

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 9

УДК 541.64:542.954

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗОМЕРИИ
ПОЛИ-(*o*-КАРБОКСИ)АМИДОВ
И ПОЛИ-(*o*-АМИНО-*o*'-КАРБОКСИ)АМИДОВ

Коршак В. В., Кособуцкий В. А., Русанов А. Л.,
Беляков В. К., Гусаров А. Н., Болдузев А. И.,
Батиров И.

Осуществлен квантово-химический расчет по методу ППП *бис*-(*o*-фенилендиаминов) и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и ряда их производных, направленный на определение наиболее реакционноспособных центров этих тетрафункциональных соединений. На основании полученных данных предложен вероятный изомерный состав продуктов попарного взаимодействия диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами и *бис*-(*o*-фенилендиамины).

Реакции синтеза поли-(*o*-карбокси)амидов и поли-(*o*-амино-*o*'-карбокси)амидов, являющихся форполимерами полиимидов [1] и полибензоилен-бензимидазолов [2, 3], изучены довольно детально, однако вопросы изомерии этих полимеров экспериментально рассмотрены на сегодняшний день применительно лишь к одной из множества возможных систем [4]; между тем изомерия (*o*-карбокси)амидных и (*o*-амино-*o*'-карбокси)амидных звеньев, определяющая разнозвенность рассматриваемых полимерных систем [5], может не только существенно влиять на свойства этих полимеров, но и определять (вследствие электронных и конформационных различий [6]) легкость их последующих превращений, в частности циклизации.

Нами была предпринята попытка оценить соотношение различных изомеров в поли-(*o*-карбокси)амидах и поли-(*o*-амино-*o*'-карбокси)амидах исходя из предположения о том, что в ряду конкурирующих реакций, протекающих с участием соседних *o*-аминных и *o*-карбонильных групп исходных соединений, с наибольшими скоростями (и наибольшими выходами соответствующих изомеров) протекают реакции с участием амино- и карбонильных групп ангидридов, характеризующихся наибольшими электронными плотностями на атомах азота (нуклеофильностью амино-группы) и наибольшими положительными зарядами на атомах углерода (электрофильтельностью карбонильной группы)* соответственно. Для определения величин соответствующих зарядов на реакционных центрах мономеров — исходных и моноацилированных *бис*-анилинов и *бис*-(*o*-фенилендиаминов), а также исходных и моноаминированных *бис*-(фталевых ангидридов) — были использованы результаты квантовохимических расчетов по методу ППП. Выбор метода расчета основан на том, что в рас-

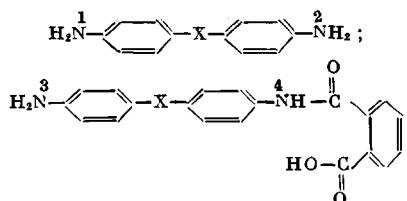
* Следует отметить, что выбранный нами подход несколько отличается от описанного в работе [7], где было показано, что заряды на карбонильных атомах углерода, рассчитанные по методу ППДП-2, не могут быть использованы в качестве индексов реакционной способности, так как их величины не зависят от вида мостиковой группы, т. е. метод ППДП-2 не чувствителен к изменению химического строения ангидридов.

сматриваемых рядах *бис*-(анилинов), *бис*-(*o*-фенилендиаминов) и *бис*-(фталевых ангидридов) реакционные центры находятся сравнительно далеко от изменяемых частей молекул — мостиковых групп; поэтому вследствие быстрого затухания индукционных эффектов трудно ожидать изменения π -электронных плотностей на реакционных центрах. Изменение индексов реакционной способности определяется в первую очередь π -электронными взаимодействиями, распространяющимися на всю сопряженную молекулу.

Интегралы электронного взаимодействия рассчитывали по формуле Матага — Нишимото [8]; интегралы β варьировали по Нишимото — Форстеру [9]. Геометрические характеристики молекул оптимизировали в процессе счета по процедуре, предложенной Дьюаром [10]. Начальные геометрические характеристики молекул выбирали следующим образом: все циклы считали правильными многоугольниками с длинами сторон, равными 1,397 Å; все эндоциклические связи направляли по биссектрисам внешних углов. Начальные длины связей C—C, C—O, C=O и C—N принимали равными 1,46; 1,36; 1,24 и 1,42 Å соответственно. Расчеты вели по программе [11].

Таблица 1

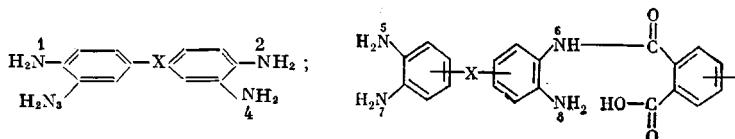
Величины π -электронных плотностей на атомах азота свободных аминогрупп ароматических диаминов, их монофталоильных производных и константы ионизации диаминов



X	$de_{N_1}=de_{N_2}$	de_{N_3}	pK _{a1} , взятые из работы		pK _{a2} , взятые из работы	
			[12]	[14]	[12]	[14]
$-\text{O}-$	1,8317	1,8308	9,97	5,41	8,64	4,02
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	1,8312	1,8303	9,80	4,97	9,26	4,22
$-\text{C}(=\text{O})-$	1,8229	1,8224	9,65	4,77	8,20	3,41
O	1,8112	1,8105	—	3,02	—	2,72

Таблица 2

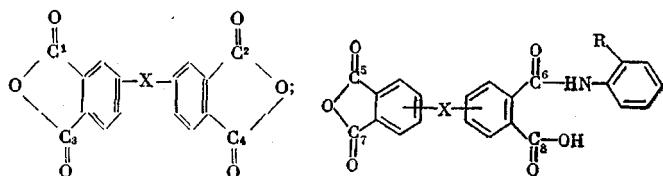
Величины π -электронных плотностей на атомах азота свободных аминогрупп ароматических *бис*-(*o*-фенилендиаминов), их монофталоильных производных и константы ионизации *бис*-(*o*-фенилендиамидов)



X	$de_{N_1}=de_{N_2}$	$de_{N_3}=de_{N_4}$	de_{N_5}	de_{N_6}	de_{N_7}	de_{N_8}	pK _{a1}	pK _{a2}
$-\text{O}-$	1,8533	1,8448	1,8526	1,8459	1,8289	6,69	5,65	
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	1,8514	1,8430	1,8520	1,8433	1,8272	6,25	5,44	
$-\text{C}(=\text{O})-$	1,8450	1,8480	1,8472	1,8476	1,8292	6,20	5,16	
O	1,8337	1,8447	1,8360	1,8452	1,8182	5,13	4,36	

Таблица 3

Величины положительных π -зарядов на атомах углерода карбонильных групп бис-(фталевых ангидридов) и ихmonoаминированных продуктов



$-X-$	$q_{C_1}=q_{C_2}$	$q_{C_3}=q_{C_4}$	$(R=H)$	q_{C_7} ($R=H$)	q_{C_6} ($R=NH_2$)	q_{C_7} ($R=NH_2$)
$-C=O-$	0,2533	0,2547	0,2543	0,2536	0,2542	0,2536
$-O-$	0,2556	0,2526	0,2551	0,2523	0,2552	0,2539

В качестве объектов для расчетов были выбраны следующие исходные и monoаминированные диамины: бензидин, 4,4'-диаминодифенилоксид, 4',4''-диамино-(дифениловый эфир гидрохинона) и 4,4'-диаминобензофенон (табл. 1). Как видно из табл. 1, полученные ряды электронных плотностей на атомах азота аминогрупп находятся в согласии с константами ионизации [12-14] указанных диаминов.

В качестве исходных и monoацинизованных бис-(*o*-фенилендиаминов) были выбраны соединения, структурно-подобные вышеупомянутым диаминам: 3,3'-диаминонобензидин, 3,3'4,4'-тетраамино-дифениловый эфир гидрохинона и 3,3',4,4'-тетрааминообензофенон (табл. 2). Полученные ряды электронных плотностей на атомах азота аминогрупп находятся в согласии с константами ионизации бис-(*o*-фенилендиаминов) [14] и стандартными энталпиями реакций этих соединений со стандартными электрофильтыми соединениями [15].

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, свидетельствует о том, что для соединений с сильно отличающимися pK_a разница в величинах π -электронных плотностей не превышает 1%. Следует, однако, отметить, что значительные изменения pK_a соединений не обязательно должны сопровождаться значительными изменениями π -электронных плотностей; кроме того, при переходе от d_{en} к положительным зарядам ($2 - d_{en}$) различия в полученных величинах будут значительно больше (~10%).

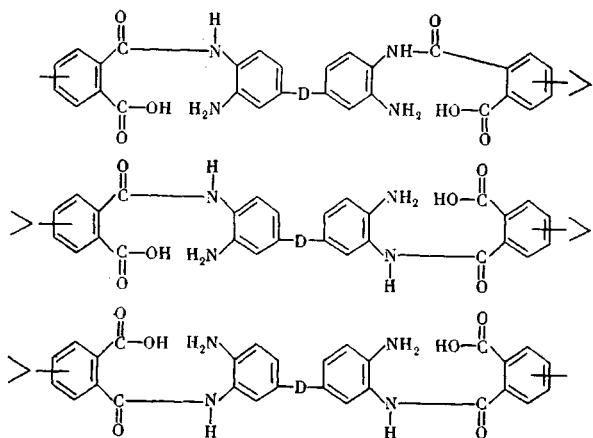
В качестве исходных и monoаминированных диангидридов тетракарбоновых кислот были выбраны диангидриды 3,3'4,4'-difенилоксидтетракарбоновой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот (табл. 3).

Совершенно очевидно, что строение используемых бис-амилинов оказывает лишь косвенное влияние (с увеличением основности диаминов уменьшается селективность аминирования) на соотношение изомеров в поли-(*o*-карбокси)амидах, тогда как строение бис-(*o*-фенилендиаминов) и диангидридов тетракарбоновых кислот самым непосредственным образом связано с изомерией в полимерах, получаемых на их основе.

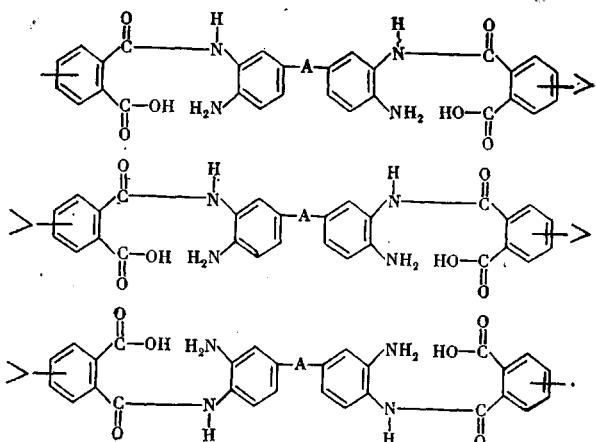
Из данных табл. 2 следует, что в бис-(*o*-фенилендиаминах), содержащих электронодонорные мостиковые фрагменты ($-O-$, $-O-C_6H_4-O-$), большая электронная плотность характерна для атомов азота аминогрупп, расположенных в *пара*-положениях к указанным фрагментам, т. е. именно эти аминогруппы обладают большей нуклеофильностью в рассматриваемых соединениях. В бис-(*o*-фенилендиаминах), содержащих электроноакцепторные мостиковые фрагменты, большие электронные плотности и нуклеофильность характерны для аминогрупп, находящихся в *мета*-положениях к указанным фрагментам. Эти данные находятся в согласии с ранее полученными результатами [16]. Из расчетных данных следует, что полиг(амино-*o*'-карбокси)амида на основе бис-(*o*-фенилендиаминов), содержащих электронодонорные мостиковые фрагменты, должны быть обогащены изомерами с амидными группами в *пара*-положении по отношению к указанным фрагментам, а полимеры на основе бис-(*o*-фенилендиаминов), содержащих электроноакцепторные мостиковые фрагменты, долж-

ны быть обогащены изомерами с амидными группами в *мета*-положении по отношению к этим фрагментам.

Анализ распределения электронных плотностей в молекулах моноацилированных *бис*-(*o*-фенилендиаминов) (табл. 2) свидетельствует о том, что в этих соединениях соотношение величин электронных плотностей на атомах азота аминогрупп 5 и 7 качественно остается таким же, как и в исходных *бис*-(*o*-фенилендиаминах), хотя величина Δde_N соседних аминогрупп, которая может быть выбрана критерием селективности ацилирования, меняется. Исходя из соотношения величин электронных плотностей, можно утверждать, что вероятность образования изомерных фрагментов поли-(*o*-амино-*o*'-карбокси)амидов уменьшается в рядах



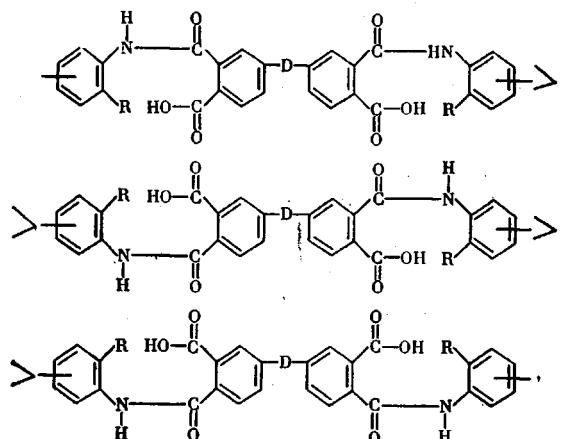
и



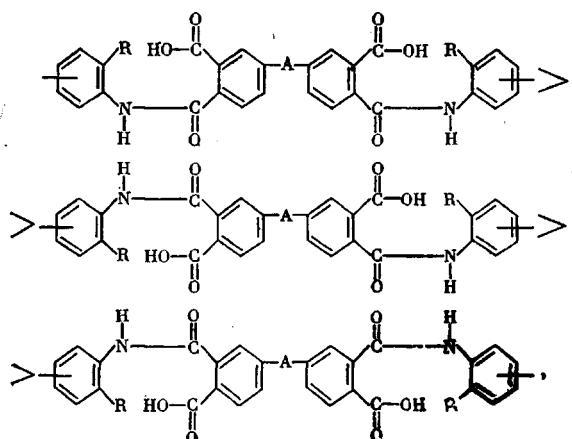
где D — донор, а A — акцептор электронов.

В диангидридах, содержащих электронодонорные $-O-$ и электроноакцепторные мостиковые группы $-CO-$, больший положительный заряд характерен для атомов углерода карбонильных групп, расположенных в *мета*- и *пара*-положении к указанным мостиковым группам соответственно (табл. 3). Подобное соотношение электронных плотностей сохраняется и в моноаминированных продуктах; как следствие можно ожидать, что поли-(*o*-карбокси)амиды и поли-(*o*-амино-*o*'-карбокси)амиды на основе диангидридов с электронодонорными мостиковыми группами обогащены *мета*-изомерами; таким образом, соотношение изомерных звеньев в поли-

мерах может быть представлено в виде



что находится в согласии с данными работы [4], а полимеры на основе дianгидридов с электроноакцепторными мостиковыми группами обогащены *пара*-изомерами



где R=H или NH₂.

Полученные результаты находятся в согласии с данными работ [7, 17].

В заключение следует отметить, что рассмотренный квантовохимический подход позволяет создать довольно верную качественную картину распределения изомеров в поли-(*o*-карбокси)амидах и поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидах; получение же количественных данных связано с необходимостью проведения экспериментальных работ, подобных работе [4].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 II 1979

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
3. А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ц. Г. Иремашвили, Успехи химии, 46, 151, 1977.
4. С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спирина, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., Б18, 803, 1976.
5. В. В. Коршак, Разновненность полимеров, «Наука», 1977.

6. С. В. Лавров, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 2374, 1977.
 7. В. А. Зубков, В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, К. К. Калниньш, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 240, 862, 1978.
 8. N. Mataga, K. Nishimoto, Z. phys. Chem., 130, 140, 1957.
 9. K. Nishimoto, L. S. Forster, Theoret. chim. acta, 4, 155, 1965.
 10. M. G. S. Dewar, T. Morita, J. Amer. Chem. Soc., 91, 796, 1969.
 11. В. А. Кособутский, Кандидатская диссертация, Ростовский гос. ун-т, 1974.
 12. В. А. Королев, З. В. Герашенко, Я. С. Выгодский, Реакционная способность органических соединений, 8, 681, 1971.
 13. В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адрюса, М. М. Котон, Ж. органич. химии, 10, 1896, 1974.
 14. Л. Н. Балыгинская, Ю. Ф. Миллев, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, А. М. Берлин и др., Докл. АН СССР, 238, 862, 1978.
 15. И. Б. Рабинович, Н. В. Каракин, Н. Г. Бажан, Г. И. Бусыгина, Б. М. Арон, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ф. Ф. Ниязи, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 218, 1115, 1974.
 16. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ф. Ф. Ниязи, Р. Д. Кацарава, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, Докл. АН Тадж. ССР, 16, 31, 1973.
 17. Т. М. Birstein, V. A. Zubkov, I. S. Milevskaya, V. E. Eskin, I. A. Baranovskaya, M. M. Koton, V. V. Kudriavtzev, V. P. Sklizkova, Europ. Polymer J., 13, 375, 1977.
-

QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION OF POLY-(o-CARBOXY)-AMIDES AND POLY-(o-AMINO-o'-CARBOXY)AMIDES

*Korshak V. V., Kosobutskii V. A., Rusanov A. L.,
Belyakov V. K., Gusarov A. N., Bolduzhev A. I., Batirov I.*

Summary

The most reactive centers of *bis*-(*o*-phenylenediamines) and aromatic dianhydrides have been determined with the aid of quantum-chemical calculation by PPP method. The most probable isomeric composition of products of pair interaction of dianhydrides with aromatic diamines and *bis*-(*o*-phenylenediamines) is proposed.
