

УДК 541.64:539.2

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДЕ**

*Зубков В. А., Милевская И. С.*

Проведен полуэмпирический квантовохимический расчет межмолекулярного взаимодействия фрагментов поли-(4,4'-дифенилен)пиромеллитимида в экспериментально наблюдаемой послойной и гипотетической смешанной кристаллических решетках. Показано, что наблюдаемая послойная укладка энергетически более выгодна главным образом из-за особенностей электростатических взаимодействий между фрагментами. В послойной решетке наиболее сильными являются взаимодействия между диангидридными остатками. Расчет не выявил заметной роли донорно-акцепторных взаимодействий между диангидридными и диаминными остатками.

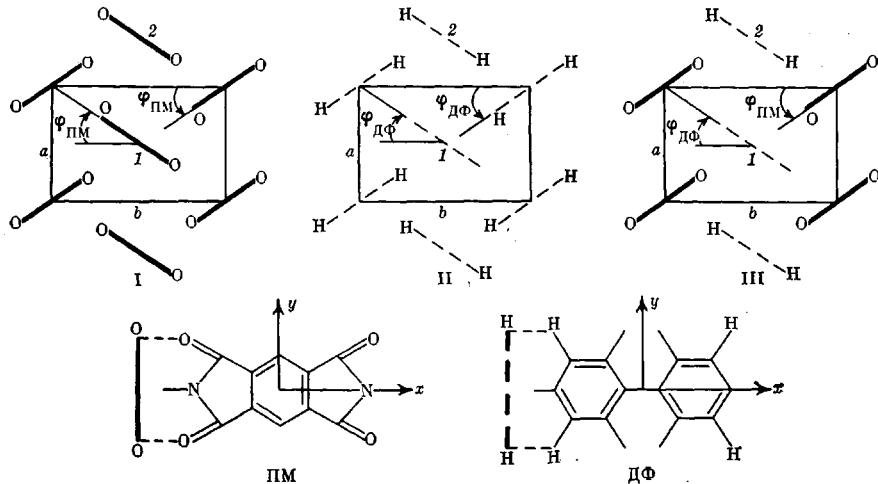
Полимеры, содержащие в цепи группы различной химической природы (арomaticеские и гетероциклические группировки, алифатические звенья и т. п.), нередко обладают набором ценных технических свойств. Особенности поведения этих систем во многом определяются сильным взаимодействием между цепями.

К числу полимеров такого рода относятся полиимиды (ПИ). Цепи ПИ состоят из чередующихся групп различной химической структуры — остатков диаминов и остатков диангидридов (диимиды). Выделяют два факто-ра, определяющих характер межмолекулярного взаимодействия в ПИ. Согласно работе [1], основное значение имеют взаимодействия полярных карбонильных групп, входящих в имидные циклы. Эта точка зрения подтверждается данными рентгеноструктурного анализа кристаллических областей ПИ, где в ряде случаев была найдена послойная укладка, в которой слои диангидридных остатков чередуются со слоями остатков диаминов [2, 3]. С другой стороны, диангидридные и диаминные остатки обладают соответственно акцепторными и донорными свойствами [4], что должно приводить к сближению диангидридных и диаминных остатков, принадлежащих разным цепям, а это противоречит послойной укладке в ПИ.

Для разрешения этого противоречия можно высказать следующие соображения. Вполне возможно, что полярные взаимодействия диангидридных компонент сильнее, чем донорно-акцепторные взаимодействия диаминных остатков с диангидридными. Если же донорно-акцепторные взаимодействия действительно велики, то в этом случае наличие послойной укладки можно объяснить особенностями образования ПИ из полиамидокислот (ПАК). Вероятно, что в ПАК диангидридные компоненты разных цепей находятся друг против друга из-за возникновения между ними водородных связей. В процессе имидизации эти водородные связи рвутся, но, так как плоскости имидного цикла и примыкающего к нему бензольного кольца находятся в скрещенной конфигурации [3], диангидридный остаток не может продвинуться к диаминному.

Таким образом, неясно, отражает ли наблюдаемая послойная укладка энергетическую выгодность контактов между диангидридными остатками по сравнению с другими возможными контактами или же она оказывается следствием условий получения ПИ из ПАК. Экспериментальный анализ этой проблемы чрезвычайно затруднителен, и в этой ситуации естественно обратиться к теоретическому расчету. В настояще работе был выполнен квантовохимический расчет межмолекулярного взаимодействия в поли-(4,4'-дифенилен)пиромеллитимиде (ПМБ), полученном на основе пиромеллитовой кислоты и бензидина. Мы остановились на этом полимере, так

как его диаминный и диангидридный остатки близки по форме, размерам и числу атомов, следовательно, различия в межмолекулярном взаимодействии целиком определяются особенностями их химической природы (полярностью, донорно-акцепторными свойствами и т. п.). Вычисляли энергию экспериментально наблюданной послойной решетки и гипотетической смешанной, где диаминные остатки находятся против диангидридных. В расчете диангидридный остаток аппроксимировался пиromеллитидом (ПМ), а диаминный дифенилом (ДФ). ПМБ характеризуется послойной прямоугольной решеткой с параметрами  $a=0,858$  и  $b=0,548$  нм.



Схематическое изображение расположения фрагментов, ближайших к фрагменту I в диангидридном (I) и диаминном (II) слоях послойной решетки и в смешанной решетке (III). О—О – фрагмент ПМ, Н—Н – фрагмент ДФ. В I, II и III в левом верхнем углу –  $\beta'$ , в правом –  $\beta$

(рисунок). В гипотетической смешанной решетке предполагалась такая же структура элементарной ячейки, так как размеры диаминного и диангидридного фрагментов близки. В расчетах параметры  $a$  и  $b$  оставались постоянными, менялась лишь ориентация фрагментов в решетке, т. е. углы  $\phi_{\text{PM}}$  и  $\phi_{\text{DF}}$  (рисунок). Ниже будет проведен анализ взаимодействий ближайших соседей, так как этого вполне достаточно для качественных выводов. Рассматривали взаимодействия типа 1–2, 1–3 и 1–3', которые обозначены как  $V_{12}^{\text{ПМ}}$ ,  $V_{13}^{\text{ДФ}}$ ,  $V_{13'}^{\text{ПМ}}$  и т. д. соответственно для взаимодействий в слоях ПМ, ДФ и в смешанной решетке. Тогда энергию решетки можно записать в виде

$$E = E_{12} + E_{13} + U, \quad (1)$$

где  $E_{12} = V_{12}^{\text{ПМ}} + V_{12}^{\text{ДФ}}$ ,  $E_{13} = 2V_{13}^{\text{ДФ}} + 2V_{13}^{\text{ПМ}}$  в случае послойной решетки и  $E_{13} = 2V_{13'}^{\text{ДФПМ}} + 2V_{13}^{\text{ДФПМ}}$  в случае смешанной;  $U$  – потенциал вращения вокруг связи ПМ–ДФ в ПИ. Мы учли, что в послойной решетке  $V_{13}^{\text{ПМ}} = V_{13'}^{\text{ПМ}}$  и  $V_{13}^{\text{ДФ}} = V_{13'}^{\text{ДФ}}$ , а в смешанной решетке помимо конфигурации III (рисунок) имеется еще конфигурация, где 1 и 2 – фрагменты ПМ, а 3 и 3' – ДФ, и  $V_{13}^{\text{ПМДФ}} = V_{13'}^{\text{ДФПМ}}$ , а  $V_{13'}^{\text{ПМДФ}} = V_{13}^{\text{ДФПМ}}$  при одинаковых относительных ориентациях ПМ и ДФ. Отметим, что энергии в слоях ПМ и ДФ равны:  $E^{\text{ПМ}} = V_{12}^{\text{ПМ}} + 2V_{13}^{\text{ПМ}}$  и  $E^{\text{ДФ}} = V_{12}^{\text{ДФ}} + 2V_{13}^{\text{ДФ}}$ . Геометрия ПМ заимствована из работы [3]; в ДФ бензольные кольца считали правильными шестиугольниками с  $l_{c-c} = 0,14$  нм; длина связи между кольцами – 0,148 нм. Расчет энергии взаимодействия в решетках выполняли для плоской конфигурации ДФ, которую наблюдали для кристаллического дифенила.

При расчете взаимодействия пары фрагментов вычисляли электростатический вклад  $E_s$ , дисперсионное и индукционное (поляризационное) при-

тяжения  $E_d$  и  $E_a$ , а также составляющие, зависящие от перекрывания электронных оболочек молекул; обменное отталкивание  $E_o$  и энергию переноса заряда  $E_{zz}$ , характеризующую донорно-акцепторное взаимодействие. Полная энергия взаимодействия имеет вид  $V = E_o + E_d + E_a + E_{zz}$ . Вычисление составляющих энергий выполняли по схеме, изложенной в работах [5, 6]. По сравнению с работами [5, 6] имеются некоторые отличия в расчете отдельных составляющих, описанные в работе [7]. Потенциал  $U$  взят из работы [3].

В табл. 1 приведены величины энергии взаимодействия между фрагментами энергии в слоях ПМ и ДФ, энергии послойной и смешанной решеток в зависимости от ориентации, определяемой углами  $\Phi_{pm}$  и  $\Phi_{df}$ .

Рассмотрим послойную решетку. Для слоев ПМ и ДФ расчет дает два минимума: более глубокий при  $\Phi_{pm}, \Phi_{df} \approx 55-60^\circ$  и второй при  $\Phi_{pm}, \Phi_{df} = 0$ . Взаимодействие фрагментов в слое ПМ приводит к более сильному притяжению, чем взаимодействие в слое ДФ. Как видно из табл. 2, где приведены составляющие энергии взаимодействия для некоторых случаев, более сильное притяжение в слое ПМ по сравнению со слоем ДФ вызвано главным образом разницей в дисперсионном и электростатическом вкладах. Например, разница между  $V_{13}^{D\Phi}$  и  $V_{13}^{PM}$  при  $0^\circ$  равна 40,5 кДж/моль, из них разности в электростатическом и дисперсионном притяжениях составляют соответственно 16,0 и 17,5 кДж/моль. Большее абсолютное значение  $E_d$  для фрагментов ПМ обусловлено их большими ионизационными потенциалами по сравнению с фрагментами ДФ. Наличие полярных групп в ПМ приводит к существенному электростатическому притяжению между ними в рассматриваемой конфигурации. При углах  $30^\circ$  фрагменты 1 и 3 наиболее сближены, при этом возрастает короткодействующее отталкивание  $E_o$ , особенно в случае слоя ПМ, при этом  $E_d$  и  $E_a$  меняются в гораздо меньшей степени. Энергия переноса заряда не проявляется каким-либо заметным образом в межмолекулярном взаимодействии в послойной решетке.

Отметим, что, несмотря на разницу в приближениях (используемых в настоящей работе и в работе [5]), которая приводит к некоторому отличию в количественных результатах, основные выводы о характере взаимной ориентации фрагментов ПМ в решетке и о природе сил, действующих между ними, одинаковы. В слое ДФ минимум при  $\Phi_{df}=0$  значительно менее выгоден, поэтому в дальнейших рассмотрениях предполагали, что  $\Phi_{df}=-55^\circ$  и  $E^{D\Phi}(\phi)=E^{D\Phi}(-\phi)$  и вычисляли энергию послойной решетки в зависимости от  $\Phi_{pm}$  ( $\Phi_{pm} \geq 0$ , так как при  $\Phi_{pm} < 0$  возникают стерические препятствия между соседними вдоль цепи ПМ и ДФ). Из табл. 1 видно, что суммарная энергия послойной решетки, вычисляемая согласно формуле (1), также имеет два минимума с разницей энергии 5,2 кДж/моль в пользу минимума при  $\Phi_{pm}=55^\circ$ , что близко к экспериментально наблюдаемой ориентации ( $\Phi_{pm}=58^\circ$ , по данным работы [3]). При учете взаимодействий со следующими соседями эта разница увеличивается до 24,1 кДж/моль.

При рассмотрении смешанной решетки предполагали, что  $\Phi_{pm}=\Phi_{df}$  (рисунок, схема III), так как в противном случае резко возрастают стерические затруднения. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Можно видеть, что решетка стабильна при углах  $\phi \geq 45^\circ$ . Наибольшее притяжение наблюдается при  $\phi=60^\circ$ . Тот факт, что энергия притяжения в послойной решетке при  $\Phi_{pm}=55^\circ, \Phi_{df}=-55^\circ$  на 35,8 кДж/моль больше, чем в смешанной при  $\Phi_{pm}=\Phi_{df}=60^\circ$ , свидетельствует о существенном энергетическом преимуществе послойной решетки. Отметим, что при учете следующих соседей разница в энергиях послойной и смешанной решеток уменьшается до 17,9 кДж/моль.

Для анализа различий энергий взаимодействия в послойной и смешанной решетке удобно сравнивать энергию при одинаковых ориентациях фрагментов относительно решетки. В этом случае энергии смешанной и послойной решеток отличаются на величину  $\Delta V = 2(V_{13}^{PM} + V_{13}^{D\Phi} - 2(V_{13}^{D\Phi PM} + V_{13}^{D\Phi PM})$  (1). Согласно табл. 1, эта величина при углах  $60^\circ$ ,

Таблица 1

Зависимость энергии взаимодействия (кДж/моль) от ориентации фрагментов ПМ и ДФ в послойной и смешанной решетках

$\varphi^*$ , град	$V_{12}^{\text{ПМ}}$	$V_{13}^{\text{ПМ}}$	$E^{\text{ПМ}}$	$V_{12}^{\text{ДФ}}$	$V_{13}^{\text{ДФ}}$	$E^{\text{ДФ}}$	$E^{**}$	$V_{13}^{\text{ДФПМ}}$	$V_{13}^{\text{ДФПМ}}$	$E$
	послойная решетка							смешанная решетка		
	слой ПМ				слой ДФ					
0	-2,8	-46,9	-96,7	-4,9	-6,4	-17,7	-140,4	-5,2	-5,2	13,0
30	-12,6	-31,8	-76,2	-7,9	-4,1	-16,2	-116,6	37,3	-6,6	41,8
45	-24,4	-33,6	-91,7	-12,6	-10,9	-34,4	-130,3	14,4	-13,3	-29,1
55	-38,4	-33,4	-105,2	-15,3	-14,3	-44,0	-145,6	6,9	-17,2	-70,7
60	-38,2	-31,3	-100,8	-12,1	-14,8	-41,7	-142,4	-12,4	-17,9	-109,8
65	-3,6	-28,5	-60,5	-3,1	-14,7	-26,2	-103,6	-14,9	-17,9	-71,7

\*  $\varphi = \varphi_{\text{ПМ}}$  в слое ПМ,  $\varphi = \varphi_{\text{ДФ}}$  в слое ДФ,  $\varphi = \varphi_{\text{ПМ}} = \varphi_{\text{ДФ}}$  в смешанной решетке.

\*\* Энергию решетки вычисляли в зависимости от  $\varphi = \varphi_{\text{ПМ}}$  при  $\varphi_{\text{ДФ}} = -55^\circ$ .

Таблица 2

Составляющие энергии взаимодействия  $V$  (кДж/моль) для некоторых ориентаций различных пар фрагментов

$\varphi$ , град	Пары фрагментов	$E_o$	$E_{\text{пз}}$	$E_i$	$E_\theta$	$E_d$	$V$	$\varphi$ , град	Пары фрагментов	$E_o$	$E_{\text{пз}}$	$E_i$	$E_\theta$	$E_d$	$V$
0	$V_{13}^{\text{ПМ}}$	38,0	-9,9	-3,3	-17,9	-53,9	-46,9	60	$V_{12}^{\text{ПМ}}$	21,1	-4,7	-2,3	-14,3	-37,9	-38,2
	$V_{13}^{\text{ДФ}}$	40,3	-7,7	-0,6	-1,9	-36,4	-6,4		$V_{12}^{\text{ДФ}}$	19,5	-3,8	-0,3	-2,1	-25,2	-42,1
	$V_{13}^{\text{ДФПМ}}$	37,0	-6,7	-1,6	+8,7	-42,7	-5,2		$V_{13}^{\text{ПМ}}$	7,9	-2,8	-2,2	-4,8	-29,4	-31,3
30	$V_{13}^{\text{ПМ}}$	69,0	-24,5	-6,1	-18,2	-52,1	-31,8	10,2	$V_{13}^{\text{ДФ}}$	6,5	-1,8	-0,4	-0,5	-18,7	-14,8
	$V_{13}^{\text{ДФ}}$	41,6	-11,3	-0,6	-2,5	-31,4	-4,1		$V_{13}^{\text{ДФПМ}}$	10,2	-1,8	-2,0	+5,7	-24,4	-12,4
	$V_{13}^{\text{ДФПМ}}$	90,3	-18,3	-4,9	+13,1	-43,0	+37,3		$V_{13'}^{\text{ДФПМ}}$	5,1	-1,5	-0,8	+1,46	-22,1	-17,9
	$V_{13'}^{\text{ДФПМ}}$	33,3	-9,5	-1,2	+6,8	-36,1	-6,6								

Таблица 3

Зависимость энергии взаимодействия (кДж/моль) фрагментов ПМ и ДФ в послойной и смешанной решетках, вычисленная в атом-атомном приближении

$\varphi^*$ , град	$v_{12}^{\text{ПМ}}$	$v_{13}^{\text{ПМ}}$	$E^{\text{ПМ}}$	$v_{13}^{\text{ДФ}}$	$v_{13'}^{\text{ДФ}}$	$E^{\text{ДФ}}$	$E^{**}$	$v_{13}^{\text{ДФПМ}}$	$v_{13'}^{\text{ДФПМ}}$	$E$	
	послойная решетка							смешанная решетка			
	слой ПМ			слой ДФ							
0	-5,0	-30,4	-65,7	-5,0	-22,3	-51,7	-122,9	-25,4	-25,4	-73,4	
30	-10,7	-12,6	-36,0	-9,3	-19,9	-49,1	-87,7	-6,6	-24,1	-81,0	
45	-19,6	-20,7	-61,0	-13,3	-20,6	-54,6	-113,0	-16,5	-23,7	-107,1	
55	-27,7	-26,0	-79,6	-17,6	-19,9	-57,4	-133,4	-23,4	-22,2	-131,1	
60	-26,9	-25,5	-77,9	-19,6	-18,9	-57,4	-133,0	-23,4	-20,9	-132,9	

\*  $\varphi = \varphi_{\text{ПМ}}$  в слое ПМ,  $\varphi = \varphi_{\text{ДФ}}$  в слое ДФ,  $\varphi_{\text{ПМ}} = \varphi_{\text{ДФ}}$  в смешанной решетке.

\*\* Энергию решетки вычисляли в зависимости от  $\varphi = \varphi_{\text{ПМ}}$  при  $\varphi_{\text{ДФ}} = -55^\circ$ .

отвечающих минимуму в смешанной и близких к минимуму в послойной решетке, составляет  $-31,8$  кДж/моль. Данные табл. 2 показывают, какие взаимодействия определяют эту величину (в кДж/моль):  $\Delta E_0 = -1,8$ ,  $\Delta E_{\text{пз}} = -2,4$ ,  $\Delta E_{\text{и}} = 0,3$ ,  $\Delta E_{\text{д}} = -25,0$ ,  $\Delta E_{\text{д}} = -2,9$ . Очевидно, что разница обусловлена в основном различием в электростатическом взаимодействии. При углах  $0$  и  $30^\circ$   $\Delta V$  также существенно зависит от  $\Delta E_{\text{и}}$ . Различия в  $E_{\text{и}}$  в парах ПМ...ПМ, ДФ...ДФ по сравнению с парой ПМ...ДФ объясняются разницей знаков составляющих тензоров квадрупольных моментов молекул ПМ и ДФ (их дипольные моменты равны нулю). Расчет этих составляющих интерактивным расширенным методом Хюккеля, который хорошо описывает постоянные моменты молекул, дал для ПМ (в  $10^{-18}$  эл. ед.  $\cdot$  см $^2$ )  $Q_{xx} = 16,0$ ,  $Q_{yy} = -30,53$ ,  $Q_{zz} = 14,52$ , а для ДФ  $Q_{xx} = 1,98$ ,  $Q_{yy} = 7,59$  и  $Q_{zz} = -9,56$ . В рассматриваемых случаях ориентация в парах ПМ...ПМ и ДФ...ДФ с одинаковыми знаками  $Q_{yy}$  и  $Q_{zz}$  такова, что  $E_{\text{и}} < 0$ . Для этих же ориентаций пары ПМ...ДФ, где знаки  $Q_{yy}$  и  $Q_{zz}$  отличаются,  $E_{\text{и}} > 0$ .

Расчет не выявил заметных донорно-акцепторных взаимодействий в ПМ...ДФ по сравнению с однородными парами. Скорее, глядя на табл. 2, можно сделать вывод о более заметном переносе заряда в ПМ...ПМ, чем в донорно-акцепторной паре ПМ...ДФ. Это можно объяснить тем, что в ПМ...ПМ  $E_{\text{пз}}$  отражает локальные взаимодействия между вакантной орбиталью карбонильной группы ПМ<sub>1</sub> и орбиталями неподеленных пар кислорода карбонильной группы ПМ<sub>3</sub>.

Итак, выигрыш энергии в послойной решетке обусловлен электростатическими взаимодействиями. Для сопоставления были выполнены расчеты тех же решеток в атом-атомном приближении с параметрами Дащевского [8] и точечными зарядами на атомах. Из результатов, приведенных в табл. 3, видно, что атом-атомный расчет практически не дает разницы в энергиях послойной и смешанной решеток, что свидетельствует о недостаточно корректном учете электростатических взаимодействий, которые в случае смешанной решетки играют существенную роль. В послойной решетке, особенно в слое ПМ, квантовохимический и атом-атомный расчеты дают близкие результаты.

На основании проделанного расчета можно сделать вывод, что разница в энергии послойной и смешанной решеток обусловлена более сильным притяжением в паре ПМ...ПМ по сравнению с парой ПМ...ДФ. Однако было рассмотрено лишь небольшое число из возможных ориентаций молекул, а именно ориентации, характерные для выбранной нами решетки. Поэтому для получения более полной информации о взаимодействиях был выполнен расчет для некоторых других ориентаций этих пар. Мы исследовали стопочные конфигурации, в которых плоскости молекул параллельны и лежат друг над другом, а направления осей  $x$  и  $y$  совпадают. В стро-

Таблица 4

Энергия взаимодействия  $E$  (кДж/моль) для различных положений пары ДФ...ПМ

$R$ , нм	стопка	$E$							
		сдвиг по оси $x$ на 0,1 нм	сдвиг по оси $y$ , им			поворот вокруг оси $z$ (в градусах)			
			0,1	0,2	0,3	30	45	60	
0,32	-55,6	-50,5	-57,2	-43,7	-42,7	-51,6	-48,2	-43,1	
0,34	-58,2	-53,4	-57,8	-49,4	-45,3	-54,1	-50,3	-45,7	
0,36	-52,9	-48,7	-	-	-	-	-	-	

Таблица 5

Энергия взаимодействия  $E$  (кДж/моль) для различных положений пары ПМ...ПМ

$R$ , нм	стопка	$E$							
		сдвиг по оси $x$ , нм	сдвиг по оси $y$ , нм		поворот вокруг оси $z$ (в градусах)				
			0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	30	45
0,32	-22,0	-47,4	-57,4	-60,3	-	-	-45,1	-47,3	-38,7
0,30	-42,7	-54,3	-58,9	-56,7	-48,4	-43,7	-59,4	-62,1	-55,0
0,34	-44,4	-49,2	-52,3	-49,2	-	-	-57,7	-60,6	-

го стопочной конфигурации менялось расстояние  $R$  между плоскостями. Кроме таких конфигураций были также рассмотрены конфигурации, получаемые из стопочных поворотом вокруг оси  $z$  одной из молекул, а также сдвигом по осям  $x$  или  $y$ . Эти конфигурации типичны для донорно-акцепторных комплексов, а расчет дал для ПМ...ПМ<sub>3</sub> при  $\phi=0$  (что соответствует стопке со сдвигом вдоль короткой оси  $y$ ) наибольшее притяжение. Как видно из табл. 4 и 5 для пары ПМ...ДФ наиболее выгодно строго стопочное расположение при  $R=0,34$  нм. Сдвиги по осям  $x$  и  $y$ , а также повороты уменьшают притяжение в этой системе. Для ПМ...ПМ, напротив, строго стопочное расположение менее выгодно, чем сдвинутые или повернутые конфигурации.

Анализ составляющих рассматриваемой величины показывает, что эти различия во взаимодействии пар ПМ...ПМ и ПМ...ДФ обусловлены прежде всего различиями в электростатическом взаимодействии. В паре ПМ...ДФ строго стопочному расположению соответствует  $E_s < 0$ , при этом  $E_d$  дает максимальное притяжение, при любом изменении взаимной ориентации ПМ и ДФ  $E_s$  становится положительным или остается отрицательным, но меньшим по абсолютной величине, а  $E_d$  уменьшается по абсолютной величине. Напротив, в паре ПМ...ПМ стопочное расположение приводит к  $E_s > 0$ , сдвиги и повороты уменьшают дисперсионное притяжение, но при этом  $E_s$  может стать меньше нуля и энергия притяжения возрастает. Как и в случае взаимодействия ПМ и ДФ в смешанной решетке, не обнаруживается каких-либо заметных донорно-акцепторных взаимодействий в паре ПМ...ДФ по сравнению с ПМ...ПМ.

Данные табл. 4 и 5 свидетельствуют о том, что, хотя максимальные притяжения в парах ПМ...ДФ и ПМ...ПМ близки по величине, в паре ПМ...ДФ максимальное притяжение реализуется только в одной строго стопочной конфигурации, а в ПМ...ПМ имеется много сдвинутых и повернутых конфигураций, в которых притяжение даже превышает максимальное притяжение в паре ПМ...ДФ. Отсюда можно сделать вывод, что контакты ПМ...ПМ выгодны не только в кристаллической области.

Таким образом, показано, что наблюдаемая укладка в ПМ рассмотренного типа энергетически более выгодна, чем гипотетическая смешанная. Это обусловлено в основном особенностями электростатического взаимодействия в парах ПМ...ПМ и ПМ...ДФ. Донорно-акцепторное взаимодействие не приводит к заметной стабилизации пары ПМ...ДФ сравнительно-

с парой ПМ..ПМ, энергетические взаимодействия в паре ПМ..ПМ в общем сильнее, чем в паре ПМ..ДФ. В послойной решетке более сильным является взаимодействие в диангидридном слое, что еще раз подтверждает вывод работы [3] об инициирующей роли ПМ в укладке ПИ.

Авторы благодарят Т. М. Бирштейн и Ю. Г. Баклагину за обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаков А. П., Бессонов М. И., Туйчиев Ш., Котон М. М., Флоринский Ф. С., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 641.
2. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Зубков В. А., Сидорович А. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1354.
3. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1325.
4. Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С., Колников О. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 614.
5. Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2706.
6. Колегов Б. И., Зубков В. А., Бирштейн Т. М. Ж. структ. химии, 1980, т. 21, № 6, с. 43.
7. Зубков В. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Светличный В. М. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, № 8, с. 1682.
8. Дашевский В. Г. Конформация органических молекул. М.: Химия, 1974, с. 112.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
5.VIII.1981

#### QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF INTERMOLECULAR INTERACTION IN POLY(4,4'-DIPHENYLENE)PIROMELLITE IMIDE

Zubkov V. A., Milevskaya I. S.

#### Summary

The semiempirical quantum-chemical calculation of intermolecular interaction of fragments of poly(4,4'-diphenylene)pyromellite imide in experimentally observed layered and hypothetic mixed crystalline lattices has been done. The observed layered structure is shown to be energetically more advantageous due to the features of electrostatic interactions between fragments. In layered lattice the strongest interactions are those between dianhydride fragments. The calculation does not elucidate the essential effect of donor-acceptor interactions between dianhydride and diamine fragments.