

УДК 541.64:542.9

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОСПРОИЗВОДИМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2021 г. Р. П. Тигер^{а,*}, М. В. Забалов^а, М. А. Левина^а

^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: tiger@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Представлен краткий обзор работ в области механизмов реакций, лежащих в основе зеленой химии полиуретанов. Основное внимание уделено процессам образования неизоцианатных уретанов из циклокарбонатов и аминов и термическому распаду ацилазидов как бесфосгенному способу получения изоцианатов *in statu nascendi*. Также обсуждаются результаты исследования функционального состава циклокарбонатсодержащих триглицеридов — производных соевого и подсолнечного масел и перспективы использования возобновляемого растительного сырья для новых уретанов.

DOI: 10.31857/S2308114721020096

ВВЕДЕНИЕ

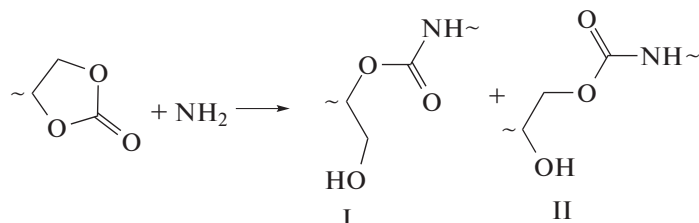
Полиуретаны занимают шестую строчку в мировом производстве синтетических полимерных материалов, которое уже приближается к 20 млн тонн в год. Это эластичные и жесткие пены, литьевые материалы, эластомеры, покрытия и т.п. Технология промышленного производства ПУ, существующая до сих пор, была разработана еще в 30-е годы XX века и базируется на реакции групп NCO полиизоцианатов с группами OH полиолов. За почти вековую историю данная технология, конечно же, подвергалась, различным модификациям, но до сих пор в экологическом отношении она остается далеко небезупречной. В первую очередь это связано с использованием высокотоксичных изоцианатов, которые получают из первичных аминов путем их фосгенирования. И то обстоятельство, что метод требует применения такого отравляющего вещества, как фосген, в известной мере сдерживает расширение производства указанных мономеров, являющихся основным сырьем для ПУ, и заставляет искать более безопасные способы производства ПУ и сырья для них. В связи с возрастающими требованиями к защите окружающей среды уже довольно давно предпринимались попытки заменить реакцию фосгенирования аминов их окислительным карбонилированием или каталитическим карбонилированием нитросоединений, но перечисленные методы синтеза изоцианатов не получили промышленного развития.

В известной мере по этой причине уже почти половина предприятий по производству ПУ переместилась на территории развивающихся стран Азии и Латинской Америки, где требования к промышленной экологии не столь жестки, как в Европе или Северной Америке. Одновременно в странах-производителях ПУ начали развиваться работы по поиску альтернативных путей синтеза как изоцианатов без применения фосгена, так и самих ПУ без изоцианатов и с использованием ненефтяного сырья. Постепенно стало формироваться новое научное направление — зеленая химия ПУ. Работы в области синтеза неизоцианатных ПУ развиваются в последние годы весьма интенсивно, о чем можно судить по ряду обзорных статей, содержащих сведения о синтезе и свойствах новых ПУ [1–10]. Разработка количественных принципов управления процессами получения неизоцианатных ПУ и бесфосгенных изоцианатов не мыслится без знания механизмов, кинетики и катализа соответствующих реакций, а также без исследований возможностей использования возобновляемого растительного сырья для них. Настоящая статья представляет собой краткий обзор работ авторов, выполненных ими в последние годы и посвященных исследованиям механизмов реакций, лежащих в основе химии новых уретанов.

РЕАКЦИИ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ С АМИНАМИ КАК ПУТЬ К НЕИЗОЦИАНАТНЫМ ПОЛИУРЕТАНАМ

Реакции присоединения первичных аминов к циклокарбонатам считаются сегодня наиболее

перспективным путем синтеза новых уретанов. Как и классические реакции уретанообразования, они протекают без выделения побочных продуктов, что особенно ценно в технологическом отношении:



Наличие в образующихся продуктах гидроксильной группы — первичной I или вторичной II (соотношение зависит от условий процесса и строения реагентов), встраивающейся в систему водородных связей ПУ, обеспечивает большую поверхностную адгезию неизоцианатных ПУ и дополнительную устойчивость полимера к гидролизу и термодеструкции. Немаловажно, что наличие боковых групп OH позволяет также при необходимости проводить модификацию неизоцианатных ПУ. Для зеленой химии ПУ важно и то, что исходные олигомеры для них можно получать из возобновляемого сырья, в частности из растительных масел путем их предварительного окисления до эпоксидсодержащих триглицеридов с последующей каталитической карбонизацией под действием CO_2 [11].

Реакция присоединения аминов к циклокарбонатам известна с середины XX века, но лишь после того, как ее стали использовать для синтеза неизоцианатных ПУ, появился интерес к изучению закономерностей этой реакции. Первыми наиболее информативными количественными исследованиями в данной области следует считать экспериментальные работы [12] и [13] по кинетике ряда модельных реакций в растворах и наши квантово-химические расчеты механизма этих процессов [14, 15]. Так, методом функционала плотности DFT было установлено, что аминолитиз циклокарбонатов протекает по концертному и стадийному механизмам, каждый из которых в свою очередь — по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина (концертный механизм):

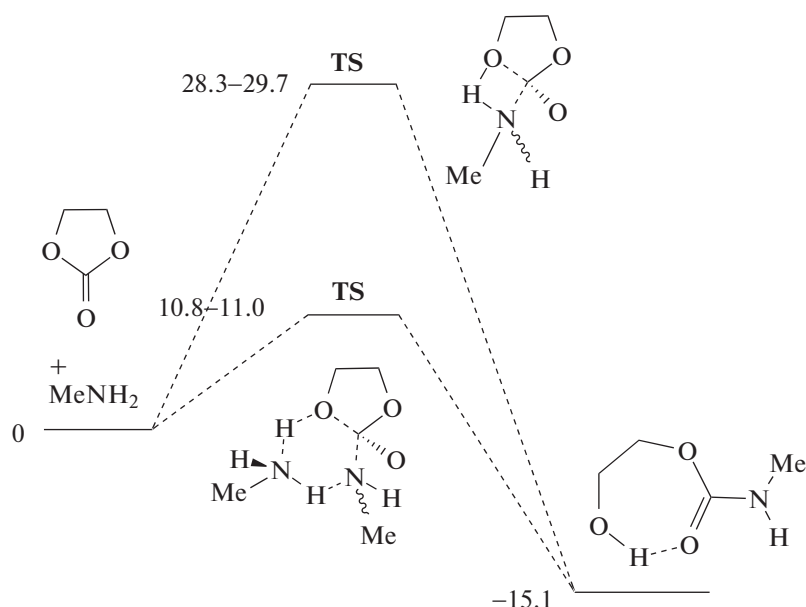


Схема 1

(Цифры на схеме около TS соответствуют энергиям барьеров превращения различных изомеров (в

ккал/моль), отсчитанным от реагентов, разнесенных друг от друга на бесконечность.) Видно, что

при участии в реакции двух молекул амина расчетная величина энергии активации оказывается почти вдвое ниже, чем энергия активации простого бимолекулярного взаимодействия реагентов по концертному механизму. Это объясняется каталитическим содействием второй молекулы амина акту переноса протона к циклокарбонату в шестичленном переходном состоянии, существенно менее напряженном, чем четырехчленное состояние. Наряду с синхронным (concertным) механизмом возможно, как показали расчеты, и многостадийное превращение реагентов через промежуточное образование аминспирта как результат протекания реакции по карбонильному кислороду. При этом максимальный барьер реакции с двумя молекулами амина составляет 8.3–10.8 ккал/моль [15], что много ниже энергии активации реакции с участием одной молекулы.

Экспериментальную проверку предсказаний теории проще всего сделать, изучая кинетические закономерности реакции в избытке амина в растворе при варьировании его концентрации в режиме псевдопервого порядка. Было показано, что во всех случаях хорошо выполняется степенная зависимость наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка $k_{\text{набл}}$ от концентрации амина, позволяющая рассчитывать по экспериментальным данным константы скорости параллельных каналов k_1 и k_2 :

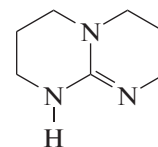
$$k_{\text{набл}} = k_1[\text{BuNH}_2] + k_2[\text{BuNH}_2]^2. \quad (1)$$

Такого типа зависимости неоднократно наблюдались при изучении аминолита модельного этиленкарбоната и его олигомерных аналогов в различных средах [16–20]. Кинетические данные также свидетельствуют о вдвое меньшей энергии активации реакции с участием двух молекул амина по сравнению с реакцией с одной молекулой, хотя сами значения экспериментальных барьеров активации и отличаются от расчетов, выполненных в газофазном приближении. Природа растворителя влияет на скорость и активационные параметры реакции. Так, например, для взаимодействия этиленкарбоната с *n*-бутиламином в диоксане $E_1 = 14.0$, $E_2 = 3.7$ ккал/моль, в *n*-бутаноле $E_1 = 7.0$, $E_2 = 2.5$ ккал/моль [16]. Двукратное снижение активационного барьера мономерного канала в *n*-бутаноле обусловлено, как показывают расчеты, встраиванием молекулы спирта в циклическую структуру переходного состояния и осуществлением каталитического содействия растворителя переносу протона от амина к циклокарбонату в менее напряженном, чем четырехчленное, шестичленном переходном состоянии.

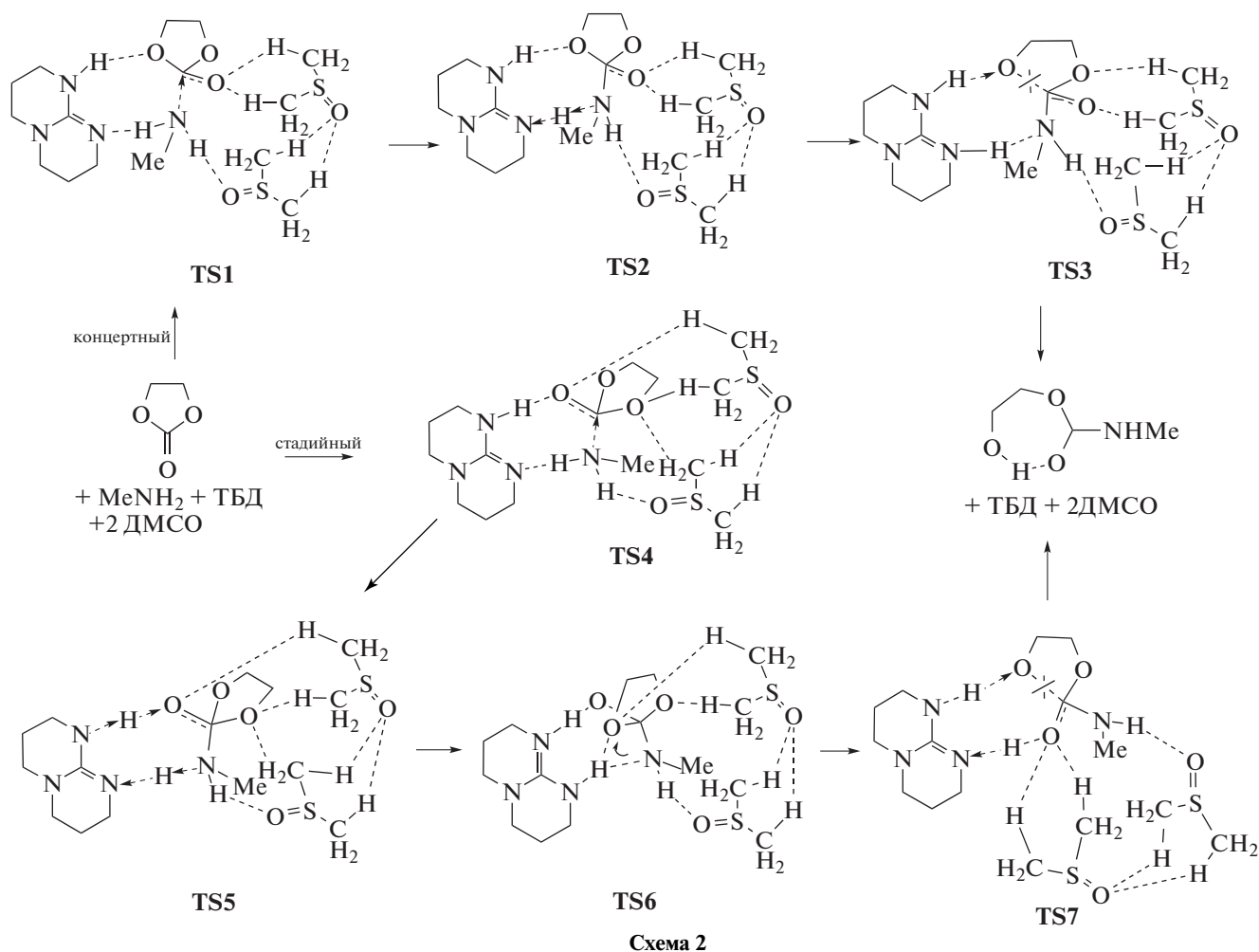
Тот же механизм реализуется и при катализе образования неизоцианатных ПУ под действием карбоновых кислот — типичных бифункциональных катализаторов ацильного переноса и переноса

протона. Константа скорости линейно связана с концентрацией катализатора (по крайней мере до того момента, пока не начинает проявляться циклическая димеризация кислоты). Так же, как и при некаталитической реакции, имеют место нелинейные зависимости наблюдаемой константы от концентрации амина при $[\text{AcOH}] = \text{Const}$. При этом энергии активации обоих каналов каталитической реакции снижаются вдвое (в диоксане $E_1 = 5.2$ ккал/моль, $E_2 = 1.1$ ккал/моль), расчетные значения барьеров превращения по одностадийному и многостадийному механизмам примерно одинаковы [17].

Проблема поиска эффективных катализаторов реакций образования неизоцианатных ПУ весьма актуальна. В отличие от классического уретанообразования, для которого особенно активны металлсодержащие катализаторы, для ускорения реакций получения новых ПУ они даже не рассматриваются в качестве потенциальных кандидатов. Многие из них, такие как достаточно активные алкилкарбоксилаты олова, по экологическим причинам просто запрещены соответствующей европейской конвенцией. В то же время предложено полтора десятка органокатализаторов [21–23], среди которых наиболее активны производные гуанидина, в частности 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децен-5 (ТБД) [21]:



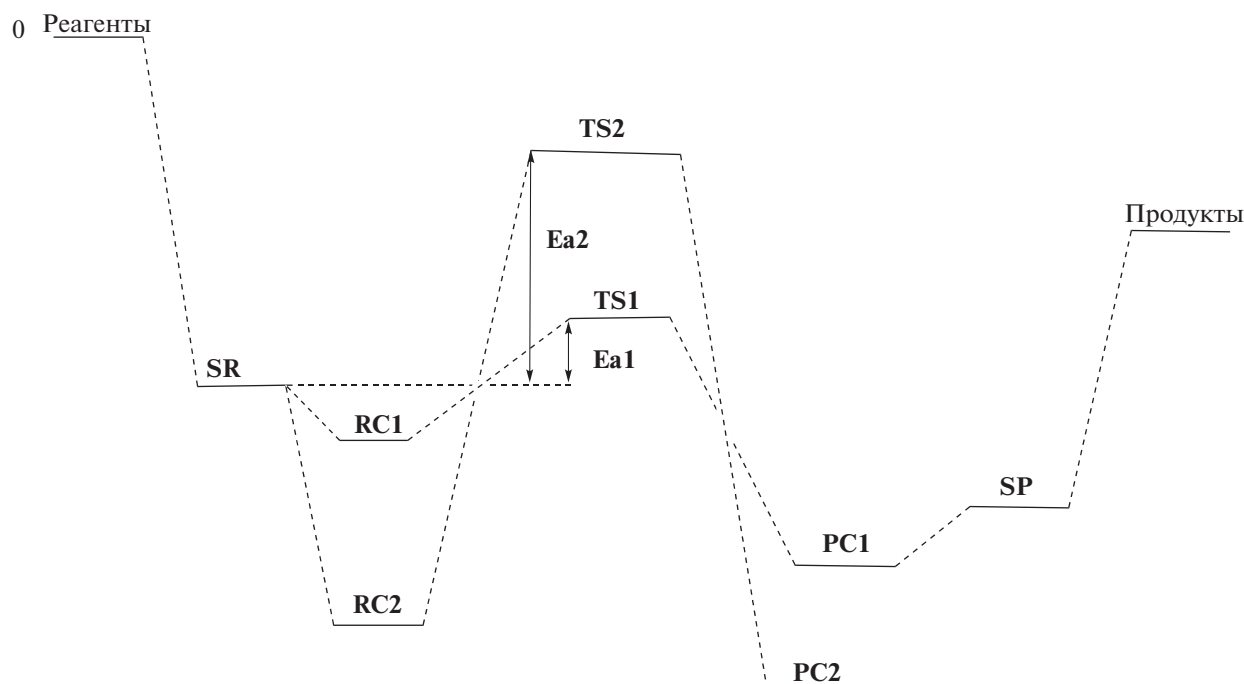
Механизм каталитического действия ТБД в реакции образования неизоцианатных ПУ изучен нами экспериментально и теоретически [17, 24]. Отличительная особенность реакции в присутствии ТБД по сравнению с катализом карбоновой кислотой — отсутствие канала с участием двух молекул амина, о чем свидетельствуют линейные зависимости $k_{\text{набл}}$ от $[\text{BuNH}_2]$. Это означает, что под действием ТБД ускоряется преимущественно мономерный канал. Так, при равных концентрациях ТБД и AcOH соотношение $k_{\text{кат}}/k_0 \sim 56$ при катализе ТБД и лишь ~ 6 при катализе уксусной кислотой. Механизм действия ТБД изучен нами квантово-химическим методом функционала плотности DFT в газовой фазе [17] и в растворе ДМСО в приближении супермолекулы [24]. В последнем случае наиболее оптимальным оказался путь с участием двух молекул ДМСО. Найдены барьеры концертного и стадийного путей, представленные ниже.



Реакция начинается с присоединения амина к карбонильной группе через переходные состояния TS1 или TS4. Различие состоит в координации TBD на разные атомы O, алкоксильный или карбонильный, соответственно. Перенос протона между амином и TBD осуществляется в TS2 и TS5, в результате образуется катион TBD. Далее в концертном пути происходит раскрытие цикла в переходном состоянии TS3, а в стадийном поворот молекулы TBD на $\sim 40^\circ$ с переориентацией связанного с TBD протона с атома N на атом O алкоксильной группы (TS6). Разрыв связи C—O в цикле происходит в TS3 и TS7 с одновременным переносом протона в TBD на алкоксильный атом O с образованием алкокси-группы. Рассчитаны активационные барьеры всех актов, представленных на схеме 2, и установлено, что суммарное снижение энергии активации реакции в ДМСО по сравнению с газофазным приближением составляет ~ 5 ккал/моль для концертного пути и ~ 1 ккал/моль для стадийного пути. Роль TBD в реакции аминолитиза состоит, таким образом, в пе-

реносе протона между амином и образующейся гидроксильной группой, а роль ДМСО — в экранировании избыточных зарядов, образующихся на атомах кислорода циклокарбонатной группы при присоединении к ней амина.

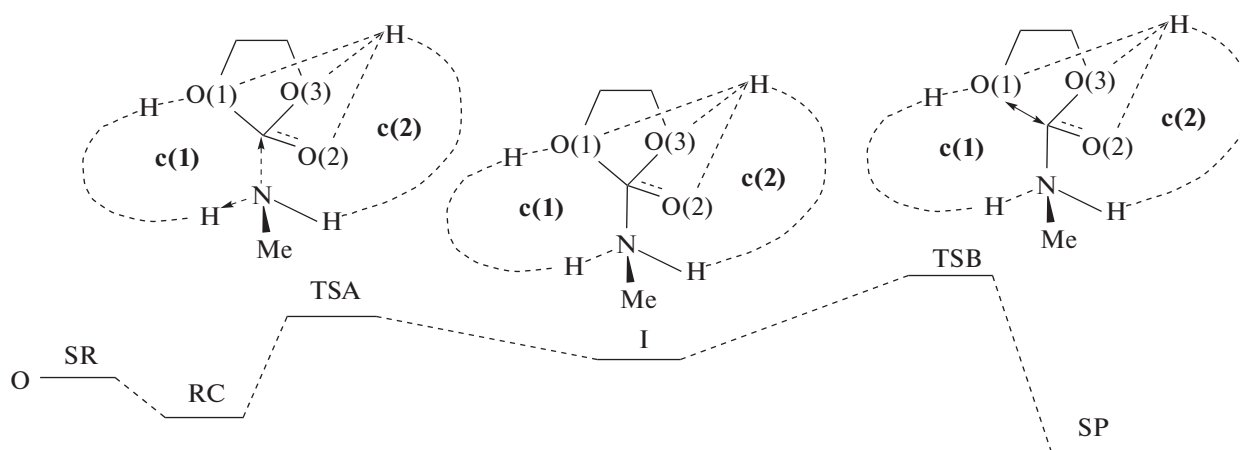
Наряду с решением целевых задач зеленой химии ПУ реакции аминолитиза циклокарбонатов оказались весьма полезными для разработки методологии теоретических расчетов механизмов химических реакций в растворах в приближении супермолекулы. В работах [25, 26] на примере расчетов реакции этиленкарбоната с метиламином в метаноле и диоксане в приближении супермолекулы мы впервые предложили использовать в качестве уровня отсчета энергию сольватированных, не взаимодействующих между собой реагентов (SR). Ниже приведена энергетическая диаграмма, указывающая на положение сольватированных реагентов,



предреакционных комплексов (RC), переходных состояний (TS), комплексно связанных продуктов (PC) и сольватированных продуктов (SP) на координате реакции, протекающей (как аминолит циклокарбонатов), по двум параллельным каналам с энергиями активации E_{a1} и E_{a2} .

Для процессов в ассоциированной за счет водородных связей среде введены представления об образовании циклов переноса протона (c1) и циклов стабилизации (c2) переходных состояний, размеры которых влияют на величины активационных барьеров.

В соответствии с представленной ниже схемой реакция аминолита циклокарбоната в метаноле начинается с образования предреакционного комплекса (RC) из сольватированных реагентов (SR). Первое переходное состояние (TSA) отвечает за присоединение амина к карбонильной группе, второе (TSB) – за раскрытие пятичленного цикла и отрыв уходящей группы. На координате реакции между TSA и TSB располагается интермедиат I, как правило, в неглубоком минимуме.



Установлены наиболее выгодные структуры для стабилизации переходных состояний и снижения активационных барьеров за счет образования циклов с участием водородных связей. Значение минимального энергетического ба-

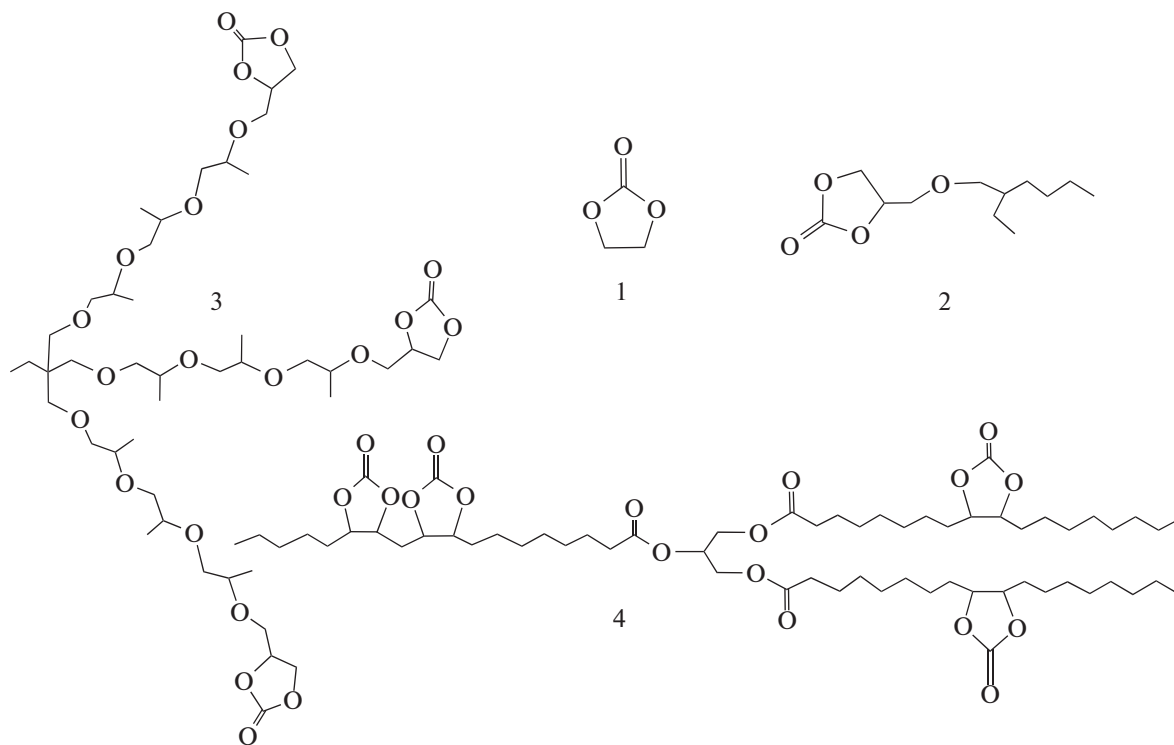
рьера модельной реакции образования гидроксиуретана из этиленкарбоната и метиламина по данному механизму в метаноле, отсчитанного от предреакционного комплекса, составляет 15.5 ккал/моль [25].

ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИГЛИЦЕРИДОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ – ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ НОВЫХ УРЕТАНОВ

Замена нефтяного сырья на возобновляемое сырье растительного происхождения является одной из задач зеленой химии полимеров. В случае неизоцианатных ПУ весьма перспективным представляется использование в качестве исходных олигомеров триглицеридов ненасыщенных кислот, являющихся основными компонентами растительных масел. Последние могут быть окислены до эпоксидсодержащих аналогов, а затем по реакции с CO_2 превращены в соответствующие олигомеры с циклокарбонатными функциональными группами в цепи. Синтез таких олигомеров путем каталитической фиксации CO_2 эпоксидами описан в литературе, единственная проблема – высокие давление и температура, но эта проблема в обозримые сроки может быть решена [11]. Жирно-кислотный состав большинства растительных масел также известен, но здесь важно не столько число и содержание ненасыщенных связей в исходных маслах, сколько состав соответствующих триглицеридов после окисления и карбонизации и их функциональность по эпоксидным и циклокарбонатным группам. От этого зависят молекулярная структура и свойства конечного сшитого

за счет реакции с амином ПУ. Таких данных для триглицеридов конкретных растительных масел до последнего времени не было.

Нами разработан масс-спектрометрический метод анализа распределения по функциональному составу производных соевого и подсолнечного масел [27, 28] и изучена реакционная способность циклокарбонатных групп триглицеридов в модельных процессах их аминолита [19, 24]. Олигомеры имеют $M_n \sim 1200$ и представляют собой смесь триглицеридов с олеиновыми (O), линолевыми (L), линоленовыми (Ln), стеариновыми (S) и пальмитиновыми (P) фрагментами цепей. Так, в продуктах из соевого масла около 25 таких триглицеридов с функциональностью по циклокарбонатным группам (в скобках) от 0 до 6: PSS (0), SSS (0), PPL (2), POO (2), PLS (2), PLO (3), OOO (3), OLS (3), SLnS (3), PLL (4), PLnO (4), OLO (4), LLS (4), OLnS (4), LLO (5), OLnO (5), PLnL (5), LnLnO (5), LLL (6), LLnL (5), LLnO (6). В продуктах из подсолнечного масла – 16 типов триглицеридов, и главным различием олигомеров на основе соевого и подсолнечного масла является отсутствие в последних Ln-фрагментов. Циклокарбонатные группы производных растительных масел демонстрируют в 2–3 раза меньшую реакционную способность по сравнению с некоторыми модельными соединениями и олигомерами нефтяного происхождения.



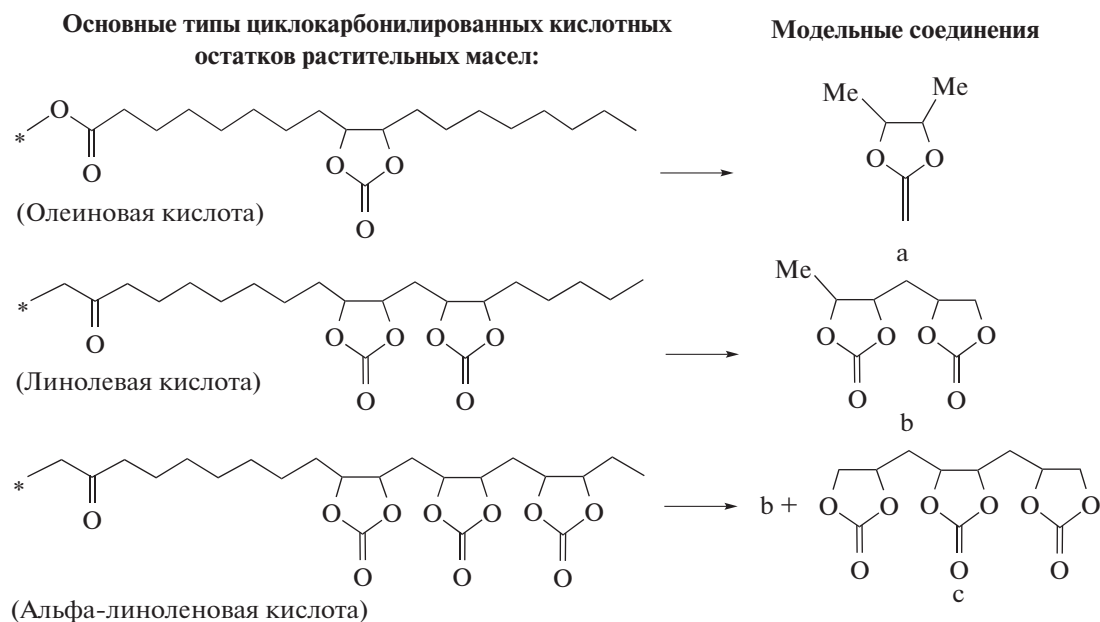
1 – 1.0, 2 – 0.5, 3 – 0.4, 4 – 0.3

Следует отметить, что константы скорости аминолита циклокарбонилированных производных триглицеридов соевого и подсолнечного масла почти не различаются [28]. Это видно на рис. 1, на котором представлена концентрационная зависимость наблюдаемой константы скорости их *n*-бутиламинолиза в ДМСО (константы скорости псевдопервого порядка в избытке амина $k_{\text{набл}}$ рассчитаны по начальным участкам кинетических кривых: для соевого масла до ~ 25% превращения, для подсолнечного масла до ~ 40–50%).

Олигомеры природного происхождения не имеют ММР, и в этом отношении они даже проще синтетических аналогов. Но из-за наличия в олигомерах широкого распределения по типам функциональности (олеиновые, линолевые, линоленовые фрагменты) кинетика их превращения в ПУ не так проста, поскольку реакционная способность циклокарбонатных групп, расположенных на разных цепях триглицеридов, может

быть различной. По данным масс-спектрометрии [27], наряду с бесфункциональными S и P фрагментами в производных соевого масла, например, содержатся группировки L-типа (LLL, LLO, PLL, LLS и т.д.), ~55%, O-типа (OOO, OLO, POO, OLS и т.д.), ~22%, Ln-типа (PLnL, LLnL, Ln, Ln, O и т.д.) ~7%. В производных подсолнечного масла фрагменты Ln-типа вообще отсутствуют [28]. Такое различие в функциональном составе олигомеров проявляется в кинетике их превращения и отражается, в частности, в наличии переломов кинетических анаморфоз по ходу превращения (рис. 2).

Ниже приведены основные типы циклокарбонилированных кислотных остатков растительных масел и соответствующие соединения, используемые в качестве моделей для квантово-химических расчетов реакционной способности фрагментов цепей реакции с метиламином.



Установлено, что наименьшая энергия активации наблюдается при аминолите линоленовых фрагментов цепей триглицеридов, что свидетельствует о наибольшей их реакционной способности. При этом основной вклад в превращение на первой стадии вносит реакция с участием центральных циклокарбонатных групп Ln-фрагментов. Но данное обстоятельство не может оказывать сильное влияние на кинетику превращения, так как Ln-фрагментов в соевом масле не так много, а в подсолнечном масле их нет вообще. Из данных об энергиях активации следует, что L- и O-фрагменты реагируют с амином с меньшей и

примерно одинаковой скоростью. Аминолиз второй циклокарбонатной группы в L- и Ln-фрагментах протекает со значительно меньшим активационным барьером из-за возможности сольватации реакционного центра образовавшейся соседней гидроксильной группой или из-за встраивания ее в цикл переноса протона в переходном состоянии.

Важно подчеркнуть, что существенное снижение барьера реакции аминолита второй циклокарбонатной группы в линоленовых и линолевых фрагментах вносит вклад в общее ускорение реакции в совокупности с несколько большей реак-

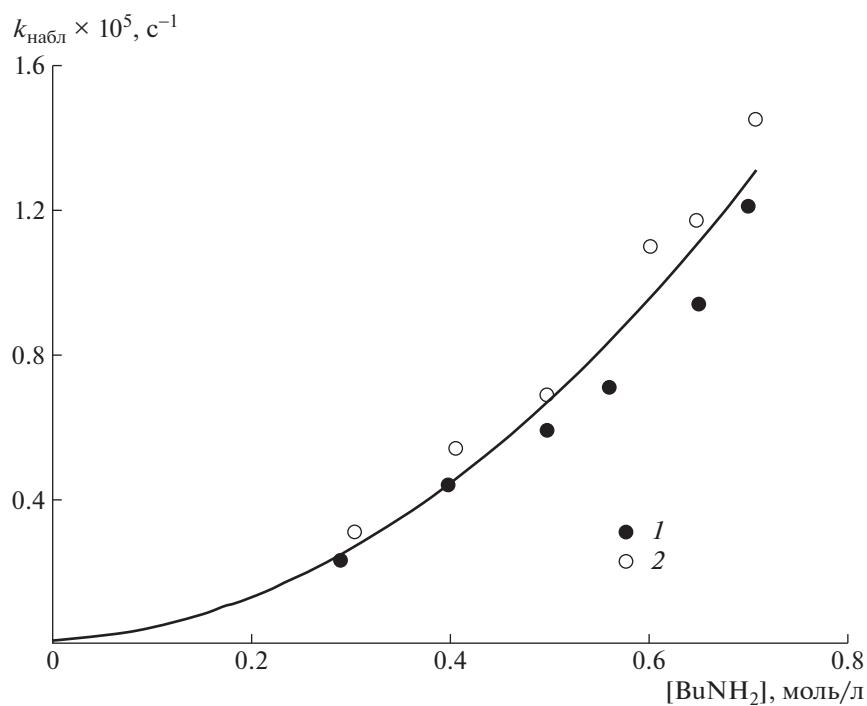


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка реакции циклокарбонатсодержащих триглицеридов подсолнечного (1) и соевого масла (2) с *n*-бутиламином в ДМСО от концентрации амина $[RNH_2]$ при 55°C.

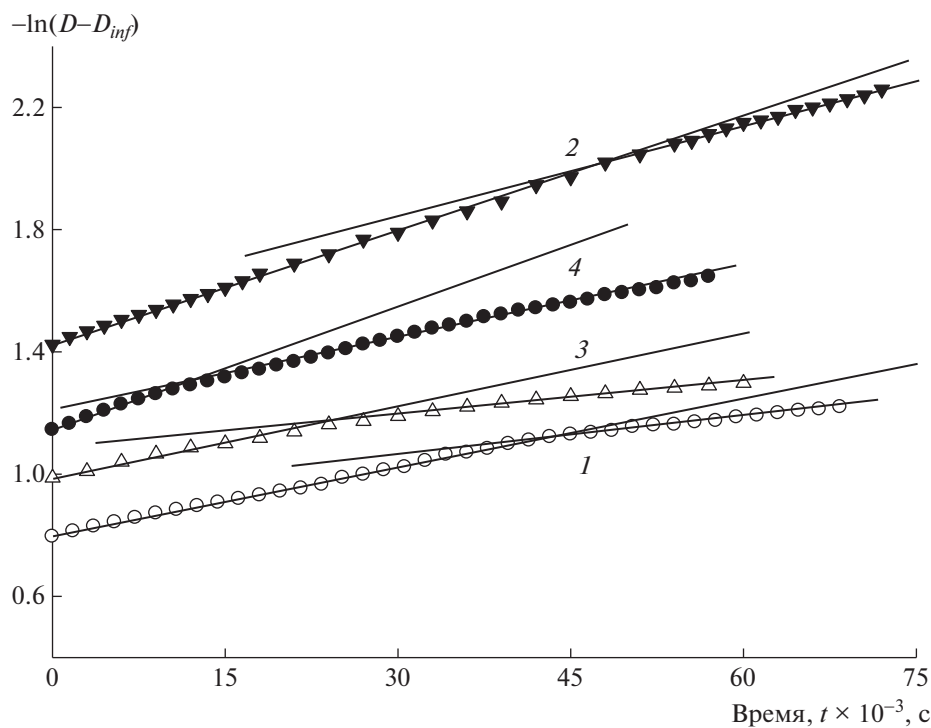


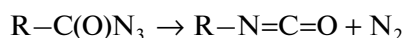
Рис. 2. Типичные кинетические анаморфозы реакции *n*-бутиламинолиза олигомеров из подсолнечного (1, 2) и соевого масла (3, 4) в полулогарифмических координатах. Концентрации амина $[BuNH_2] = 0.56$ (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.65 моль/л (4), концентрация циклокарбонатных групп $(1.5-5.0) \times 10^{-3}$ моль/л ДМСО, $T = 55^\circ C$.

ционной способностью этих фрагментов по сравнению с олеиновыми группировками, что и проявляется экспериментально в виде отклонения анаморфоз кинетических кривых от линейного закона.

В заключение этого раздела отметим, что, несмотря на определенное понимание механизмов рассматриваемых в обзоре процессов, зеленая химия ПУ находится в начальной стадии своего развития и промышленного производства неизоцианатных уретанов из возобновляемого сырья пока не существует. Рынок растительного сырья хорошо развивается и его прирост составляет ~ 3% в год. Суммарный объем производства основных растительных масел в мире в настоящее время приближается к 200 млн тонн в год. По данным Всемирного банка доля подсолнечного масла (8%) несоизмеримо мала по сравнению с производством пальмового (34%), соевого (29%) и даже рапсового (16%) масел. В связи с этим маловероятно, что триглицериды подсолнечного масла в обозримые сроки будут представлять основной интерес для промышленности новых ПУ. В то же время у указанных триглицеридов есть одно важное качество, отличающее их от соответствующих аналогов: в их жирно-кислотных цепях практически нет Ln -фрагментов, в которых содержится сразу три циклокарбонатные группы, отделенные друг от друга лишь одной группой CH_2 цепи. Физико-механические и иные важные свойства будущих гидроксиуретанов из триглицеридов пальмового масла по сравнению с триглицеридами других растительных масел (например, соевого) пока не изучены, но они могут представить определенную ценность. Работы в данном направлении будут развиваться в будущем, тем более, что сведения о составе, функциональности и реакционной способности циклокарбонатсодержащих олигомеров в большой степени уже известны.

АЦИЛАЗИДЫ КАК СКРЫТЫЕ ИЗОЦИАНАТЫ

Фосгенирование первичных аминов — не единственный способ получения изоцианатов, существуют и другие пути, пусть и менее распространенные. Среди них такие классические реакции органической химии, как перегруппировка азидов кислот по Курциусу (термическая или фотохимическая), амидов кислот по Гофману и гидроксамовых кислот по Лоссену. Наиболее удобным методом считается термическая перегруппировка Курциуса [29]:



Термораспад ацилазидов протекает при сравнительно невысоких температурах (обычно 60–80°C) с выходом изоцианатов, близким к 100%, тогда как перегруппировки Гофмана и Лоссена, а также фотохимическая перегруппировка Курциуса идут, как правило, с образованием побочных продуктов и поэтому осложнены необходимостью выделения изоцианатов из реакционной смеси.

Ацилазиды легко получают из галоидангидридов кислот путем обмена с азидом натрия при обычных температурах в водно-органических средах, но галоидангидриды с точки зрения экологии не очень хороши. В этом отношении явно лучшим представляется разработанный относительно недавно синтез ацилазидов непосредственно из карбоновых кислот с использованием цианурхлорида с последующей реакцией соответствующих эфиров с азидом натрия [30].

Имеется и другой важный аспект, определяющий перспективность термической перегруппировки Курциуса как метода получения изоцианатов. Он вытекает из недостатка классической двухкомпонентной технологии производства ПУ, предполагающей раздельное введение в реакцию изоцианата (полиизоцианата) и гидроксилсодержащего олигомера (если необходимо, то с катализатором). Одним из путей создания однокомпонентных систем является использование так называемых “блокированных” или скрытых изоцианатов. Такие блокирующие агенты, как фенолы и некоторые ароматические амины, взаимодействуют с изоцианатами с образованием аддуктов, которые в обычных условиях (20–40°C) не реагируют с полиолами. Для осуществления уретанообразования необходимо “деблокирование” изоцианатов, требующее значительного повышения температуры (обычно до 150–200°C). Процесс осложняется также необходимостью удаления и улавливания токсичных блокирующих агентов (фенолов, аминов), и это обстоятельство часто сводит на нет преимущества существующих однокомпонентных систем, которые в таком варианте не подходят для зеленой химии ПУ.

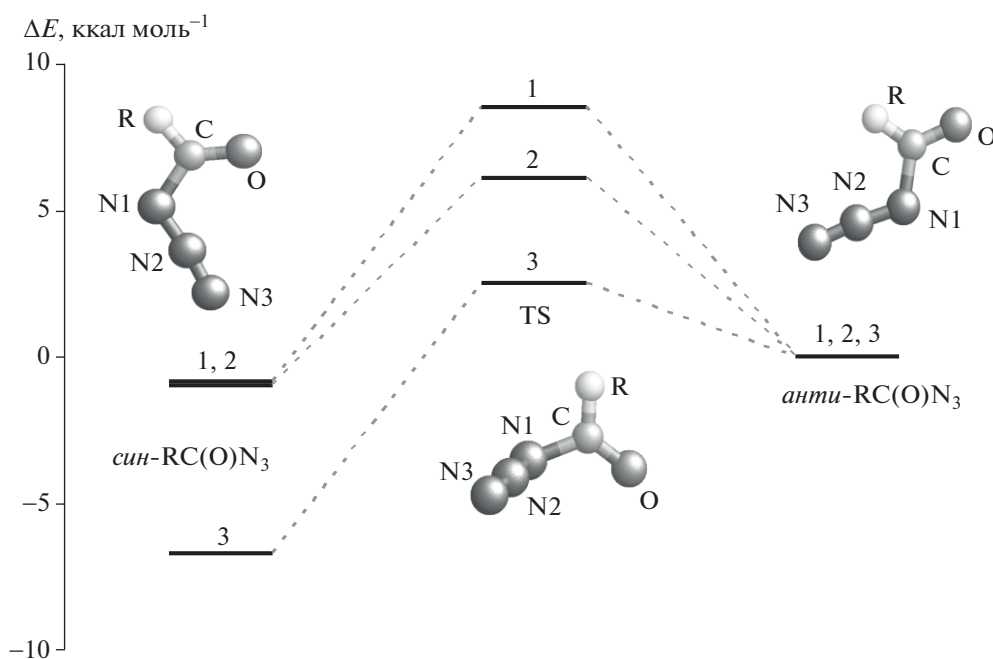
Применение азидов органических кислот в качестве скрытых изоцианатов открывает новые возможности создания однокомпонентных составов для производства ПУ. Композиции, содержащие ацилазиды, лишены недостатков, свойственных системам на основе “блокированных” изоцианатов. Для них характерны сравнительно невысокие температуры распада, а отсутствие токсичных продуктов делает такие композиции безупречными в экологическом отношении. Перспективными эти системы могут оказаться, в

частности, для производства уретановых пен, поскольку при распаде ацилазидов происходит газовыделение и дополнительное вспенивание системы.

Имеются и чисто “кинетические” преимущества того факта, что образующийся при распаде ацилазида изоцианат вступает в реакцию уретанообразования непосредственно *in statu nascendi*. При правильно подобранных скоростях последовательных процессов разложения ацилазида и реакции полиола с изоцианатом последний не накапливается в реакционной среде, сразу превращаясь в соответствующий уретан. Это приводит к S-образной кинетике целевой реакции, более медленному нарастанию вязкости, что особенно важно при полимеризации крупных блоков, в том числе и наполненных систем, когда бывает необходимо успеть осуществить тщательное перемешивание композиции и заливку ее в форму до того, как вязкость системы достигнет значений, осложняющих такие операции.

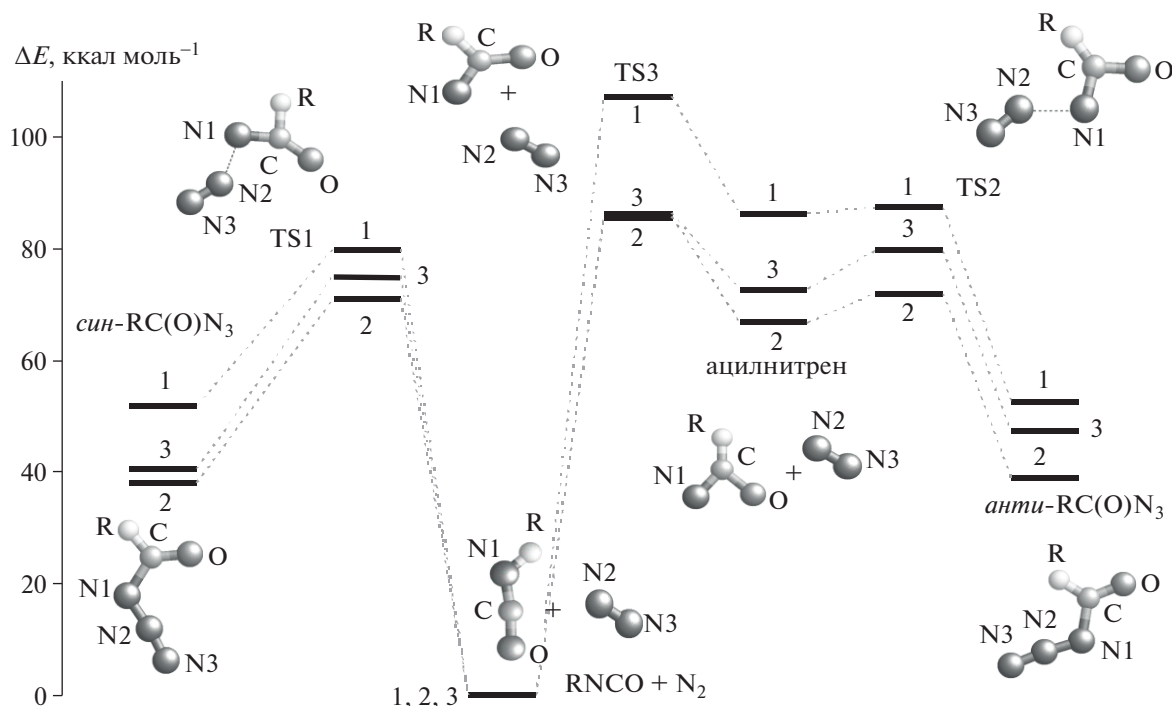
Использование ацилазидов в качестве скрытых изоцианатов в химии ПУ требует знания механизма и количественных закономерностей их термического распада в зависимости от строения реагентов, среды, температуры, наличия в системе катализатора. Решению этих вопросов, а также ряда кинетических проблем и связи реакционной способности ацилазидов с их строением посвящены наши работы [29, 31–35] в данной области.

Вопрос о стадийности или синхронности перегруппировки Курциуса был решен, когда в результате квантово-химических расчетов строения HCON_3 (1), CH_3CON_3 (2), PhCON_3 (3) стало ясно, что ацилазиды могут находиться в виде *син*- и *анти*-конформеров по отношению к связи C–N. Из приведенной ниже схемы следует, что *син*-конформеры на 1–7 ккал/моль устойчивее своих *анти*-аналогов, энергии активации *син*-*анти*-изомеризации ацилазидов 1–3 составляют 9.4, 7.0, 9.2 ккал/моль, обратной реакции – 8.5, 6.1, 2.5 ккал/моль соответственно.



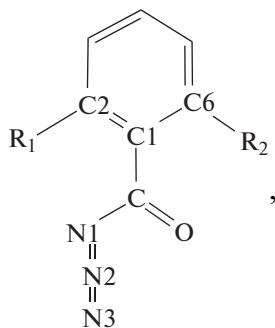
Образование *син*- и *анти*-конформеров ацилазидов было установлено почти одновременно J. Liu et al [36] и нами в работе [31]. Ранее это не было известно, но как оказалось, именно такая особенность ацилазидов определяет возможность реализации принципиально разных путей их термической перегруппировки.

Син-конформеры ацилазидов 1–3 перегруппировываются в изоцианаты по concerted механизму, а *анти*-конформеры по стадийному через образование синглетного ацилнитрена в качестве интермедиата, причем энергетический барьер concerted пути через TS1 ниже, чем стадийного через TS2 и затем через TS3:



В кинетическом отношении перегруппировка Курциуса очень проста. Она протекает по первому порядку, скорость реакции слабо чувствительна к изменению среды, экспериментальные значения энергии активации составляют 25–32 ккал/моль при величинах предэкспонента 10^{12} – 10^{14} с $^{-1}$, типичных для мономолекулярных реакций термического разложения органических соединений. Расчетные значения активационных барьеров перегруппировки *син*-конформеров 1–3 в газовой фазе равны 28.0, 32.9 и 34.5 ккал/моль, не сильно отличаясь от экспериментальных величин.

Интересной особенностью перегруппировки Курциуса является аномально высокая реакционная способность *орто*-замещенных бензоилазида. Было изучено строение арилацилазидов общей формулы



где $R_1 = H$, $R_2 = H$ (1), $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ (2), $R_1 = H$, $R_2 = \textit{изо-C}_3\text{H}_7$ (3), $R_1 = H$, $R_2 = \textit{трет-C}_4\text{H}_9$ (4), $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$ (5), $R_1 = H$, $R_2 = OH$ (6), и рассчитаны фрагменты поверхности потенциальной энергии их синхронной перегруппировки в изо-

цианаты [32, 33]. Заместители в *орто*-положении, находясь вне плоскости бензольного кольца, дестабилизируют сопряженную структуру молекулы, в результате чего возрастает способность группы $C(O)N_3$ к мономолекулярному распаду. В случае гидроксильной группы в качестве заместителя за счет внутримолекулярной водородной связи молекула становится более плоской, что приводит к увеличению энергетического барьера реакции. Связь между реакционной способностью *орто*-алкил-замещенных бензоилазида и величиной двугранного угла $C(2)-C(6)-O-N(1)$, характеризующего степень вывода ацилазидной группы из плоскости бензольного кольца, представляет собой количественную интерпретацию такого своеобразного “*орто*-эффекта” в термической перегруппировке Курциуса (рис. 3).

Распад арилацилазидов ускоряется в присутствии некоторых кислот Льюиса, что очевидно является результатом образования соответствующих комплексов. В теоретических работах [33, 34] было изучено электронное и геометрическое строение донорно-акцепторных комплексов *син*-бензоилазида, его 2-метил- и 2,6-диметил-замещенных с льюисовыми кислотами — BF_3 , $AlCl_3$, $SbCl_5$, а в экспериментальной [35] — каталитическая активность комплексов с BF_3 в перегруппировке Курциуса. Комплексы образуются по атому кислорода и азота ацилазидной группы и имеют состав 1 : 1 или 1 : 2 в зависимости от строения кислоты Льюиса, комплексы по атому кислорода более устойчивы. В результате комплексообразования происходит дополнительный вывод

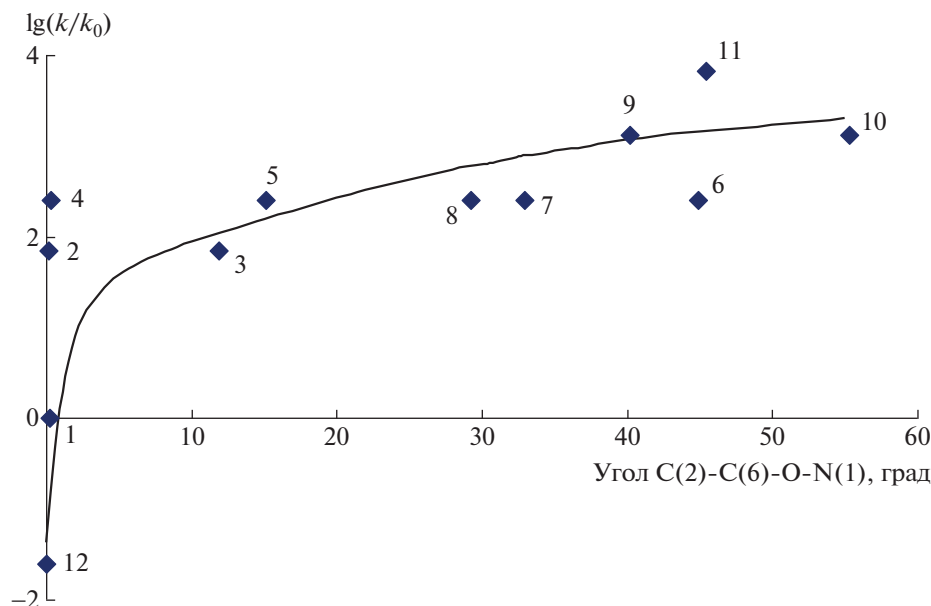


Рис. 3. Зависимость реакционной способности арилацилазидов от величины двугранного угла C(2)–C(6)–O–N(1) в *син*-конформерах как параметра, характеризующего степень вывода ацилазидной группы из плоскости бензольного кольца под влиянием *орто*-заместителей. Цифры у точек относятся к различным устойчивым изомерам *орто*-замещенных фенилацилазидов 1–6.

ацилазидной группировки из плоскости бензольного кольца, что приводит к снижению энергии активации их перегруппировки по сравнению с некаталитической реакцией. Установлены корреляции между энергией активации перегруппировки комплексов и величиной двугранного угла C(2)–C(6)–O–N(1), аналогичные корреляциям, обусловленным характерным для перегруппировки Курциуса “*орто*-эффектом”.

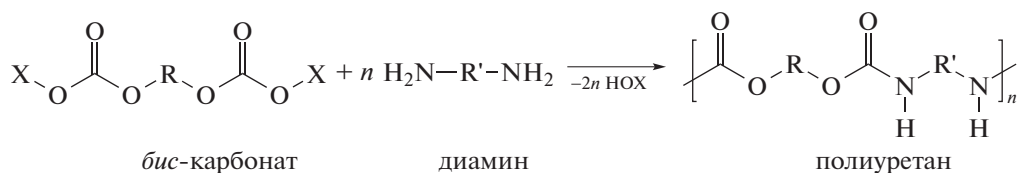
Катализ этой реакции кислотами Льюиса может представлять интерес для регулирования скорости распада ацилазидов в композициях с полиолами. Так, по экспериментальным данным [35] в присутствии эфира BF₃ энергия активации термораспада в инертном *n*-гептане $E = 11$ ккал/моль, тогда как в некаталитической реакции она равна 28 ккал/моль. При необходимости этим можно воспользоваться, чтобы путем изменения температуры регулировать соотношение скоростей образования изоцианата и его расхода в целевом процессе уретанообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования механизмов образования новых уретанов и бесфосгенных изоциана-

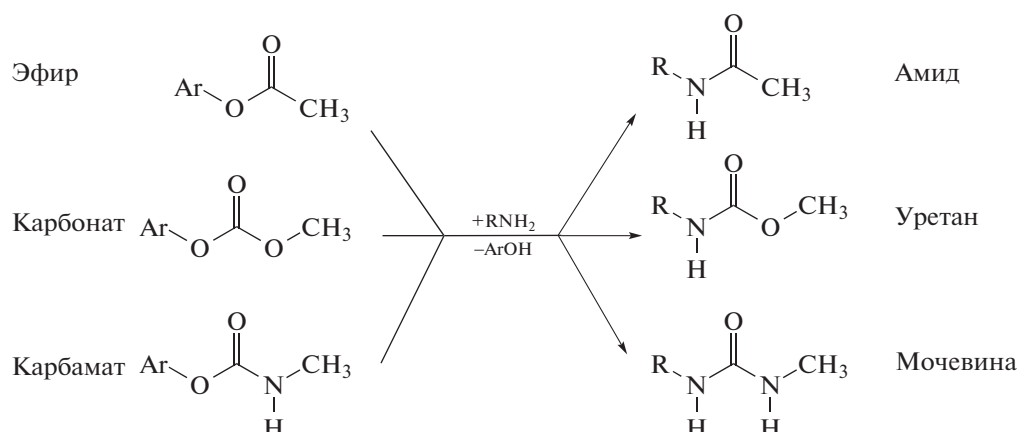
тов могут служить количественной основой разработки соответствующих процессов зеленой химии, так же как и сведения о распределении по функциональности и сравнительной реакционной способности циклокарбонатсодержащих триглицеридов растительных масел как возобновляемого сырья для ПУ. В то же время вне обсуждения остались по крайней мере две проблемы, относящиеся к зеленой химии ПУ.

Первая из них, так называемая активированная поликонденсация – отдельное направление в синтезе полимеров, наиболее детально разработанное R.D. Katsarava [37], совместная работа с которым по механизму аминолиза карбонилсодержащих соединений [38] в известной мере определила в дальнейшем интерес авторов настоящего обзора и к другим реакциям уретанообразования без участия изоцианатов. При активированной поликонденсации ускорение нуклеофильного замещения аминами уходящей группы X (чаще всего X – замещенная в кольцо группа Ar) при получении ПУ из *бис*-карбонатов диолов XCOORCOX основана на активации этой группы электроноакцепторными заместителями:



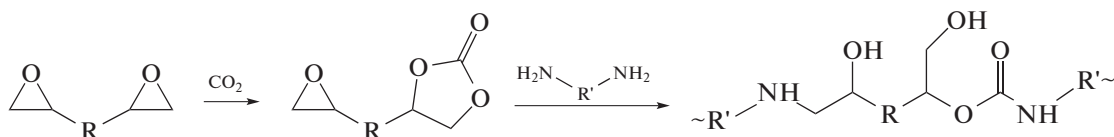
Активированная поликонденсация, как способ получения неизоцианатных ПУ, лишена такого недостатка, как образование аллофанатов и биуретов, приводящих к разветвлению и сшивке цепей при уретанообразовании с участием изоцианатов. Но образование наряду с продуктами поликонденсации замещенных фенолов и необходимость освободиться от них не позволяют,

строго говоря, отнести данный метод синтеза к зеленой химии ПУ. В то же время, используя модельные объекты активированной поликонденсации, оказалось возможным с единых позиций исследовать механизм аминолита эфиров, карбонатов и карбаматов, ведущего к амидам, уретанам и мочевиным соответственно, и специфические эффекты среды в этих реакциях [39, 40]:



Наиболее интересна количественная интерпретация закономерностей катализа аминолита эфиров и карбонатов карбоксильной группой, находящейся на концах цепи ПЭГ различной ММ, позволившая выделить вклад полимерной цепи в катализ и установить зависимость его эффективности от длины цепи полимерного носителя [41].

Вторая проблема, на которую в заключение настоящего обзора следует обратить внимание, относится к малоизученной пока области так называемых гибридных неизоцианатных полиуретанов. Как следует из приведенной ниже реакции



частичная карбонизация диэпоксида (или полиэпоксида в случае окисленных триглицеридов растительных масел) дает эпоксикарбонатсодержащий мономер (или олигомер), аминолит которого приводит к раскрытию эпоксидного и циклокарбонатного циклов, результатом чего является образование гибридных неизоцианатных полиуретанов. Для сшитых полимеров гибридных неизоцианатных полиуретанов характерен синергизм свойств ПУ и отвержденных эпоксидных смол, и в этом отношении они напоминают классические взаимопроникающие ПУ-сетки, но химически связанные друг с другом. На особые свойства гибридных неизоцианатных полиуретанов первыми обратили внимание O.L. Figovsky с соавторами [42, 43], а совсем недавно уже появились и обзорные статьи на данную тему [44, 45]. Количественных исследований механизма совместного протекания реакций аминолита

эпоксидных и циклокарбонатных групп в процессах образования гибридных неизоцианатных полиуретанов пока нет, и эти новые задачи зеленой химии ПУ еще ждут своего решения.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства образования и науки № 0082-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillet S. // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 535.
2. Rokicki G., Parzuchowski P.G., Mazurek M. // Polym. Adv. Technol. 2015. V. 26. № 7. P. 707.
3. Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E., Grau E., Cratmail H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12407.
4. Nohra B., Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Mouloungui Z. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 10. P. 3771.

5. Blattmann H., Fleischer M., Bähr M., Mülhaupt R. // *Macromol. Rapid Comm.* 2014. V. 35. № 14. P. 1238.
6. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R. // *PU Magazine*. 2013. V. 10. № 4. P. 1.
7. Guan J., Song Y., Lin Y., Yin X., Zuo M., Zhao Y., Tao X., Zheng Q. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 11. P. 6517.
8. Błażek K., Datta J. // *Critical Revs in Environmental Sci. Technol.* 2019. V. 49. № 3. P. 173.
9. Carré C., Ecochard Y., Caillol S., Avérous L. // *Chem-SusChem*. 2019. V. 12. № 15. P. 3410.
10. Kathelewar M.S., Joshi P.B., Sabnis A.S., Malshe V.C. // *Royal Soc. Chem. Adv.* 2013. V. 3. № 13. P. 4110.
11. Garrison T.F., Kessler M.R. // *Bio-based Plant Oil Polymers and Composites* / Ed. by S.A. Madbouly, C. Zhang, M.R. Kessler. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 37.
12. Tomita H., Sanda F., Endo N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 21. P. 3678.
13. Garipov R.M., Sysoev V.A., Mikheev V.V., Zagidullin A.I., Deberdeev R.Y., Irzhak V.I., Berlin A.A. // *Dokl. Phys. Chem.* 2003. V. 393. № 1. P. 289.
14. Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A. // *Dokl. Chem.* 2011. V. 441 № 4. Pt. 2. P. 355.
15. Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2012. V. 61. № 3. P. 518.
16. Levina M.A., Krashennnikov V.G., Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2014. V. 56. № 2. P. 139.
17. Levina M.A., Zabalov M.V., Krashennnikov V.G., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 5. P. 497.
18. Levina M.A., Krashennnikov V.G., Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 5. P. 563.
19. Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2020. V. 62. № 5. P. 457.
20. Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. № 5. P. 721.
21. Lambeth R.H., Henderson T.J. // *Polymer*. 2013. V. 54. № 21. P. 5568.
22. Lamarzelle O., Durand P.-L., Wirotius A.-L., Chollet G., Graua E., Cramail H. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 7. P. 1439.
23. Cornille A., Blain M., Auvergne R., Andrioletti B., Boutevin B., Caillol S. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. V. 3. P. 592.
24. Levina M.A., Zabalov M.V., Krashennnikov V.G., Tiger R.P. // *React. Kinetics, Mechanism, Catalysis*. 2020. V. 129. № 1. P. 65.
25. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Theor. Chem. Acc.* 2017. V. 136. Art. 95.
26. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2016. V. 65. № 3. P. 631.
27. Levina M.A., Miloslavskii D.G., Pridatchenko M.L., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Gotlib E.M., Tiger R.P. // *Polymer Science B.* 2015. V. 57. № 6. P. 584.
28. Levina M.A., Zabalov M.V., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Krashennnikov V.G., Tiger R.P., Miloslavskii D.G., Pridatchenko M.L. // *Polymer Science B.* 2019. V. 61. № 5. P. 540.
29. Tiger R.P. // *Polymer Science. B.* 2004. T. 46. № 5–6. P. 142.
30. Bardgar B.P., Pandit S.S. // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. P. 3413.
31. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2005. T. 54. № 10. P. 2270.
32. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2007. V. 56. № 1. P. 7.
33. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2012. V. 61. № 9. P. 1694.
34. Zabalov M.V., Tiger R.P. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2010. V. 962. № 1–3. P. 15.
35. Tiger R.P., Zabalov M.V., Ptitsyna N.V. // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. № 3. P. 377.
36. Liu J., Mandel S., Hadad S.M., Platz M.S. // *J. Org. Chem.* 2004. 69. P. 8583.
37. Katsarava R.D. // *Rus. Chem. Rev.* 1991. V. 60. P. 722.
38. Berlin P.A., Tiger R.P., Filippova I.S., Levina M.A., Dzhaparidze N.N., Kvartelishvili T.M., Katsarava R.D., Entelis S.G. // *Zhurn. Obshchei Khimii*. 1990. V. 60. № 9. P. 2140.
39. Berlin P.A., Levina M.A., Chirkov Yu.N., Tiger R.P. // *Kinet. Catal.* 1993. V. 34. № 4. P. 640.
40. Levina M.A., Tiger R.P., Ptitsyna N.V., Entelis S.G. // *Polymer Science B.* 1995. V. 40. № 10. P. 1793.
41. Ptitsyna N.V., Tiger R.P., Entelis S.G. // *Polymer Science B.* 1998. V. 40. № 9–10. P. 315.
42. Figovsky O.L. // *Pat.* 6120905 USA. 2000.
43. Figovsky O.L., Shapovalov L.D. // *Macromol. Simp.* 2002. V. 187. P. 325.
44. Ecochard I., Caillol S. // *Eur. Polym. J.* 2020 V. 137. P. 109915.
45. Lambeth R.H. // *Polym. Int.* 2020. V. 8. P. 5.