

УДК 541.64:542.952

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПСЕВДОХЛОРАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ *О*-КЕТОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**О.В. Мацевич, В.М. Янборисов, З.С. Самигуллина***Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия*

E-mail: mv_olga@inbox.ru

*Статья поступила 6 августа 2015 г.**С доработки — 15 января 2016 г.*

В рамках теории супермолекулы проведено моделирование межмолекулярного взаимодействия мономера, катализатора и растворителя, участвующих в поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических *о*-кетокислот. Обнаружено переходное состояние реакции димеризации простейшего представителя класса исследуемых мономеров 3-хлор-3-фенилфталилдена. Установлено: молекула растворителя (нитробензол) способна координироваться по функциональному атому хлора 3-хлор-3-фенилфталилдена, препятствуя образованию активного центра и, как следствие, росту полимерной цепи; в присутствии нитробензола, как правило, несколько снижается величина энергии активации реакции димеризации 3-хлор-3-фенилфталилдена по сравнению с газовой фазой.

DOI: 10.15372/JSC20160502

Ключевые слова: поликонденсация, учет растворителя, активный центр, переходное состояние, энтальпия реакции, полиарилфталиды.

Полиарилфталиды — высокотехнологичные перспективные полимеры, синтезируемые поликонденсацией псевдохлорангидридов *о*-кетокислот. Они обладают рядом ценных свойств — высокой термо- и хемостойкостью, хорошей растворимостью в органических растворителях, способностью к пленкообразованию, необычными электрофизическими свойствами [1–4].

В настоящее время в литературных источниках изложен обширный материал по экспериментальным работам, связанным с получением полиарилфталидов [4, 5]. Однако механизм данной реакции до конца не изучен: открытым остается вопрос о необходимости большого количества катализатора для получения высокомолекулярного продукта, непонятно почему при использовании одних представителей исследуемого класса мономеров получается полимер, а других — смесь олигомерных продуктов, неизвестно влияние растворителя на поликонденсацию.

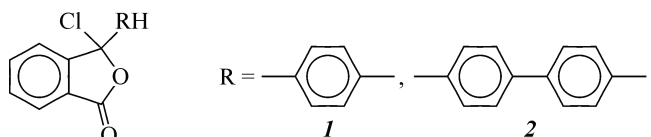
В работе [6] проведено квантово-химическое исследование взаимодействия 3-хлор-3-фенилфталилдена (ХФФ) с молекулами катализаторов, представляющих собой кислоты Льюиса $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $InCl_3$. Установлено, что происходит безбарьерное экзотермическое образование различных комплексов, содержание молекул катализатора в которых колеблется от одной до трех. Один из этих комплексов возникает в результате существенного ослабления связи C—Cl в молекуле мономера и образования ионной пары мономер—катализатор — активного центра (АЦ) поликонденсации, что является необходимым условием протекания реакции поликонденсации. Однако в [6] не учитывалось влияние растворителя.

Из лабораторных вариантов синтеза полиариленфталидов в различных растворителях [4] наибольший практический интерес представляет поликонденсация в нитробензоле (НБ), которая позволяет получать высокомолекулярный полимер, практически не содержащий побочных структур. Поэтому в настоящем исследовании в качестве растворителя был выбран именно НБ.

В первых квантово-химических работах по учету растворителя в поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокарбоновых кислот [7] показано, что энтальпии образования комплексов мономер—растворитель и катализатор—растворитель соизмеримы с тепловыми эффектами, возникающими при взаимодействии молекул мономера и катализатора, что позволяет сделать предположение о существенном влиянии растворителя на исследуемую реакцию. Для определения степени этого влияния представляется важным исследование участия растворителя в формировании АЦ и переходного состояния (ПС) реакции поликонденсации.

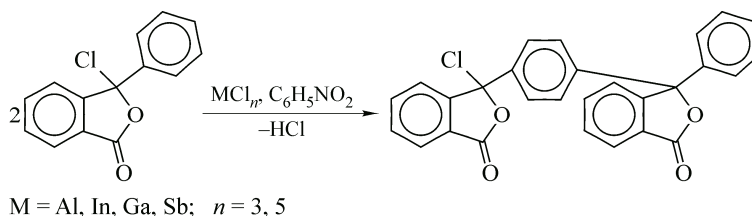
МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для моделирования комплексообразования между компонентами реакционной смеси были выбраны простейшие представители псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокарбоновых кислот: молекулы ХФФ (1) и 3-хлор-3-(4'-дифенил)-фталилдена (ХДФ) (2) — мономера, используемого в лабораторной практике для синтеза наиболее распространенного гомополимера класса полиариленфталидов — полидифениленфталид [5]:



в качестве катализатора рассматривались кислоты Льюиса: AlCl_3 , InCl_3 , GaCl_3 , SbCl_5 ; в качестве растворителя — НБ.

Димеризация ХФФ протекает по схеме:



Строение и термодинамические параметры участников исследуемых реакций устанавливали с помощью квантово-химической программы PRIRODA методом РВЕ/3z, основанным на теории функционала плотности в приближении РВЕ с полноэлектронным базисным набором 3z [8]. Выбор метода расчета проведен в [6].

Изменение заряда на функциональном атоме углерода (атоме, связанном в мономере с атомом хлора) АЦ и ПС под влиянием НБ вычисляли следующим образом:

$$\Delta Q = Q_{\text{АЦ-НБ}} - Q_{\text{АЦ}}, \quad \Delta Q = Q_{\text{ПС-НБ}} - Q_{\text{ПС}},$$

где $Q_{\text{АЦ-НБ}}$ — заряд на функциональном атоме углерода в комплексе АЦ—НБ; $Q_{\text{АЦ}}$ — заряд на функциональном атоме углерода АЦ; $Q_{\text{ПС-НБ}}$ — заряд на функциональном атоме углерода в ПС с учетом растворителя; $Q_{\text{ПС}}$ — заряд на функциональном атоме углерода ПС.

Влияние НБ на межатомные расстояния в АЦ и ПС определяли по разности соответствующих расстояний в присутствии растворителя и без него:

$$\Delta R = R_{\text{АЦ-НБ}} - R_{\text{АЦ}}, \quad \Delta R = R_{\text{ПС-НБ}} - R_{\text{ПС}}.$$

Стандартную энтальпию реакций и величину активационного барьера реакции димеризации рассчитывали при 383 К — температуре проведения процесса поликонденсации в лабораторных условиях [5].

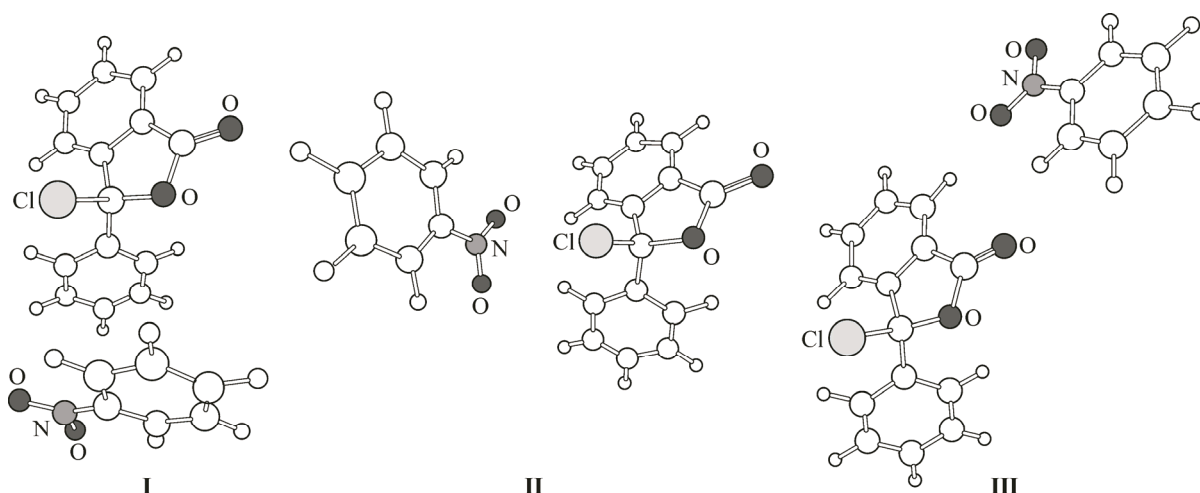


Рис. 1. Строение комплексов ХФФ—НБ

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие мономера с растворителем. В результате взаимодействия молекул ХФФ и НБ образуются сольватные комплексы с ориентацией молекулы растворителя: **I** — компланарно фенильному заместителю ХФФ, **II** — по атому хлора и **III** — в плоскости фталидного цикла (рис. 1).

При взаимодействии ХДФ с НБ аналогичные комплексы формируются всего в двух вариантах (рис. 2).

Строение и энергетические характеристики комплексов **IV**, **V** и комплексов **I**, **III** соответственно весьма схожи. Согласно значениям тепловых эффектов образования исследуемых комплексов (табл. 1), присоединение молекул растворителя к разным мономерам практически одинаково термодинамически выгодно. Энтальпия реакции при этом составляет около -33 кДж/моль.

Существование комплекса ХДФ—НБ, аналогичного комплексу **II** ХФФ—НБ, обнаружить не удалось. Мы полагаем, что этот факт является важным по следующей причине. Для протекания реакции поликонденсации необходимо, чтобы молекулы катализатора и мономера образовали ионную пару, представляющую собой АЦ. При сольватировании ХФФ молекулой НБ по типу **II** (см. рис. 1) доступ к функциональному атому хлора мономера будет закрыт, вследствие чего катализатор и мономер не смогут принять взаимную пространственную конфигурацию, необходимую для формирования АЦ. Именно этим можно объяснить тот экспериментальный

Т а б л и ц а 1

Энтальпия реакции образования комплексов мономер—НБ	
Комплекс	$\Delta_r H_{383}^0$, кДж/моль
I	-30,2
II	-31,9
III	-34,4
IV	-32,3
V	-34,4

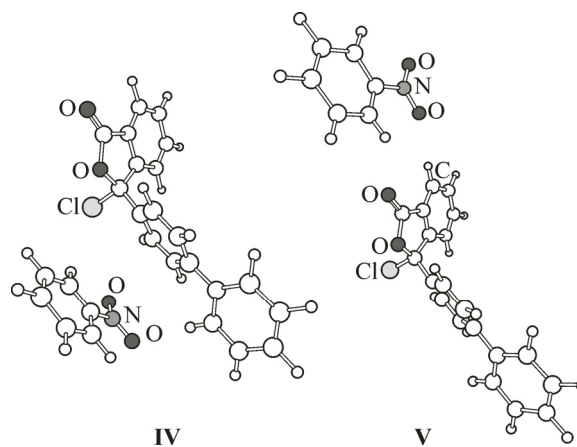


Рис. 2. Строение комплексов ХДФ—НБ

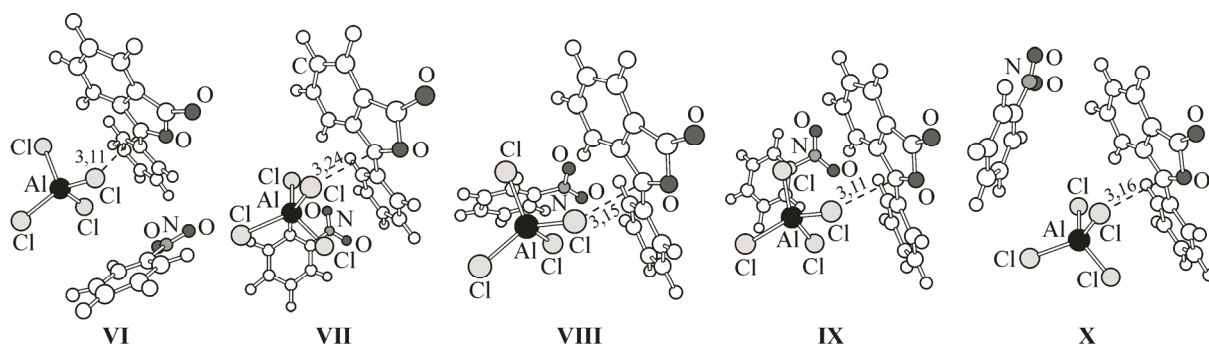


Рис. 3. Структура комплексов АЦ—НБ состава 1:1

факт, что при поликонденсации ХФФ получен только олигомерный продукт [4]. Напротив, в случае ХДФ координационное место у атома хлора не может быть занято конкурирующей молекулой растворителя, что позволяет протекать реакции поликонденсации ХДФ без помех с выходом высокомолекулярного продукта [4].

Строение активного центра поликонденсации. Исследование поверхности потенциальной энергии реакции формирования АЦ поликонденсации ХФФ с выбранными катализаторами в присутствии одной молекулы НБ показало, что координация молекулы растворителя возможна по пяти направлениям: 1) практически перпендикулярно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы возле *орто*'- и *мета*'-положений фенильного заместителя АЦ (рис. 3, VI); 2) практически перпендикулярно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы возле *мета*'- и *пара*-положений фенильного заместителя АЦ (см. рис. 3, VII); 3) компланарно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы возле *мета*'- и *орто*'-положений фенильного заместителя АЦ молекулы (см. рис. 3, VIII); 4) компланарно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы по атомам водорода фталидного цикла (см. рис. 3, IX); 5) практически перпендикулярно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы по атомам водорода фталидного цикла (см. рис. 3, X). Здесь и далее приведены рисунки АЦ с участием AlCl_3 .

Формирование сольватов состава 1:1 термодинамически выгодно и сопровождается выделением около 43 кДж/моль энергии при участии в комплексообразовании катализаторов GaCl_3 и InCl_3 , 46 кДж/моль — при участии AlCl_3 и 47 кДж/моль — при участии SbCl_5 (табл. 2). Экзотермический характер данной реакции свидетельствует о том, что наличие НБ является дополнительным фактором стабилизации АЦ. В присутствии растворителя происходит небольшое увеличение расстояния между атомами С и Cl, связанными в молекуле мономера химической связью, разрыв которой под действием кислоты Льюиса и приводит к образованию АЦ (см. табл. 2). Это также свидетельствует о положительном влиянии НБ на процесс поликонденсации, так как между указанными атомами происходит внедрение молекулы мономера, необходимое для роста полимерной цепи.

Так как молекула НБ способна координироваться по пяти направлениям вблизи АЦ, очевидно, что для АЦ существует пять положений, по которым вероятна атака молекул растворителя. Поэтому комплексообразование АЦ с двумя молекулами растворителя теоретически возможно в десяти вариантах. Однако расчеты показали, что реализуется всего четыре вида таких сольватных комплексов. Включение третьей молекулы растворителя в модель сольватирования приводит к образованию всего одного из шести вероятных комплексов (рис. 4).

При присоединении второй молекулы НБ происходит дальнейшая стабилизация сольватов, энтальпия данной реакции составляет -50 кДж/моль в случае использования InCl_3 , -51 кДж/моль — GaCl_3 и AlCl_3 и -55 кДж/моль — SbCl_5 . Образование комплекса с тремя молекулами НБ сопровождается выделением примерно 44 кДж/моль энергии для АЦ со всеми рассмотренными катализаторами. Межатомное расстояние С—Cl в рассматриваемых комплексах

Т а б л и ц а 2

Энтальпия реакции образования ($\Delta_r H_{383}^0$), изменение заряда (ΔQ) на функциональном атоме углерода и межатомного расстояния (ΔR_{C-Cl}) для комплексов АЦ—НБ

Комплекс	MCl_n	$\Delta_r H_{383}^0$, кДж/моль	ΔQ , e	ΔR_{C-Cl} , Å	Комплекс	MCl_n	$\Delta_r H_{383}^0$, кДж/моль	ΔQ , e	ΔR_{C-Cl} , Å
АЦ+НБ → комплекс 1:1					Комплекс 1:1+НБ → комплекс 1:2				
VI	GaCl ₃	-41,0	0,001	0,12	XI	GaCl ₃	-52,9	0,004	1,19
	AlCl ₃	-41,0	0,000	0,08		AlCl ₃	-52,2	0,001	0,37
	InCl ₃	-40,9	0,001	0,19		InCl ₃	-51,3	0,003	1,12
	SbCl ₅	-45,3	0,046	0,16		SbCl ₅	-59,1	0,047	1,74
VII	GaCl ₃	-43,4	0,000	0,23	XII	GaCl ₃	-52,2	0,001	0,22
	AlCl ₃	-43,5	0,000	0,21		AlCl ₃	-52,2	0,000	0,20
	InCl ₃	-42,6	0,000	0,22		InCl ₃	-50,5	0,001	0,15
	SbCl ₅	-46,2	0,044	0,15		SbCl ₅	-57,7	0,050	2,56
VIII	GaCl ₃	-42,7	0,001	0,09	XIII	GaCl ₃	-49,9	0,003	0,29
	AlCl ₃	-49,6	0,001	0,13		AlCl ₃	-51,5	0,002	0,25
	InCl ₃	-41,5	0,000	0,07		InCl ₃	-49,8	0,002	0,22
	SbCl ₅	—	—	—		SbCl ₅	-48,7	0,045	0,29
IX	GaCl ₃	-42,7	0,001	0,08	XIV	GaCl ₃	-49,8	0,002	0,35
	AlCl ₃	-48,1	0,001	0,09		AlCl ₃	-47,2	0,002	0,31
	InCl ₃	-41,7	0,001	0,05		InCl ₃	-46,4	0,001	0,33
	SbCl ₅	-48,2	0,045	0,08		SbCl ₅	—	—	—
X	GaCl ₃	-46,2	0,002	0,15	Комплекс 1:2+НБ → комплекс 1:3				
	AlCl ₃	-46,3	0,001	0,16	XV	GaCl ₃	-45,1	0,003	0,38
	InCl ₃	-46,3	0,001	0,16		AlCl ₃	-44,3	0,002	0,35
	SbCl ₅	—	—	—		InCl ₃	-44,1	0,002	0,31
				SbCl ₅		-44,0	0,046	0,52	

в некоторых случаях увеличивается более существенно, чем в присутствии одной молекулы НБ. Для комплекса **XI** увеличение этой величины превышает 1 Å в присутствии всех катализаторов, кроме AlCl₃, для комплекса **XII** с участием SbCl₅ — 2 Å (см. табл. 2). Возможно, слабое влияние растворителя на межатомное расстояние C—Cl в комплексах с AlCl₃ является одной из причин низкой эффективности данного катализатора при поликонденсации исследуемых мономеров.

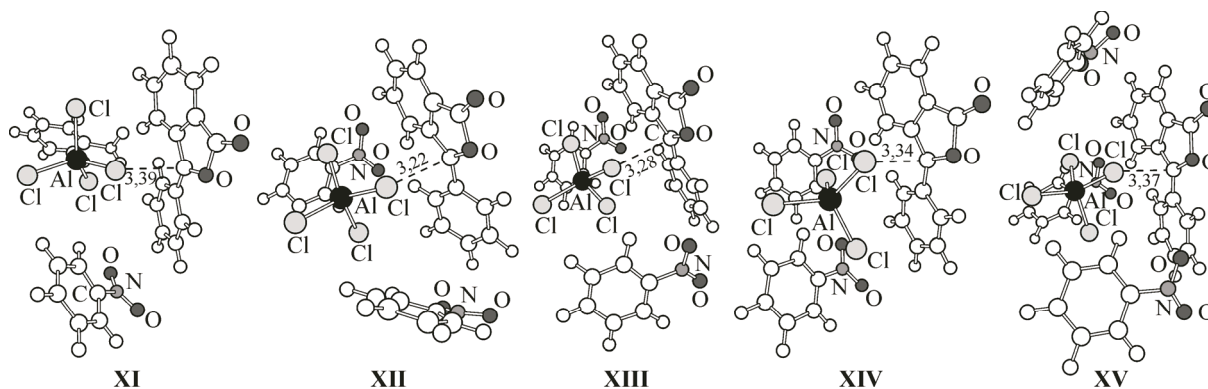


Рис. 4. Строение комплексов АЦ—НБ состава 1:2 (**XI—XIV**) и 1:3 (**XV**)

Теоретически возможно ожидать образование сольватных комплексов, количество молекул НБ в которых в непосредственной близости от АЦ достигает пяти. Однако комплексы АЦ с четырьмя и более молекулами растворителя при моделировании обнаружить не удалось.

Судя по полученным в ходе моделирования данным о тепловых эффектах сольватации АЦ, присоединение одной и трех молекул НБ чуть менее выгодно, чем присоединение двух. В попытке объяснить данное обстоятельство мы обратили внимание на то, что при сольватации АЦ атомы О нитрогруппы молекулы НБ ориентируются вблизи атомов Н ароматических фрагментов мономера, образуя слабые водородные связи. Присоединение второй молекулы НБ к комплексам VI—X, возможно, сопровождается образованием более устойчивой конфигурации сольватного комплекса, поскольку имеется достаточное количество "вакантных" атомов Н, способных образовать водородные связи. Третья молекула НБ также способна к описанным взаимодействиям, однако здесь свое негативное влияние могут оказывать как атомы О в мономере, так и достаточно большое скопление ароматических фрагментов, нивелирующие выделение энергии при образовании водородных связей за счет кулоновских сил, возникающих при приближении третьей молекулы НБ к комплексам XI—XIV. Последним можно объяснить отсутствие сольватных комплексов АЦ с большим количеством молекул растворителя.

Моделирование переходного состояния поликонденсации. ПС реакции димеризации ХФФ, протекающей в газовой фазе в присутствии катализаторов GaCl₃, InCl₃ и SbCl₅, аналогичны по строению ПС данной реакции в присутствии AlCl₃, рассчитанному в [6]. Истинность ПС, кроме наличия единственной мнимой частоты в диагонализированной матрице вторых производных, была подтверждена IRC-сканированием.

Очевидно, что наличие растворителя не должно коренным образом менять структуру ПС, иначе это был бы уже не растворитель, а компонент реакционной смеси, непосредственно участвующий в химической реакции. Поиск ПС с учетом растворителя в рамках теории супермолекулы в исследуемой системе осложняется наличием большого количества динамически превращающихся друг в друга сольватных комплексов, описанных выше. Несмотря на то, что для АЦ были обнаружены комплексы (см. рис. 4), включающие в себя две и три молекулы растворителя, не удалось определить ПС для реакции димеризации с участием таких структур. Строение реагентов (Р) и продуктов (П), соответствующих обнаруженному ПС с участием одной молекулы НБ (согласно результатам IRC-сканирования), представлены на рис. 5.

Наличие в структуре ПС молекулы НБ, как правило, приводит к небольшому понижению величины активационного барьера исследуемой реакции по сравнению с таковой в газовой фазе (табл. 3) и к очень незначительному увеличению двух из трех отслеживаемых межатомных расстояний (значения для ПС с AlCl₃ отмечены на рис. 5).

Обнаруженный эффект ярче всего проявляется при использовании InCl₃: введение растворителя в структуру переходного состояния с этим катализатором приводит к уменьшению

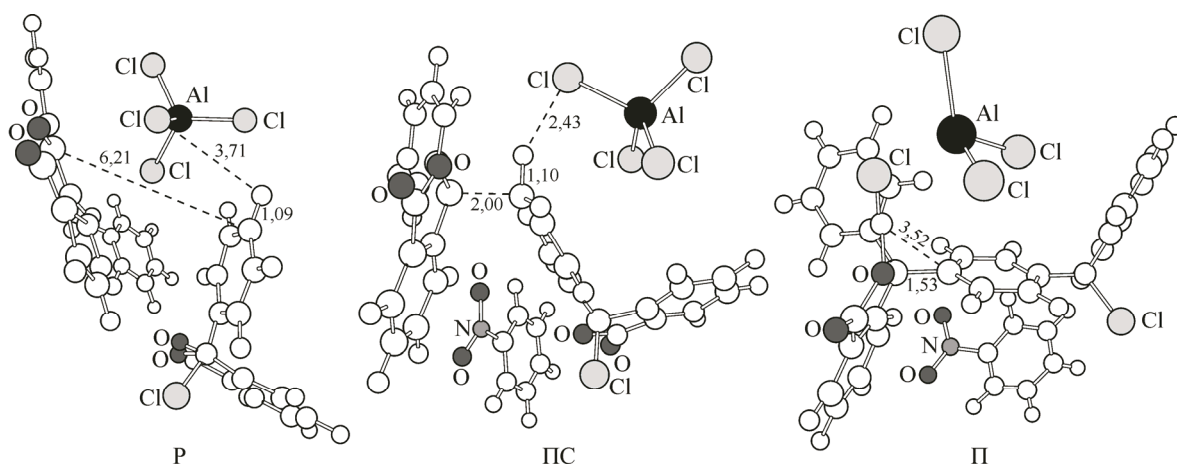


Рис. 5. Структура участников реакции димеризации ХФФ

Т а б л и ц а 3

Энергия активации (ΔH_{383}^\ddagger) реакции димеризации ХФФ
и изменение межатомных расстояний (ΔR_{C-C} , ΔR_{C-H} , ΔR_{H-Cl})
в ПС в присутствии НБ

MCl _n	ΔH_{383}^\ddagger , кДж/моль		ΔR_{C-C} , Å	ΔR_{C-H} , Å	ΔR_{H-Cl} , Å
	Газовая фаза	+C ₆ H ₅ NO ₂			
GaCl ₃	74,1	70,6	0,03	0,00	0,03
AlCl ₃	78,9	76,3	0,03	0,00	0,03
InCl ₃	75,6	70,1	0,02	0,00	0,03
SbCl ₅	73,5	75,0	0,03	0,00	0,08

энергии активации на 5,5 кДж/моль. Несколько слабее растворитель влияет на величину активационного барьера, если катализируют реакцию GaCl₃ и AlCl₃: наблюдается уменьшение на 3,5 и 2,6 кДж/моль соответственно. Для катализатора SbCl₅ обсуждаемый эффект отсутствует, более того, согласно расчетам происходит незначительный (на 1,5 кДж/моль) рост энергии активации, что можно объяснить бóльшим (на 0,05 Å) увеличением расстояния Н—Сl между атомами, образующими низкомолекулярный продукт поликонденсации у ПС с этим катализатором по сравнению с газовой фазой (см. табл. 3).

ВЫВОДЫ

Молекула НБ в некоторых случаях способна занимать положение в непосредственной близости к функциональному атому хлора мономера, препятствуя образованию ионной пары мономер—катализатор, являющейся АЦ поликонденсации. Это объясняет, почему при поликонденсации ХФФ, где обнаруженный эффект имеет место, невозможно образование высокомолекулярного продукта. Напротив, при сольватировании ХДФ атом хлора не экранируется растворителем, что приводит к получению полидифениленфталита с высокой молекулярной массой.

Исследование влияния растворителя на геометрическое строение и термодинамические характеристики АЦ поликонденсации показало следующее: АЦ может образовывать комплексы с молекулами НБ состава 1:1, 1:2 и 1:3.

В большинстве случаев присутствие растворителя несколько снижает (по сравнению с газовой фазой) величину энергии активации реакции димеризации ХФФ, моделирующей рост полимерной цепи при синтезе полиариленфталидов, что способствует получению высокомолекулярного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Золотухин М.Г. // Письма в ЖЭТФ. – 1991. – 53, № 6. – С. 297. Lachinov A.N., Zolotukhin M.G. // Pis'ma v ZhETF. – 1991. – 53, N 6. – P. 297.
2. Лачинов А.Н., Золотухин М.Г. // Доклады РАН. – 1992. – 324, № 5. – С. 1042. Lachinov A.N., Zolotukhin M.G. // Doklady RAN. – 1992. – 324, N 5. – P. 1042.
3. Лачинов А.Н., Салихов Р.Б., Бунаков А.А. // Изв. РГПУ им. А.И. Герцена. – 2005. – 5, Вып. 2. – С. 80. Lachinov A.N., Salikhov R.B., Bunakov A.A. // Izvestiya RGPU im. A.I. Gertsena. – 2005. – 5, Issue 2. – P. 80.
4. Салазкин С.Н. // Высокомоле. соед. – 2004. – 46, № 7. – С. 1244. Salazkin S.N. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 2004. – 46, N 7. – P. 1244.
5. Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомоле. соед. – 1984. – 26, № 6. – С. 1212. Zolotukhin M.G., Kovardakov V.A., Salazkin S.N., Rafikov S.R. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 1984. – 26, N 6. – P. 1212.
6. Самигуллина З.С., Янборисов В.М. // Вестн. Башкир. ун-та. – 2008. – 13, Вып. 3. – С. 496.
7. Самигуллина З.С., Янборисов В.М. // Нанотехнологии: наука и производство. – 2009. – № 3(4). – С. 26.
8. Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода в расчете молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 2000.