

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 ($T=298,15\text{ K}$, $p=1\text{ атм}$) 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. III PC 1 VI PC 2 VII VIII PC 3 X

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 ($ΔG^0$), энтальпии ($ΔH^0$) и энтропии ($ΔS^0$) реакции изоциановой кислоты (I) с аммиаком (II) в газовой фазе при 298K $ΔG^0$, кДж/моль $ΔH^0$, кДж/моль $ΔS^0$, 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 298K, 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	$ΔG^\ddagger$, кДж/моль	$ΔH^\ddagger$, кДж/моль	$ΔS^\ddagger$, 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.