

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-O-арилкарбаматов понижается при увеличении электроноакцепторного характера заместителей в O-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. Азотетинная связь в изоцианатах является намного более активной, чем карбонильная группа. Нуклеофильный характер присоединения спиртов к изоцианатам выражается в том, что образование новой связи C-O 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: 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 B3LYP и базисом 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 B3LYP наиболее целесообразно для исследования большинства органических реакций [25, 26]. Значения стандартных энтальпий

образования и свободных энергий Гиббса в газовой фазе ($T=298,15\text{ K}$, $p=1\text{ атм}$) 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. а б

Рис. 1 - Шаростержневые модели переходных состояний ПС 1 (а) и ПС2 (б). Приведены расстояния между атомами в Å. Таблица 1. Изменения энергий Гиббса, (ΔG), энтальпий (ΔH), энтропий (ΔS) в реакции метилизоцианата (I) с мономером (II а) и линейным димером (II б) фенола в газовой фазе при 298К

Реакция ΔG , кДж/моль ΔH , кДж/моль ΔS , Дж/ К·моль

I + IIa → Комплекс I·IIa 23.4 - 8.7 -107.7 Комплекс I·IIa → 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·Ia -144.4 -132.0 41.8 Комплекс III·Ia → III+Ia -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 бóльшего 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

I + IIa 184.1 136.7 158.8 - 1.8 - 50.7 163.9

I+CH₃ОН 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+(CH₃ОН)₂ 125.2 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 (IIa, 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 бóльшей 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 рассчитали *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	<i>f</i> (N-H)	<i>f</i> (C-O)	<i>f</i> (C=N)
ПС 1	83	75	69
ПС 2	82	68	75

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.