

УДК 541.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. БОЧВАР, И. В. СТАНКЕВИЧ, Е. С. КРОНГАУЗ,
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

О КАЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Изучение термической и термоокислительной деструкции ряда полигетероариленов — полимеров, содержащих в макромолекулах ароматические карбо- и гетероциклы, показало, что слабым местом в полимерной цепи являются гетероциклы, с разрушения которых всегда начинается деструкция полимеров этого типа ⁽¹⁾. В связи с этим нами сделана попытка связать термостойкость исследованных полимеров непосредственно с электронным строением входящих в макромолекулу гетероциклов. В качестве первого шага в этом направлении нами выполнен расчет ряда пятичленных гетероциклов в π -электронном приближении Хюккеля в системе параметров, предложенных Пюльманами ^(1, 2). В этих работах показано, что некоторые характеристики π -электронного строения пятичленных гетероциклов качественно коррелируются с термостойкостью соответствующих макромолекул. Так, например, полная энергия π -электронов для 1, 3, 4-оксадиазолов оказалась меньше, чем энергия 1, 2, 4-оксадиазолов. Макромолекулы, синтезированные на основе 1, 3, 4-оксадиазолов, являются более термостойкими. Было показано также, что наименьший порядок π -связи X—C соответствует связи O—C в оксадиазоле и наибольший — связи S—C в тиадиазоле. Термостойкость соответствующих макромолекул растет в том же направлении. Последнее обстоятельство может служить подтверждением и, в известном смысле, обоснованием гипотезы о том, что термический распад молекул начинается с разрушения пятичленного гетероцикла, и именно с разрыва наиболее «слабой» связи. Эти результаты были получены нами в π -электронном приближении и, естественно, не учитывали влияния σ -электронов, роль которых в вопросах прочности молекул является основной.

В настоящей работе мы продолжили исследование электронного строения пятичленных гетероциклов с целью изучить влияние σ -электронов на установленное ранее соответствие между π -электронным строением пятичленных гетероциклов и термостойкостью соответствующих макромолекул. В качестве метода расчета использован расширенный метод Хюккеля — метод Гофмана.

Сделаны следующие предположения: пятичленные кольца выбирались в виде правильного пятиугольника со стороной 1,4 Å; расстояния CH и NH приняты равными 1,1 Å; потенциалы ионизации валентных состояний атомов выбраны по Хинце и Джаффе ⁽³⁾ и приняты равными (в э.в.): H(1s) 13,6; C(2s) 21,01; C(2p) 11,27; N(2s) 26,92; N(2p) 14,20; O(2s) 36,07; O(2p) 18,50; S(3s) 20,08; S(3p) 13,32. Недиagonальные матричные элементы матрицы-энергии определялись по формуле $H_{ij} = 0,5 K (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij}$, $K = 1,75$, где S_{ij} интеграл перекрывания. Показатели слейтеровских экспонент приняты равными для H 1,00; для C 1,625; N 1,950; O 2,275; S 1,817.

Расчет проводился на БЭСМ-3 по программе, разработанной в ⁽⁴⁾. Результаты расчета приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Из табл. 1 следует, что для рассмотренных нами в ⁽⁶⁾ оксадиазолов метод Гофмана приводит к тем же соотношениям между величинами их пол-

ных энергий, которые были получены в π -электронном приближении Хюккеля. Так, для 1, 3, 4-оксадиазола полная энергия равна $-532,120$ эв, а для 1, 2, 4-оксадиазола $-531,084$ эв. Из этих формул следует неравенство для энергий этих соединений, аналогичное тому, которое установлено нами в π -электронном приближении в ⁽⁶⁾. В то же время из табл. 1 следует, что увеличение полной энергии для всех рассмотренных нами соединений про-

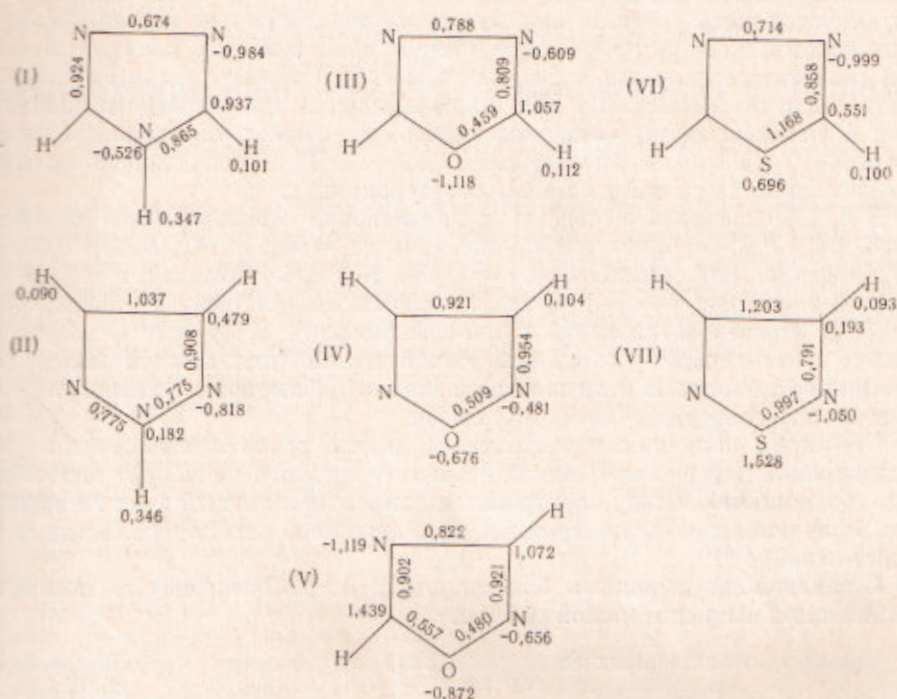


Рис. 1

исходит в том же направлении, что и увеличение σ -составляющих полных энергий E_{σ} . Этому направлению не всегда соответствует изменение величины E_{π} , вклада в полную энергию, вносимого π -электронами. Поэтому в приближении Гюффмана величины полной энергии можно коррелировать с величинами E_{σ} , но не всегда такая корреляция возможна для величины E_{π} . В приближении же Хюккеля можно, по-видимому, так подобрать кулоновские и резонансные интегралы, чтобы они отражали имеющиеся различия в электронном строении σ -систем. Именно это обстоятельство проявляется в случае 1, 2, 4- и 1, 3, 5-оксадиазолов, если в приближении Хюккеля пользоваться параметрами, предложенными Пюльманами.

Таблица 1

Энергия σ - и π -электронов (в эв)

Молекула	$E = E_{\sigma} + E_{\pi}$	E_{π}^*	E_{σ}^{**}	Молекула	$E = E_{\sigma} + E_{\pi}$	E_{π}^*	E_{σ}^{**}
I	-498,709	-89,472	-409,237	V	-531,084	-96,952	-434,132
II	-496,708	-88,695	-408,013	VI	-474,932	-88,694	-386,238
III	-532,120	-96,766	-435,354	VII	-474,984	-87,628	-387,356
IV	-527,894	-96,387	-431,507				

* E_{π} — полная энергия π -электронов.

** E_{σ} — полная энергия σ -электронов.

В ряду 1,3,4-Х-диазолов ($X = O, NH, S$) π -электронная составляющая полной энергии возрастает; в этом же направлении изменяется и σ -электронная составляющая E_σ , поэтому в этом случае учет σ -электронов не меняет качественно энергетических соотношений, полученных для этих соединений в приближении Хюккеля. При переходе от оксадиазолов к тиазолам и триазолам величины полной энергии не коррелируются с термостойкостью соответствующих макромолекул. Поэтому была сделана попытка установить соответствие между термостойкостью макромолекул и наименьшим порядком π -связи в гетероцикле. Аналогом порядка π -связи при расчетах сопряженных систем по методу Гофмана является заселенность связи по Малликену. Как видно из рис. 1, где приведены значения этих величин, а также величины зарядов на атомах, оксадиазолы имеют связи $X-Y$ (в кольце); заселенность которых P_{X-Y} значительно меньше, чем заселенность связей в остальных гетероциклах.

В 1,3,4-оксадиазоле связью с наименьшей заселенностью является связь OC , $P_{OC} = 0,459$; в 1,2,5-оксадиазоле — связь ON , $P_{ON} = 0,509$; в 1,3,5-оксадиазоле связь ON , $P_{ON} = 0,480$. В 1,3,4-триазоле и в 1,3,4-тиадиазоле наименьшую заселенность имеет связь $N-N$ (соответственно 0,674 и 0,714). Последовательность 1,3,4-оксадиазол, 1,3,4-триазол, 1,3,4-тиадиазол соответствует увеличению самой малой (для каждой молекулы) заселенности связи. В этом же направлении наблюдается увеличение термостойкости соответствующих полимеров.

Суммируя полученные результаты, можно сделать вывод, что учет σ -электронов для рассмотренных нами гетероциклов не меняет качественных соотношений между электронными характеристиками этих гетероциклов, полученных в π -электронном приближении, оттеняя более ярко их количественно*.

В заключение выражаем благодарность А. В. Туткевичу за помощь в организации вычислительной работы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Кронгауз, Д. А. Бочвар и др., ДАН, 179, 94 (1968). ² Д. А. Бочвар, Е. С. Кронгауз, И. В. Станкевич, Высокомолек. соед. Краткие сообщ., 11Б, 5, 348 (1969). ³ J. Hinz, H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962). ⁴ Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969. ⁵ W. Adam, A. Grimison, Theor. chim. acta, 7, 342 (1967). ⁶ Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и др., Высокомолек. соед., 9, 7, 1429 (1967).

* Оксадиазолы, рассмотренные нами, были ранее рассчитаны по методу Гофмана в (²), при значениях параметров, отличающихся от принятых нами. Полностью сравнивать результаты этого расчета с нашими не удается в связи с тем, что в цитированной работе приводятся лишь заряды на атомах. Однако отметим, что распределение зарядов на атомах в оксадиазолах, рассмотренных нами и в (²), качественно совпадают.