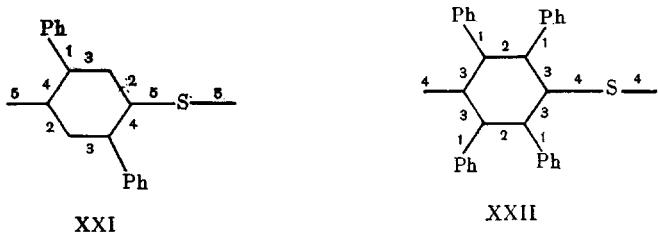
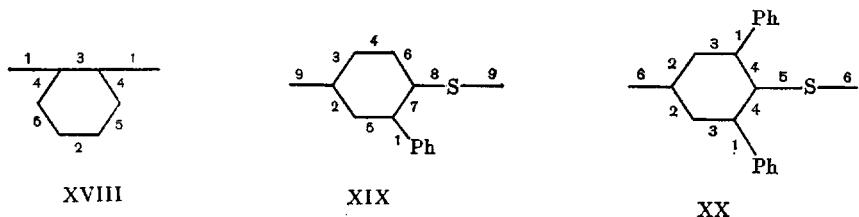
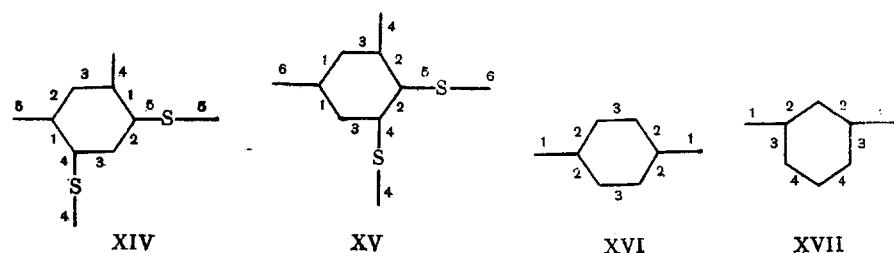
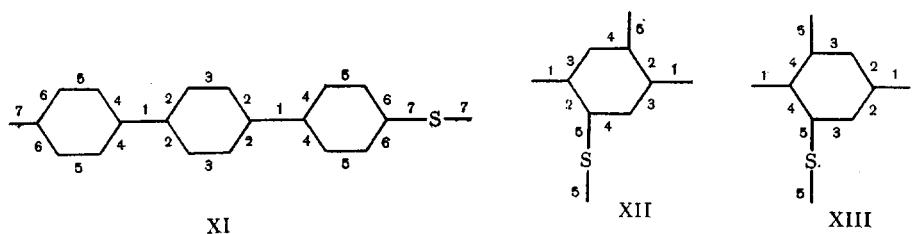
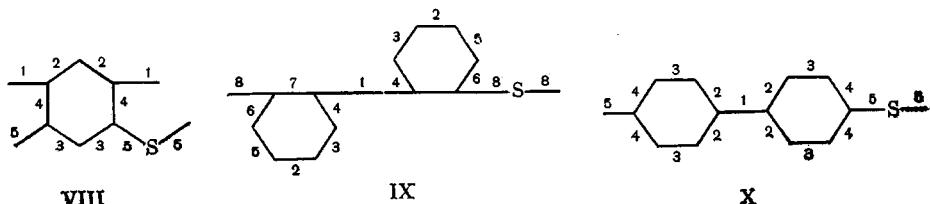
Сопоставление с экспериментом вычисленных энталпий образования газовых молекул и энергий разрыва отдельных связей (кДж/моль)

Молекула	$\Delta H$		Процесс разрыва связи	$d$	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-76,19	-84,68	2CH <sub>3</sub> ·	355,2	369,4±8,4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-99,6	-103,85	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·+H·	410,5	410,5±4,2
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-141,00	-123,14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·+CH <sub>3</sub> ·	373,6	353,5±5,9
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-99,66	50,00	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ·+H·	408,8	409,6±8,4
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	-105,44	-101,92	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> ·+H <sub>3</sub> C·	396,2	395,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>3</sub>	-126,02	-124,01	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ·+H <sub>3</sub> C·	400,8	395,8±8,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	205,02	231,38	CH <sub>3</sub> ·+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·	405,4	414,2
			CH <sub>3</sub> S·+CH <sub>3</sub> ·	349,8	305,9±13,4
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S·+CH <sub>3</sub> ·	349,8	297,1
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·+SCH <sub>3</sub> ·	356,9	300,4
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S·+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·	360,0	304,2

ных связей для некоторых углеводородов и сероорганических молекул [9]. Анализ результатов данной таблицы показывает количественное совпадение величин  $d_i$  с экспериментальными значениями энергии связи C—C и C—H для насыщенных углеводородов. Действительно, отрыв водорода в пропане от концевого атома углерода энергетически менее выгоден, чем отрыв водорода от центрального атома углерода. Расчет в этом случае количественно совпадает с экспериментом. Энергия разрыва связи C—C в толуоле при отрыве CH<sub>3</sub>-группы от фенила значительно больше энергии связи C—C в насыщенных углеводородах. Для приведенных в табл. 2 сероорганических соединений наблюдается удовлетворительное соответствие вычисленных и экспериментальных энталпий образования молекул, однако вычисленные энергии разрыва связей C—S на ~42 кДж превышают экспериментальные.

На схеме приведены формулы 22 модельных полимерных структур, которые могут образовываться при взаимодействии бензола с серой. Рассмотрены линейные структуры I—XI, XVI—XXII, а также спирты XII—XV. Цифры в формулах структур обозначают номера связей. Они необхо-





димы в дальнейшем при обсуждении результатов расчетов. Атомы водорода в формулах структур не указаны.

В табл. 3 приведены результаты расчета 22 полимеров по программе ENOM, написанной на языке ФОРТРАН-IV. Здесь приведены в первой колонке вместо названий полимеров римские номера в соответствии со схемой, во второй — вычисленные энергии атомизации, в третьей — энергии образования, в четвертой — энергии разрыва отдельных связей  $d_i$  в порядке возрастания номеров связей соединения.

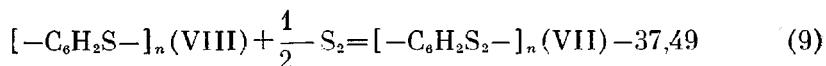
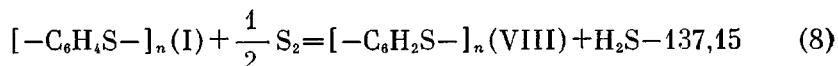
Для ПФС I—VI наблюдается следующая картина: энталпии образования слабо зависят от изомерного строения ароматического фрагмента. Так, различие в энергии между *пара*- и *ортого*-изомерами составляет менее 4 кДж. Прочности связей C—S более заметно различаются в зависимости от изомерного строения (18,8 кДж). Более прочная связь C—S наблюдает-

ся для орто-положения. Интересно, что упрочнение связи C—S в таких соединениях сопровождается ослаблением прочности связи между атомами углерода в ароматическом кольце. Для полимеров со смешанным изомерным строением (*пара*-мета для структуры IV, *пара*-орто для структуры V, *пара*-мета-орто для структуры VI) наблюдается практическая аддитивность как в энталпиях образования, так и в энергиях связи C—S.

Таблица 3  
Результаты расчетов для полимеров

Соединение	D	ΔH	Энергия разрыва отдельных связей в порядке возрастания i (схема)							
I	5349,66	99,29	497,9	496,2	359,4					
II	5348,95	100,04	488,7	508,8	369,9					
III	5353,01	95,98	489,1	515,1	492,0	443,5	378,2			
IV	10698,61	199,33	497,9	496,2	488,7	508,8	484,1	372,0	359,4	
V	10702,67	195,31	497,9	496,2	489,1	515,1	492,0	443,5	359,4	
			378,2							
VI	16051,58	295,35	489,9	511,7	489,9	488,3	488,3	507,9	507,9	
			484,1	484,1	504,2	508,4	508,4	487,4	487,4	
			463,2	359,4	369,9	369,9	373,2	373,2	359,4	
VII	5202,55	87,45	495,8	442,7	377,8					
VIII	4959,21	53,81	445,6	505,8	489,1	479,9	370,7			
IX	10462,30	158,66	445,6	504,6	505,8	504,6	508,4	485,3	480,3	
			371,1							
X	10460,42	160,54	436,8	502,9	509,6	489,9	359,0			
XI	15571,17	221,67	443,5	507,9	492,5	500,8	509,6	489,9	359,0	
XII	4959,59	53,43	445,2	479,9	507,9	486,2	371,1			
XIII	4958,83	54,18	445,2	504,2	486,2	483,7	370,3			
XIV	5202,55	87,45	462,3	490,4	490,4	372,8	372,8			
XV	5201,93	88,07	492,9	470,7	490,8	372,4	365,7	358,2		
XVI	5110,84	61,13	436,4	509,6	492,5					
XVII	5110,80	61,21	443,5	502,9	501,2	506,7				
XVIII	5111,13	60,88	448,1	489,9	480,7	508,8	513,0			
XIX	10461,34	159,62	448,5	505,8	506,3	501,9	485,3	484,1	511,7	
			505,8	484,9	478,2	371,1	370,3			
XX	15572,97	219,99	448,5	490,8	505,8	484,5	361,1	359,0		
XXI	15573,02	219,95	448,5	486,2	505,8	477,8	371,1			
XXII	25796,83	340,12	451,0	484,1	490,8	360,7				

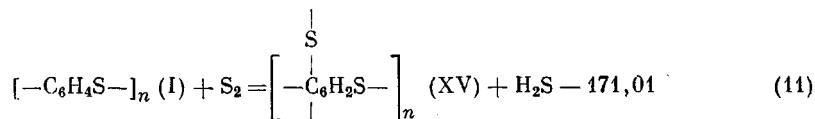
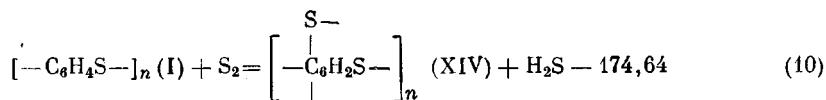
Из первых восьми структур ПФС наиболее устойчива с точки зрения энталпии образования структура VIII. В принципе, между структурами I, VIII и VII возможны превращения, которые можно представить в виде следующих реакций (в круглых скобках дан номер структуры в соответствии со схемой). В правой части уравнений реакций приведены энталпии процессов в кДж, причем отрицательные значения соответствуют экзотермическим процессам.



Здесь и далее при вычислении энталпий реакций предполагается, что реакционноспособной формой серы является молекула  $S_2$  в основном состоянии.

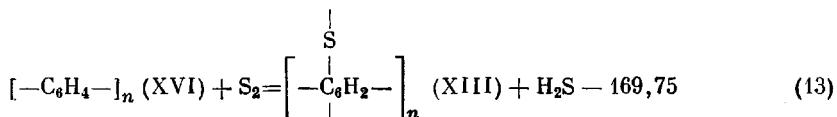
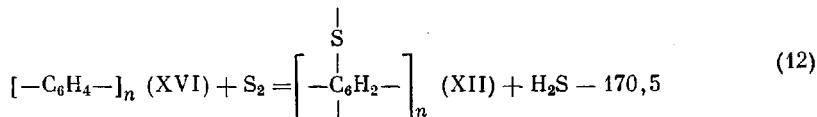
Анализ энталпий образования спиртных нелинейных полимеров типа XIV и XV показывает, что наряду с процессами (8) и (9) может происходить спшивание линейных полифениленовых структур атомами серы по

следующим схемам:

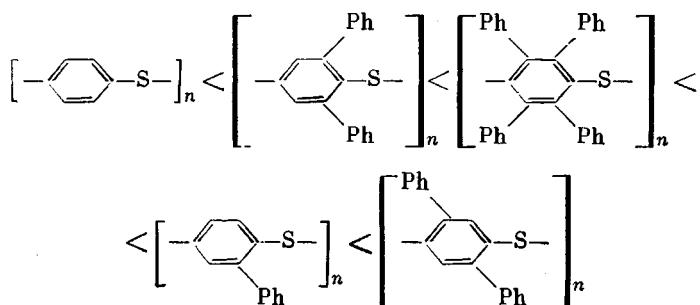


В принципе, чисто теоретически можно предположить, что при взаимодействии бензола с серой возможна полимеризация с образованием ПФС. Такую возможность мы рассмотрели на основании анализа энталпий образования структур XVI–XVIII. Во-первых, при сопоставлении энталпий образования этих структур наблюдается очень слабая зависимость  $\Delta H$  от изомерного строения. Если в случае ПФС различие составляет 4,2 кДж, то в последних случаях различие на порядок меньше. Во-вторых, судя по теплотам образования полифениленов, термодинамически они менее выгодны, чем структура VIII.

Расчет возможного сшивания полифениленовых структур показал следующие значения соответствующих энталпий реакций:



Для ПФС проведены расчеты энергий атомизации, образования и энергии разрыва отдельных связей в зависимости от количества и положения фенильных групп в кольце в качестве заместителей. Строение рассмотренных полимеров приведено на схеме в виде структур XIX–XXII. Из результатов расчетов оказывается, что величина средней прочности связи C–S вдоль цепи увеличивается в следующем ряду полимеров:



Таким образом, в результате проведенных модельных расчетов показано, что в ПФС наиболее устойчивыми формами оказываются полидибензотиофеновая (VIII) и политиантреновая структуры (VII) и сшитые ПФС (XIV и XV). Вывод о выгодности полидибензотиофеновой и тиантреновой структуры согласуется с аналогичным выводом, сделанным в работе [10]. В этой работе метод функционала плотности использован для идентификации наиболее устойчивых структур олигомеров с указанным выше строением.

На основании расчетов можно заключить, что при замещении атомов водорода на фенильные группы изменяется прочность связи C–S вдоль

основной линейной цепи полимера. На основе этого следует ожидать, что дизамещенные бездефектные ПФС структуры ХХI должны обладать повышенной термостойкостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Surijan P. R.* // Croat. Chem. Acta. 1984. V. 57. № 5. P. 833.
2. *Булгаков Н. Н., Борисов Ю. А., Поповский В. В.* // Кинетика и катализ, 1973. Т. 14. № 2. С. 468.
3. *Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С.* Закономерности и методы расчета химических свойств парафиновых углеводородов. М., 1960. 114 с.
4. *Чаркин О. П.* // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1975. 457 с.
5. *Химмельблau Д.* Прикладное нелинейное программирование. М., 1975. 534 с.
6. *Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М.* // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 8. М., 1980. С. 3.
7. *Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. 470 с.
8. *Павлинов Л. И., Марченко Г. Н., Лебедев Ю. А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 7. С. 1190.
9. *Гурвич Л. В., Каракецев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974. 351 с.
10. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Борисов Ю. А., Некрасов Ю. С.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 767.

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

Поступила в редакцию  
16.VII.1986

#### CALCULATION OF RELATIVE STABILITY AND STRENGTH OF PARTICULAR BONDS IN POLYPHENYLENE SULFIDES

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

#### Summary

Energies of atomization, formation and strength of particular bonds of 22 polymer structures on the basis of polyphenylene sulfides and polyphenylenes have been calculated in the framework of the interacting bonds model. Influence of isomerism and substituents on strength of the bond along the backbone is discussed. Polydibenzothiofene and polythianthrene structures are the most stable forms of polyphenylene sulfides. Substitution of hydrogen atoms with phenyl groups is accompanied by the change of the strength of the C-S bond along the backbone.