

А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. В. Сапожников,
Н. В. Савин, Я. Д. Самуилов

КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ИЗОЦИАНАТОВ С АМИНАМИ СПИРТАМИ

Ключевые слова: полиуретаны, катализ, амины, спирты, комплексы с водородной связью.

Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G (df, p) изучен катализ мономером и димером этиленгликоля присоединения аммиака к изоциановой кислоте. Наблюдаемый каталитический эффект достигает величины $3.7 \cdot 10^{13}$. В катализируемой димером этиленгликоля реакции наблюдается отрицательная энтальпия активации.

Keywords: polyurethanes, catalysis, amines, alcohols, hydrogen-bonded complexes.

Addition reaction of ammonia to isocyanic acid, catalyzed by monomers and dimers of ethylene glycol was studied by B3LYP/6-311++G (df, p) quantum-chemical method. The observed catalytic effect reaches $3.7 \cdot 10^{13}$. In catalyzed reaction of ethylene glycol dimer a negative enthalpy of activation observed.

Введение

Структуры многих типов полиуретанов содержат не только карбаматные, но и мочевиные фрагменты [1 – 3]. Их получение основано на взаимодействии изоцианатных групп соответственно с гидроксилсодержащими соединениями и аминами. Хорошо известным фактом является то, что реакции спиртов с изоцианатами катализируются аминами различной структуры [1-3]. Вопрос же о том, возможен ли катализ реакций изоцианатов с аминами спиртами остается открытым. Основанием для такой постановки вопроса является то, что амины со спиртами легко образуют комплексы с водородной связью. В этих комплексах амины могут выступать как акцепторы протонов [4 – 8], так и как доноры протонов [6, 9, 10].

На примере ассоциатов спиртов было показано, что они в химических превращениях проявляют повышенную активность по сравнению с мономерными формами [11 – 19]. Причиной этого являются повышенные донорно-акцепторные [11-13, 20] и кислотно-основные свойства [20, 21] ассоциатов спиртов по сравнению с их мономерами. Такое изменение свойств комплексов с водородными связями по сравнению с их мономерами позволяло предполагать, что реакционная способность комплексов типа амин – донор протона, спирт – акцептор протона будет отлична от активности мономерных форм аминов.

С целью выяснения возможности катализа реакций изоцианатов с аминами спиртами, мы квантово-химическим методом изучили модельную реакцию – взаимодействие изоциановой кислоты с аммиаком в присутствии мономера и линейного димера этиленгликоля. Для сравнения была рассмотрена также некаталитическая реакция изоциановой кислоты с аммиаком.

Квантово-химические расчеты

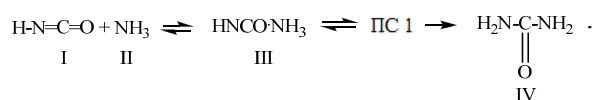
В настоящей работе для вычислений использовали квантово-химический гибридный метод B3LYP (сочетание методов MO LCAO и DFT). Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ *Gaussian 09* [22]. Оптимизацию геометрических параметров всех молекулярных

структур проводили с использованием базисного набора 6-311++G(d,p). Использованный подход позволяет корректно описывать термодинамические параметры реакций [23]. 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.

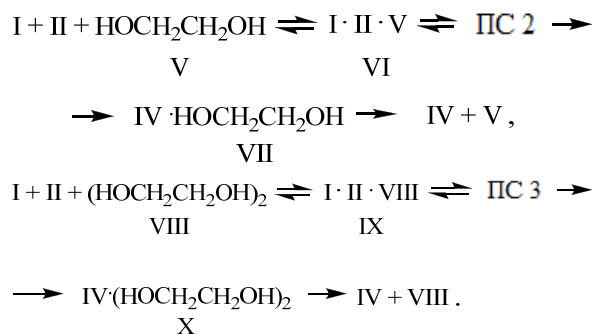
Значения стандартных энтальпий образования и свободных энергий Гиббса в газовой фазе ($T=298,15$ K, $p=1$ атм) рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний, а также соответствующих термических поправок к электронной энергии.

Обсуждение результатов

Взаимодействие изоциановой кислоты с аммиаком сопровождается образованием предреакционного комплекса, который через переходное состояние (ПС 1) переходит в мочевины:



При катализе реакции линейным мономером и линейным димером этиленгликоля кроме предреакционных комплексов образуются также послереакционные комплексы, которые распадаются с образованием мочевины и этиленгликоля (мономера или димера):



На рис. 1 приведены оптимизированные структуры пред- и послереакционных комплексов и переходных состояний в рассматриваемых превращениях.

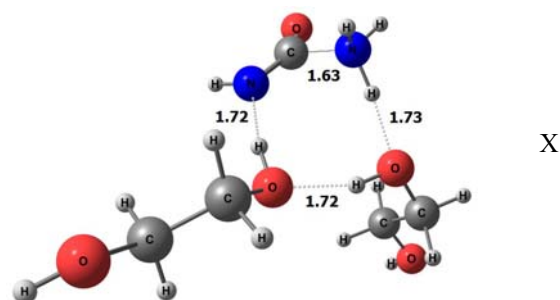
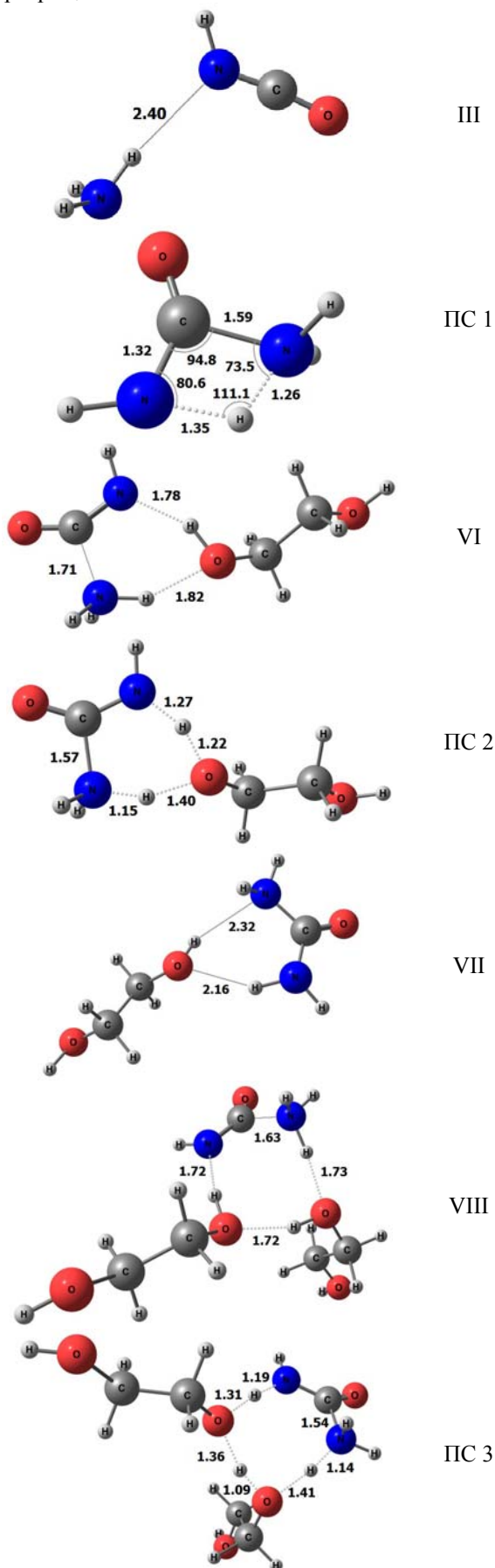


Рис. 1 - Шаростержневые модели предреакционных комплексов, переходных состояний, послереакционных комплексов в некаталитической реакции изоциановой кислоты с аммиаком, и в катализируемых мономером и димером этиленгликоля превращениях

Все рассматриваемые превращения протекают через циклические согласованные переходные состояния.

В таблице 1 приведены термодинамические параметры рассматриваемого превращения.

Таблица 1 - Свободные энергии (ΔG°), энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) реакции изоциановой кислоты (I) с аммиаком (II) в газовой фазе при 298K

ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/К·моль°
- 14.2	- 61.9	- 159.9

Исследуемое превращение протекает с большим выделением тепла. Однако оно имеет большие отрицательные величины энтропии, что является неудивительным, учитывая потерю трех поступательных и трех вращательных степеней свободы движения в ходе реакции. Малые величины энтропии реакции приводят к тому, что изменение свободной энергии в ходе взаимодействия выражаются относительно небольшой отрицательной величиной.

В таблице 2 приведены термодинамические параметры активации некаталитической и каталитических реакций.

Из данных таблицы 2 видно, что некаталитическая реакция имеет высокий энтальпийный барьер. Барьер свободной энергии этой реакции превосходит энтальпийный, что вызвано большой отрицательной величиной энтропии активации.

Катализируемые мономером и димером этиленгликоля реакции изоциановой кислоты с аммиаком кардинально отличаются от некаталитического превращения. В этих реакциях происходит резкое снижение энтальпии активации. При катализе димером этиленгликоля энтальпия активации становится отрицательной. Барьер свободной энергии в этой реакции существует только благодаря тому, что энтропия

активации является большой отрицательной величиной. Катализируемые мономером этиленгликоля реакция в $2.4 \cdot 10^{11}$ раз, а димером этиленгликоля в $3.7 \cdot 10^{13}$ раз протекают быстрее при 298К, чем некатализируемое превращение. Спирты оказывают необычайно сильное влияние на реакционную способность аминов во взаимодействиях с изоцианатами.

Таблица 2 - Термодинамические параметры активации некаталитической и катализируемой мономером (V) и димером (VIII) этиленгликоля реакции изоциановой кислоты (I) с аммиаком (II), в газовой фазе

Реакция	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/К·моль
I + II	184.8	135.6	165.1
I + II + V	119.9	25.4	317.2
I + II + VIII	107.4	- 1.9	366.6

Таким образом, существующие представления далеко не в полной мере отражают процессы получения полиуретанов из изоцианатов с использованием комбинации полиолов и полиаминов. Здесь наблюдается не только катализ присоединения гидроксильных групп к изоцианатным фрагментам аминами, но и катализ присоединения аминов к изоцианатам спиртами. Каталитический эффект в последних реакциях очень значительный.

Литература

1. G. Oertel, L. Abele, *Polyurethane Handbook: Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties*. Hanser - Gardner, New York, Barcelona, 1994. 688 p.
2. S. Lee, D. Randall, S. Lee. *The Polyurethanes Book*. J.Wiley & Sons, New York, 2003. 494 p.
3. M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC Press, Boca Raton, 2013. 1092 p.
4. H. L. Liao, D. E. Martire. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7, 2058-2062 (1974).
5. M. Kone, B. Illien, J. Graton, Ch. Laurence. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 51, 11907-11913 (2005).
6. H. Szatyłowicz. *H. J. Phys. Org. Chem.* **21**, 10, 897-914 (2008).
7. Y. Hu, E. R. Bernstein. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4, 639-643 (2009).
8. L. Du, K. Mackepvang, H. G. Kjaergaard. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 25, 10194-10206 (2013).
9. M. H. Abraham, P. L. Grellier, D. V. Prior, Ph. P. Duce, J. J. Morris, P. J. Taylor. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* **6**, 699-711 (1989).

10. S. Subramanian, M. J. Zaworotko. *Coord. Chem. Rev.* **137**, 357-401 (1994).
11. А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов А.И. *Ж. орг. химии.*, **44**, 9, 1332-1338 (2008).
12. А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **45**, 1, 75-80 (2009).
13. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Т. А. Камалов, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **46**, 10, 1450-1457 (2010).
14. А. Я. Самуилов, Т. А. Камалов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **2012**, **48**, 2, 173-178 (2012).
15. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **48**, 2, 179-188 (2012).
16. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **48**, 12, 1541-1546 (2012).
17. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **49**, 1, 32-37 (2013).
18. А. Я. Самуилов, А. Р. Валеев, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. общ. химии*, **83**, 10, 1630-1633 (2013).
19. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. общ. химии*, **84**, 8, 1251-1258 (2014).
20. А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов. *Бутлеровские сообщения*, **28**, 19, 1-15 (2011).
21. А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, Я. Д. Самуилов. *Вестник КГТУ*, **15**, 23, 13-16 (2012).
22. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, L. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. *Gaussian 09*, Gaussian Inc., PA, (2009).
23. А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. В. Сапожников, Н. В. Савин, Я. Д. Самуилов. *Вестник КГТУ*, **17**, 3, 7 - 10 (2014).

© А. Я. Самуилов – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ; Н. Н. Шишкина - канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ; А. В. Сапожников – студ. той же кафедры; Н. В. Савин – студ. той же кафедры; Я. Д. Самуилов – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ, ysamuilov@yandex.ru.

© А. Y. Samuilov - associate professor, department of synthetic rubber technology of Kazan National Research Technological University; N. N. Shishkina - associate professor, department of synthetic rubber technology of Kazan National Research Technological University; A. V. Sapozhnikov - students of the institute polymers of Kazan National Research Technological University; N. V. Savin - students of the institute polymers of Kazan National Research Technological University; Y. D. Samuilov - Prof., Kazan National Research Technological University, ysamuilov@yandex.ru.