

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1975

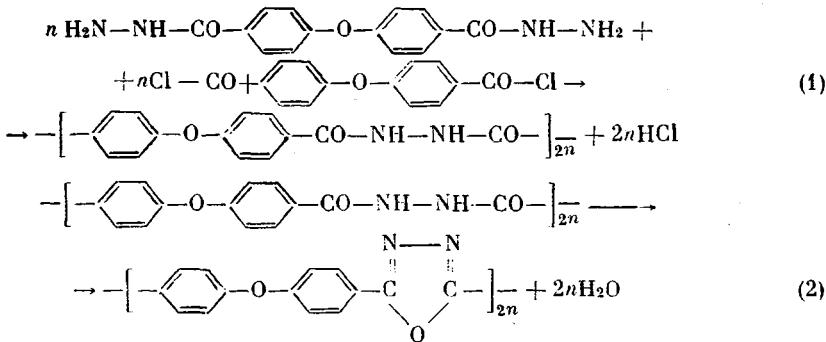
УДК 541.64:536.66

ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ПОЛИ-(*n,n'*-ДИФЕНИЛЕНОКСИД)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЕЙ ПОЛИ-(*n,n'*-ДИФЕНИЛЕНОКСИД)ГИДРАЗИДА

*Н. В. Карякин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович,
Г. П. Камелова, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев,
В. В. Коршак*

Определена энタルпия, энтропия и свободная энергия Гиббса реакции синтеза поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола (ПОД) термической циклизацией поли-(*n,n'*-дифениленоксид)гидразида (ПГ). С этой целью в интервале 60–600°К изучена теплоемкость ПГ и ПОД, определена стандартная энталпия сгорания этих полимеров и измерено равновесное давление паров воды над ПГ в процессе его циклодегидратации. Анализ полученных результатов позволил заключить, что реакция ПГ → ПОД + H₂O с заметной скоростью осуществляется лишь при температурах выше температуры стеклования ПГ, где резко возрастает подвижность полимерных сегментов. Аналогичные измерения и расчеты выполнены и для N,N'-дibenzoилгидразина (ДБГ) и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (ДОД) – соединений, моделирующих повторяющиеся звенья изученных полимеров. Показано, что и для моделей – молекулярных кристаллов – реакция ДБГ → ДОД + H₂O протекает лишь выше температуры плавления исходного ДБГ.

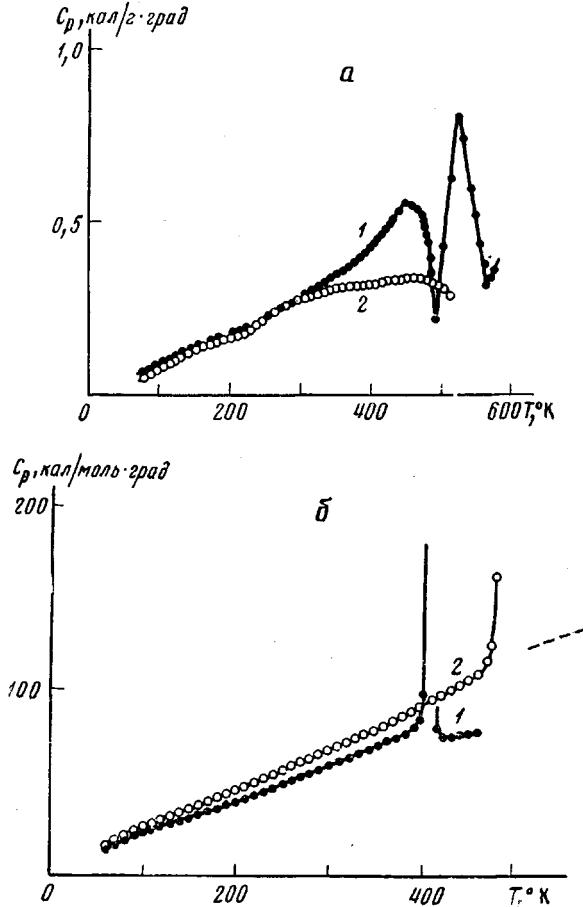
Схема реакций синтеза поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола (ПОД) может быть представлена следующим образом:



В данной работе исследованы термодинамические характеристики указанных выше стадий синтеза, экспериментально определены теплоемкость при температурах от 60 до 600°К исходных веществ, форм- и конечных полимеров, энталпии сгорания и реакции взаимодействия исходных веществ, т. е. собственно процесса поликонденсации, давление циклодегидратации формполимера (равновесное давление пара воды). По полученным результатам сделаны заключения о наиболее оптимальных температурных областях и глубине протекания изученных процессов.

Наряду с этим, изучены термодинамические характеристики реакций внутримолекулярной циклодегидратации 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола – соединения, моделирующего повторяющееся звено ПОД.

N,N'-Дibenзоилгидразин (ДБГ) получен взаимодействием гидразида и хлорани-гидрида бензойной кислоты в растворе сухого пиридина [1] с т. пл. 233°, что соответствует данным [2]. 2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол (ДОД) получен циклизацией ДБГ после обработки последнего хлориксю фосфора с т. пл. 138,8° (по данным [3], т. пл. ДОД 138°). Синтез поли-(*n,n'*-дифениленоксид)гидразида (ПГ) проводили по методике [4] добавлением дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты (ДХА) к дигидразиду 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты (ДГ) в растворе гексаметилфосфорамида (ГМФА). Поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол (ПОД) получен термической твердофазной циклизацией ПГ в вакууме ~1 тор при 300° в течение 20 час. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа ПГ и ПОД.



Температурная зависимость теплоемкости C_p :

а — поли-(*n,n'*-дифениленоксид)гидразида (1) и поли-(*n,n'*-ди-фениленоксид)оксадиазола (2); б — 2,5-дифенил-1,3,4-оксади-азола (1) и *N,N'*-дibenзоилгидразина (2)

Теплоемкость в области 60–300° К измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре с точностью ±(0,3–0,5%) [5]. Измерения теплоемкости при 300–600° К проводили в адиабатическом калориметре с непрерывным нагревом исследуемого вещества с точностью ±(0,7–1,0%) [6]. Энталпия горения полимеров, модельных и исходных веществ определена в изотермическом калориметре с бомбой при 298° К с точностью ±(0,05–0,10%). Энталпию процесса поликонденсации, как и растворения реагентов, определяли в калориметре конструкции принципиально соответствующей прибору Скуратова [7] с точностью ±0,5%. Равновесное давление паров воды при циклогидратации ПГ измеряли тензиметрически ртутным манометром [8].

Взаимодействие ДГ с дихлорангидридом в растворе ГМФА проводили в адиабатическом калориметре при 298° К при мольной концентрации исходных веществ 0,15; энталпия реакции $\Delta H_{rxn}^0 = -23,13 \pm 0,70$ ккал/осново-моль. Была получена также энталпия растворения (табл. 2) исходных

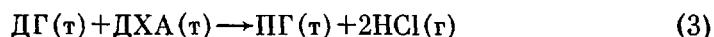
Таблица 1
Элементный анализ ПГ и ПОД

Состав	ПГ		ПОД	
	найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %
C	65,46	66,14	70,90	71,18
H	4,40	3,96	3,45	3,38
N	10,93	11,02	11,20	11,80

Таблица 2
Стандартная энталпия растворения ΔH_s^0 ДГ, ДХА,
ПГ и HCl в ГМФА

Вещество	$-\Delta H_s^0$, ккал/моль	Вещество	$-\Delta H_s^0$, ккал/моль
ДГ	1,48	ПГ	11,70
ДХА	10,60	HCl	15,40

веществ, HCl и полимера при концентрации 0,15 моль/л⁻¹ (табл. 2) (условным молем полимера считали массу (*r*) повторяющейся группы). Из этих данных рассчитана энталпия предполагаемой реакции поликонденсации ДГ и ДХА в твердой фазе



Энталпия реакции (3) $\Delta H_{298}^0 = -7,9$ ккал/осново-моль. Для расчета энтропии и свободной энергии Гиббса реакции (3) измерена теплоемкость образцов ДГ, ДХА и ПГ в области 60–300°К и определена их стандартная энталпия сгорания (табл. 3). Теплоемкость и термодинамические функции HCl взяты из работы [9]. По полученным данным рассчитаны характеристики реакции (3) (табл. 4). Как видно из таблицы, синтез ПГ в твердой фазе при давлении HCl до 1 атм термодинамически разрешен, и равновесие реакции практически полностью смешено в сторону образования полимера. По данным табл. 4 и значению энталпии (3) в растворе –23,1 ккал/осново-моль, полагаем, что в растворе ГМФА равновесие реакции поликонденсации также полностью смешено в сторону образования ПГ. Для изучения термодинамики синтеза ПОД была измерена теплоемкость ПГ и ПОД в области 60–600°К (рисунок, *a*). Как видно из рисунка, теплоемкость изученных полимеров в интервале 60–300°К почти линейно растет с температурой; в области 400–450°К наблюдается аномальный рост теплоемкости ПГ, обусловленный расстеклованием аморфной части полимера [10]; около 480°К на кривой появляется экзотермический пик, связанный, вероятно, с кристаллизацией полимера: в области 530°К на кривой $C_p=f(T)$ для ПГ наблюдается скачок теплоемкости, который следует отнести к процессу отщепления воды при превращении ПГ в ПОД (реакция (2)).

Из результатов изучения равновесного давления циклодегидратации ПГ, представленных ниже, следует, что изученный процесс протекает в одну стадию:

$T, ^\circ\text{K}$	470	480	490	500	510	520	530	540	550
$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{torr}$	14,5	19,2	25,6	34,0	45,2	60,1	80,2	106,7	142,2

Константа равновесия циклодегидратации ПГ выражается через равновесное давление паров воды $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Энталпия процесса, определенная графически из зависимости $K_p = f(T^{-1})$, равна $\Delta H^0 = 14,5$ ккал/моль H₂O.

Таблица 3

Стандартная энталпия сгорания ΔH_c^0 , энталпия ΔH_f^0 ,
энтропия ΔS_f^0 и свободная энергия Гиббса ΔG_f^0
образования ДГ, ДХА и ПГ

Вещество	$-\Delta H_c^0$	$-\Delta H_f^0$	$-\Delta G_f^0$	$-\Delta S_f^0$, кал/моль·град
	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	
ДГ	1722,7	72,7	-25,0	325,5
ДХА	1497,8	103,3	45,0	195,5
ПГ	1584,7	73,6	1,0	244,0

Таблица 4

Значения энталпии ΔH_r^0 , энтропии ΔS_r^0 и свободной
энергии Гиббса ΔG_r^0 реакции (3)

T, °К	$-\Delta H_r^0$	$-\Delta G_r^0$	ΔS_r^0 , кал/осново-молъ- град
	ккал/осново-молъ	ккал/осново-молъ	
$\text{ДГ(т)} + \text{ДХА(т)} \rightarrow \text{ПГ(т)} + 2\text{HCl(т)}$			
100	17,0	17,5	7,30
150	16,5	18,0	9,60
$\text{ДГ(т)} + \text{ДХА(т)} \rightarrow \text{ПГ(т)} + 2\text{HCl(г)}$			
200	7,6	19,5	60,5
250	7,7	22,5	59,5
298	7,9	25,5	59,0

Поскольку ПОД получен термической обработкой ПГ, то не исключено, что образец ПОД содержал часть незациклизованных звеньев ПГ. Степень циклизации определяли по формуле

$$N_2 = \frac{\Delta H_1 - m_1 \Delta h_2^*}{\Delta h_2 (m_2 - m_1) + \Delta H_{r_{298}}^0}, \quad (4)$$

где N_2 — мольная доля ПОД; m_1 , m_2 — мольные массы звеньев ПГ и ПОД соответственно; Δh_2 — энталпия сгорания реального образца ПОД, ккал/г; ΔH_1 — энталпия сгорания ПГ, ккал/осново-молъ; $\Delta H_{r_{298}}^0$ — энталпия реакции (2) при 298° К. Энталпия сгорания изученного ПОД, определенная экспериментально, $\Delta h_2 = -6,72$ ккал/г. Энталпия сгорания чистого ПГ рассчитана по стандартной энталпии его образования, которая в свою очередь определена по непосредственно измеренной энталпии поликонденсации при 298° К. Энталпия реакции циклодегидратации ПГ по формуле Кирхгоффа для температуры 298° К равна $\Delta H_{r_{298}}^0 = 6,8$ ккал/1 моль H_2O .

Расчет по формуле (4) показал, что изученный образец ПОД содержал 97 мол.% ПОД и 3 мол.% ПГ. По полученным результатам были рассчитаны термодинамические характеристики процесса $\text{ПГ} \rightarrow \text{ПОД} + \text{H}_2\text{O}$ (табл. 5). Как видно из таблицы, свободная энергия Гиббса процесса циклодегидратации ПГ с ростом температуры понижается: при 450° К стандартное значение ΔG_r^0 указанной реакции равно 2,5 ккал/осново-молъ. Поскольку в интервале 400–450° К эта величина уменьшается на 2 ккал/осново-молъ, то можно допустить, что около 530° К величина ΔG_r^0 будет близка к нулю, и выше этой температуры при давлении пара воды до 1 атм процесс термодинамически разрешен.

* Вывод формулы (4) подробно приведен в [11, 12].

Таблица 5

Энталпия ΔH_r^0 , энтропия ΔS_r^0 и свободная энергия Гиббса ΔG_r^0 процесса циклодегидратации ПГ

T, °К	ΔH_r^0	ΔG_r^0	ΔS_r^0 , кал/осново-моль· град
	ккал/осново-моль		
ПГ(т) → ПОД(т) + H ₂ O(ж)			
298	6,8	5,5	4,5
350	7,2	5,0	6,0
ПГ(т) → ПОД(т) + H ₂ O(г)			
400	16,5	4,5	30,5
450	14,5	2,5	21,0

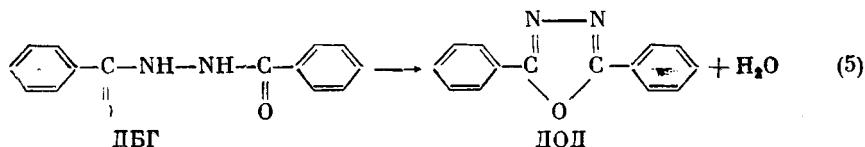
Таблица 6

Термохимические характеристики ДБГ и ДОД
(298° К, P=1 атм)

Вещество	$-\Delta H_c^0$	$-\Delta H_f^0$	$-\Delta S_f^0$, ккал/моль· град	ΔG_f^0 , ккал/моль
	ккал/моль			
ДБГ	1678,4±1,5	48,2	0,233	21,0
ДОД	1676,3±0,9	18,1	0,188	74,0

Реализация реакции циклодегидратации полигидразидов связана с возникновением переходного состояния системы, близкого по конформации к *цикло*-форме гидразидного фрагмента [13, 14]. Однако, как показал анализ пространственных моделей и конформационные расчеты цепей аналогичного строения, наиболее выгодной, с точки зрения межцепного взаимодействия и эффектов упаковки в твердом полимере, является *транс*-форма гидразидного фрагмента [14]. В таком случае образованию переходного состояния должна предшествовать поворотная изомерия в гидразидной группе, однако вследствие кооперативного характера взаимодействия в полимерных телах эффект поворотной изомерии, связанный с элементами вращения вокруг связи N—N, происходит лишь выше температуры стеклования ПГ и, следовательно, может лимитировать вероятность реализации акта циклообразования.

В этой связи интересно рассмотреть термодинамические характеристики реакции циклодегидратации модельных соединений



Для ДБГ и ДОД, как и для полимеров, измерена теплоемкость в интервале 60–500° К и определены энталпии сгорания (табл. 6). Как видно из рисунка, теплоемкость ДОД (кривая 1) монотонно растет с ростом температуры до ~400° К, при 412° К наблюдается скачок теплоемкости, обусловленный плавлением ДОД. Энталпия плавления равна 5,93 ± 30 ккал/моль. Скачок теплоемкости ДБГ около 470° К (рисунок 6, кривая 2) можно отнести к плавлению и отщеплению воды при образовании ДОД. По данным теплоемкости модельных соединений и энталпии

Таблица 7

Энталпия ΔH_r^0 , энтропия ΔS_r^0 и свободная энергия Гиббса ΔG_r^0 реакции (5)

T, °К	ΔH_r^0	$-\Delta G_r^0$	ΔS_r^0 кал/моль·град
	ккал/моль		
ДБГ(т) → ДОД(т) + H ₂ O(ж)			
298	-2,1	3,5	5,20
350	-1,5	4,0	7,10
ДБГ(т) → ДОД(т) + H ₂ O(г)			
400	9,6	5,0	34,0
412 *	9,6	5,0	33,5
ДБГ(т) → ДОД(ж) + H ₂ O(г)			
412	14,8	5,0	48,0
450	14,5	7,0	47,0
495 *	14,0	8,5	45,0

* Температуры плавления ДОД и ДБГ соответственно.

сгорания их рассчитаны энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса образования модельных соединений в стандартных условиях (табл. 6).

По полученным результатам рассчитаны энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса процесса циклодегидратации ДБГ в зависимости от температуры (табл. 7). Как следует из таблицы, процесс циклодегидратации ДБГ термодинамически разрешен во всем изученном интервале температур. Однако, как следует из анализа температурной зависимости его теплопроводности (рисунок, б, кривая 2), по кинетическим причинам реакция (5) идет с заметной скоростью лишь выше температуры плавления ДБГ, где резко возрастает подвижность его молекул.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. П. Греков, О. И. Швайко, Ж. общ. химии, 30, 3803, 1960.
2. R. Stolle, Ber., 23, 3023, 1890.
3. R. Stolle, J. Prakt. Chem., 69, 157, 1904.
4. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
5. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
6. М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
7. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.
8. Ак. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
9. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, «Химия», 1968.
10. И. П. Брагина, Диссертация, 1972.
11. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 198, 597, 1971.
12. Н. В. Каракин, И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, В. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., А16, 691, 1974.
13. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberg, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1949, 1966.
14. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Г. В. Еремина, В. В. Крылова, Высокомолек. соед., А16, 1714, 1974.