

УДК 678.01:53

ХИМИЯ

Д. А. БОЧВАР, И. В. СТАНКЕВИЧ, О. Б. ТОМИЛИН, Е. С. КРОНГАУЗ,
А. П. ТРАВНИКОВА, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

К ВОПРОСУ О КАЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В работах (¹, ²) было установлено наличие корреляции между термостойкостью некоторых гетероцепных полимеров, макромолекулы которых содержат в цепи сопряжения пятичленные гетероциклы с атомами О, N и S, и электронным строением этих гетероциклов. Было показано, в частности, что термостойкость полимеров удобно сопоставлять с наименьшим порядком связи или заселенностью связи (если расчет проводится по методу Гоффмана) в пятичленном гетероцикле. Так, например, в 1,3,4-оксадиазоле (I) связью Y—Z с наименьшей заселенностью P_{YZ} является связь

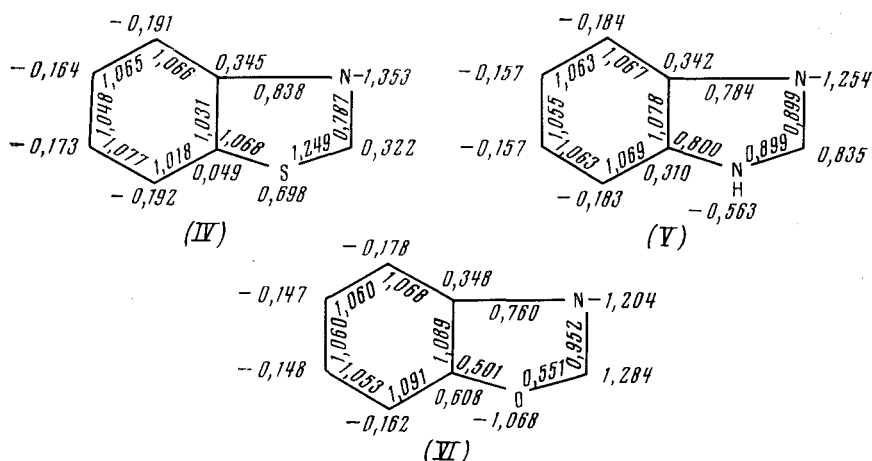


Рис. 1. Величины заселенностей связей и зарядов на атомах в пяти- и шестичленных кольцах молекул IV, V и VI

ОС ($P_{OC} = 0,459$), в 1,3,4-триазоле (II) и 1,3,4-тиадиазоле (III) таковыми являются связи N—N с заселенностями, равными соответственно 0,674 и 0,714. Последовательность (I, II, III) соответствует увеличению самой малой (для каждой молекулы) заселенности связи. В этом же направлении наблюдается увеличение термостойкости соответствующих полимеров.

Более ярко эта тенденция проявляется, если с термостойкостью рассматриваемых полимеров сопоставить заселенности связей ХС, где Х=О, NH или S. Заселенности этих связей также образуют возрастающую последовательность: 0,459, 0,865, 1,168, причем количественные различия более существенны.

В настоящей работе делается попытка распространить полученное ранее соответствие между электронным строением элементарных фрагментов макромолекулы и термостойкостью полимеров на случай, когда элементарный фрагмент содержит бензазолы. С этой целью нами в валентном приближении методом Гоффмана проведен расчет электронного строения молекул бензтриазола (IV), бензимидазола (V) и бензоксазола (VI)

(рис. 1). Мы предполагали, что шестичленные и пятичленные кольца представляют собой правильные многоугольники со сторонами, длины которых равны 1,39 Å. Длины СН-связей и значения параметров, используемых в методе Гоффмана, были приняты такими же и в нашей предыдущей работе (2).

На рис. 1 представлены величины заселенностей связей (по Мулликену), найденные из расчетов электронного строения молекул IV, V и VI методом Гоффмана*.

Анализ этих молекулярных диаграмм показывает, что и в пяти- и в шестичленных кольцах связями, с наименьшей заселенностью, являются: в бензоксазоле — связь CO, $P_{CO} = 0,501$; в бензимидазоле — связь CN, $P_{CN} = 0,784$; в бензтиазоле — связь CN, $P_{CN} = 0,787$.

Заселенности связей ХС, где Х=O, NH, S, также увеличиваются в этом направлении и равны соответственно 0,501, 0,800 и 1,068**.

Термостойкость поли-2,5-бензоксазола, поли-2,5-бензимидазола, поли-2,5-бензтиазола, макромолекулы которых содержат рассматриваемые системы в качестве элементарных фрагментов, увеличивается в ряду VI, V и IV (3).

Последнее обстоятельство может служить подтверждением и, в известном смысле, обоснованием гипотезы о том, что термический распад этих молекул начинается с разрушения пятичленного гетероцикла, а именно с разрыва либо наиболее «слабой» связи колец, либо связи Х—С (Х=O, NH, S).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. С. Кронгауз, Д. А. Бочвар и др., ДАН, 179, 94 (1968). ² Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и др., ДАН, 200, 364 (1971). ³ В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969. ⁴ Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969.

* Расчет по методу Гоффмана проводился на ЭВМ БЭСМ-3 по программе из (1).

** Из заселенностей связей ХС выбрана наименьшая.