

УДК 541(64+49):547.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕНДРИТНОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНА ДЛЯ ОБЛАСТИ 0–500 К

© 1999 г. К. В. Кирьянов*, Б. В. Лебедев*, М. Н. Бочкарев**

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

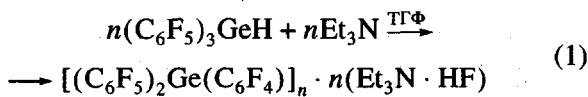
**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Принята в печать 30.06.99 г.

По данным калориметрических измерений получены стандартные значения энталпий, энтропий и функций Гиббса реакции одностадийного синтеза дендритного перфторированного полифениленгермана поликонденсацией *tris*-(перфторфенил)германа для области 0–500 К. Анализируются зависимости термодинамических характеристик от физических состояний реагентов и температуры. Выявлено, что рассмотренная реакция не имеет ни нижней, ни верхней предельной температуры, она всюду термодинамически разрешена, и химическое равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера.

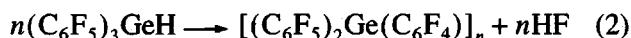
Дендритный перфторированный полифениленгерман (ПФГ) получают в условиях неконтролируемого одностадийного синтеза по реакции поликонденсации *tris*-(перфторфенил)германа (ТПФФГ) [1, 2]. Образование полимера происходит при обычной температуре в процессе добавления триэтиламина к раствору ТПФФГ в ТГФ. Реакцию можно представить следующей схемой:



ММ образующегося ПФГ обычно близка к 1.5×10^5 при значении $M_w/M_n = 1.3$ [3]. Показано [4, 5], что макромолекулы ПФГ имеют сферическую форму с диаметром сфер 50–55 Å. Полимер характеризуется высокой термостойкостью (при нагревании его в течение 1 ч при 700 К уменьшение массы не превышает 5%), хорошей растворимостью в обычных органических растворителях и очень низким значением вязкости растворов [5].

В работах [6, 7] опубликованы результаты изучения термодинамических свойств ПФГ и ТПФФГ методами прецизионной вакуумной адабатической и динамической калориметрии в области 5–550 К: температурные зависимости теплопроводности, температуры, энталпии и энтропии физических превращений, термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$.

Термодинамические характеристики реакций синтеза ПФГ не изучались, хотя теоретический и практический интерес к ним вполне очевиден. В связи с этим цель настоящей работы – получение термодинамических характеристик реакции



для области температур 0–500 К, а также определение энталпии реакции (1) прямым калориметрированием при 298.15 К и стандартном давлении; выявление зависимостей энталпии, энтропии и функции Гиббса реакции (2) от физического состояния реагентов и температуры; определение верхней или нижней предельной температуры этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики использованных реагентов и растворителей

ТПФФГ получали по методике, подробно описанной в работе [8]. Триэтиламин очищали по методике [9]. ТГФ тщательно высушивали: выдерживали и кипятили над KOH, перегоняли при кипчении над металлическим натрием и вновь кипятили с бензофеноном до появления устойчивой синей окраски раствора; ТГФ хранили в темноте без доступа воздуха. Фтористоводородная кислота, использовавшаяся в экспериментах, представляла собой коммерческий продукт квалификации х. ч. ПФГ получали добавлением к раствору ТПФФГ в ТГФ избытка триэтиламина. Образовавшийся полимер представлял собой аморфный порошок светло-желтого цвета, который превращался в жидкость при температуре около 500 К; выход полимера составлял 93%; молекулярная масса ПФГ

$$1.7 \times 10^5, d_4^{20} = 2.29 \text{ г/см}^3.$$

Найдено, %:	C 39.7;	F 47.2;	Ge 14.3.
Вычислено, %:	C 40.0;	F 47.9;	Ge 13.1.

Аппаратура и методики калориметрических измерений

Калориметрические измерения проводили в микрокалориметре типа Кальве – ДАК1-1А. Конструкция калориметра и методики работы описаны в публикациях [10, 11]. Чувствительность его измерительных термобатарей не менее 0.12 В/Вт. Дрейф чувствительной схемы – не более 0.73×10^{-6} В/град. Минимальная измеряемая мощность 10^{-6} Вт, а максимальная 0.3 Вт. Электрическая схема обеспечивает измерение не менее 98% энергии тепловыделения. Погрешность измерений микрокалориметра, а также отсутствие систематической ошибки определяли по интегральной энталпии растворения химически чистого обезвоженного хлорида калия в дистиллированной воде. В результате выявили, что погрешность отдельных измерений энталпии растворения KCl находится в пределах 5%, а ошибка в определении среднего результата, выраженного доверительным интервалом с вероятностью 95%, не превышает 2%. С такой точностью результаты наших опытов совпадали с результатами, опубликованными в работе [12], квалифицированными как наиболее точные.

Загрузку исследуемых веществ в калориметрическую ячейку из тефлона и процесс смешения веществ в ней проводили в атмосфере сухого аргона. Одно из веществ или смесь помещали в запаянную тонкостенную стеклянную ампулу – вакуумированную или наполненную аргоном. Ампулу при помощи специального приспособления вставляли в калориметрическую ячейку (высотой 0.11 м и диаметром 0.01 м) измерительного блока микрокалориметра. В ячейку предварительно вводили другое вещество, которое представляло собой жидкость или раствор. После установления теплового равновесия между измерительным блоком калориметра и ячейкой с исследуемыми веществами проводили процесс смешения реагентов путем разбивания тонкостенной стеклянной ампулы о дно ячейки. Специальное приспособление обеспечивало полное смешение компонентов и интенсивное перемешивание их в калориметрической ячейке.

Для взвешивания веществ использовали весы ВЛР-20 с чувствительностью 5×10^{-9} кг и погрешностью 1×10^{-7} кг.

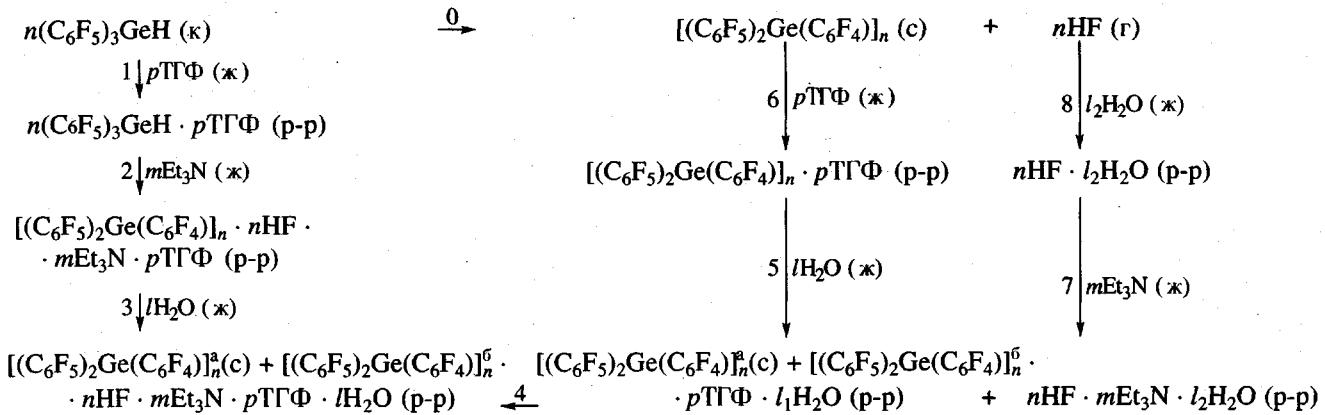
В конечный результат опытов вносили поправку, которая учитывала энергию разбивания стеклянной ампулы, перемешивания образующейся смеси и испарения растворителя в свободный объем ампулы. Для определения величины поправки специально проводили холостые опыты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция (2) прямого превращения ТПФФГ в дендритный ПФГ не происходит по термодинамическим или кинетическим причинам, или, может быть, по тем и другим. Чтобы выявить возможность ее протекания с термодинамической точки зрения, необходимо определить стандартную функцию Гиббса ΔG° этой реакции, которая связана с энталпией ΔH° и энтропией ΔS° той же реакции уравнением

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

Если ΔG° реакции окажется отрицательной, то это означает, что равновесие ее сдвинуто в сторону образования полимера, причем степень его смешения вправо определяется численным значением ΔG° . Следовательно, экспериментальная задача сводится к определению численных значений ΔH° и ΔS° реакции. Энталпию можно получить из следующего цикла превращений:



На схеме 0, 1, 2, ..., 8 – номера соответствующих процессов, n , m , p , l , l_1 , l_2 – числа молей реагентов, физические состояния которых обозначены как к – кристаллический, с – стеклообразный, ж – жидкий, г – газообразный, р-п – реагенты в растворе; $l = l_1 + l_2$; индекс “а” означает, что полимер находится в осадке, а “б” – в растворе.

В соответствии с первым началом термодинамики

$$\oint dH \equiv 0, \quad (4)$$

т.е. при постоянных температуре и давлении сумма энталпий превращений в замкнутом цикле равна нулю. В нашем конкретном случае для процессов, приведенных на схеме, уравнение (4) представляет собой алгебраическую сумму энталпий

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_7^\circ - \Delta H_8^\circ - \Delta H_0^\circ = 0, \quad (5)$$

где ΔH_1° , ΔH_2° , ..., ΔH_0° – энталпии процессов 1, 2, ..., 8, 0 при стандартном давлении ($p = 101.325$ кПа) и $T = 298.15$ К.

Выразив энталпию процесса под номером “0”, получим уравнение для расчета энталпии прямого превращения ТПФФГ в ПФГ в массе при указанных физических условиях.

Для расчета ΔH_0° значения всех энталпий в уравнении (5), кроме ΔH_8° , измерили экспериментально. Заметим, что некоторые из них представляют самостоятельный интерес, особенно, например ΔH_2° , поскольку она соответствует реально протекающему процессу поликонденсации ТПФФГ в ПФГ в растворе ТГФ под влиянием Et_3N (в тексте это реакция (1), на схеме процесс 2). Для опреде-

ления энталпий процессов 1–7 проводили три серии опытов (в серии по пять–шесть опытов для каждого процесса). Энталпию ΔH_i° измерили при соотношениях мономера ТПФФГ и растворителя ТГФ $p : n = 64, 28$ и 21 . Получили соответственно мольные энталпии растворения 27.3, 25.7 и 25.2 кДж/моль.

Опыты по измерению энталпии процесса 2 (схема) проводили при мольных отношениях мономера и Et_3N $n : m = 1 : 2$ в ТГФ, мольное отношение которого к мольному содержанию мономера в растворе $p : n = 64, 28$ и 21 . Оказалось, что с повышением концентрации мономера в растворе (с уменьшением $p : n$) тепловыделение возрастает; в приведенных опытах оно было 173, 208 и 218 кДж/моль ПФГ соответственно с учетом глубины протекания процесса. Этот экспериментальный факт мы связываем с увеличением степени превращения мономера в полимер по мере того, как в опытах растет исходная концентрация ТПФФГ. В последующих экспериментах для определения ΔH_2° , соответствующей 100%-ному выходу ПФГ, мы провели серию опытов, в которых мольные отношения ТПФФГ и Et_3N $n : m$ составляли от 1.6 до 2.1, в то время как мольные отношения ТГФ к ТПФФГ изменяли от 614 до 21. В этих опытах тепловыделение плавно увеличивалось от 28 до 207 кДж/моль ПФГ. При этом, по нашим оценкам, выход ПФГ изменяется от 12% при $p : n = 614$ до 93% при $p : n = 1$ (последнему значению выхода ПФГ соответствует тепловыделение, равное 225 кДж/моль; оно получено экстраполяцией зависимости Q от $p : n$ к $p : n = 1$). Пересчет тепловыделения к 100%-ному превращению мономера в полимер при проведении реакции в концентрированном растворе ТГФ приводит к значению $\Delta H_2^\circ = -240 \pm 5$ кДж/моль.

При определении энталпии процесса 3 – выливания полимера водой из реакционной смеси – количество молей воды l брали одним и тем

же (166.7×10^{-3}), мольные количества полимера, триэтиламина и ТГФ в растворе были разными. В первом опыте $n = 0.03653 \times 10^{-3}$, $m = 0.0731 \times 10^{-3}$ и $p = 2.320 \times 10^{-3}$, во втором 0.06854×10^{-3} , 0.1433×10^{-3} и 1.931×10^{-3} и в третьем 0.07934×10^{-3} , 0.1780×10^{-3} и 1.657×10^{-3} соответственно. Во всех этих опытах из раствора высаживается не весь полимер, а лишь часть его. Часть ПФГ, выпавшую в осадок, мы пометили на схеме буквой "а", а оставшуюся в растворе — буквой "б". Заметим, что процессы 3, 4, 5, 7 и 8 нам потребовались для того, чтобы замкнуть цикл превращений. В результате измерений получили следующие значения ΔH_3° : в первом опыте 970 кДж/моль ПФГ, во втором 475 и в третьем 386. При анализе полученных результатов мы сделали вывод об определяющем вкладе в энталпию процесса 3 энергий взаимодействий ТГФ и Et_3N с водой. В специальных опытах по измерению энталпии растворения ТГФ и Et_3N в воде получили $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$ (ТГФ в H_2O) = -14.1 ± 0.1 кДж/моль ТГФ и $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$ (Et_3N в H_2O) = -7.0 ± 0.1 кДж/моль Et_3N . Видно, что ΔH_3° убывает по мере того, как в реакционной смеси уменьшается содержание ТГФ.

Процесс 4 (схема) представляет собой смешение водного раствора HF и Et_3N с водным же раствором ТГФ в присутствии ПФГ. В опытах варьировали мольные количества Et_3N от 0.08×10^{-3} до 0.125×10^{-3} , HF от 0.038×10^{-3} до 0.057×10^{-3} , I_1 от 25×10^{-3} до 82×10^{-3} , ПФГ от 0.03844×10^{-3} до 0.05671×10^{-3} , ТГФ от 3.091×10^{-3} до 1.084×10^{-3} и H_2O от 190×10^{-3} до 37×10^{-3} . Получили 7.6, 7.0 и 7.2 кДж/моль ПФГ.

Энталпия смешения раствора ПФГ в ТГФ с водой ΔH_5° (процесс 5 на схеме) измерена в восемь опытах. В опытах варьировали мольные количества ПФГ, ТГФ и H_2O . В первом опыте, например, количество веществ составляло 0.03794×10^{-3} (ПФГ), 2.409×10^{-3} (ТГФ) и 148.4×10^{-3} моль (H_2O), во втором 0.09355×10^{-3} , 2.638×10^{-3} и 166.7×10^{-3} моль, в третьем 0.12180×10^{-3} , 2.543×10^{-3} , 176.7×10^{-3} моль. Получили соответственно -766 , -338 и -251 кДж/моль ПФГ. Здесь значение энталпии определяется в основном энергией, выделяющейся при взаимодействии ТГФ с водой. Как и в процессе 3, часть ПФГ высаживается из раствора, а часть его остается в растворе, при этом мы сохранили их обозначения: "а" и "б".

Энталпию растворения ПФГ в ТГФ ΔH_6° (процесс 6 на схеме) измерили в 10 опытах. Мольные соотношения растворителя и полимера в опытах — от 64 до 21. В результате получили тепловые эффекты в пределах $-9.1 \dots -9.2$ кДж/моль

ПФГ. Энталпию смешения Et_3N с водным раствором HF измерили, варьируя количество Et_3N от 0.50421×10^{-3} молей в первом опыте, до 0.62218×10^{-3} — во втором и до 0.6284×10^{-3} — в третьем. Количество HF составляло 0.2401×10^{-3} , 0.2828×10^{-3} и 0.3142×10^{-3} , воды 156.1×10^{-3} , 183.6×10^{-3} и 204.2×10^{-3} молей. Получили значения энталпии процесса 7 (схема), равные -45.7 , -43.4 и -48.4 кДж/моль Et_3N .

Энталпию растворения газообразного HF в воде $\Delta H_8^\circ(\text{HF} \cdot 650 \text{H}_2\text{O}) = -19.3$ кДж/моль взяли из работы [13].

Подставив значения ΔH_1° , ΔH_2° , ΔH_3° , ..., ΔH_8° в уравнение (4), полученные в каждой из трех серий измерений, вычислили ΔH_0° , равные -267 , -241 и -244 кДж/моль. Среднеарифметическое этих значений -251 ± 15 кДж/моль приняли за ΔH_0° .

Представлялось интересным оценить энталпию этой реакции по энергиям диссоциации разрывающихся и образующихся в процессе реакции межатомных связей. В соответствии с уравнением реакции (2) в процессе ее протекания разрушаются связи Ge—H и C—F, а образуются Ge—C и H—F. Энергии диссоциации этих связей D(Ge—H) = 310.5, D(C—F) = 510 ± 5 , D(Ge—C) = 460 ± 21 и D(H—F) = $= 565.6 \pm 0.6$ кДж/моль, $\Delta H_0^\circ(g; g, g) = [D(\text{Ge—H}) + D(\text{C—F})] - [D(\text{Ge—C}) + D(\text{H—F})]$. Подставив численные значения энергий диссоциации связей, получили $\Delta H^\circ(g; g, g) = -200 \pm 26$ кДж/моль. Это значение $\Delta H^\circ(g; g, g)$ относится к реакции, протекающей между реагентами в идеальном газообразном состоянии и $T = 298.15$ К.

Значения энергий диссоциации связей взяты в справочнике [13]. Как и в случае реакции, протекающей с участием мономера и полимера в конденсированном состоянии (ТПФФГ — стеклообразный, ПФГ — кристаллический), энталпия реакции — большая отрицательная величина.

Используя полученное значение ΔH_0° (далее обозначили ΔH_0° как ΔH°) и результаты изучения термодинамических свойств реагентов, опубликованные в работах [6, 7, 14], рассчитали термодинамические характеристики реакции (2) для области температур 0–500 К (таблица). Энталпию вычислили по формуле Кирхгоффа

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta C_p^\circ(T) dT + \sum \Delta H_{\text{пп}}^\circ(T_{\text{пп}}^\circ), \quad (6)$$

где $\Delta H^\circ(T)$ — энталпия реакции при любой температуре в интервале 0–500 К, а $\Delta H^\circ(298.15 \text{ K})$ — при

Энталпии ΔH° , энтропии ΔS° , функции Гиббса ΔG° реакции (2) превращения ТПФФГ в ПФГ для области 0–500 К

T, K	Физическое состояние реагентов*			$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	ΔS° , Дж/моль K	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
	ТПФФГ	ПФГ	HF			
0	к	с	г	255	24	255
100	к	с	г	253	151	268
200	к	с	г	252	159	284
298.15	к	с	г	251	162	299
400	к	с	г	248	170	316
500	ж	в. э	г	279	92	325

* к – кристаллический, с – стеклообразный, в. э – высокоэластичный, ж – жидкий, г – газообразный.

$T = 298.15$ K; $\Delta C_p^\circ(T)$ – разность теплоемкостей реагентов (ПФГ, HF и ТПФФГ) при соответствующих температурах T ; $\Delta H_{\text{пр}}^\circ$ – энталпия физических превращений при температурах этих превращений $T_{\text{пр}}^\circ$.

Видно (таблица), что во всей изученной области температуры энталпия и функция Гиббса реакции отрицательны и возрастают по абсолютной величине с повышением температуры. Энтропия реакции, наоборот, всюду положительна и в области 0–400 K увеличивается с ростом температуры. При переходе через температуру плавления мономера $T_{\text{пл}}^\circ = 405.5 \pm 0.6$ K [7] происходит скачкообразное изменение ΔH° и ΔS° из-за вклада в энталпию и энтропию реакции соответственно энталпии и энтропии плавления мономера $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 34.9 \pm 0.5$ кДж/моль и $\Delta S_{\text{пл}}^\circ = 86.1 \pm 1.5$ Дж/моль K [7]. Известно, что фазовые переходы в исходных реагентах приводят к уменьшению энталпий и энтропий реакций при температурах превращений и, наоборот, к увеличению этих параметров, если фазовые превращения происходят в продуктах реакции.

Энтропии реакции рассчитаны по абсолютным значениям энтропий реагентов при соответствующих температурах. Для ПФГ, находящегося в изученной области температуры в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, учтена нулевая (остаточная) энтропия $S^\circ(0)$, которую мы приравняли к его конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}^\circ = 24$ Дж/моль K, опубликованной в работе

[7]. Обоснование этого описано, например, в работе [15].

Известно, что реакции, у которых $\Delta H^\circ < 0$, а $\Delta S^\circ > 0$, не имеют ни верхней, ни нижней предельной температуры. Рассматриваемая реакция получения ПФГ относится именно к этому типу реакций. Получилось, что ΔG° всюду меньше нуля. Это означает, что при любой температуре в рассматриваемой области равновесие реакции смещено вправо, причем, учитывая численное значение стандартной функции Гиббса, можно сделать вывод о практически полном смещении этого равновесия в сторону образования ПФГ. Кроме того, так как $\Delta G^\circ < 0$, образующийся полимер всюду термодинамически устойчив, и его деполимеризация в исходный мономер не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
- Бочкарев М.Н., Семчиков Ю.Д., Силкин В.Б., Шерстяных В.И., Майорова Л.П., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 643.
- Масникова И.Б., Изволенский В.В., Сундуков А.Н., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1223.
- Силкин В.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1992.
- Бочкарев М.Н., Каткова М.А. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1106.
- Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 999.
- Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Васильев В.Г. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 2. С. 199.
- Bockarev M.N., Maiorova L.P., Vyazankin N.S. // Organometal. Chem. 1973. V. 55. P. 89.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 431.
- Гальперин А.Н., Колесок Ю.Р., Шашкинов Л.Б., Гермер Ю.Э. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 533.
- Кальве Э., Пратт А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 139.
- Johnson G.R., Smith P.N., Hubbard W.N. // J. Chem. Thermodynamics. 1973. V. 5. № 6. P. 973.
- Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 18.
- Термодинамические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1965. № 1. С. 42.
- Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Учебное пособие. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1989. С. 34.

Thermodynamic Characteristics of the Synthesis of Dendritic Perfluorinated Poly(phenylene germane) in the 0–500 K Range

K. V. Kir'yanov*, B. V. Lebedev*, and M. N. Bochkarev**

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

**Razuvaev Institute of Metalloorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract—Standard values of the enthalpy, entropy, and Gibbs energy for a single-stage synthesis of dendritic perfluorinated poly(phenylene germane) using the reaction of tris(perfluorophenyl)germane polycondensation were determined using the results of calorimetric measurements in the 0–500 K range. Dependence of the thermodynamic parameters on the temperature and state of reagents is analyzed. It was found that the polycondensation reaction has neither lower nor upper limiting temperatures: the process is thermodynamically allowed in the entire temperature range studied, and the chemical equilibrium is almost completely shifted toward the polymer formation.