

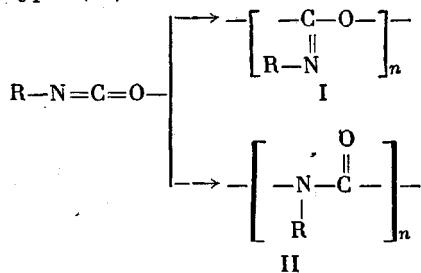
УДК 541.64:547.239

**О ПРИЧИНАХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ  
ПО СВЯЗИ N=C**

*P. P. Тигер, С. П. Бондаренко, С. Г. Энтелис*

На основе квантовохимического расчета HNCO и комплекса HNCO с пиридином в рамках расширенного метода Хюккеля получены данные о распределении зарядов и электронных заселенностях связей в NCO-группе и изменениях этих параметров в ходе комплексообразования. Обсуждены причины анионной полимеризации изоцианатов с разрывом связи N=C и образованием полиамидной структуры цепи.

Наличие в молекулах органических изоцианатов R-N=C=O кумулированной системы двойных связей делает принципиально возможной полимеризацию этих соединений с разрывом связей N=C и C=O. Полимеризация по связям N=C и C=O действительно наблюдается на практике [1], при этом происходит образование полимеров либо полиацетальной (I), либо полиамидной структуры (II)



Известно, однако, что при анионной гомополимеризации изоцианатов происходит исключительно образование структуры II в основной цепи, т. е. реакция протекает с разрывом связи N=C. Аналогичное явление имеет место при циклополимеризации изоцианатов, в частности в реакциях образования циклических димеров и тримеров, протекающих под действием катализаторов нуклеофильного типа (фосфины, третичные амины и их комплексы и др. [1, 2]).

Проведенные нами ранее [3, 4] и имеющиеся в литературе [5–7] квантовохимические расчеты распределения зарядов в изоцианатах показывают \*, что способность этих соединений к взаимодействию с нуклеофильными реагентами и к полимеризации в присутствии анионных инициаторов определяется наличием в группе NCO большого положительного заряда на атоме углерода. Однако результаты расчетов изолированных молекул, являясь сами по себе полезными для установления связи электронного строения с реакционной способностью изоцианатов [3], не дают однозначных сведений о причинах разрыва связи N=C в реакциях полимеризации, поскольку электронная заселенность атомов и связей в группе NCO может

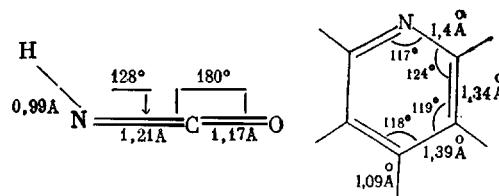
\* В качественном отношении результаты, полученные с использованием простого метода МО Хюккеля, расширенного методом Хюккеля и различных полуэмпирических вариантов метода самосогласованного поля, существенно не отличаются.

существенно измениться в результате присоединения аниона к атому углерода в стадии инициирования.

В связи с этим представляют интерес расчеты потенциальных кривых, а в конечном итоге — потенциальных поверхностей реакции, поскольку только на их основе можно проследить за изменением различных параметров электронной структуры в ходе химического превращения.

В настоящей работе с помощью расширенного метода Хюкеля (метод Гофмана) по программе [8] с учетом  $\sigma$ - и  $\pi$ -валентных электронов \* сделана попытка расчета потенциальных кривых стадии инициирования анионной полимеризации изоцианатов. В качестве модельной системы была использована реакция инициирования полимеризации изоциановой кислоты HNCO под действием третичного амина — пиридинина. Выбор этой системы обусловлен ее сравнительной простотой. Атом азота пиридинина изоэлектронен карбаниону — типичному инициатору анионной полимеризации изоцианатов. Процессы полимеризации в присутствии третичных аминов изучены сравнительно хорошо [1]. Известна, в частности, геометрическая структура образующегося trimera, что является важным фактором при расчетах. Следует также отметить, что использовавшийся в работе метод Гофмана дает сравнительно хорошие результаты для молекулярных систем, тогда как электронную структуру ионов он отражает значительно хуже [9, 10].

В расчетах принималось, что сближение реагирующих молекул происходит в одной плоскости. Данные о геометрической структуре изоциановой кислоты и пиридинина взяты из работ [11, 12].



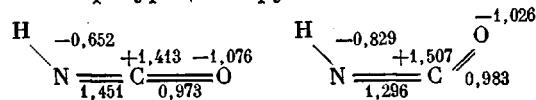
Поскольку в ходе полимеризации изоцианатов происходит трансформация линейной группы NCO, были проведены некоторые расчеты с учетом этого обстоятельства. В частности, в ряде случаев принималось, что угол NCO составляет  $122^\circ$ , т. е. соответствует углу в trimere изоцианата [1]. Изменение угла должно, видимо, происходить уже в стадии комплексообразования с пиридином. На рис. 1 приведены потенциальные кривые комплексообразования между HNCO и амином в предположении о линейной и изогнутой группе NCO. В расчете принималось, что атака амина происходит в направлении углеродного атома по биссектрисе угла NCO.

Значения теплот комплексообразования HNCO с пиридином  $\Delta H$  (рис. 1) в случае линейной ( $-27,5 \text{ ккал/моль}$ ) и изогнутой ( $-42,5 \text{ ккал/моль}$ ) группы NCO, по-видимому, сильно завышены, хотя экспериментальная оценка этой величины из данных по теплотам смешения изоцианатов с аминами [13] также дает большую величину  $\Delta H$  ( $\approx -20 \text{ ккал/моль}$ ). Следует отметить, что при переходе от линейной группы NCO к изогнутой глубина потенциальной ямы увеличивается на  $15 \text{ ккал/моль}$ , хотя в целом при таком переходе система смещается в менее выгодное энергетическое состояние. Последнее обстоятельство связано с произвольным выбором геометрических параметров, варьируемых при расчетах, и направлении атаки. Главным результатом расчета потенциальных кривых является, по нашему мнению, наличие потенциальных ям, указывающих на образование устойчивого промежуточного комплекса между изоцианатом и амином в стадии ини-

\* Выбор расчетных параметров осуществляли так же, как и в работе [3]. Диагональные элементы в матрице энергии системы принимали равными потенциалам ионизации атомов в соответствующих валентных состояниях; недиагональные элементы рассчитывали в приближении Вольфсберга — Гельмгольца.

цирования полимеризации. Равновесное расстояние в комплексе при трансформации группы NCO понижается от 2,5 до 1,5 Å (рис. 1).

Следует отметить, что уже сам факт изменения геометрической конфигурации группы NCO в ходе полимеризации может быть использован для рассмотрения вопроса о причинах разрыва связи N=C, а не C=O и образования полимера со структурой II. Из приведенных ниже распределений электронных заселенностей атомов и связей в HNCO в предположении о линейной и изогнутой конфигурациях группы NCO



видно, что при изгибе группы NCO от 180° до 122° происходит определенное возрастание электронной плотности на атоме азота и уменьшение электронной заселенности на связи C=O, а именно N=C, что свидетельствует об

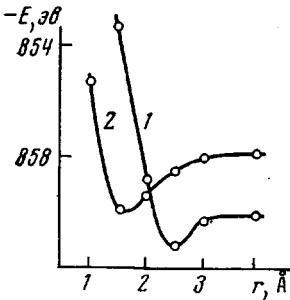


Рис. 1

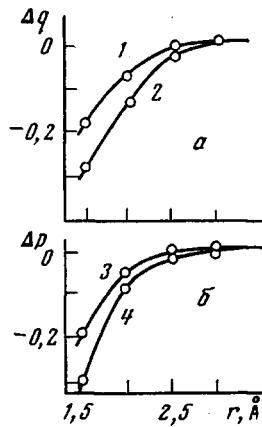


Рис. 2

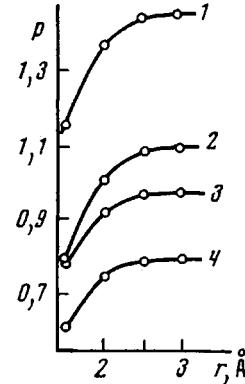


Рис. 3

Рис. 1. Потенциальные кривые взаимодействия HNCO с пиридином в предположении линейной (1) и изогнутой группы NCO (2)

Рис. 2. Зависимость  $\Delta q$  на атомах O (1) и N (2) (а) и  $\Delta p$  связей N=C (3) и C=O (4). (б) от расстояния между реагентами

Рис. 3. Зависимость электронных заселенностей связей N=C( $\sigma+\pi$ ) (1), N=C( $\pi$ ) (2), C=O( $\sigma+\pi$ ) (3) и C=O( $\pi$ ) (4) от расстояния между реагентами

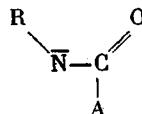
ослаблении последней в ходе трансформации группы NCO. Существенно также, что в результате изгиба возрастает электрофильность углеродного атома. Электронная плотность на атоме кислорода и заселенность связи меняется незначительно: наблюдается уменьшение отрицательного заряда на атоме кислорода и небольшое упрочнение связи C=O.

Основную информацию о причинах разрыва связи N=C при анионной полимеризации дают данные об изменении электронных заселенностей атомов и связей группы NCO при атаке HNCO третичным амином. Из рис. 2 видно, как происходит перераспределение электронной плотности в системе\*. Отрицательный заряд с атома азота пиридина перетекает на группу NCO, причем атом азота группы NCO принимает на себя большую долю заряда, чем атом кислорода.

\* Результаты расчета представлены на рис. 2 для наглядности в координатах  $\Delta q-r$  и  $\Delta p-r$ , где  $q$  — эффективный заряд атома,  $p$  — электронная заселенность связи. Значения  $\Delta q$  и  $\Delta p$  представляют собой разности между соответствующими параметрами электронной структуры реагентов при бесконечном удалении друг от друга и параметрами, рассчитанными при их сближении на расстояние  $r$  ( $\Delta q = q_\infty - q_r$ ;  $\Delta p = p_\infty - p_r$ ).

Из рис. 3 виден характер изменения электронных заселенностей связей N=C и C=O в стадии инициирования. По мере сближения мономера и инициатора прочность связи N=C уменьшается значительно более резко, чем связи C=O, что указывает на большую легкость разрыва связи N=C в стадии инициирования и полимеризации. Характер изменения параметров электронной структуры реагентов при расчете систем с измененной геометрией группы NCO в качественном отношении не отличается от описанного выше.

Таким образом, проведенные в работе расчеты показывают, что в стадии инициирования под действием нуклеофильного реагента происходит большая поляризация связи N=C по сравнению со связью C=O группы NCO. Это обстоятельство является причиной анионной полимеризации изоцианатов с образованием полиамидной структуры цепи. В случае атаки группы NCO карбанионом А (более сильным нуклеофилом, чем амин), активный центр, видимо, представляет собой частицу, несущую отрицательный заряд на атоме азота изоцианата



и ведущую полимеризацию путем последовательного присоединения мономера по связи N=C.

Возможность часто наблюдающейся на практике автоциклизации макроаниона на стадии тримера обусловлена, вероятно, конформационными особенностями полимерной цепи и спецификой используемых катализических систем. Этот вопрос, однако, требует специального исследования.

Авторы благодарят А. А. Багатурьянаца и Е. В. Борисова за помощь при проведении расчетов и обсуждение результатов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Успехи химии, 41, 1672, 1972.
2. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 105.
3. С. П. Бондаренко, Р. П. Тигер, Е. В. Борисов, А. А. Багатурьянац, С. Г. Энтелис, Ж. органич. химии, 10, 271, 1974.
4. В. Б. Забродин, А. А. Багатурьянац, С. Г. Энтелис. Ж. физ. химии, 42, 2324, 1968.
5. Ю. П. Егоров, А. А. Кисиленко, В. В. Пеньковский, Теорет. и эксперим. химия, 8, 613, 1972.
6. А. О. Литинский, А. И. Шрейберт, Л.-М. З. Балявичус, А. Б. Ботолотин, Теорет. и эксперим. химия, 8, 807, 1972.
7. В. М. Rode, W. Kosmies, E. Nachbaur, Chem. Phys. Letters, 17, 186, 1972.
8. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич, Л. М. Подольская, Г. И. Каган, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, «Наукова думка», 1969, стр. 108.
9. K. Ohkubo, H. Kitagawa, H. Sakamoto, Nippon Kagaku Zasshi, 92, 1013, 1971.
10. A. C. Hopkinson, R. A. McClelland, K. Yates, G. Csizmadia, Theor. Chim. Acta, 13, 65, 1969.
11. R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser, J. Molec. Spectr., 12, 387, 1964.
12. Tables of Interatomic distances and configuration in molecules and ions, London, 1958, v. 11.
13. Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 8, 54, 1967.