

УДК 541.64:539.199

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРОМЕЛЛИТИМИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ  
В ПОЛИИМИДАХ**

*Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г.*

Проведен полуэмпирический квантовохимический расчет межмолекулярного взаимодействия пиромеллитимидных фрагментов в кристаллической решетке полиимидов. Полученная равновесная ориентация пиромеллитимидных фрагментов оказалась близкой к экспериментально наблюдаемой. Энергия межмолекулярного взаимодействия  $E$  в расчете на один фрагмент  $\sim 22$  ккал/моль. Анализ составляющих  $E$  показал, что стабилизация фрагментов обусловлена дисперсионным взаимодействием; электростатические и донорно-акцепторные взаимодействия проявляются в меньшей степени. Сравнение квантовохимических и классических расчетов в атом-атомном приближении показало, что при увеличении размеров взаимодействующих молекул имеется тенденция к сближению их результатов.

Рентгеноструктурные исследования термостойких полиимидов (ПИ), полученных на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты, показали, что образование упорядоченных областей ПИ приводит к возникновению послойной структуры [1, 2]. При этом оказалось, что плотно упакованные слои пиромеллитимидных (ПМ) фрагментов чередуются с более рыхлыми слоями диаминных звеньев. Очевидно, что взаимодействие пиромеллитимидных фрагментов ПМ определяет структуру упорядоченных областей ПИ. Однако на основании экспериментальных данных нельзя сделать четких выводов о природе контактов между этими фрагментами. Здесь помимо дисперсионных взаимодействий могут проявляться как сильные электростатические эффекты, так и донорно-акцепторные взаимодействия, связанные с переносом заряда. Ранее взаимодействие ПМ-фрагментов рассматривалось теоретически с помощью атом-атомных потенциалов [1]. Эти расчеты оказались полезными при определении взаимной укладки фрагментов ПМ в кристаллической решетке, однако они обычно несколько недооценивают роль электростатических эффектов, а донорно-акцепторные взаимодействия вообще не входят в метод атом-атомных потенциалов в явном виде.

Для исследования характера межмолекулярного взаимодействия в ПИ было бы полезно квантовохимическое исследование. Наиболее надежными являются неэмпирические расчеты, но они чрезвычайно трудоемки, и проведение неэмпирического расчета взаимодействия таких сложных молекул как ПМ-фрагменты в настоящее время нереально. В предлагаемой работе выполнен полуэмпирический квантовохимический расчет взаимодействия ПМ-фрагментов в кристаллической области ПИ. Цель настоящей работы — определение равновесной ориентации фрагментов ПМ в кристаллической ячейке ПИ и величины энергии межмолекулярного взаимодействия между этими фрагментами. Для расчета применялся метод, позволивший выделить отдельные составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия  $E_{\text{ммв}}$ , что удобно для анализа природы сил, стабилизирующих кристаллы ПИ.

Применение теории возмущений к анализу межмолекулярных взаимодействий в области равновесных расстояний [3] выделяет в первом порядке электростатическое взаимодействие  $E_{ac}$  и обменное отталкивание  $E_{obm}$ , а во втором – дисперсионное  $E_{dis}$  и поляризационное притяжение  $E_{pol}$ , а также притяжение, обусловленное переносом заряда  $E_{pz}$ , т. е.  $E_{MMB} = E_{ac} + E_{obm} + E_{dis} + E_{pol} + E_{pz}$ .

Не зависящие от перекрывания электронных оболочек взаимодействующих молекул величины  $E_{ac}$ ,  $E_{dis}$  и  $E_{pol}$  оценивали согласно методам, предложенными Рейном и др. [4, 5]. В частности,  $E_{ac}$  аппроксимируется [4] взаимодействием атомных зарядов, диполей и квадрупольей, которые вычисляются с помощью волновых функций метода итеративного расширенный метод Хюккеля ИРМХ [6]. При расчете  $E_{dis}$  и  $E_{pol}$  мы в соответствии с работой [5] выделяли вклады от  $ss^*$ - и  $pl^*$ -переходов. Вклад от  $ss^*$ -переходов в диполь-дипольном приближении выражается через поляризуемости связей и эффективные ионизационные потенциалы  $I_{\text{eff}}$ , которые мы оценивали согласно [7]. Вклады в  $E_{dis}$  и  $E_{pol}$  от переходов  $pl^*$  вычисляются с помощью переходных монополей и энергий этих переходов, рассчитываемых методом ППДП/С.

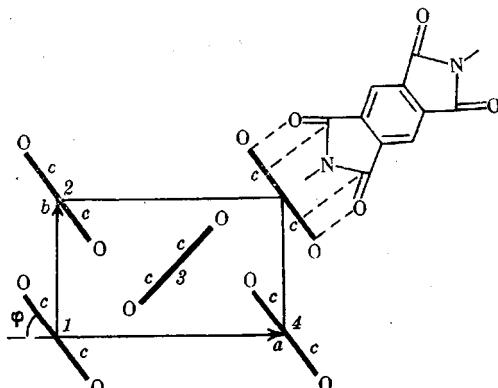
$E_{obm}$  и  $E_{pz}$  зависят от перекрывания и экспоненциально спадают с расстоянием, причем притяжение  $E_{pz}$  является мерой донорно-акцепторных взаимодействий. Эти величины мы оценивали в приближении расширенного метода Хюккеля (РМХ), в котором перекрывание входит в явном виде. Выражения для  $E_{obm}$  и  $E_{pz}$ , приведенные в [3], в приближении этого метода имеют следующий вид:

$$E_{obm} = \sum_m \sum_l^{\text{зан зан}} (-4H_{ml}S_{ml} + 2(E_m + E_l)S_{ml}^2)$$

$$E_{pz}^{A \rightarrow B} = \sum_m^{\text{зан}} \sum_{l^*}^{\text{зан}} \frac{[(H_{ml^*} - E_m S_{ml^*})]^2}{E_m - E_{l^*}},$$

где  $E_{pz}^{A \rightarrow B}$  – энергия переноса заряда с молекулы А на молекулу В (для  $E_{pz}^{B \rightarrow A}$  – аналогичное выражение). В этих формулах  $H_{ml}$ ,  $S_{ml}$  – матричные элементы взаимодействия и интегралы перекрывания между МО (молекулярные орбитали)  $m$  и  $l$  молекул А и В соответственно,  $E_m$  и  $E_l$  – энергии этих МО. Орбитали и энергии вычисляли в приближении ИРМХ (6), матричные элементы между АО (атомные орбитали) молекул А и В оценивали по формуле Кьюзак. Эффективность такого гибридного способа расчета межмолекулярных взаимодействий проверяли на некоторых модельных  $pl$ - и  $ll$ -комплексах, для которых в работах [8, 9] выполнен неэмпирический расчет межмолекулярных взаимодействий. Наши данные для этих комплексов оказались как в качественном, так и в количественном отношении близки к результатам неэмпирических расчетов [8, 9]. Это позволяет надеяться, что применяемые нами приближения достаточно корректны.

При расчете взаимодействия фрагментов ПМ по изложенному методу использовали экспериментальные данные о структуре кристаллической области ПИ. Ниже приведена схема взаимной укладки фрагментов ПМ на плоскость  $ab$  кристаллической ячейки полимера ПМПФ, полученного на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина [1]



(1 – ПМ<sub>1</sub>, 2 – ПМ<sub>2</sub>, 3 – ПМ<sub>3</sub>, 4 – ПМ<sub>4</sub>)

Мы провели квантовохимический расчет энергии решетки как функции угла  $\varphi$ , характеризующего положение плоскости фрагмента ПМ относительно кристаллографической плоскости 010. Рассматривалось взаим-

действие фрагмента  $\text{PM}_1$  с ближайшими соседями:  $\text{PM}_2$ ,  $\text{PM}_3$ ,  $\text{PM}_4$ . Из симметрии ячейки следует, что  $E_{\text{ммв}}$  в расчете на один фрагмент равна  $E_{\text{ммв}}^{1-2} + 2E_{\text{ммв}}^{1-3} + E_{\text{ммв}}^{1-4}$ , где  $E_{\text{ммв}}^{1-2}$  – энергия взаимодействия фрагментов  $\text{PM}_1$  и  $\text{PM}_2$  и т. п. Для сравнения мы выполнили также классический расчет с

Таблица 1

Зависимость от угла  $\varphi$   $E_{\text{ммв}}^{\text{кл}}$  и  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  и составляющих  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$ , характеризующих взаимодействие разных фрагментов ячейки и вклады различной природы (ккал/моль)

$\varphi^\circ$	$E_{\text{ммв}}^{\text{кл}}$	$E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$	Составляющие $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$							
			вклады от взаимодействия фрагментов			вклады различной природы				
			$E_{\text{ммв}}^{1-2}$	$2E_{\text{ммв}}^{1-3}$	$E_{\text{ммв}}^{1-4}$	$E_{\text{эс}}$	$E_{\text{обм}}$	$E_{\text{дисп}} + E_{\text{пол}}$	$E_{\text{пз}}$	
0	-18,1	-15,0	-0,3	-16,0	1,3	-5,3	24,5	-24,7	-9,5	
30	-14,2	-12,2	-2,6	-9,0	-0,6	-8,7	42,5	-26,0	-20,0	
45	-18,6	-19,0	-5,9	-12,4	-0,7	-8,2	24,7	-23,1	-12,4	
55	-21,3	-24,9	-7,2	-14,2	-0,5	-6,9	10,9	-20,4	-5,5	
65	-14,0	-12,3	-5,9	-6,2	-0,2	-5,6	23,7	-21,2	-9,3	

атом-атомными потенциалами Дащевского [10] с учетом взаимодействия зарядов на атомах.

В табл. 1 приведены зависимости энергий решетки  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$ ,  $E_{\text{ммв}}^{\text{кл}}$  (индексы кх и кл означают квантовохимический и классический расчет соответственно) и составляющих  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  от угла  $\varphi$ . (Отрицательные значения энергии соответствуют притяжению.) Во всех случаях  $E_{\text{пол}} \approx 0,1 E_{\text{дисп}}$ , и поэтому мы привели  $E_{\text{дисп}} + E_{\text{пол}}$  в одном столбце. Согласно данным табл. 1, расчеты приводят к двум минимумам при  $\varphi=0$  и  $55^\circ$  (причины совпадения результатов квантовохимических и классических расчетов обсуждаются ниже.) Более глубоким является минимум при  $\varphi=55^\circ$ , что соответствует экспериментально наблюдаемой структуре ( $\varphi=58-60^\circ$ ) [1].

Полученное при  $\varphi=55^\circ$  значение  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}} \approx -22$  ккал/моль по порядку величины представляется вполне разумным. В ПИ энергия  $E_{\text{ммв}}$  экспериментально оценивается в  $\approx -11$  ккал/моль [11]. Но в эксперименте наблюдаются реальные ПИ, в которых обычно имеются разупорядоченные области, что приводит к уменьшению величины  $E_{\text{ммв}}$  (по абсолютной величине) (табл. 1).

Представленные в табл. 1 энергии взаимодействия фрагмента  $\text{PM}_1$  с фрагментами  $\text{PM}_2$ ,  $\text{PM}_3$  и  $\text{PM}_4$  показывают, что наибольший вклад в  $E_{\text{ммв}}$  вносят взаимодействия  $\text{PM}_1 \dots \text{PM}_3$ . Для этих взаимодействий имеются два близких по энергии минимума при  $\varphi=0$  и  $55^\circ$ , однако для  $\text{PM}_1 \dots \text{PM}_2$  более выгодной является ориентация  $\varphi \sim 50-60^\circ$ , что и определяет равновесное значение  $\varphi=55^\circ$ . Роль взаимодействий  $\text{PM}_1 \dots \text{PM}_4$  невелика.

Равновесное значение угла  $\varphi$  зависит от соотношения между составляющими  $E_{\text{ммв}}$  различной природы. Вклады  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{пз}}$  обнаруживают наибольшую чувствительность к изменению угла  $\varphi$ . Сумма  $E_{\text{обм}} + E_{\text{пз}}$  всегда больше нуля и приводит к отталкиванию  $E_{\text{отт}} = E_{\text{обм}} + E_{\text{пз}}$ , экспоненциально спадающему с расстоянием. Области минимумов  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  соответствуют наименьшим значениям энергии отталкивания  $E_{\text{отт}}^{\text{кх}}$  (при  $\varphi=55^\circ$   $E_{\text{отт}}^{\text{кх}} = -5,4$  ккал/моль). При  $\varphi=30^\circ$  карбонильные группы фрагментов  $\text{PM}_1$  и  $\text{PM}_3$  близко подходят друг к другу, межатомные расстояния становятся меньше суммы вандерваальсовых радиусов, и  $E_{\text{отт}}^{\text{кх}}$  возрастает ( $E_{\text{отт}}^{\text{кх}} = -22,5$  ккал/моль при  $\varphi=30^\circ$ ). При  $\varphi > 60^\circ$  расстояние между атомами фрагментов  $\text{PM}_1$  и  $\text{PM}_2$  уменьшается, и  $E_{\text{отт}}^{\text{кх}}$  возрастает.

В области равновесных углов стабилизация ячейки обусловливается главным образом дисперсионным притяжением (при  $\varphi=55^\circ E_{\text{дисп}}=-18,8$ ;  $E_{\text{пол}}=-1,6$ ;  $E_{\text{пз}}=-5,5$ ;  $E_{\text{эс}}^{\text{кк}}=-6,9 \text{ ккал/моль}$ ). При этом квантовохимический расчет выявил заметный вклад электростатических взаимодействий в энергию стабилизации ячейки (при  $\varphi=55^\circ E_{\text{эс}}^{\text{кк}}=-6,9$ ;  $E_{\text{эс}}=-1,2 \text{ ккал/моль}$ ). Однако влияние, оказываемое  $E_{\text{эс}}$ ,  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{пол}}$  на характер ориентации ПМ-фрагментов в ячейке, невелико, так как эти вклады гораздо слабее зависят от угла, чем  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{пз}}$ .

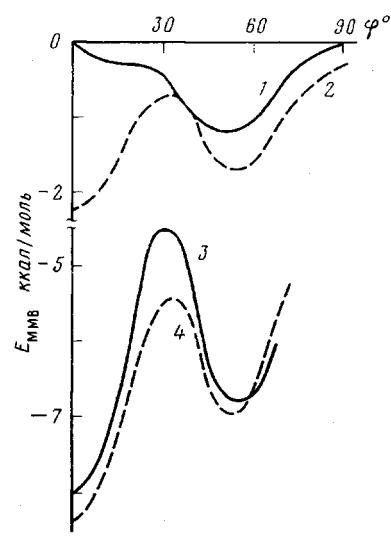
Наш расчет не выявил особого влияния донорно-акцепторного взаимодействия (т. е.  $E_{\text{пз}}$ ) на характер равновесной ориентации ПМ-фрагментов в ячейке ПИ. При равновесных углах  $\varphi=0$  и  $55^\circ E_{\text{пз}}$  вносит заметно меньший вклад в стабилизацию, чем  $E_{\text{дисп}}$ . При  $\varphi \approx 30^\circ |E_{\text{пз}}|$  возрастает, но это сопровождается пропорциональным увеличением  $E_{\text{обм}}$  и увеличением суммарного отталкивания  $E_{\text{обм}}+E_{\text{пз}}$ . С другой стороны, именно в области углов  $30-45^\circ$  происходит максимальное перекрывание вакантной  $\pi^*$ -орбитали карбонильной группы ПМ<sub>1</sub> с орбиталями  $n$  и  $n'$  неподеленных пар электронов атома кислорода карбонильной группы фрагмента ПМ<sub>3</sub>. Ранее предполагалось [2], что это должно привести к увеличению  $|E_{\text{пз}}|$  более сильному, чем увеличение  $E_{\text{обм}}$ , следовательно, к дополнительной стабилизации ПМ фрагментов.

Для того чтобы понять, почему в нашем расчете не выявился этот эффект, мы рассмотрели модельный димер H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO в конформациях, в которых оказываются относительно друг друга при изменении угла  $\varphi$  наиболее близко расположенные карбонильные группы фрагментов ПМ<sub>1</sub> и ПМ<sub>3</sub>.

В табл. 2 сравниваются составляющие межмолекулярного взаимодействия в димере ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> с удвоенными составляющими модельного димера H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO (в ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> имеются две пары сближающихся карбонильных групп). На рисунке представлены зависимости  $E_{\text{ммв}}^{\text{кк}}$  и  $E_{\text{ммв}}^{\text{кк}}$  для ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO от угла  $\varphi$ .

Прежде всего отметим, что для H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO квантовохимический расчет дает один минимум в области  $\varphi \sim 50^\circ$ , а для ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> — два: при  $\varphi=0$  и  $55^\circ$  (рисунок). В димере H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO основным стабилизирующим фактором является  $E_{\text{пз}}$ : при  $\varphi=45^\circ E_{\text{пз}}=-4,8$ , а  $E_{\text{эдп}}=E_{\text{эс}}+E_{\text{дисп}}+E_{\text{пол}}=-3,1 \text{ ккал/моль}$  (при  $\varphi=0 E_{\text{эдп}}=-4,2$ , а  $E_{\text{пз}}$  всего  $-2,4 \text{ ккал/моль}$ ). Анализ составляющих  $E_{\text{пз}}$  показал, что увеличение  $|E_{\text{пз}}|$  при  $\varphi$ , близких к  $50^\circ$ , объясняется упоминавшимся ранее взаимодействием  $n$ ,  $n'$ - и  $\pi^*$ -орбиталей карбонильных групп. При  $\varphi=0$  это взаимодействие вносит  $-0,4 \text{ ккал/моль}$  в  $E_{\text{пз}}$ , а при  $\varphi=-45^\circ$  оно достигает  $-2,8 \text{ ккал/моль}$ . С ростом  $\varphi$  отношение  $|E_{\text{пз}}|/E_{\text{обм}}$  существенно увеличивается.

Для ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> в обоих минимумах ( $\varphi=0$  и  $55^\circ$ ) существенно влияние  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{эс}}$ . Так, при  $\varphi=0 E_{\text{эдп}}=-15,5 \text{ ккал/моль}$ , а  $E_{\text{пз}}$  всего  $-4,8 \text{ ккал/моль}$ .  $|E_{\text{пз}}|/E_{\text{обм}}$  сравнительно мало зависит от угла  $\varphi$ , хотя и в этом случае отмечается некоторое увеличение роли  $E_{\text{пз}}$  с ростом  $\varphi$ . В частности, если минимум в ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> при  $\varphi=0$  главным образом обусловлен притяжением  $E_{\text{эдп}}$ , то увеличение притяжения при углах  $\varphi=45-55^\circ$  отражает увеличение вклада  $E_{\text{пз}}$ .



Зависимость  $E_{\text{ммв}}^{\text{кк}}$  (1, 3) и  $E_{\text{ммв}}^{\text{кк}}$  (2, 4) для димеров H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO (1, 2) и ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> (3, 4) от угла  $\varphi$

Таблица 2

Зависимость  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  и их составляющих от угла  $\phi$  для димеров ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub>  
и H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO (ккал/моль)

$\phi^\circ$	ПМ <sub>1</sub> ...ПМ <sub>3</sub>					H <sub>2</sub> CO...H <sub>2</sub> CO *				
	$E_{\text{эс}}$	$E_{\text{обм}}$	$E_{\text{дисп}} + E_{\text{пол}}$	$E_{\text{пз}}$	$E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$	$E_{\text{эс}}$	$E_{\text{обм}}$	$E_{\text{дисп}} + E_{\text{пол}}$	$E_{\text{пз}}$	$E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$
0	-4,5	12,3	-11,0	-4,8	-8,0	-1,0	6,6	-3,2	-2,4	0
30	-4,2	21,2	-11,5	-10,0	-4,5	-1,1	12,4	-3,3	-8,4	-0,4
45	-2,9	12,2	-9,3	-6,2	-6,2	-0,7	6,8	-2,4	-4,8	-1,1
60	-1,4	2,3	-6,4	-1,2	-6,7	0	1,0	-1,2	-0,8	-1,0

\* Приведены удвоенные значения (см. текст).

Сравнение величины составляющих  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  для обоих димеров показывает, что увеличение размеров системы приводит к более сильному возрастанию  $E_{\text{эс}}$ ,  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{пол}}$  по сравнению с ростом  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{пз}}$  (имеются в виду их абсолютные значения). Это объясняется тем, что  $E_{\text{эс}}$ ,  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{пол}}$  с расстоянием спадают медленнее, чем  $E_{\text{обм}}$  и  $E_{\text{пз}}$ . Таким образом, с ростом размеров системы возрастает относительное влияние  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{эс}}$ , что в нашем случае приводит к появлению за счет этих взаимодействий в ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> минимума при  $\phi=0$ .

Перейдем к сравнению квантовохимических и классических результатов. Мы получили, что эти расчеты приводят к одинаковым результатам для  $E_{\text{ммв}}$  как в случае всей ячейки (табл. 1), так и в случае димера ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> (рисунок, табл. 3).

Для анализа результатов мы выделили в  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  энергию отталкивания  $E_{\text{отт}}^{\text{кх}} = E_{\text{обм}} + E_{\text{пз}}$  и энергию притяжения  $E_{\text{прит}}^{\text{кх}} = -E_{\text{эдп}} = E_{\text{дисп}} + E_{\text{эс}} + E_{\text{пол}}$ , которым в классическом приближении можно сопоставить  $E_{\text{отт}}^{\text{кл}}$ , в который входят члены, спадающие по экспоненте, и  $E_{\text{прит}}^{\text{кл}}$ , содержащий члены притяжения, изменяющиеся с расстоянием как  $r^{-6}$ , и  $E_{\text{эс}}^{\text{кл}}$ . На примере ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub> видно, что с изменением угла  $\phi$  меняются симбатно не только суммарные энергии  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  и  $E_{\text{ммв}}^{\text{кл}}$  (рисунок), но и квантовохимические и классические энергии притяжения и отталкивания.

Однако в случае H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO такого соответствия между классическим и квантовохимическим вкладами не наблюдается как из-за роли  $E_{\text{пз}}$ , так и за счет меньшей величины  $E_{\text{эдп}}^{\text{кх}}$  по сравнению с соответствующим классическим вкладом (табл. 3). Безусловно, численное совпадение  $E_{\text{ммв}}^{\text{кл}}$  и  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  носит случайный характер. Использование других атом-атомных потенциалов существенно меняет величины  $E_{\text{ммв}}^{\text{кл}}$  для взаимодействия ПМ-фрагментов, но выводы о характере равновесной ориентации фрагментов в ячейке сохраняются [1, 12].

Проведенное рассмотрение показало, что атом-атомные потенциалы могут быть использованы для определения характера взаимной ориентации сложных молекул, так как специфические донорно-акцепторные взаимодействия носят локальный характер, и роль их в межмолекулярном взаимодействии больших молекул оказывается незначительной. Можно предполагать, что многочисленные успехи метода атом-атомных потенциалов при анализе конфигураций димеров сложных молекул частично объясняются вышеизложенными соображениями.

В заключение нам хотелось бы обратить внимание на следующее обстоятельство. Обычно явления, обусловленные переносом заряда (электрона) в ПИ (окрашивание, спектры ЭПР), связывают со взаимодействием аминных и ангидридных группировок ПИ, т. е. донора и акцептора [13]. Наш расчет выявил возможность донорно-акцепторного взаимодействия между карбонильными группами соседних ПМ-фрагментов, и не исключено, что в ПИ спектральные проявления обусловлены частично

Таблица 3

Сравнение составляющих  $E_{\text{ммв}}^{\text{кх}}$  и  $E_{\text{ммв}}^{\text{кл}}$  для димеров ПМ<sub>1</sub>...ПМ<sub>3</sub>  
и H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>CO (ккал/моль)

$\phi^\circ$	ПМ <sub>1</sub> ...ПМ <sub>3</sub>				H <sub>2</sub> CO...H <sub>2</sub> CO $\Delta$			
	$E_{\text{отт}}$		$E_{\text{прит}}$		$E_{\text{отт}}$		$E_{\text{прит}}$	
	КХ <sup>a</sup>	КЛ <sup>b</sup>	КХ <sup>c</sup>	КЛ <sup>d</sup>	КХ <sup>a</sup>	КЛ <sup>b</sup>	КХ <sup>c</sup>	КЛ <sup>d</sup>
0	7,5	7,1	-15,5	-15,5	4,2	4,5	-4,2	-6,7
30	11,2	11,2	-15,7	-16,7	4,0	6,2	-4,4	-6,9
45	6,0	6,5	-12,2	-13,0	2,0	3,4	-3,1	-4,8

<sup>a</sup>  $E_{\text{отт}}^{\text{кх}} = E_{\text{обм}} + E_{\text{пз}}$

<sup>b</sup>  $E_{\text{отт}}^{\text{кл}}$  — отталкивающая часть атом-атомных потенциалов (КХ — квантовохимический расчет, КЛ — классический расчет).

<sup>c</sup>  $E_{\text{прит}}^{\text{кх}} = E_{\text{эдп}}^{\text{кх}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{пол}}$

<sup>d</sup>  $E_{\text{прит}}^{\text{кл}} = \text{притяжение из атом-атомных потенциалов } (r^{-6}) \text{ плюс } E_{\text{эс}}^{\text{кл}}$ .

<sup>e</sup> Удвоенные значения — см. текст.

взаимодействием ангидридных фрагментов. Однако, согласно нашим результатам, влияние переноса заряда на стабилизацию ПМ-фрагментов невелико. Этот вывод находится в соответствии с данными более строгих неэмпирических квантовохимических расчетов [8, 9], согласно которым в стабилизации КПЗ роль  $E_{\text{пз}}$  оказывается сравнительно небольшой по сравнению с  $E_{\text{дисп}}$  (КПЗ типа лл) или  $E_{\text{эс}}$  (КПЗ типа пл).

Авторы благодарят Т. М. Бирштейн и И. С. Милевскую за обсуждение результатов работы.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 VIII 1979

#### Литература

- Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.
- Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, В. А. Зубков, А. В. Сидорович, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 231, 1354, 1976.
- J. N. Murrel, M. Randic, D. R. Williams, Proc. Roy. Soc., A284, 566, 1965.
- R. Rein, Advances Quant. Chem., 7, 335, 1973.
- R. Rein, P. Claverie, M. Pollak, Internat. J. Quantum Chem., 2, 129, 1968.
- R. Rein, G. A. Clark, F. E. Harris, Quantum Aspects of Heterocyclic Compounds in Chemistry and Biochemistry, ed. E. Bergman, B. Pullman, Jerusalem, 1970, p. 86.
- M. J. Huron, P. Claverie, Chem. Phys. Letters, 4, 429, 1969.
- W. A. Lathan, K. Morokuma, J. Amer. Chem. Soc., 97, 3615, 1975.
- W. A. Lathan, G. H. Pack, K. Morokuma, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6624, 1975.
- В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974, стр. 111.
- М. И. Бессонов, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.
- И. С. Милевская, А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, В. К. Лаврентьев, Н. Р. Прокопчук, Ж. структ. химии, 19, 103, 1978.
- Б. В. Котов, Т. А. Гордина, В. С. Воищев, О. В. Колнилов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 615, 1974.

#### A QUANTUMCHEMICAL CALCULATION OF INTERMOLECULAR INTERACTION OF PYROMELLITIMIDE FRAGMENTS IN POLYIMIDES

Zubkov V. A., Sidorovich A. V., Baklagina Yu. G.

#### Summary

A semiempirical quantumchemical calculation of intermolecular interaction for pyromellitimide fragments in the crystalline lattice of polyimides has been carried on. The equilibrium orientation of pyromellitimide fragments was close to one observed in experiments. The intermolecular interaction energy per one fragment  $E$  was found to be ~22 kcal/mole. An analysis of  $E$  components showed that the fragments stabilization is conditioned by the dispersion interaction; the electrostatic and donor-acceptor interactions are displayed in a lower degree. A comparison between the quantumchemical and classical (within the atom-atom potential approach) calculations showed the tendency to rapprochement of their results, if the dimensions of interacting molecules are increased.