

Я. Д. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. Я. Самуилов

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ ФЕНОЛА И МЕТАНОЛА В РЕАКЦИЯХ С МЕТИЛИЗОЦИАНАТОМ

Ключевые слова: водородная связь, ассоциаты, изоцианаты, механизм.

Квантово-химическим методом ВЗЛР/6-311++G(df,p) изучен механизм реакций метилизоцианата с мономером и линейным димером фенола и проведено сопоставление этих взаимодействий с превращениями с ассоциатами метанола. Все рассматриваемые реакции протекают через асимметричные согласованные переходные состояния.

Keywords: hydrogen bond, cluster, isocyanates, mechanism.

By ВЗЛР/6-311++G(df,p) quantum-chemical method studied the mechanism of the reactions of methyl isocyanate with monomer and linear dimer phenol and these interactions were compared with interactions with associates of methanol. All the above reactions proceed through a concerted asymmetric transition states.

### Введение

Карбаматы, получаемые взаимодействием изоцианатов с фенолами (блокированные изоцианаты), являются важными мономерами в получении полиуретанов [1, 2].

Реакции изоцианатов с фенолами имеют ряд отличий от превращений со спиртами. Во взаимодействиях с фенолами наблюдаются индукционные периоды, которые могут продолжаться часами [3], тогда как в реакциях со спиртами это явление отсутствует [4]. Карбаматы в превращениях изоцианатов с фенолами образуются быстрее в полярных средах [5, 6, 7], тогда как со спиртами наблюдается прямо противоположное явление [5, 8-12]. Электронодонорные заместители в спиртах [13], и электроноакцепторные - в изоцианатах [14-16] способствуют образованию карбаматов. Такое явление согласуется с нуклеофильным характером присоединения спиртов к изоцианатам. В случае реакций фенолов с изоцианатами наблюдается иное влияние заместителей в реагентах на реакционную способность. В этих взаимодействиях электроноакцепторные заместители и в изоцианатах [17], и в фенолах [6] увеличивают активность системы. Отметим, что термическая устойчивость N-фенил-О-арилкарбаматов понижается при увеличении электроноакцепторного характера заместителей в О-ароматическом ядре [18]. Таким образом, в реакциях изоцианатов с фенолами не соблюдается правило непересечения поверхностей потенциальной энергии [19, 20]. Приведенные данные можно трактовать как указание на то, что механизмы реакций изоцианатов со спиртами и фенолами отличны друг от друга.

Проведенные ранее нами исследования показали, что взаимодействия изоцианатов со спиртами протекают через асимметричные поздние согласованные переходные состояния. Превращения изоцианатов с линейными ассоциатами спиртов протекают более легко, чем реакции с их мономерами. Азотинная связь в изоцианатах является намного более активной, чем карбонильная группа. Нуклеофильный характер присоединения спиртов к изоцианатам выражается в том, что образование новой связи С-О в переходных состояниях опережает образование новой связи N-H [21-23].

В настоящей работе мы квантово-химическим методом изучили механизм некаталитических реакций метилизоцианата с мономером фенола и его линейным димерным комплексом с водородной связью:



II, n=1(a), 2(б).

### Экспериментальная часть и квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программы *Gaussian 09* [24]. Оптимизация геометрических параметров всех молекулярных структур, проводилась с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала ВЗЛР и базисном наборе 6-311++G(d,p). Для подтверждения того, что структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, и для определения энергии нулевых колебаний, на том же теоретическом уровне были проведены расчеты колебательных частот.

Применение метода ВЗЛР наиболее целесообразно для исследования большинства органических реакций [25, 26].

Значения стандартных энтальпий образования и свободных энергий Гиббса в газовой фазе ( $T=298,15$  К,  $p=1$  атм) рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний, а также соответствующих термических поправок к электронной энергии.

### Термодинамические параметры реакций взаимодействия ассоциатов фенола и метанола с метилизоцианатом

В реакциях изоцианата (I) с соединениями (II а,б) на первой стадии образуются предреакционные комплексы с водородной связью (I-IIa, I-IIб), которые далее через переходные состояния (ПС 1, 2) образуют либо карбамат (III) (в случае превращения с соединением IIa), либо послереакционный комплекс с водородной связью (III-Ia), который распадается с образованием молекул карбамата (III) и фенола (IIa):



На рис. 1 приведены шаростержневые модели переходных состояний рассматриваемых превращений, а в таблице 1 приведены термодинамические параметры всех стадий рассматриваемых превращений.

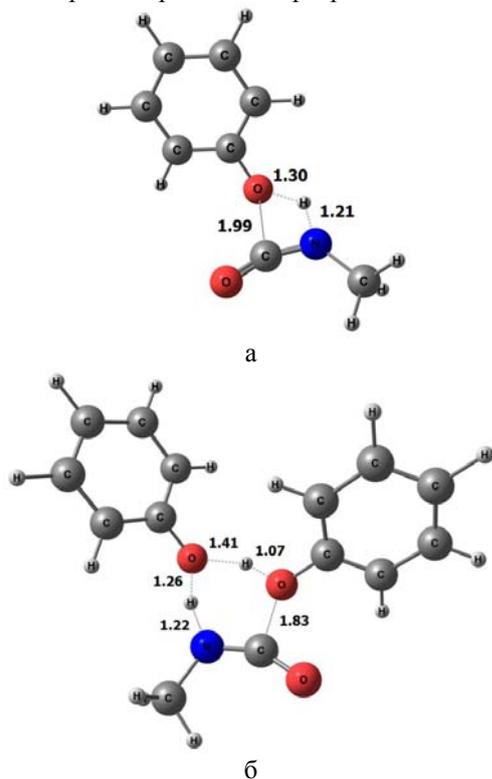


Рис. 1 - Шаростержневые модели переходных состояний ПС 1 (а) и ПС2 (б). Приведены расстояния между атомами в Å.

Таблица 1. Изменения энергий Гиббса, ( $\Delta G$ ), энтальпий ( $\Delta H$ ), энтропий ( $\Delta S$ ) в реакции метилизоцианата (I) с мономером (II а) и линейным димером (II б) фенола в газовой фазе при 298К

Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/ К·моль
I + IIа → Комплекс I·IIа	23.4	-8.7	-107.7
Комплекс I·IIа → ПС1	160.7	145.4	-51.1
ПС1 → III	-185.9	-187.4	-5.1
I + IIб → Комплекс I·IIб	23.8	-17.1	-137.3
Комплекс I·IIб → ПС2	122.9	95.1	-93.4
ПС2 → Комплекс III·Iа	-144.4	-132.0	41.8
Комплекс III·Iа → III+Iа	-20.1	17.8	127.2

В таблице 2 приведены термодинамические параметры активации и реакций рассматриваемых превращений. В этой же таблице для сопоставления приведены данные по реакциям изоцианата (I) с мономером и линейным димером метанола, которые были получены в работе [23].

Из данных рис. 1 видно, что все рассматриваемые превращения протекают через циклические переходные состояния. Из таблиц 1 и 2 следует, что:

- И в реакции с фенолом, и в реакции с метанолом мономерные формы этих соединений являются менее активными, чем димерные;

- Реакции с мономером и димером фенола (II а, б) требуют преодоления большего барьера свободной энергии по сравнению с реакциями с ассоциатами метанола;

- Реакции с участием фенола протекают существенно менее экзотермично, чем взаимодействия с метанолом;

- Термодинамически превращения с димерными формами гидроксилсодержащих соединений являются более благоприятными, чем с их мономерами.

Таблица 2 - Термодинамические параметры активации и реакций изоцианата (I) с мономерами и линейными димерами фенола и метанола в газовой фазе при 298К

Реакция	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/ моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/ моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/ К·моль	$\Delta G$ , кДж/ моль	$\Delta H$ , кДж/ моль	$-\Delta S$ , Дж/ К·моль
I + IIа	184.1	136.7	158.8	-1.8	-50.7	163.9
I+CH <sub>3</sub> OH	179.1	128.6	169.1	-26.5	-83.3	190.5
I+IIб	146.7	78.0	230.7	-17.8	-36.2	61.7
I+(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>	125.2	54.8	236.2	-38.4	-66.0	93.0

В реакциях нуклеофильного присоединения к кратным связям, к которым традиционно относят взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями, с позиций межорбитальных донорно-акцепторных взаимодействий более электронодонорный агент должен быть более активным [20]. Первые потенциалы ионизации соединений (IIа, IIб) составляют соответственно 8.49 и 8.16 эВ [27]. Потенциалы ионизации мономера и димера метанола равны 10.34 и 8.82 эВ [28]. Увеличение электронодонорных свойств при образовании комплексов с водородной связью наблюдается для широкого круга соединений [29]. Исходя из этих данных, можно было бы ожидать большей активности соединений (II а, б) по сравнению с мономером и димером метанола. Однако полученные данные свидетельствуют об обратном явлении. Оно полностью согласуется с экспериментальными данными, о чем отмечалось выше.

Вставал вопрос о том, чем обусловлена пониженная активность соединений (II а, б) по сравнению с мономером и димером метанола? Возникало предположение о том, что характер электронных взаимодействий в реакциях с фенолом и метанолом отличен друг от друга. Рассмотрение симметрии переходных состояний могло позволить ответить на поставленный вопрос.

С целью количественной характеристики степени разрыва старых и образования новых связей мы рас-

считали  $f$ -параметры, которые в процентах выражают эти величины [21-23]. Их значения приведены в таблице 3. Для сопоставления в этой же таблице приведены величины этих параметров для реакции изоцианата (I) с мономером и линейным димером метанола [23].

**Таблица 3. Величины параметров  $f$  (%) для переходных состояний (ПС 1, 2) в реакциях изоцианата (I) с ассоциатами фенола (II а, б) и метанола [23]**

Переходное состояние	$f_{N-H}$ □	$f_{C-O}$ □	$f_{C=N}$ □
ПС 1	83	69	49
	75	81	61
ПС 2	82	75	39
	68	85	60

Первая строчка соответствует реакции с фенолом, вторая - с метанолом.

Из данных, приведенных, в таблице 3 следует:

- Реакции с фенолом, и с метанолом характеризуются большой степенью образования новых связей. С этих позиций рассматриваемые переходные состояния являются поздними. При переходе от мономеров к димерам степень образования связи N-H уменьшается, а связи C-O - возрастает;

- Все рассматриваемые реакции протекают через асимметричные переходные состояния. Характер асимметрии переходных состояний в реакциях с фенолом и метанолом противоположный. Если в реакциях с фенолом степень образования новой связи N-H опережает образование C-O, то в реакции с метанолом наблюдается противоположное явление.

- В реакциях с фенолом в переходных состояниях разрушение азометиновой связи изоцианата (I) происходит в существенно меньшей степени, чем в реакции с метанолом.

Приведенные данные указывают на то, что механизм присоединения гидроксилсодержащих соединений к изоцианатам является лабильным. Наблюдаемые различия в структурах переходных состояний в реакциях с фенолом и метанолом можно трактовать так, что первое превращение протекает как электрофильное присоединение к гетерократной связи, а второе - как нуклеофильное. Отметим, что подобного типа перемена механизма реакций, вызванное структурными изменениями в реагентах, наблюдается в реакциях диенового синтеза [20], 1,3-диполярного циклоприсоединения [30].

### Заключение

Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(df,p) изучен механизм реакций метилизоцианата с мономером и линейным димером фенола и проведено сопоставление этих взаимодействий с превращениями с ассоциатами метанола. Все рассматриваемые реакции протекают через асимметричные согласованные переходные состояния. Присоединение фенола носит электрофильный характер, а метанола - нуклеофильный.

### Литература

1. H. Kothandaraman, A.S. Nasar, R.K. Lakshmi. *J.Appl.Polym.Sci*, **53**, 1, 31-38 (1994).
2. D.A. Wicks, Z.W. Wicks *Prog.Org.Coating*, **41**, 1-3, 1083 (2001).
3. P.F. Yang, Y.D. Han, J.Y. Li, T.D. Li *Int.J.Polym.Anal.Charact*, **16**, 4, 251-258 (2011).
4. L. Xu, C. Li, K.Y.S. Ng. *J.Phys.Chem. A.*, **104**, 17, 3952-3957 (2000).
5. Y.D. Han, P.F. Yang, J.Y. Li, C.D. Qiao, T.D. Li. *React.Kinet.Mechan.Cat.*, **101**, 1, 41-48 (2010).
6. P.F. Yang, Y.D. Han, T.D. Li *Adv.Mater.Res.*, **150-151**, 23-26 (2011).
7. P.F. Yang, Y.D. Han, T.D. Li, J.Y. Li. *J.Appl.Polym.Sci.*, **123**, 1, 580-584 (2012).
8. Р.Г. Макитра, Г.Г.Мидяна, Е.Я.Пальчикова, А.В. Романюк. *ЖОрХ*, **47**, 1, 33-39 (2012).
9. A.-C. Draye, D.N. Tarasov, J.-J. Tondeur. *React.Kinet.Catal.Lett.*, **66**, 2, 199-204 (1999).
10. M.-Ch. Chang, S.-A. Chen. *J.Polym.Sci. A: Polym.Chem.*, **25**, 9, 2543-2559 (1987).
11. A.E. Oberth, R.S. Bruenner. *J.Phys.Chem.*, **72**, 3, 845-855 (1968).
12. S. Ephraim, A.E. Woodward, R.B. Mesrobian. *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 6, 1326-1328 (1958).
13. J.W. McFarland, D.J. J.W. *J. Org. Chem.*, **35**, 3, 704-706 (1970).
14. M. Kaplan. *J. Chem. Eng. Data.*, **6**, 2, 272-275 (1961).
15. R. Bacaloglu, L. Cotarca. *J. Pract. Chem.*, **330**, 4, 530-540 (1988).
16. F.H. Brock. *J. Org. Chem.*, **24**, 11, 1802-1804 (1959).
17. J.W. Farland, S.P. Gaskins *J.Org.Chem.*, **37**, 1, 99-102 (1972).
18. A.B. Lateef, J.A. Reeder, L. Rand. *J.Org.Chem.*, **36**, 16, 2295-2298 (1971).
19. Г.Клопман. *Реакционная способность и пути реакций*. Мир, Москва, 1977, 383 с.
20. Я.Д.Самуилов, Е.Н. Черезова. *Реакционная способность органических соединений*. КГТУ, Казань, 2010, 420 с.
21. А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов. *ЖОрХ*, **45**, 1, 75-80 (2009).
22. А.Я. Самуилов, Ф.Б. Балабанова, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов. *ЖОрХ*, **48**, 2, 179-180 (2012).
23. А.Я. Самуилов, Ф.Б. Балабанова, Т.А. Камалов, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов. *ЖОрХ*, **46**, 10, 1450-1457 (2010).
24. Gaussian 09, Revision A.01, M.J. Frisch et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
25. Т. Ф. Шамсутдинов, Д. В. Чачков, Е. В. Николаева, А. Г. Шапов, Г. М. Храпковский. *Вестник Казанского технологического университета.*, **2**, 27-33 (2003).
26. А. А. Гимадеев, Д. В. Чачков, Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов. *Вестник Казанского технологического университета.*, **3**, 7-10, (2009).
27. K. Fuke, H. Yoshiuchi, K. Kava. *Chem.Phys.Lett.*, **108**, 2, 79-184 (1984).
28. А.Я. Самуилов, Л.А. Зенитова, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов. *ЖОрХ*, **44**, 9, 1332-1380 (2008).
29. А.Я.Самуилов, Я.Д. Самуилов. *Бутлеровские сообщения.*, **28**, 19, 1-15 (2011).
30. Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов. *Успехи химии.*, **53**, 4, 566-582 (1984).