

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОВ

© 1997 г. И. А. Ронова, И. И. Пономарев, О. В. Шишкин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 20.05.96 г.
Принята в печать 14.04.97 г.

На примере полинафтоиленимидохиназолина исследовано влияние на конформационную жесткость цепи полинафтоиленимидов таких "дефектов" цепи как неполное циклообразование или неплоскостность нафтоиленимидного цикла. Методами квантово-химического и конформационного анализа показано, что неполное циклообразование в полинафтоиленимидах практически не влияет на жесткость цепи полимера. Вместе с тем предположение о наличии в цепи 10–15% звеньев, содержащих нафтоиленимидный цикл в конформации "баны", позволяет объяснить значения конформационной жесткости, найденные экспериментально.

Полинафтоиленимиды являются перспективным классом полигетероариленов, характеризующихся повышенными термической и гидролитической устойчивостью. Особый интерес вызывают жесткоцепные (в том числе и стержнеобразные) представители этого класса полимеров, так как именно на их основе получены сверхпрочные, высокомодульные пленки и волокна [1]. Одним из своеобразных представителей этого класса полимеров является стержнеобразный полинафтоиленимидохиназолин (**ПНИХ**, табл. 1, полимер 1), растворимый в растворителях фенольного типа и образующий пленки, имеющие высокоорганизованную кристаллическую структуру [2].

Поведение макромолекул **ПНИХ** в разбавленном растворе исследовано методами диффузии и двойного лучепреломления в потоке. Определенные этими методами экспериментальные значения длины сегмента Куна, $A_{\text{эксп}}$ составляют соответственно $1200 \pm 300 \text{ \AA}$ [3] и $1600 \pm 400 \text{ \AA}$ [4]. Расчет длины сегмента Куна в предположении свободного вращения $A_{\text{св}}$ выполнен методом Монте-Карло, как описано в работе [5]. Геометрическое строение элементарного звена для **ПНИХ** (длины виртуальных связей и углы между ними) сконструировано на основе данных РСА модельных соединений [6, 7]. Значение $A_{\text{св}}$ оказалось равным ∞ . Это означает, что полимер представляет собой жесткий стержень. Подобное возможно только в том случае, когда все звенья в цепи не имеют дефектов. Однако $A_{\text{св}}$ является нижним пределом для экспериментальных значений длины сегмента Куна, и для большинства полигетероариленов существует примерное равенство между экспериментальными и теоретическими значениями длины сегмента Куна [8]. Исходя из этого, следует предположить, что в полимере должны быть дефекты. Весь во-

прос заключается в том, какие? Ранее были высказаны предположения, что жесткость **ПНИХ** имеет конечное значение за счет деформаций связей и углов вследствие тепловых колебаний [3, 4]. Однако в работе [9] было показано, что тепловые колебания вряд ли могут давать столь значительные изменения длины связей и углов. В случае **ПНИХ**, когда цепь целиком состоит из связанных одинарной σ -связью гетероциклов, влияние тепловых колебаний тем более не может заметно сказаться на длине сегмента Куна. Вполне возможной причиной конечного размера сегмента Куна могут быть дефекты цепи, вызванные, например, неполной циклизацией нафтоиленимидного цикла.

В табл. 1 (полимеры 2–4) приведены формулы производных **ПНИХ**, содержащих три типа неполностью циклизованных нафтоиленимидных звеньев. Для этих полимеров вычислены значения длины сегмента Куна. У всех трех полимеров они оказались довольно высокими. Поэтому предположение о неполной циклизации плохо согласуется с экспериментальными данными по длине сегмента Куна. Более того, хорошо известно, что в процессе синтеза полинафтоиленимидов вообще и **ПНИХ** в частности фрагменты с неполной циклизацией практически не сохраняются в конечном продукте вследствие легкости образования шестичленного имидного цикла [10]. Таким образом, неполную циклизацию нельзя рассматривать в качестве причины конечной жесткости **ПНИХ**.

Другое предположение исходит из того, что причиной конечной жесткости молекул **ПНИХ** может являться неплоскостность нафтоиленимидного цикла.

Таблица 1. Конформационные параметры ПНИХ и его производных при неполной циклизации нафтиленимидного кольца

Полимер	Структурная единица	$l_0^*, \text{ \AA}$	$A_{cb}, \text{ \AA}$
1		25.34	∞
2		25.87	2231
3		25.61	1406
4		26.65	1317

* Контурная длина звена.

Известно, что циклы, содержащие имидный фрагмент, могут легко изменять свою конфигурацию без существенного повышения энергии, особенно в случае нафтоиленового ядра, когда сопряжение с имидными фрагментами молекулы не столько сильно выражено как в пирамелитимидном цикле между фениленовым кольцом и имидными циклами [11]. Сам нафтилиновый бисциклический фрагмент является жестким, трудно деформируемым фрагментом. Атомы углерода карбонильных групп жестко фиксированы в плоскости ароматических колец, что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований [12] и квантово-химическими расчетами [13]. Таким образом, возможными неплоскими конформациями нафтиленимидного цикла могут быть конформации "кресла", "баны" и "полукресла", которые возникают за счет выхода из плоскости цикла атомов азота.

Нами изучена способность имидного цикла в молекуле ПНИХ переходить из плоской равновесной конформации в неплоские конформации. Расчет проводили полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 [14]. Конформационную гибкость нафтиленимидных циклов изучали путем сканирования по торсионному углу $C_{ap}-$

$C(=O)-N-C(=O)-C_{ap}$ α в интервале углов $\pm 20^\circ$ с шагом 5° и оптимизацией остальных геометрических параметров молекулы. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Изменение указанных выше торсионных углов в нафтиленимидном цикле может в зависимости от их знака приводить к трем следующим конформациям нафтиленимидного фрагмента молекулы:

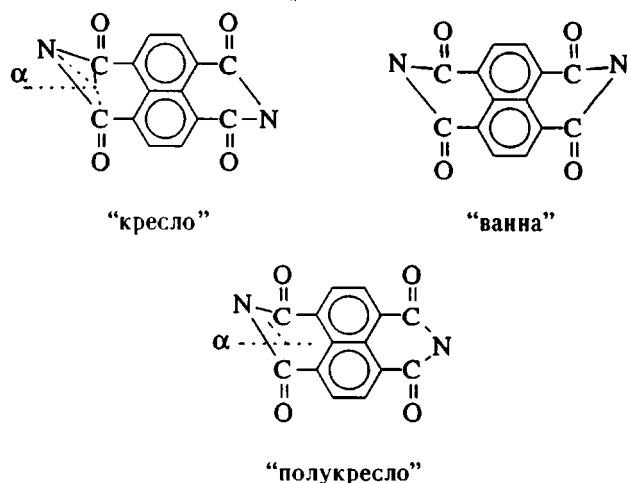


Таблица 2. Изменения энергии при изгибе нафтоиленимидных циклов

α , град	ΔE , кДж/моль		
	“ванна”	“кресло”	“полукресло”
5	0.54	0.84	0.25
10	1.80	1.80	0.88
25	3.97	3.87	2.01
20	6.94	7.15	3.47

Таблица 3. Расчетные значения A_{cb} для цепей ПНИХ, состоящих из конформеров одного сорта

Конформер	A_{cb} , Å			
	$\alpha = 5^\circ$	$\alpha = 10^\circ$	$\alpha = 15^\circ$	$\alpha = 20^\circ$
“Ванна”	1940	701	332.3	190.4
“Кресло”	∞	∞	∞	∞
“Полукресло”	3301	1913	1120	695

Таблица 4. Расчетные значения длины сегмента Куна ПНИХ при наличии неплоских конформаций нафтоиленимидного цикла*

Содержание конформера “ванна”, %	A_{cb} , Å			
	$\alpha = 5^\circ$	$\alpha = 10^\circ$	$\alpha = 15^\circ$	$\alpha = 20^\circ$
5	4310	4040	3925	3531
10	3666	2920	2563	2231
15	2940	2060	1621	1255
20	2200	1424	1069	820

* В цепи с равными долями конформеров “ванна” и “кресло”.

Из данных табл. 2 видно, что затраты энергии, необходимые для перехода нафтоиленимидного кольца из плоской конформации в конформации “ванны”, “кресла” и “полукресла” невелики. Следовательно, можно ожидать значительного содержания неплоских конформеров в цепи.

В предположении, что цепь состоит из конформеров одного сорта, были рассчитаны длины сегмента Куна при разных значениях угла α . Как и следовало ожидать, полимер, состоящий из фрагментов в конформации “кресло”, при всех значениях угла α имеет длину сегмента Куна, равную ∞ , т.е. такую же, как и в случае плоского гетероцикла. Для полимеров на основе фрагментов в конформациях “ванна” или “полукресло” A_{cb} имеет конечное значение уже при $\alpha = 5^\circ$. Однако для конформации “полукресло” A_{cb} уменьшается с ростом угла α более медленно, чем для конформации “ванна” (табл. 3).

Определение A_{cb} проводили в жестких условиях (в концентрированной серной кислоте) и его

точность была небольшой [3, 4]. Поэтому мы не стремились к точному определению конформационного состава полимера. Наша задача состояла в том, чтобы показать, что присутствие в полимерной цепи неплоских циклов превращает ее из жесткого стержня в макромолекулу с конечными значениями длины сегмента Куна.

Для этого, мы рассматривали ПНИХ как сополимер, состоящий из звеньев трех типов: звеньев, содержащих плоский нафтоиленимидный цикл и звеньев, в которых этот цикл находится в конформации “ванна” или в конформации “кресло”. Конформер “полукресло” при этом не рассматривался, так как он менее чувствителен к изменению угла α и в то же время является как бы переходным между конформерами “ванна” и “кресло”. Поскольку ничего не указывает на ангармоничность переходов из конформации “ванна” в конформацию “кресло”, мы полагали, что обе конформации будут присутствовать в полимере равновероятно. При построении сополимера вероятность входления того или иного звена в цепь сополимера была принята равной его мольной доле [15]. В табл. 4 приведены значения A_{cb} при различном содержании звеньев в конформации “ванна” и разных значениях α -угла выхода атома азота из плоскости нафтоиленимидного кольца. Наиболее близкими к экспериментально найденным значениям длины сегмента Куна представляются такие варианты, при которых звенья в конформации “ванна” присутствуют в количестве 10–15% при $\alpha = 20^\circ$ или 15–20% при $\alpha = 15^\circ$.

На самом деле в реальном полимере имеется набор конформеров с полным спектром углов выхода атомов азота из плоскости нафтоилен-бензимидазольного кольца, в диапазоне от 0° до углов, несколько превышающих 20° . Как уже сказано выше, мы не проводили точный анализ распределения конформеров по углам α вследствие низкой точности экспериментального определения жесткости этого полимера [3, 4].

По-видимому, в ходе синтеза ПНИХ в результате броуновских соударений накапливается энергия, необходимая для перехода нафтоиленимидного цикла из плоской конформации в конформацию “ванна”, “кресла” или “полукресла”. При этом, чем меньше такая энергия, тем меньше угол выхода атомов азота из плоскости цикла. При входении нафтоиленимидного цикла в полимерную цепь эта конформация замораживается, поскольку переходы нафтоиленимидного цикла в плоскую конформацию в полимерной цепи требуют уже значительно большей энергии.

Таким образом, в настоящей работе на примере ПНИХ проанализированы причины, по которым реальные стержнеобразные полинафтоиленимиды обладают конечной конформационной жесткостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев И.И., Никольский О.Г., Волкова О.В., Захаров А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1429.
2. Перов Н.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 1995.
3. Погодина Н.В., Мельников А.Б., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Пономарев И.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 755.
4. Погодина Н.В., Богатова И.Н., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Пономарев И.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 810.
5. Pavlova S.A., Timofeeva G.I., Ronova I.A., Pancratova L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
6. Kafari A.S., Nauss J.L., LaFemina J.P. // Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 563.
7. Линдеман С.В., Пономарев И.И., Стручков Ю.Т., Виноградова С.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 412.
8. Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1993. V. 31. № 4. P. 1725.
9. Ронова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 12. С. 2049.
10. Rusanov A.L. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 111. № 1. P. 116.
11. Shishkin O.V. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. P. 1539.
12. Foces-Foces C., Clamas-Saiz A.L., Claramunt R.M., Sanz D., Potor J., Elguero J. // J. Cryst. Spectrosc. 1993. V. 23. № 2. P. 305.
13. Шишкин О.В., Пономарев И.И. // Изв. РАН. Сер. хим. (в печати).
14. Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 4. P. 3903.
15. Ронова И.А., Пономарев И.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 23.

The Conformational Behavior of Rodlike Polynaphthoylenimides

I. A. Ronova, I. I. Ponomarev, and O. V. Shishkin

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

The effect of such chain "defects" as incomplete cycle formation or nonplanar character of the naphthoylenimide cycle on the conformational rigidity of the polynaphthoylenimide chains was studied using polynaphthoylenimidoquinazoline as an example. It was shown by quantum-chemical and conformational analyses that incomplete cycle formation in polynaphthoylenimides exerts almost no effect on the rigidity of the polymer chain. At the same time, the experimental values of the conformational rigidity can be explained assuming that the chain consists of 10–15% units containing the naphthoylenimide cycle in the boat conformation.