

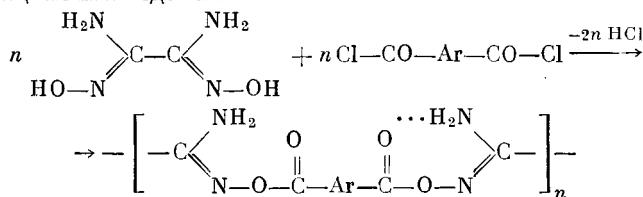
УДК 541.64:678.6

**СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИ-1,2,4-
И ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ**

**Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, Е. С. Кронгауз,
А. Л. Рusanов, В. В. Коршак**

Некоторыми из нас ранее были описаны ароматические поли-1,2,4- и поли-1,3,4-оксадиазолы [1, 2]. Нам казалось интересным провести более детальное изучение свойств полученных продуктов для выявления влияния изомерии оксадиазольного цикла на основные характеристики полиоксадиазолов. В качестве объектов для исследования были выбраны поли-1,2,4- и поли-1,3,4-оксадиазолы на основе производных щавелевой кислоты и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот: изофтальевой, терефталевой и 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира.

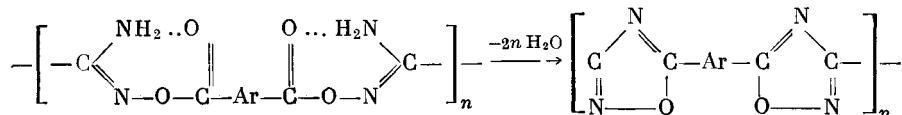
Синтез поли-1,2,4-оксадиазолов осуществлялся в две стадии [2]. На первой стадии при взаимодействии оксамидоксима с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в гексаметилфосфорамиде были получены поли-O-ацилоиламидоксимы:



Полученные поли-O-ацилоиламидоксимы не растворялись ни в одном из органических растворителей и растворялись с разложением в концентрированной серной кислоте. Они размягчались с разложением в температурном интервале 220–260°.

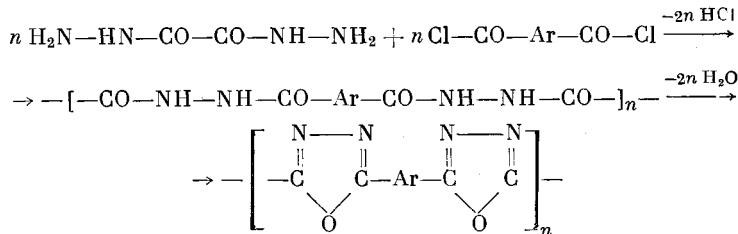
При термообработке этих полимеров в вакууме были получены поли-1,2,4-оксадиазолы, растворимые в концентрированной серной кислоте; $\eta_{\text{in}} = 0.2\text{--}0.3$ (в H_2SO_4).

Вероятно, первая стадия реакции полициклизации включает образование водородной связи между водородными атомами аминогруппы амидоксима и карбонильным кислородом. Образовавшаяся водородная связь затрудняет свободное вращение аминной и карбонильной групп относительно друг друга и обусловливает протекание реакции дегидратации в сторону внутримолекулярной циклизации, а не межмолекулярной трехмеризации продукта:



Образование поли-1,2,4-оксадиазолов в процессе полициклизации подтверждалось данными элементарного анализа и сравнением ИК-спектров исследуемых полимеров и модельных соединений — дibenзоата оксамид-оксима и 5,5'-дифенил-бис-1,2,4-оксадиазолила-(3,3') [2].

Поли-1,3,4-оксациазолы были получены в две стадии [1, 3]; на первой стадии реакции при взаимодействии дигидразида щавелевой кислоты с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот были получены полигидразиды, которые затем подвергали термической дегидратации:

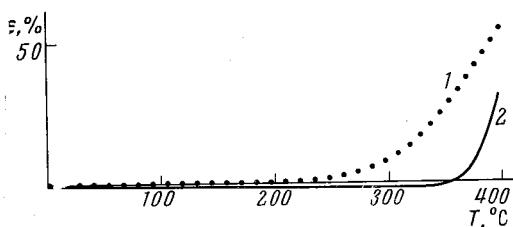


Полигидразиды, полученные из дихлорангидридов изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксидафенилового эфира, растворялись в диметилсульфоксиде (ДМСО); $\eta_{in} = 0,35 - 0,40$ (в ДМСО). Полигидразид на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты нерастворим в ДМСО. Полученные полигидразиды размягчались в температурном интервале 300—400° с разложением.

Образование поли-1,3,4-оксациазолов в процессе циклизации подтверждалось данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии [4, 3].

Полученные поли-1,3,4-оксадиазолы растворялись без разложения в концентрированной серной кислоте; $\eta_{inh} = 0,2 - 0,3$ (в H_2SO_4).

Сравнение термомеханических кривых полученных полимеров (рис. 1) показало, что поли-1,3,4-оксадиазолы обладают несколько более высокими



температурами размягчения по сравнению с поли-1,2,4-оксадиазолами аналогичного строения.

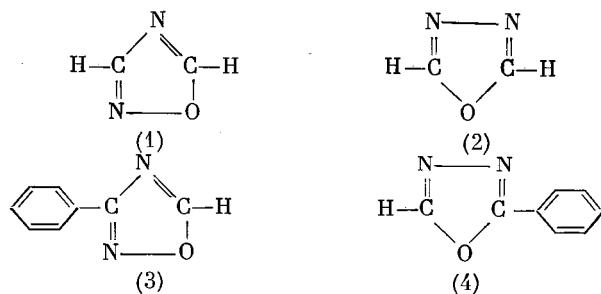
На рис. 1 приведены термомеханические кривые поли-1,2,4- и поли-1,3,4-оксадиазолов на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты.

термогравиметрический анализ этих полимеров также однозначно указывает на большую термостойкость поли-1,3,4-оксациазолов по сравнению с поли-1,2,4-оксациазолами (рис. 2, а и б).

Рис. 1. Термомеханические кривые: 1 — поли-1,2,4- и 2 — поли-1,3,4-оксациазолов на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты

Эти данные согласуются с результатами расчетов π -электронных систем оксациазольных циклов и некоторых их производных по методу молекулярных орбит в приближении Хюккеля.

Расчет проводили для 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолов и их фенильных производных:



Через α_X , β_{XY} в дальнейшем обозначены кулоновский и резонансный интегралы атомных орбит атомов X и Y.

Были сделаны следующие предположения: $\alpha_N = \alpha_C + 0,4\beta$; $\alpha_0 = \alpha_C + 2,0\beta$; $\beta_{CN} = \beta$; $\beta_{CO} = 0,9\beta$; $\beta_{NN} = 1,5\beta$; $\beta_{NO} = 1,0\beta$.

Параметр β_{NN} соответствует величине, приведенной в [4]; для β_{NO} использовали значения из [5]; значения остальных параметров взяты из [6].

В табл. 1 приведены молекулярные диаграммы и схемы уровней рассматриваемых соединений. Из табл. 1 следует, что полная энергия ε

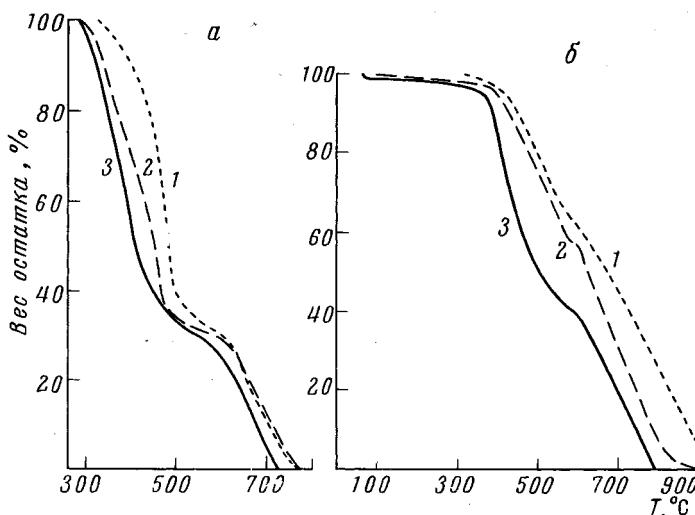


Рис. 2. Термогравиметрические кривые:
а — поли-1,2,4-оксадиазолов; б — поли-1,3,4-оксадиазолов; 1 — на основе 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира; 2 — изофталевой и 3 — терефталевой кислот

π -электронов в основном состоянии молекулы (т. е. сумма энергий π -электронов, расположенных на нижних уровнях) для системы (1) равна $\varepsilon_1 = 10,2882\beta$, а для системы (2) соответственно $\varepsilon_2 = 10,8066\beta$.

Поскольку β является отрицательной величиной, отсюда следует, что цикл (2) несколько более устойчив по сравнению с циклом (1).

Полная энергия π -электронов в системе (3) равна $\varepsilon_3 = 18,6665\beta$, а в системе (4) — $\varepsilon_4 = 19,2366\beta$.

Так как $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,5184\beta$, а $\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 0,5701\beta$, то фенильный радикал несколько более стабилизирует электронную систему в (4), чем в (3).

Приведем далее значения энергии сопряжения E_3 и E_4 систем (3) и (4) по отношению к сумме энергий π -электронов соответствующих изолированных циклов.

Для системы (3) имеем $E_3 = \varepsilon_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{фенил}}$, где $\varepsilon_{\text{фенил}} = 8\beta$ (за 0 энергии принято значение a). Подставляя сюда численные значения ε_3 и ε_1 , найдем, что $E_3 = 0,3783\beta$. Аналогично, $E_4 = \varepsilon_4 - \varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{фенил}} = -0,4300\beta$.

Сравним теперь молекулярные диаграммы рассматриваемых систем. Прежде всего отметим, что порядки связей в системе (2) более выровнены, чем в системе (1). Самый низкий порядок связи в системе (1) равен 0,41 (для связи $-\text{N}-\text{O}-$), а самый высокий — 0,78 для связи $-\text{N}=\text{C}-$. Соответственно в системе (2) самый низкий порядок у связи $-\text{C}-\text{O}-$ — 0,47 и самый высокий — у связи $-\text{N}=\text{C}-$ — 0,71. Присоединение фенила мало меняет эту картину.

Отметим также, что в системах (3) и (4) самый низкий порядок имеет связь между кольцами, при этом в системе (3) он равен 0,37, а в системе (4) он больше и равен 0,41.

Несмотря на относительно низкий порядок связи между кольцами их не следует рассматривать как эффективно самые слабые звенья указанных систем, поскольку с одной стороны эти связи частично экранированы объемистыми циклами, а с другой стороны слабых связей в оксациазольных циклах в два раза больше (две связи С—О в 1,3,4-оксациазольном

Таблица 4

Молекулярные диаграммы и схемы уровней энергии соединений (1) — (4)

Соединение	Молекулярная диаграмма	Уровни энергии *	Соединение	Молекулярная диаграмма	Уровни энергии	
					занятые	вакантные
(1)		-1,4304	(3)		0,6605	—
		-0,9138			1,0000	-2,1865
		0,8160			1,0573	-1,5680
		1,4476			1,5686	-1,0305
		2,8805			2,1390	-1,0000
(2)		-0,9120	(4)		2,9083	-0,7306
		0,0000			0,4527	-2,1755
		0,5913			1,0000	-1,7025
		1,9365			1,2371	-1,2909
		2,8755			1,9359	-1,0000
					2,0524	-0,6493
					2,9402	—

* За начало отсчета принято α ; за единицу $\beta - \beta = \beta_{\text{cc}}$.

цикле и связи N—O и C—O в 1,2,4-оксациазольном цикле), что увеличивает вероятность разрыва в первую очередь именно этих связей.

Следовательно, большая устойчивость электронной системы в поли-1,3,4-оксациазолах по сравнению с поли-1,2,4-оксациазолами обусловливается, во-первых, большей устойчивостью π-электронной системы изолированного 1,3,4-оксациазольного цикла по сравнению с изолированным 1,2,4-оксациазольным циклом; во-вторых, большей энергией сопряжения для системы (4) по сравнению с системой (3). При этом следует иметь в виду, что для полимеров, имеющих в качестве элементарного звена системы (3) или (4) этот эффект вследствие аддитивности энергии сопряжения должен сравнимительно усиливаться.

Экспериментальная часть

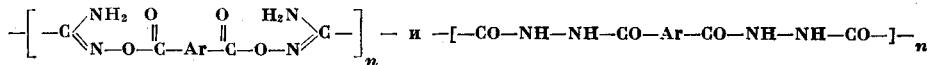
Гексаметилфосфорамид, оксамидоксим, дигидразид щавелевой кислоты и дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот, использованные в процессе поликонденсации, были синтезированы по ранее описанным методикам [1—3]. Синтез поли-O-полиацилоиламидоксимов и полигидразидов также осуществлялся аналогично синтезу ранее описанных полиме-

ров [1—3]. Данные о синтезированных поли-O-ацилоиламидоксимах и полигидразидах приведены в табл. 2.

Циклизация полигидразидов и поли-O-ацилоиламидоксимов осуществлялась по ранее описанным методикам [2, 3] с получением поли-1,3,4-оксадиазолов и поли-1,2,4-оксадиазолов с количественными выходами. Данные о полученных поли-1,2,4-оксадиазолах поли-1,3,4-оксадиазолах приведены в табл. 3.

Таблица 2

Поли-O-ацилоиламидоксимы общей формулы и полигидразиды общей формулы



Ar	T. размягч., °C	Выход, %	T. размягч., °C	η_{inh} (ДМСО)	Выход, %
	поли-O-ацилоиламидоксимы		полигидразиды		
	230—235	88	300	0,33	70
	260	82	350	Нераство- рим	60
	220—230	95	300	0,35	77

Таблица 3

Поли-1,2,4-оксадиазолы общей формулы и поли-1,3,4-оксадиазолы общей формулы



Ar	T. размягч., °C	$\eta_{inh}(H_2SO_4)$	Элементарный анализ		T. размягч., °C	$\eta_{inh}(H_2SO_4)$	Элементарный состав	
			найдено, %	вычис- лено, %			найдено, %	вычисле- но, %
	255	0,20	C 55,07 N 2,15 N 25,93	56,61 1,88 26,41	320	0,38	C 56,70 H 2,97 N 25,58	56,61 1,88 26,41
	290	0,15	C 55,82 H 1,72 N 26,12	56,61 1,88 26,41	380	0,33	C 56,48 H 2,26 N 24,35	56,61 1,88 26,41
	245	0,22	C 61,44 H 3,10 N 17,90	63,15 2,63 18,42	330	0,41	C 62,11 H 2,47 N 17,87	63,15 2,63 18,42

Температуры размягчения исследуемых полимеров были определены по их термомеханическим кривым. Вязкостные характеристики полимеров определяли в 0,5%-ных растворах в диметилсульфоксиде или концентрированной серной кислоте при 20°. Термогравиметрические кривые снимали при нагревании на воздухе со скоростью подъема температуры 10°/мин.

Выводы

1. Методом интрамолекулярной полигетероциклизации синтезированы поли-1,2,4- и поли-1,3,4-оксадиазолы.

2. Экспериментально показано, что поли-1,3,4-оксадиазолы обладают

большой термостойкостью, чем поли-1,2,4-оксадиазолы соответствующей структуры.

3. Расчетом по методу молекулярных орбит показано, что π -электронная система изолированного 1,3,4-оксадиазольного цикла более устойчива, чем π -электронная система 1,2,4-оксадиазольного цикла, а система из кольца 1,4,4-оксидиазол-фенил обладает большой энергией сопряжения, чем 1,2,4-оксадиазол-фенил.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanov, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 726.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanov, Докл. АН СССР, 166, 356, 166.
3. А. Л. Рusanов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
4. О. Е. Polansky, G. Dergflinger, Monatsh. Chem., 92, 1114, 1961.
5. Д. А. Бочвар, А. А. Багатурианц, Ж. физ. химии, 39, 1631, 1965.
6. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, М., 1965.

SYNTHESIS AND COMPARATIVE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF POLY-1,2,4- AND POLY-1,3,4-OXADIAZOLES

*D. A. Bochvar, I. V. Stankevich, E. S. Krongauz,
A. L. Rusanov, V. V. Korshak*

Summary

The two-stage polyheterocyclization process was used to prepare poly-1,2,4- and poly-1,3,4-oxadiazoles on the basis of oxalic acid derivatives — oxamidoxime and oxalic acid dihydrazide — and aromatic dicarboxylic acids dichlorides. Comparison of thermal behaviour of the polymers obtained has shown that poly-1,3,4-oxadiazoles are more thermostable polymers than the corresponding poly-1,2,4-oxadiazoles. The TGA data are in good agreement with model calculations of electron systems by the MO method.