

УДК 541.64:542.954

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АСПЕКТОВ МЕХАНИЗМА ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Якиманский А. В., Зубков В. А., Кудрявцев В. В., Котон М. М.

Квантовохимический метод MNDO применен для анализа механизмов циклизации нейтральной и ионных форм модельных соединений: мальамидо-, фтальамидо- и *пара*-замещенных N-фенилмальамидокислот. Показано, что нейтральные формы всех рассмотренных амидокислот циклизуются с более высокими барьерами, чем ионные. Амидокислоты, депротонированные по амидной группе, циклизуются преимущественно в имид, а протонированные по карбоксильной группе — в изоимид. В случае ионных форм образование смешанного ангидрида, предшествующее циклизации, облегчает как сам процесс циклизации, так и распад циклических тетраэдрических интермедиатов на конечные продукты циклизации. Из полученных данных следует, что термическая имидизация должна осуществляться через нейтральную форму амидокислот, а химическая имидизация — через ионные формы.

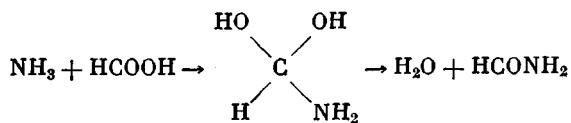
Известны два способа получения ПИ из полиамидокислот (ПАК). При прогревании ПАК до 470–570 К (термическая имидизация) в полимере образуются имидные циклы, а также происходит обратимый распад амидокислотных (*o*-карбокси-амидных) группировок с образованием концевых ангидридных и аминных групп. Под действием катализитических систем (имидизующих смесей), содержащих дегидратирующий агент (ангидрид) и основание (третичный амин), пленки ПАК имидизуются при 290–340 К (химическая имидизация) [1]. Помимо разного температурного режима термическая и химическая имидизация заметно различаются и в других отношениях. При химической имидизации в зависимости от состава имидизующей смеси возможно образование как имидных, так и изоимидных циклов [1], в то время как данных об образовании изоимидных циклов при термическом процессе в литературе не имеется. Кроме того, влияние заместителей в аминной компоненте ПАК на скорость образования и выход имидного продукта противоположно в обоих процессах [2, 3]. Эти данные указывают на существенное различие в механизмах термической и химической циклодегидратации ПАК.

Для анализа указанных механизмов целесообразно обратиться к методам квантовой химии. Выполненные ранее расчеты барьеров циклизации модельного соединения — мальамидокислоты, показали [4, 5], что преимущественному образованию изоимида способствует протонизация карбоксильной группы, а преимущественному образованию имида — депротонизация амидной группы амидокислоты. Это позволило объяснить влияние имидизующей смеси на ход химической имидизации [4]. В работах [4, 5] также на основании квантовохимических расчетов высказано предположение, что при термической имидизации циклизуется нейтральная форма амидокислоты, и этот процесс протекает с более высокими барьерами, чем циклизация ионных форм.

Однако результаты работ [4, 5] носят ограниченный характер, поскольку рассмотренная в них мальамидокислота не содержит ароматических циклов, имеющихся в ароматических ПАК и влияющих на величины барьеров циклизации. Кроме того, можно считать достоверно установленным [6], что циклизация ПАК при химической имидизации предшествует ее реакция с ангидридом, содержащимся в имидизующей смеси, что приводит к образованию смешанного ангидрида, условия циклизации которого могут оказаться иными.

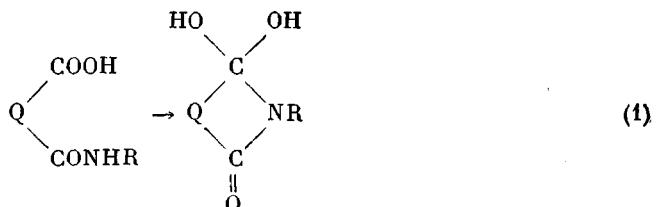
В настоящей работе рассмотрен механизм циклизации нейтральной и ионных форм фтальамидокислоты и *пара*-замещенных N-фенилмальамидокислот, проанализировано влияние заместителей в *пара*-производных N-фенилмальамидокислоты на барьер циклизации, исследовано, как образование смешанного ангидрида при химической имидизации влияет на величину барьера циклизации и энергию отрыва уходящей группы от тетраэдрического интермедиата.

Расчеты проводили полуэмпирическим квантовохимическим методом MNDO [7] с оптимизацией геометрии по методу [8]. В случае циклизации нейтральных форм, когда образуются две новые связи (реакция (1)), поиск переходного состояния осуществляли в его окрестности методом [9], причем начальное приближение для геометрии переходного состояния было взято из работы [10], где выполнялся MNDO-расчет реакции.

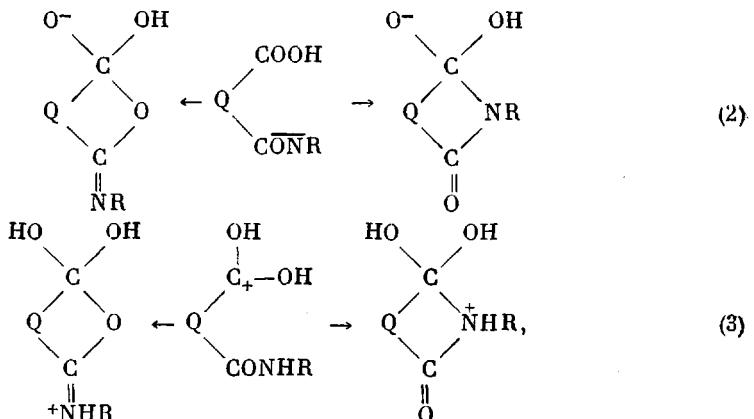


Так как при циклизации ионных форм амидокислот образуется одна новая связь (реакции (2), (3)), переходное состояние реакции находили по максимуму на кривой зависимости энергии системы от расстояния между атомами, образующими эту новую связь [11].

В табл. 1 приведены величины барьеров и тепловых эффектов реакций циклизации, рассчитанные для нейтральных амидокислот

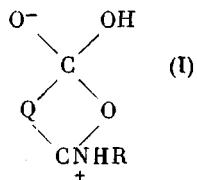


и для их анионных и катионных форм



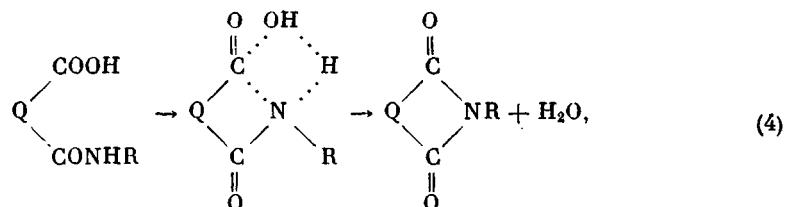
где $\text{Q} = \text{---}, \text{---}; \text{R} = \text{H}, \text{---}.$

Как видно из табл. 1, независимо от типа Q и R нейтральные формы циклизуются с большими барьерами, чем ионные, причем анионные формы, депротонированные по амидной группе, циклизуются предпочтительно в имидные, а катионные формы, протонированные по карбоксильной группе — в изоимидные интермедиаты. Ароматические заместители в ангидридной Q и аминной R частях амидокислоты влияют на барьеры противоположным образом, так как в этом случае Q повышает акцепторные свойства карбоксильного углерода, а R уменьшает донорные свойства амидных атомов N и O . Отметим, что образование нейтральных биполярных структур типа



невыгодно (см. работу [5]). Полученные величины барьеров циклизации нейтральных форм амидокислот завышены по сравнению с экспериментом на 160–170 кДж/моль. Из них ~100–120 кДж/моль следует приписать дефектам метода MNDO [10]. Кроме того, бифункциональный катализ циклизации карбоксильными группами с образованием циклического переходного состояния [12] может также понизить барьер реакции на ~40 кДж/моль [13].

Мы получили, что в нейтральной форме амидокислоты образование тетраэдрического интермедиата по реакции (1) более выгодно, чем согласованное нуклеофильное замещение с одновременным отщеплением воды по механизму



так как реакция (4) имеет более высокий (на ~80 кДж/моль) барьер, чем реакция (1). Это согласуется с результатами строгих неэмпирических расчетов подобной реакции [10].

С точки зрения механизма циклизации ПАК большой интерес представляет вопрос о том, какая из двух функциональных групп ПАК, амидная или карбоксильная, выступают в качестве нуклеофила при циклизации. Расчеты барьеров реакций циклизации

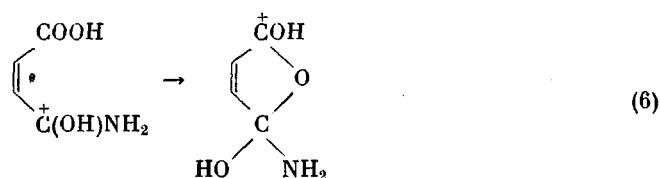
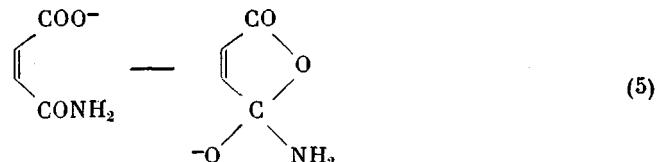


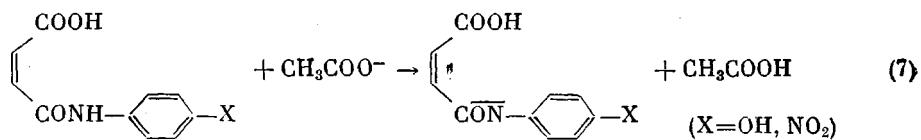
Таблица 1

Рассчитанные величины барьеров и тепловых эффектов ΔH циклизации нейтральной и ионных форм амидокислот (кДж/моль)

Q	R	Нейтральная форма COOH		Анионная форма COOH				Катионная форма C(OH) ₂ CONHR			
		барьер	ΔH	имид		изоимид		имид		изоимид	
				барьер	ΔH	барьер	ΔH	барьер	ΔH	барьер	ΔH
	H	297,6	-6,3	39,0	-6,3	69,6	35,2	43,6	22,6	31,9	-20,1
	H	280,9	-24,7	12,6	-40,7	36,1	0,0	13,8	-17,2	2,9	-60,4
		320,7	0,8	58,7	49,9	86,4	69,2	92,6	88,0	23,1	-40,7

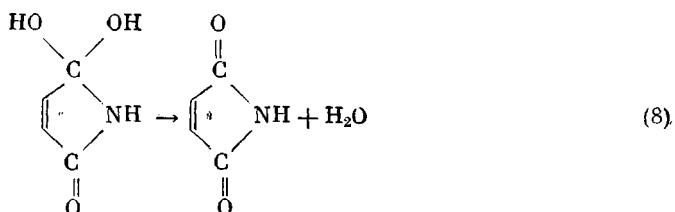
показали, что эти реакции имеют более высокие барьеры (~ 70 – 80 кДж/моль), чем реакции (2) и (3) при $Q=\text{H}$, $R=\text{H}$ и особенно невыгодны по сравнению с ними по тепловому эффекту. Из этого следует, что в качестве нуклеофила при химической имидизации выступают атомы азота или кислорода амидной группы, а не атом кислорода карбоксильной группы, что согласуется с экспериментальными данными по циклизации амидокислот, меченных по карбоксильной группе изотопом ^{18}O [14].

Из эксперимента известно, что характер заместителя в производных N-фенилмальамидо- и N-фенилфталамидокислот влияет на ход имидизации. Так, акцепторный заместитель увеличивает скорость образования имидных циклов при химической имидизации [2], но уменьшает скорость термической имидизации [3]. Мы попытались связать эти эффекты с барьерами и энタルпиями циклизации. Поскольку в случае химической имидизации предполагается [2], что циклизация в имид предшествует отрыв амидного протона (например, под действием ацетат-аниона [2]), рассчитали также тепловые эффекты реакций



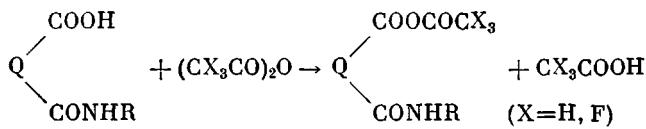
Полученные данные приведены в табл. 2. Если исходить из того, что термическая имидизация проходит через нейтральную форму, то некоторое увеличение барьера ее циклизации при переходе от донорных заместителей NH₂, OH к акцепторному NO₂ (табл. 2) коррелирует с тенденцией к уменьшению скорости реакции твердофазной термической имидизации замещенных фталаниловых кислот в случае акцепторных заместителей [3]. С экспериментально наблюдаемым влиянием заместителя на ход химической имидизации коррелируют только теплоты образования амидат-анионов. Это подтверждает точку зрения [2], что лимитирующей стадией образования имида при химической имидизации является депротонизация амидной группы амидокислоты.

До сих пор рассматривался только процесс образования циклических тетраэдрических интермедиатов, однако особенности их распада на конечные продукты циклизации также представляют существенный интерес. Расчет показал, что энергия активации некатализического отщепления воды в реакции



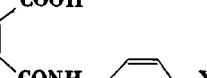
составляет ~ 318 кДж/моль, и ее переходное состояние лежит на 28 кДж/моль выше, чем переходное состояние реакции образования самого тетраэдрического интермедиата I. Можно предположить, что это приводит к некоторому «затушеванию» эффектов, связанных с электронной природой заместителей в аминной компоненте амидокислот, которые, очевидно, влияют в основном на стадию образования тетраэдрического интермедиата [15], не являющуюся лимитирующей. Отмеченное проявляется в довольно низкой чувствительности термической имидизации к структуре аминной компоненты амидокислоты (величина постоянной гамметовской зависимости $\rho=-0,84$ [3]). Образование имида из нейтральной амидокислоты через реакции (1) и (8), согласно нашим расчетам, более выгодно, чем согласованный механизм (4), несмотря на то, что барьер реакции (8) довольно высок.

При химической имидизации распад тетраэдрических анионных интермедиатов на продукты циклизации с отщеплением гидроксил-аниона и катионных интермедиатов — с отщеплением воды также требует высоких энергетических затрат (табл. 3). Однако вследствие предшествующего циклизации образования смешанного ангидрида амидокислоты



«плохая» уходящая группа OH^- заменяется на «хорошую» уходящую группу CX_3COO^- . При этом, как видно из табл. 3, энергии отрыва уходящей группы Y^- от анионного и HY от катионного интермедиатов значительно поникаются, а отрыв CF_3COO^- и CF_3COOH (от имидного интер-

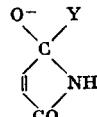
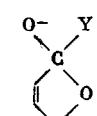
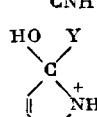
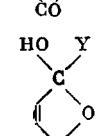
Таблица 2

Рассчитанные величины барьеров и тепловых эффектов циклизации нейтральных и анионных форм амидокислот  и энергии отрыва их амидного протона ацетат-анионом (кДж/моль)

X	Нейтральная форма		Анионная форма				Энергия отрыва амидного протона	
			имид		изоимид			
	барьер	ΔH	барьер	ΔH	барьер	ΔH		
NH ₂	306,4	-7,1	—	—	—	—	—	
OH	318,6	-0,4	61,2	52,4	88,5	76,3	-91,0	
NO ₂	330,7	+2,5	84,3	81,3	114,0	112,3	-170,6	

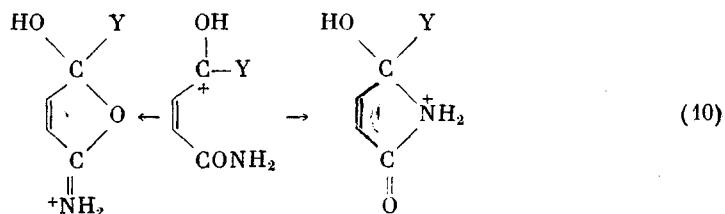
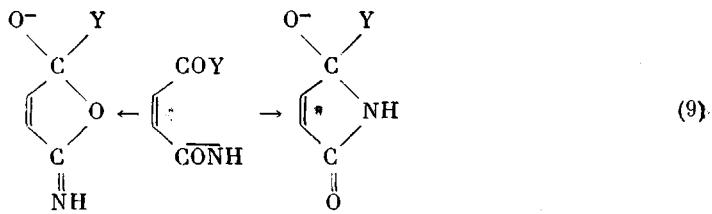
Таблица 3

Рассчитанные величины энергий отрыва уходящих групп Y^- от анионных и HY от катионных тетраэдрических интермедиатов (кДж/моль)

Интермедиат	Уходящая группа	Y		
		OH	OSOCN ₃	OCOCF ₃
	Y^-	290,9	24,3	-54,5
	Y^-	309,4	36,5	-41,9
	HY	54,5	20,5	-23,5
	HY	67,9	34,0	2,1

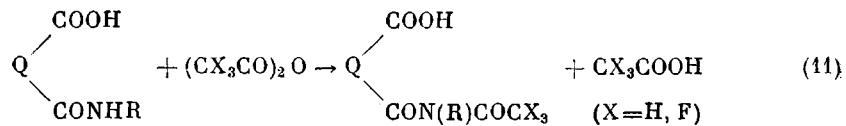
медиата) осуществляется даже с выигрышем в энергии. Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что структура уходящей группы во многом определяет легкость протекания реакций нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода [12].

Строение уходящей группы влияет и на стадию образования тетраэдрических интермедиатов при химической имидизации. Представленные в табл. 4 и 1 величины барьеров циклизации и энталпии реакций



подчеркивают, что в анионных формах (реакция (9)) циклизация облегчается как кинетически, так и термодинамически в ряду $\text{Y}=\text{OH}, \text{OCOCH}_3, \text{OCOCF}_3$. В случае катионных форм (реакция (10)) влияние строения уходящей группы на барьер циклизации не столь однозначно, но в целом циклизация, видимо, тоже становится в указанном ряду более выгодной за счет теплового эффекта. При этом всегда реакция (9) должна приводить к преимущественному образованию имида, а реакция (10) — к преимущественному образованию изоимида. Полученные результаты позволяют объяснить и тот факт, что общая скорость циклизации ПАК (по расходу α -карбоксиамидных группировок) в среде, содержащей трифторуксусный ангидрид, на два порядка выше, чем в присутствии уксусного ангидрида [4]. Действительно, при $\text{Y}=\text{OCOCF}_3$ циклизация как анионной, так и катионной форм (табл. 4), а также распад тетраэдрических интермедиатов (табл. 3) облегчаются в значительно большей степени, чем при $\text{Y}=-\text{OCOCH}_3$.

Выше показано, что в циклизации ионных форм нуклеофилом является амидная группа. Однако при химической имидизации нельзя полностью исключить возможность ацилирования амидной группы по реакции



Целесообразно сопоставить величины барьеров реакций

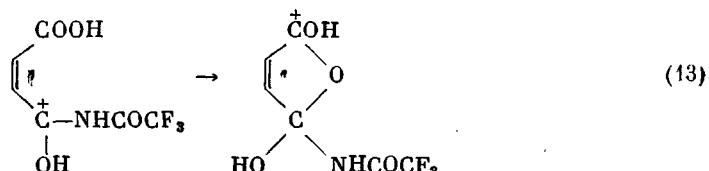
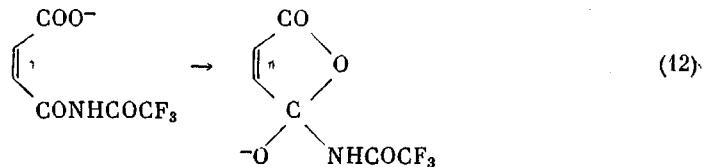


Таблица 4

Рассчитанные величины барьеров и тепловых эффектов ΔH реакций циклизации (9) и (10) ($Y=OCOCX_3$) и реакций (12) и (13) (кДж/моль)

X	Реакция (9)				Реакция (10)				Реакция (12)		Реакция (13)	
	имид		изоимид		имид		изоимид		барьер	ΔH	барьер	ΔH
	барьер	ΔH	барьер	ΔH	барьер	ΔH	барьер	ΔH	барьер	ΔH	барьер	ΔH
H	31,9	-32,3	60,8	15,5	42,8	20,5	35,2	-22,2	-	-	-	-
F	15,5	-70,4	43,2	-23,5	39,0	5,0	23,1	-49,5	62,9	21,8	67,5	42,8

с барьерами реакций (9) и (10) при $Y=OCOCF_3$. Из табл. 4 видно, что реакции (12) и (13) оказываются невыгодными как кинетически, так и термодинамически по сравнению с реакциями (9) и (10).

Таким образом, результаты расчетов позволяют заключить, что термическая имидизация проходит преимущественно через нейтральную форму амидокислоты, так как для ее циклизации характерны высокие барьеры, что сопоставимо с необходимостью высоких температур для прохождения процесса; невыгодность образования биполярной структуры I, что согласуется с отсутствием изоимидных циклов в продуктах термической имидизации; некоторое уменьшение барьера циклизации при увеличении электронодонорных свойств заместителя в аминной компоненте, что находится в соответствии с тенденцией к повышению скорости циклизации в этом случае. Химическая имидизация проходит, вероятно, через ионные формы, циклизация которых осуществляется с более низкими барьерами, и в протонодонорных средах должна приводить к изоимидному, а в протоноакцепторных — к имидному продукту.

Отметим, что результаты настоящей работы, касающиеся химической имидизации, свидетельствуют о заметном влиянии строения ангидридной и аминной компонент амидокислоты, а также структуры уходящей группы на легкость образования циклических ионных тетраэдрических интермедиатов и их распада на конечные продукты циклизации. Тем не менее эти результаты подтверждают главный вывод о механизме химической имидизации и роли различных компонент имидизующей смеси, сделанный в работе [4] на основании сопоставления экспериментальных данных с результатами квантовохимических расчетов циклизации малъамидокислоты.

ЛИТЕРАТУРА

- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Sauers C. K. J. Organ. Chem., 1969, v. 34, № 8, p. 2275.
- Лавров С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2374.
- Котон М. М., Кудрявцев В. В., Зубков В. А., Якиманский А. В., Мелешко Т. К., Богоград Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2534.
- Зубков В. А., Якиманский А. В., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 1, с. 124.
- Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спирин Т. Н., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 506.
- Dewar M. J. S., Thiel W. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 15, p. 4899.
- Fletcher R., Powell M. J. D. Comput. J., 1963, v. 6, p. 163.
- Химмельблau Д. Прикладное нелинейное программирование/Пер. с англ. под ред. Быховского М. Л. М.: Мир, 1975, с. 83.
- Oie T., Loew G. H., Burt S. K., Binkley J. S., MacElroy R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, № 23, p. 6169.
- Rothman M. J., Lohr L. L. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 70, № 2, p. 405.
- Литвиненко Л. М., Савелова В. А., Олейник Н. М. В кн.: Межмолекулярные взаимодействия и механизмы органических реакций. Киев: Наук. думка, 1983, с. 3.
- Oie T., Loew G. H., Burt S. K., MacElroy R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 8, p. 2221.

14. Paul R., Kende A. S. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 19, p. 4162.
15. Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот/Пер. с англ. под ред. Альтонова В. К. М.: Мир, 1984, с. 42.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1984

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF SOME ASPECTS OF THE MECHANISM
OF CYCLODEHYDRATATION OF POLYAMIDE ACIDS

Yakimanskii A. V., Zubkov V. A., Kudryavtsev V. V., Koton M. M.

S u m m a r y

The quantum-chemical MNDO method is applied to the analysis of the mechanisms of cyclization of neutral and ionic forms of the model compounds: malamide, phthalimide and *para*-substituted N-phenylmalamide acids. The neutral forms of all these amic acids are shown to have the higher barrier of cyclization than the ionic ones. Amic acids deprotonized in the amide group give the imide product of cyclization, while deprotonization in the carboxylic groups results in the formation of isoimide. For ionic forms the formation of mixed anhydride preceding cyclization promotes both cyclization and decay of cyclic tetrahedron intermediates to finite cyclization products. These data show that thermal imidization should be performed via neutral form of amic acids, while the chemical imidization — via ionic ones.