

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1998 г. Е. Г. Кипарисова, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 07.10.97 г.

Принята в печать 25.11.97 г.

Из данных по теплотам сгорания и образования рассчитаны термодинамические характеристики большого ряда кремний- и германийорганических полимеров и координационных полимерных комплексов цинка, меди и серебра. Для некоторых классов элементоорганических полимеров установлена связь между термохимическими характеристиками сгорания и образования, строением и составом мономерных звеньев цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Элементоорганические полимеры (ЭОП) обладают широким разнообразием свойств [1–7], благодаря которым многие из них находят широкое техническое применение [4, 5, 8], стимулирующее научные исследования в данной области [9–11].

Существенно важным при исследовании процессов полимеризации является знание термохимических характеристик реакций образования ЭОП из простых веществ при $T = 298.15$ К и стандартном давлении – энталпий сгорания ΔH_c° , энталпий ΔH_f° , энтропий ΔS_f° , функций Гиббса ΔG_f° и логарифмов термодинамических констант равновесия $\lg K_f^\circ$ образования. Их можно использовать, например, для оценок термодинамической разрешенности реакций получения ЭОП, полимераналогичных и интерполимерных реакций с участием ЭОП, а также в качестве исходных величин при разработке энергетических балансов соответствующих промышленных технологий. Кроме того, они представляют интерес для выявления взаимосвязей между составом и структурой ЭОП и энергетическими характеристиками образования полимеров из простых веществ. В этой связи, несмотря на известные трудности измерений энергий сгорания ΔU_c ЭОП, особенно кремнийорганических соединений [12], в последние годы выполнен значительный объем термохимических исследований этого класса полимеров [7, 13, 14]. Опубликованных данных по энталпиям сгорания и образования ЭОП, абсолютным энтропиям

S° (298.15 К) достаточно, чтобы осуществить систематизацию, критический отбор и обработку с целью получения комплекса термохимических характеристик и их зависимостей от состава и структуры повторяющихся мономерных звеньев в макромолекулах полимеров.

Цель настоящей работы – расчет термохимических характеристик ЭОП при $T = 298.15$ К и стандартном давлении по результатам калориметрических измерений следующих полимеров и комплексов: поли-1,1-диметил-1-силметиlena (**I**), поли-1,1-диметил-1-силтриметиlena (**II**), поли-1-фенил-1-метил-1-силтриметиlena (**III**), α,ω -дигидрополивинилендифенилсилина (**IV**), α,ω -дигидрополивинилендифенилгермила (**V**), сополимера регулярно чередующихся звеньев винилендифенилсилила и винилендифенилгермила (**VI**), полидифенилдиэтилсилина (**VII**), полидианизилдиэтилсилина (**VIII**), полидифенилдиэтилгермана (**IX**), поли-2,3,4,5-тетрафенил-1,1-диэтил-1-гермоцикlopентадиена (**X**), полидиметилсилоксана (**XI**), полидиэтилсилоксана (**XII**), полифенилсиликсвиоксана (**XIII**), поли(5-триметилсилилэтил)этиленимина (**XIV**), поливинилфенилдиметилсилина (**XV**), поливинилбензилдиметилсилина (**XVI**), политриметилсилилпропина (**XVII**), поли-N-(β -триметилсилил)-2-норборнена (**XVIII**), поли-N-(β -триметилсилил)этиленимина (**XIX**), поли-N-(β -триметилсилил)триметиленимина (**XX**), полимерного комплекса поли-N-(β -триметилсилил)этиленимина и $ZnCl_2$ (**XXI**), полимерного комплекса поли-N-(β -триметилсилил)триметиленимина и $ZnCl_2$ (**XXII**), винилацетиленида меди (**XXIII**), бутилацетиленида меди (**XXIV**), фенилацетиленида меди (**XXV**), фенилацетиленида серебра (**XXVI**), бензилацетиленида меди (**XXVII**) и фенилэтинил-ацетиленида меди (**XXVIII**). По данным работы [3],

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-07-89026).

ацетилениды меди и серебра являются координационными полимерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

Характеристики изученных образцов ЭОП представлены в табл. 1. Образцы полимеров готовили по методикам, описанным в работах [10, 11, 15–37]. Результаты элементного анализа полимеров, в том числе и для тех, результаты анализа которых не приведены в табл. 1 (II, III, IV, VII и XIII), с точностью, как правило, 0,5 мас.% соответствуют формульному составу повторяющихся мономерных звеньев. По данным PCA (прибор VRS-50UM), большинство изученных полимеров – аморфные вещества, полимер II частично кристалличен, ацетилениды меди и серебра – кристаллические. Значения \bar{M}_n находили по вязкости бензольных растворов полимеров при 298,15 К; \bar{M}_n определяли эбулиометрически.

Аппаратура и методика

Для измерения энергий сгорания использовали усовершенствованный калориметр В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа. Конструкция калориметра и методика опубликованы в работах [12, 38]. Давление кислорода в калориметрической бомбе около 3×10^3 кПа. Используемый в опытах кислород, по данным хроматографического анализа, содержал в качестве примесей азот (0,8 мол.%), окись и двуокись углерода (0,002 мол.%) и углеводороды (0,001 мол.%). Газообразные продукты сгорания каждого опыта анализировали на содержание CO_2 и CO , причем окись углерода не обнаружена ни в одном из опытов. Твердые продукты сгорания подвергали рентгенофазовому анализу

(прибор ДРОН-0,2). Оказалось, что образующиеся в опытах по сжиганию кремнийсодержащих полимеров SiO_2 – аморфная, а германийсодержащих полимеров GeO_2 – кристаллическая; в опытах по сжиганию ацетиленидов серебра и меди образовывались кристаллические Ag и CuO .

Энергетический эквивалент калориметра $W = 75880 \pm 15$ Дж/Ом (средний результат 10 измерений) рассчитывали на основании опытов по сжиганию эталонной бензойной кислоты марки К-1, полученной из Научно-исследовательского института метрологии им. Д.И. Менделеева (НИИМетрологии) Госстандарта РФ (г. Санкт-Петербург); ее энергия сгорания $\Delta U_c = -26454,4$ Дж/г. Значение W указано вместе с удвоенной среднеквадратичной ошибкой измерения σ , вычисленной по формуле

$$\sigma = 2\left(\sum X^2/n(n-1)\right)^{1/2},$$

где X – отклонение каждого результата от среднего, n – число опытов. Определение W проводили перед началом сжигания каждого полимера.

В опытах по сжиганию полимеров V, VI, VII, IX, X, XIV и XV в качестве вспомогательного вещества использовали парафин в отношении 1 : 5. Полимер XIX сжигали в ПЭ ампулах. При сжигании полимеров XXIII–XXVI в качестве вспомогательного вещества использовали эталонную бензойную кислоту в отношении 1 : 2. Энтальпии сгорания парафина и ПЭ $46744 \pm 2,0$ и $43380 \pm 2,0$ Дж/г соответственно предварительно определяли (приведены средние результаты 10 измерений вместе с удвоенной среднеквадратичной ошибкой измерений).

Для каждого полимера проводили 7–9 опытов по сжиганию. Ниже в качестве примера представлены данные опытов по энергии сгорания полимера XV.

$m(\text{пол}), \text{г}$	$m(\text{пар}), \text{г}$	$\Delta R + \Delta(\Delta R), \text{Ом}$	$\frac{m^3(\text{CO}_2)}{m^b(\text{CO}_2)} \times 100 \%$	$-\Delta U_c(\text{пол})$ кДж/моль	$-\Delta U_c^\circ$
0,0718–0,1085	0,5325–0,7658	0,34968–0,50310	99,9–100,2	$6913,2 \pm 5,4$	$6909,5 \pm 5,4$

Приняты следующие обозначения: $m(\text{пол})$, $m(\text{пар})$ – массы исследуемого образца полимера и парафина; $\Delta R + \Delta(\Delta R)$ – изменение сопротивления платинового термометра с поправкой на теплобмен; $\frac{m^3(\text{CO}_2)}{m^b(\text{CO}_2)} \times 100$ – отношение масс углекислого газа, найденного в продуктах сгорания и вы-

численного по химической формуле. $\Delta U_c(\text{пол})$ и ΔU_c° (пол) – мольные энергии сгорания полимера в условиях калориметрической бомбы и при стандартном давлении соответственно. Анализ газообразных продуктов сгорания на CO_2 показал его практически полное соответствие формальному составу. При расчете $\Delta U_c(\text{пол})$ вносили обычные термохимические поправки на сгорание

Таблица 1. Характеристики изученных образцов полимеров

Полимер	Формула повторяющегося звена	ММ звена	Элементный состав, % (расчет/эксперимент)							\bar{M}_n , \bar{M}_n или $[\eta]$, дл/г	Литература
			C	H	Si	Ge	N или O	Cu или Ag	ZnCl ₂		
A. Полидиорганосилметилены											
I		72.183	49.92 49.91	11.17 11.22	38.91 38.89					$\bar{M}_n = 8.8 \times 10^5$	[15, 16]
II		100.237	-	-	-					$\bar{M}_n = 1.5 \times 10^6$	[15, 16]
III		162.309	-	-	-					$\bar{M}_n = 10^5$	[15, 16]
B. Поливинилидендиорганосиланы и германы											
IV		208.338	-	-	-					$\bar{M}_n = 1.2 \times 10^3$	[17]
V		252.842	66.51 65.15	4.78 4.78		28.71 27.85				$\bar{M}_n = 1.4 \times 10^3$	[10, 17, 18]
VI		461.179	72.92 73.65	5.25 5.46	6.09 6.02	15.74 15.54				$\bar{M}_n = 10 \times 10^3$	[17, 18]
В. Полидиэтинилдиорганосиланы и германы											
VII		230.334	-	-	-					$\bar{M}_n = 3.5 \times 10^3$	[19]
VIII		292.413	74.45 73.49	4.86 5.70	9.67 9.01					$\bar{M}_n = 4.5 \times 10^3$	[20]

Таблица 1. (Продолжение)

Полимер	Формула повторяющегося звена	ММ звена	Элементный состав, % (расчет/эксперимент)					\bar{M}_n , \bar{M}_n или $[\eta]$, дл/г	Литера- тура
			C	H	Si	Ge	N или O	Cu или Ag	
IX	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	274.848	69.80 68.91	3.64 4.02		26.52 25.80			$\bar{M}_n = 4.5 \times 10^3$ [21]
X	$\left[\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{C}-\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_6 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	477.106	80.05 78.90	4.22 4.79		15.18 15.19			$\bar{M}_n = 9.5 \times 10^3$ [22]
XI	$\left[\text{tO-Si(CH}_3)_2\right]_n$	74.156	32.40 31.97	8.16 8.24	37.88 37.39	21.58 22.40			$\bar{M}_n = 6 \times 10^5$ [23]
XII	$\left[\text{tO-Si(C}_2\text{H}_5)_2\right]_n$	102.589	47.21 47.01	9.86 10.07	-	27.41 27.32			$[\eta] = 0.42$ [24]
XIII	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	516.767	-	-	-				- [25]
XIV	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	100.237	59.91 59.31	12.07 12.10	28.02 27.30				$\bar{M}_n = 7.5 \times 10^5$ [26]
XV	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_6\text{C}_5-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	162.309	74.00 74.12	8.69 9.03	17.30 17.19				$\bar{M}_n = 3.5 \times 10^4$ $[\eta] = 0.2$ [10, 27]
XVI	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	165.336	74.93 75.28	9.14 9.36	15.93 15.58				$\bar{M}_n = 4.5 \times 10^3$ [10, 27]

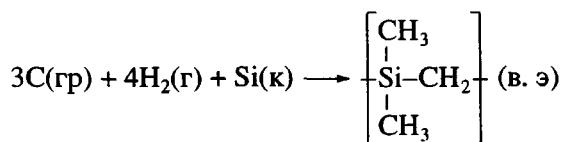
Таблица 1. (Окончание)

Полимер	Формула повторяющегося звена	ММ звена	Элементный состав, % (расчет/эксперимент)							\bar{M}_n , \bar{M}_n или $[\eta]$, дл/г	Литера-тура
			C	H	Si	Ge	N или O	Cu или Ag	ZnCl ₂		
Е. Политриалкил(арил)силилалкины											
XVII		112.247	64.15 62.45	10.77 10.82	25.02 24.69					$\bar{M}_n = 5.9 \times 10^5$ $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^5$ [η] = 4.2	[11]
Ж. Поли(5-замещенные-2-норборнены)											
XVIII		166.341	72.21 71.77	10.97 10.36	-					[η] = 4.4	[28]
3. Силилированные полиметиленимины и их комплексы с хлористым цинком											
XIX	$\text{fN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	143.306	58.74 58.83	11.89 11.82	19.58 19.38		9.79 9.76			-	[29]
XX	$\text{fN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	157.433	61.07 61.12	12.07 11.70	17.86 17.70		8.90 8.59			$\bar{M}_n = 3 \times 10^3$	[16, 30]
XXI	$\text{f}(N-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-$ ZnCl_2	293.557	39.81 39.69	8.06 8.12	13.20 13.14		6.63 6.54		32.30 32.51	-	[31]
XXII	$\text{f}(N-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-$ ZnCl_2	321.611	42.61 41.61	8.49 8.51	12.45 12.12		6.21 6.21		30.20 31.70	-	[16, 32]
И. Ацетилениды меди и серебра											
XXIII	$-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CCu}-$	144.614	41.92 41.83	2.64 2.72				55.44 55.45		-	[33]
XXIV	$-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{CCu}-$	144.680	49.81 49.72	6.27 6.58				43.92 43.70		-	[34]
XXV	$[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CCu}]$	164.670	58.35 58.81	3.04 3.24				61.29 62.05		-	[35]
XXVI	$[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CAg}]$	208.991	45.70 45.57	2.40 2.35				51.90 52.08		-	[36]
XXVII	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CCu}]$	178.701	-	-				-			[37]
XXVIII	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCu}]$	188.696	-	-				-			[37]

хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания, и образование раствора HNO_3 . По значениям ΔU_c вычисляли ΔU_c° (пол) и ΔH_c° (пол). Методика расчетов ΔU_c° (пол) по значениям ΔU_c (пол) аналогична описанной в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов термохимических параметров ЭОП приведены в табл. 2. Энталпии сгорания ΔH_c° вычислены по значениям энергий сгорания полимеров ΔU_c° при стандартном давлении. Методика расчетов подробно описана в работе [12]. Данные табл. 2 относятся к процессам, один из которых приведен ниже в качестве примера



В уравнении реакции в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр – углерод в форме графита, г – газообразный, к – кристаллический, в. э. – высокоэластический.

По значениям ΔH_c° , энталпиям образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, аморфной двуокиси кремния или кристаллических окиси меди и двуокиси германия при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$ [39] вычислили энталпии образования ΔH_f° полимеров V, VI, VII, IX, X, XIV, XIX, XXIII, XXIV, XXV и XXVI.

Для II, I и XI энталпии сгорания и образования вычислены по энталпиям полимеризации ΔH_π° соответствующих мономеров [15, 40] и их стандартным энталпиям образования ΔH_f° (м) [14, 41], поскольку $\Delta H_\pi^\circ = \Delta H_f^\circ$ (п) – ΔH_f° (м), где ΔH_f° (п) – энталпия образования полимера. По абсолютным значениям энтропий ЭОП при $T = 298.15 \text{ K}$ и стандартном давлении [10, 11, 15–37], а также энтропиям углерода в форме графита, газообразных водорода и кислорода, кристаллических кремния, германия, меди, серебра и цинка [39] вычислили энтропии образования ΔS_f° полимеров для тех же физических условий.

Функции Гиббса образования ΔG_f° полимеров рассчитали по значениям ΔH_f° и ΔS_f° для них по формуле

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - 298.15 \text{ K} \times \Delta S_f^\circ$$

Логарифмы термодинамических констант равновесия реакций образования полимеров из простых веществ вычислили по значениям ΔG_f° по уравнению

$$\lg K_f^\circ = -\Delta G_f^\circ / 2.303R \times 298.15 \text{ K}$$

Энталпии сгорания и образования IV найдены по значениям соответствующих величин для VI и V при допущении аддитивности вкладов IV и V в VI. Полученные данные приведены в табл. 2 и заключены в круглые скобки как вычисленные величины. Функцию Гиббса образования IV рассчитали как обычно – по значениям ΔH_f° и ΔS_f° .

Из анализа данных (табл. 1 и 2) следует, что набор изученных ЭОП таков, что он не дает возможности получить какие-либо универсальные количественные зависимости между термохимическими параметрами и составом повторяющегося мономерного звена в полимере. Однако для некоторых классов ЭОП в отдельности это возможно. Например, изученные полидиорганосилметилены (класс А, табл. 1) I и II различаются лишь числом метиленовых групп в повторяющихся мономерных звеньях. То же самое имеет место для полидиорганосилоксанов (класс Г) – XI и XII, силицированных полиметениминов и их комплексов с хлористым цинком (класс 3) – XIX–XXII. Ранее нами [42] и другими авторами [43–48] было показано, что в гомологических рядах полимеров, повторяющиеся мономерные звенья которых различаются лишь числом метиленовых групп, их термодинамические свойства и термохимические параметры образования из простых веществ линейно зависят от n – числа метиленовых групп, поскольку они вносят аддитивные вклады в соответствующие свойства. Так, это характерно для алканов [43], полиолефинов [44], полиалкенов [45], полилактонов [46], полиальдегидов [47] и других полимеров [48] при рассмотрении таких свойств, как теплоемкость, термодинамические функции, термохимические параметры образования и других. С большой долей уверенности можно полагать, что это справедливо и для гомологов ЭОП классов А, Г и З (табл. 2). Исходя из этого, используя данные табл. 2, легко получить зависимости термохимических параметров образования упомянутых ЭОП от n . Общий вид зависимостей такого типа представлен уравнением

$$-\Delta X_Y = \Delta X_{Y1} + \Delta X_Y(\text{CH}_2)(n - 1),$$

Таблица 2. Энталпии сгорания и термохимические параметры образования элементоорганических полимеров при $T = 298.15 \text{ К}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$ в расчете на 1 моль повторяющегося звена полимеров

Полимер	Физическое состояние	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$-\Delta G_f^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$	$-\lg K_f^\circ$
		кДж/моль	кДж/моль			
А. Полидиорганосилметилены						
I	в. э	3199.1 ± 4.9	170.6 ± 4.9	400.9 ± 0.8	51.1 ± 5.1	-8.95
II	к	4520.6 ± 5.7	207.8 ± 5.7	636.5 ± 1.0	18.0 ± 6.0	-3.15
	в. э	4527.9 ± 5.7	200.5 ± 5.7	612.7 ± 1.0	17.8 ± 6.0	-3.12
III	в. э	-	-	714.7 ± 2.1	-	-
Б. Поливинилендиорганосиланы и германы						
IV	в. э	(8019)*	(107)*	714.8 ± 2.6	$(-7.8)^*$	13.66
V	в. э	8051 ± 6	-273 ± 6	571 ± 2	-444 ± 7	77.78
VI	с	1670 ± 10	-166 ± 10	1193.0 ± 5.0	-522 ± 11	29.08
В. Полидиэтинилдиорганосиланы и германы						
VII	с	9070	-448	479	-591	103.53
VIII	с	-	-	945.8 ± 4.7	-	-
IX	с	8853 ± 7	-574 ± 7	468.0 ± 1.1	-714	125.07
X	с	16860 ± 12	-859 ± 12	1002 ± 1	-1158 ± 12	202.85
Г. Полидиорганосилоксаны						
XI	ж	2004.6 ± 3.3	-548.5 ± 4.6	369.8 ± 4.8	438.2 ± 4.8	-76.76
XII	ж	-	-	581.5 ± 1.1	-	-
XIII	с	-	-	1886.4 ± 5.3	-	-
Д. Поливинилорганосиланы						
XIV	с	4532.1 ± 7.5	47.3 ± 7.5	641.0 ± 1.3	-143.8 ± 7.9	25.19
XV	с	6920.8 ± 5.4	84.5 ± 5.4	742.6 ± 1.9	-136.9 ± 6.0	23.98
XVI	в. э	-	-	832.1 ± 2.3	-	-
Е. Политриалкил(арил)силилалкины						
XVII	с	-	-	645.8 ± 1.5	-	-
Ж. Поли(5-замещенные-2-норборнены)						
XVIII	с	-	-	970.1 ± 2.2	-	-
З. Силицированные полиметиленсилилы и их комплексы с хлористым цинком						
XIX	в. э	5853.0 ± 8.4	228.0 ± 8.4	970.4 ± 1.8	-61.3 ± 10.2	5.48
XX	в. э	-	-	1070.6 ± 2.0	-	-
XXI	с	-	-	1090.9 ± 3.4	-	-
XXII	с	-	-	1438.8 ± 3.5	-	-
И. Ацетилениды меди и серебра						
XXIII	к	2456.0 ± 1.7	-296.0 ± 2.8	119.3 ± 1.0	-331.8 ± 3.1	58.12
XXIV	к	3877.0 ± 2.6	-73.2 ± 3.5	474.3 ± 0.7	-214.6 ± 3.7	37.59
XXV	к	4316.0 ± 1.3	-296.0 ± 2.1	231.6 ± 0.7	-365.0 ± 2.3	63.94
XXVI	к	4209.0 ± 1.7	-346.0 ± 1.7	215.4 ± 0.8	-410.0 ± 1.9	71.82
XXVII	к	-	-	344.0 ± 1.0	-	-
XXVIII	к	-	-	214.2 ± 0.6	-	-

* Расчетные значения параметров.

где ΔX_Y – тот или иной термохимический параметр: ΔH_c° , ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° , а Y – индексы “с” или “ f ”, ΔX_{Y1} – соответствующий параметр образования для первого члена того или иного гомологического ряда ЭОП. $\Delta X_Y(\text{CH}_2)$ – вклад группы CH_2 в соответствующий параметр. Например, для по-



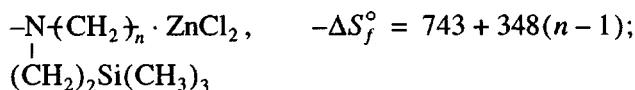
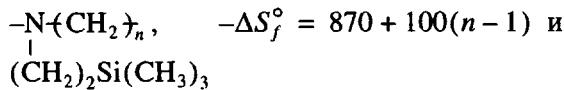
$$-\Delta H_c^\circ = 3199 + 664(n-1) \text{ в кДж/моль}$$

$$-\Delta H_f^\circ = 171 + 15(n-1) \text{ в кДж/моль}$$

$$-\Delta S_f^\circ = 401 + 106(n-1) \text{ в Дж/(моль К)}$$

$$-\Delta G_f^\circ = 51 - 17(n-1) \text{ в кДж/моль.}$$

Для полидиметилсиликремнина ($n=2$), термохимические параметры которого экспериментально не изучены, они легко могут быть получены по приведенным выше уравнениям: $\Delta H_c^\circ = -3863 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_f^\circ = -186 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_f^\circ = -507 \text{ Дж/(моль К)}$, $\Delta G_f^\circ = -34 \text{ кДж/моль}$. Для силицированных полиметилениминов и их комплексов с хлористым цинком (класс 3):



оба значения ΔS_f° в Дж/(моль К).

Для полидиорганосилоксанов (класс Г) $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ $-\Delta S_f^\circ = 370 + 106n$.

Исходя из этого, энтропия образования, например, для полиметилэтилсиликремана, экспериментальных данных для которого также нет, составляет -476 Дж/(моль К) .

Сравнение термохимических параметров однотипных ЭОП кремния и германия, меди и серебра, имеющих соответственно одинаковые органические заместители, приводит к выводу о том, что у германьевых производных численные значения параметров больше, чем у кремниевых, так же как и у производных серебра, по сравнению с производными меди. Например, у V ΔH_c° на 32 кДж/моль больше, чем у IV, ΔH_f° на 166 кДж/моль, ΔS_f° на

144 Дж/(моль К) и ΔG_f° на 366 кДж/моль; у ацетиленидов XXVI и XXV ΔH_c° на 107 кДж/моль больше, ΔG_f° на 45 кДж/моль и ΔS_f° на 16 Дж/(моль К), однако ΔH_f° у XXV, наоборот на 50 кДж/моль больше, чем у XXVI.

Выявленные факты обусловлены, по-видимому, различием энергий Ge–C и Si–C-связей, а также энергий образования кристаллических оксидов германия и кремния. В заключение отметим еще одно наблюдение: для изученных ЭОП Si, Ge и Cu мольные энталпии сгорания убывают в соответствующих рядах полимеров по мере увеличения в повторяющихся мономерных звеньях количества атомов углерода. Например, ΔH_c° меняется в рядах $\text{SiC}_3\text{H}_8 < \text{SiC}_5\text{H}_{12} \dots < \text{SiC}_{16}\text{H}_{10}$ или $\text{GeC}_{14}\text{H}_{12} < \text{GeC}_{16}\text{H}_{10} \dots < \text{GeC}_{32}\text{H}_{20}$ и $\text{CuC}_4\text{H}_3 < \text{CuC}_6\text{H}_9 < \text{CuC}_8\text{H}_5$. Это связано с тем, что в энталпию сгорания перечисленных соединений вносится большой энергетический вклад от образования CO_2 при сгорании рассматриваемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1195.
- Виноградова С.В. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1966. С. 59.
- Сладков А.М. Полисопряженные полимеры. М.: Наука, 1989.
- Андианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973.
- Coffereg C.N. Pat. 89174478 Great Britain. 1990.
- Sonagashira K., Takanashi S., Hagihara // Macromolecules. 1997. V. 10. № 4. P. 879.
- Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1997.
- Колков В.В., Дургарьян С.Г., Новицкий Э.Г., Наметкин Н.С. / Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 4. С. 838.
- Помогайло А.Д., Бравая Н.М., Разумов В.Ф., Волшановский С.В., Кащенко Н.А., Березовский В.В., Кудаев А.М., Иваненко А.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 12. С. 2922.

10. Лебедев Н.К. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1980.
11. Бокарев А.К., Волков В.В., Колюжная Н.Э., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 117.
12. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Ч. 2.
13. Ключников В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Ин-т органической химии, 1989.
14. Генчель В.Г., Демидова Н.В., Наметкин Н.С., Гусельников Л.Е., Волнина Э.А., Бурдаков Е.Н., Водвин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 10. С. 2337.
15. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Лебедев Н.К., Ушаков Н.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1140.
16. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1978.
17. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Лебедев Н.К., Сладков А.М., Васнева Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 338.
18. Лебедев Н.К., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Сладков А.М., Васнева Н.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 3. С. 555.
19. Лебедев Н.К., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Сладков А.М., Васнева Н.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 6. С. 1405.
20. Лебедев Б.В., Милов В.И., Сладков А.М., Лунева Л.К. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2457.
21. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Милов В.И., Сладков А.М., Васнева Н.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 8. С. 1790.
22. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Сладков А.М., Васнева Н.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 6. С. 1459.
23. Лебедев Б.В., Мухина Н.Н., Кулагина Т.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1297.
24. Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Свистунов В.С., Папков В.С., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2476.
25. Тихонова О.А., Цветкова Л.Я., Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1973. Вып. 1. С. 21.
26. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В., Цветкова Л.Я., Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Хотимский В.С., Кипарисова Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1421.
27. Лебедев Б.В., Лебедев Н.К., Хотимский В.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 3. С. 629.
28. Lebedev B., Smirnova N., Novosyolova N., Makovetskii K., Ostrovskaya I. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 1807.
29. Лебедев Б.В., Цветкова Л.Я., Кипарисова Е.Г., Перченко В.Н., Сытов Г.А., Рабинович И.Б. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 626.
30. Лебедев Б.В., Евстропов А.А., Перченко В.Н., Ледина Л.Е. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 4. С. 1053.
31. Лебедев Б.В., Арон Б.М., Цветков В.Г., Перченко В.Н., Сытов Г.А., Рабинович И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 681.
32. Евстропов А.А., Лебедев Б.В., Ледина Л.Е., Перченко В.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 4. С. 1052.
33. Быкова Т.А., Лебедев Б.В. // Химия элементоорганических соединений. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1981. С. 86.
34. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Сладков А.М., Кипарисова Е.Г., Гольдинг Н.Р. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 60. С. 724.
35. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Мухина Н.Н., Сладков А.М., Гольдинг Н.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 8. С. 1880.
36. Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Мухина Н.Н., Гольдинг Н.Р., Сладков А.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 468.
37. Лебедев Б.В., Быкова Т.А. Черкассы, 1981. 15 с. – Деп. в ОНИИТЭХим 15.04.81, № 359хп-Д81.
38. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975. Вып. 4. С. 109.
39. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–5.
40. Андрианов К.А., Годовский Ю.К., Свистунов В.С., Папков В.С., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1326.
41. Игнатьев В.Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО АН СССР, 1988.
42. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
43. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1967.
44. Лебедев Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 12. С. 11.

45. *Lebedev B., Smirnova N.* // *Makromol. Chem. Phys.* 1994. V. 195. P. 35.
46. *Lebedev B., Yevstropov A.* // *Makromol. Chem.* 1984. B. 185. № 6. S. 1235.
47. *Васильев В.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. тех. ун-т, 1994.
48. *Смирнова Н.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский химико-технологический ин-т, 1989.

Thermochemical Parameters of Organoelement Polymers

E. G. Kiparisova and B. V. Lebedev

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—The thermodynamic parameters were calculated for a wide variety of organosilicon and organogermainium polymers and coordination polymer complexes of zinc, copper, and silver using the values of the heats of combustion and formation. A relationship between the thermochemical parameters of combustion and formation and the structure and composition of the monomer units was established for several groups of organoelement polymers.