

Введение В настоящее время в литературных источниках изложен обширный материал по экспериментальным работам, связанным с получением полиариленфталидов поликонденсацией псевдохлорангидридов ароматических о-кетокарбоновых кислот [1, 2]. Однако механизм данной реакции до конца не изучен (хотя на данный момент благодаря развитию вычислительной техники и методов кинетических расчетов поликонденсации - см. библиографию работы [3] - наблюдается безусловный интерес к изучению механизмов различных процессов поликонденсации численными методами). Были проведены квантово-химические расчеты по установлению механизма рассматриваемого процесса поликонденсации [4], но, в его рамках не учитывалось влияние растворителя (растворитель сильно влияет на разные аспекты процессов поликонденсации [5], поэтому этот момент необходимо учитывать). В экспериментальных исследованиях выбор растворителя осуществлялся опытным путем: реакция поликонденсации проводилась с различными растворителями при одинаковых условиях (время реакции, концентрация мономера, температура, катализатор), были получены разные результаты относительно целевого продукта реакции. Наиболее универсальным растворителем по результатам экспериментов был признан нитробензол (НБ) [6]. При исследовании взаимодействия 3-хлор-3-фенилфталилдена, простейшего представителя класса псевдохлорангидридов ароматических о-кетокарбоновых кислот, с молекулами катализатора (кислоты Льюиса) было установлено [4], что происходит безбарьерное экзотермическое образование комплексов мономер-катализатор различного строения и состава, и показано, что один из этих комплексов представляет собой ионную пару и выступает в качестве активного центра поликонденсации. Были локализованы переходные состояния модельной реакции поликонденсации 3-хлор-3-фенилфталилдена и определены ее активационные барьеры в присутствии катализатора и без него [4]. В первых работах по учету влияния растворителя на поликонденсацию было показано, что активный центр может образовывать комплексы с молекулами растворителя состава 1:1, 1:2 и 1:3; завершенная первая сольватная оболочка содержит 3 молекулы нитробензола, присутствие которого практически не изменяет электронное строение функциональной части ионной пары мономер-катализатор [7]. В настоящей работе проведено моделирование структуры переходного состояния реакции димеризации 3-хлор-3-фенилфталилдена в приближении супермолекулы в среде нитробензола. Экспериментальная часть Расчеты в работе вели в программном пакете PRIRODA в рамках квантово-химического метода PBE/3z, основанного на теории функционала плотности в приближении PBE с полноэлектронным базисным набором 3z. В качестве модельной реакции рассматривали димеризацию 3-хлор-3-фенилфталилдена под действием катализатора AlCl₃ в среде нитробензола: Выбор мономера обусловлен тем, что данная молекула при минимальных размерах способна в совокупности с AlCl₃ достоверно смоделировать структуру

комплекса активного центра поликонденсации [4]. Температура, при которой определяли энергию активации исследуемой реакции, соответствует условиям эксперимента [2]. Результаты и их обсуждение

Переходное состояние модельной реакции поликонденсации в газовой фазе, т.е. без учета растворителя было определено ранее [4] (рис. 1). Очевидно, что присутствие растворителя не должно коренным образом менять его структуру, иначе это был бы уже не растворитель, а компонент реакционной смеси, непосредственно участвующий в химической реакции. Поиск переходного состояния с учетом растворителя в рамках теории супермолекулы в исследуемой системе осложняется наличием большого количества динамически превращающихся друг в друга сольватных комплексов, образующихся при взаимодействии активного центра поликонденсации и нитробензола [7]. Несмотря на то, что для активного центра были рассчитаны состав и строение (рис. 2) первой сольватной оболочки, которая включает в себя 3 молекулы растворителя [7], не удалось определить переходное состояние для такой структуры, что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, возникающими вследствие экранирования молекулами нитробензола аниона $[AlCl_4]^-$, входящего в состав функциональной группы активного центра. Уменьшение количества молекул нитробензола до двух в структуре активного центра при моделировании переходного состояния еще более усугубило ситуацию: начальная геометрия системы, заданная с учетом строения несольватированного активированного комплекса, стала искажаться в направлении, препятствующем образованию конечного продукта реакции поликонденсации (рис. 3). Таким образом, присутствие молекул нитробензола вблизи (менее 5 \AA) аниона $[AlCl_4]^-$ препятствует образованию активированного комплекса, а, следовательно, протеканию реакции поликонденсации. Подтверждением данного обстоятельства явилось сравнительно быстрое нахождение структуры переходного состояния, в составе которого присутствует одна молекула нитробензола, не взаимодействующая с $[AlCl_4]^-$ вследствие удаленности (более $6,5 \text{ \AA}$) и стерического фактора, обусловленного пространственным расположением присоединяемой молекулы мономера (рис. 4). Наличие в структуре переходного состояния молекулы нитробензола приводит к незначительному понижению величины активационного барьера с 79 до 76 кДж/моль, что, конечно, не может свидетельствовать о положительном влиянии растворителя на протекание целевой реакции поликонденсации, поскольку эта величина сопоставима с энергией теплового движения молекул. Однако, очевидно, что в реальном растворе сольватная оболочка активированного комплекса содержит большее количество молекул растворителя, и снижение энергии активации при включении в структуру переходного состояния одной молекулы дает основание ожидать увеличения этого эффекта с ростом числа молекул растворителя, составляющих первую сольватную оболочку активированного комплекса. Рис. 4 -

Переходное состояние с одной молекулой НБ; $\Delta H^\ddagger = 76$ кДж/моль Рис. 5 -
Схема поликонденсации полиариленфталидов На основании результатов настоящего исследования предложена следующая модель механизма реакции поликонденсации (рис. 5): в реакционной смеси, состоящей из мономера (3-хлор-3-фенилфталилиден) и катализатора ($AlCl_3$), растворенных в нитробензоле, образуется большое количество различных сольватированных комплексов мономер-катализатор, находящихся в динамическом равновесии, часть из которых представляет собой ионные пары мономера с катализатором, являющиеся активными центрами поликонденсации; при отсутствии стерических затруднений, вызванных экранированием функциональной группы активного центра молекулами растворителя, свободная молекула мономера взаимодействует с активным центром через образование переходного состояния, представленного на рис. 4, в результате чего происходит рост полимерной цепи. Заключение Проведено моделирование влияния растворителя на поликонденсацию псевдохлорангидридов ароматических о-кетокислот: определена структура переходного состояния модельной реакции роста полимерной цепи, включающая в себя одну молекулу растворителя - нитробензола; показано, что присутствие растворителя несколько снижает величину энергии активации рассматриваемой реакции. На основании полученных результатов предложен механизм, предполагающий участие растворителя в образовании активных центров и активированных комплексов поликонденсации, и намечены пути дальнейших исследований в этом направлении, а именно: определение сольватной оболочки переходного состояния реакции роста полимерной цепи, протекающей при синтезе полиариленфталидов, и, как следствие, проверка предположения о снижении потенциального барьера для данной реакции в присутствии растворителя.