

УДК 547.239.1:547.321

## МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОВ С ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ ТЕТРААМИНАМИ

С.В. Кудашев<sup>1</sup>, А.В. Фалёва<sup>2</sup>, И.А. Полицимако<sup>1</sup>, В.Ф. Желтобрюхов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Волгоградский государственный технический университет  
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28  
e-mail: [kudashev-sv@yandex.ru](mailto:kudashev-sv@yandex.ru)*

<sup>2</sup> *Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный  
(Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова  
163002 Россия, Архангельск, ул. Северодвинская, 14*

**Аннотация:** Методом изотермической микрокалориметрии исследованы реакции полифторированных тетрааминов, синтезированных взаимодействием трис-(2-аминоэтиламина) с полифторированными спиртами, с 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатами в условиях катализа ди-*n*-бутилдилауратом олова. Определены величины изменения энтальпии реакции диизоцианата с аминогруппами различной степени замещенности. Установлено влияние химического строения полифторированного тетраамина на изменение энтальпии реакции. Показан возможный вклад трехзамещенного атома азота в механизм катализа реагирующих молекул в процессе удлинения и разветвления цепи.

**Ключевые слова:** замещенные мочевины, фторполимеры, полифторированные амины, катализ, оловоорганические соединения, микрокалориметрия, изменение энтальпии.

### Введение

Реакции изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород, используются для получения не только индивидуальных веществ, но и олигомеров, полимеров [1–3]. Так, каталитическим взаимодействием изоцианатов с полиолами получают полиуретановые эластомеры, которые получили применение в качестве покрытий различного назначения [4]. Особенности эксплуатации данных покрытий (одновременное воздействие УФ-излучения, агрессивных сред, фотохимическая и микробиологическая деструкция, истирание поверхности) приводят к множественным процессам разрушения сшитого полимера.

Для стабилизации свойств эластичных полиуретанов особое значение имеют реакционноспособные поли- и перфторированные соединения, которые могут вводиться, как на стадии синтеза полимера (миграционной полимеризации ди-, полиизоцианата и полиола), так и поверхностной модификацией готовых изделий [5–7]. Учитывая многокомпонентность реальных рецептур, применяемых для получения монолитных спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий [4], представляет интерес синтез новых фторсодержащих модификаторов полиуретановых эластомеров, которые содержат несколько реакционных центров.

К числу таких модифицирующих добавок могут быть отнесены продукты *N*-полифторалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) полифторированными спиртами  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  [8]. Синтезируемые таким образом полифторированные тетрамины содержат в своей структуре аминогруппы различной степени замещенности и фторированный фрагмент. Сочетание различных по реакционной способности центров способно оказывать комплексное влияние на процесс отверждения, структуру и свойства конечного материала. В связи с чем, для совершенствования рецептур полиуретановых эластомеров, представляет интерес изучение особенностей реакции ароматических изоцианатов с полифторированными тетраминами.

**Цель работы** – микрокалориметрическое исследование реакции изомерных 2,4- и 2,6-толуилنديзоцианатов и полифторированных аминов, синтезируемых бисалкилированием трис-(2-аминоэтиламина) полифторированными спиртами ( $n = 3, 4$ ), в условиях катализа ди-*n*-бутилдилауратом олова.

### Экспериментальная часть

Микрокалориметрические исследования в изотермическом режиме проводили на микрокалориметре Calve C80 Setaram (разрешающая способность 0,1 мкВт) при 25 °С. Реагенты (первая секция: 1 масс.ч. тетрамина + 0,1 масс.ч. оловоорганического катализатора; вторая секция: 100 масс.ч. диизоцианата) заливали в мембранную калориметрическую ячейку, не допускающую их смешивания при термостатировании. Термостатированные вещества смешивали путем прокола мембраны специальным устройством. Ячейка сравнения – пустая. Номинальный объем ячейки 12,5 мл, диаметр – 17 мм. Перемешивание реакционной массы происходило за счет свободно падающей струи при проколе мембраны калориметрической ячейки. Погрешность определения количества тепла, выделяемого в эксперименте, не превышала 3%. За конечный результат энтальпии смешения принимали среднее арифметическое значение трех параллельных измерений. На предварительном этапе калориметрических экспериментов было изучено влияние эффектов прокола мембраны и

смешения реагентов, типа ячейки сравнения, а также наличия или отсутствия перемешивания на воспроизводимость экспериментальных данных и определены условия проведения калориметрического анализа [9], обеспечивающие хорошую сходимость получаемых результатов. При этом принималось во внимание, что компоненты рецептур эластичных полиуретанов в широком интервале температур (вплоть до кипения) являются ограниченно совместимыми веществами, имеют четкую границу раздела фаз на интерферограммах и отсутствие взаимодиффузии компонентов [4].

Расчет электронно-геометрического строения молекул выполнялся в программном продукте Gamess (ab initio, базис STO-3G\*\*).

В качестве диизоцианата применяли толуилендиизоцианат (содержание 2,4-изомера составляло 80,5 %) марки Desmodur T80 (Wanhua, Китай). Ди-*n*-бутилдилаурат олова (Kosmos 19, Китай) использовали в виде 2,5 % раствора в уайт-спирите.

#### **Методика синтеза полифторированного тетраамина.**

1 мл (6,67 ммоль) Трис(2-аминоэтил)амина и 2,53 мл (13,34 ммоль) 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-ола в присутствии каталитических количеств монтмориллонита (0,1 мг) диспергировали при частоте ультразвука 40 кГц в запаянной стеклянной ампуле при 80 °С в течение 2 ч, с последующим нагревом до 120 °С в течение 6 ч. Исходные реагенты отделяли от продукта реакции экстракцией захлажденным *i*-PrOH при –6°С...0 °С с дальнейшей фракционной вакуумной перегонкой экстракта. Выход 2,17 г (42%), желтое масло,  $R_f$  0,68, т. кип. 129–132 °С (15 мм рт. ст).

**Спектр ЯМР  $^1\text{H}$**  [ $\text{CDCl}_3$ ],  $\delta$ , м.д.: 1,50 с (2Н,  $\underline{\text{H}}_2\text{N}$ ), 1,52–1,98 м (12Н,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 2,98 т (4Н,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2$ ,  $J = 24$  Гц), 5,29 т.т (2Н,  $\underline{\text{H}}\text{CF}_2$ ,  $J_1 = 12$  Гц,  $J_2 = 54$  Гц), 7,27 с (2Н,  $\underline{\text{H}}\text{NCH}_2$ ).

**Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$**  [ $\text{CDCl}_3$ ],  $\delta$ , м.д.: 36,46–39,44 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{N}}\text{H}_2$ ), 43,87 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2$ ), 47,09 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{N}}\text{HCH}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2$ ), 50,19–57,20 ( $\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{N}}\text{H}$ ), 58,85 ( $\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{N}}\text{H}_2$ ), 106,04–115,95 ( $\text{CF}_2$ ).

**Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$**  [ $\text{CDCl}_3$ ],  $\delta$ , м.д.: –121,83...–122,40 м ( $\text{CF}_2$ ), –123,70...–129,76 ( $\text{CF}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), –140,40 ( $\text{CF}_2\underline{\text{H}}$ ).

**Найдено**, %: С 31,00; Н 2,84; N 7,21.  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_{24}\text{N}_4$ . **Вычислено**, %: С 31,02; Н 2,86; N 7,24. *M* 774,38.

Взаимодействие трис(2-аминоэтил)амина и полифторированного спирта (1:2 мол.) происходит в соответствии с уравнением (схема 1).

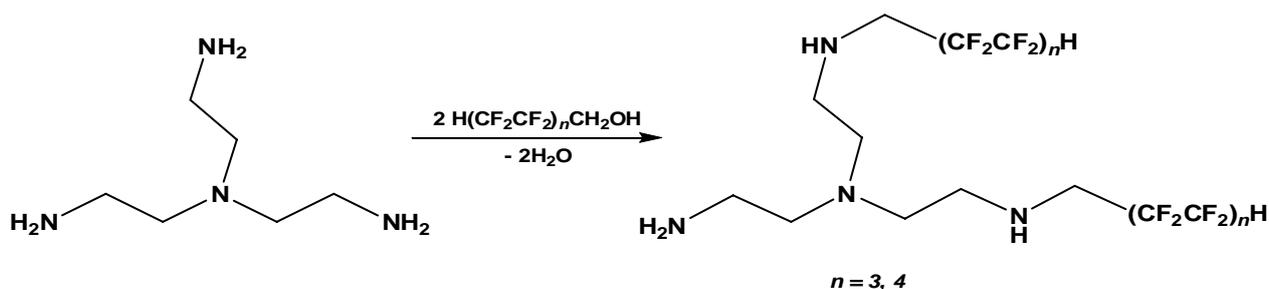


Схема 1.

Для сравнения влияния химического строения полифторированного тетраамина на величину изменения энтальпии реакции с толуилендиизоцианатами калориметрические исследования включали эксперименты с участием тетраамина ( $n = 4$ ), который синтезировали взаимодействием трис(2-аминоэтил)амина и 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола. Синтез и идентификация данного соединения описаны в работе [8].

По данным газо-жидкостной хроматографии и масс-спектропии (для спектров характерно наличие пика молекулярного иона  $[M]^+$  с  $I_{\text{отн}} = 12\text{--}40\%$ ) в составе продуктов реакции трис(2-аминоэтил)амина с указанными полифторированными спиртами при их мольном соотношении 1:2 обнаруживаются не только продукт бисалкилирования, но и моно-, триалкилирования (табл. 1).

**Таблица 1.** Соотношение между продуктами *N*-полифторалкилирования трис(2-аминоэтил)амина полифторированными спиртами.

Полифторированный спирт	Содержание, % об.		
	Продукт моноалкилирования	Продукт бисалкилирования	Продукт триалкилирования
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	3,1	96	0,9
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	4,5	95	0,5

Трис(2-аминоэтил)амин (95%, Keyingchem, Китай) был очищен перегонкой и имел следующие характеристики: т.кип. 114 °С (15 мм рт. ст),  $d$  0,976 г·мл<sup>-1</sup>,  $n_D^{20}$  1,497. Полифторированный спирт 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-ол ( $\geq 95\%$ , ГалоПолимер, Пермь) имел т.кип. 170 °С (760 мм рт. ст.) и  $d$  1,75 г·мл<sup>-1</sup>. Прокаленная монтмориллонитовая глина ( $\geq 98\%$ , ТОО В-Clay, Казахстан) имела удельную поверхность 595 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (по воде) и 64 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (по азоту), емкость катионного обмена 100 мг-экв / 100 г и была представлена в виде смеси трех основных фракций: 50–100 нм – 10 мас.%, менее 1 мкм – 80 мас.%, менее 10 мкм – 10 мас.%.

Спектры ЯМР регистрировали при 25 °С на приборе Bruker AVANCE III (600 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$  – 600,30 МГц,  $^{13}\text{C}$  – 161,99 МГц,  $^{19}\text{F}$  – 376 МГц), используя в качестве внутреннего стандарта  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Химические сдвиги ядер  $^{19}\text{F}$  определены относительно  $\text{CFCl}_3$ . Для записи всех спектров использовались стандартные импульсные последовательности, включая двухмерные эксперименты HSQC и HMBC. Все спектры обработаны с использованием программного пакета Topspin 3.2.

Количественный хроматомасс-спектральный анализ проводили на приборе Shimadzu GCMS–QP2010 SE: капиллярная кварцевая колонка HP–5MS длиной 30 м, газ-носитель – гелий. Программируемый нагрев колонки от 80 до 280°C, температура испарителя 250 °С. Элементный анализ проводили на анализаторе CHNS/O Euro EA3100. ТСХ осуществляли на пластинах Sorbfil (Россия), элюент – хлороформ–ацетон (1:1).

### Обсуждение результатов

Взаимодействие изоцианатов с первичными и вторичными аминогруппами полифторированного тетраамина приводит к образованию замещенных мочевины (схема 2). Реакционная способность аминогрупп в этом случае определяется не только их основностью, но и стерическими факторами [10]. По данным проведенного квантово-химического расчета методом *ab initio* (для полифторированного тетраамина  $n = 3$ ) заряды на атомах азота составляют:  $\text{NH}_2$ -группы  $q = -0,283$ ;  $\text{NH}$ -группы  $q = -0,250$ . Дальнейшее удлинение и разветвление цепи возможно в результате взаимодействия изоцианатных групп с  $\text{NH}$ -группами мочевины фрагмента, которые характеризуются малой реакционной способностью. Данные реакции возможны в процессе доотверждения полиуретановых и полиуретан-мочевинных эластомеров [4, 6].

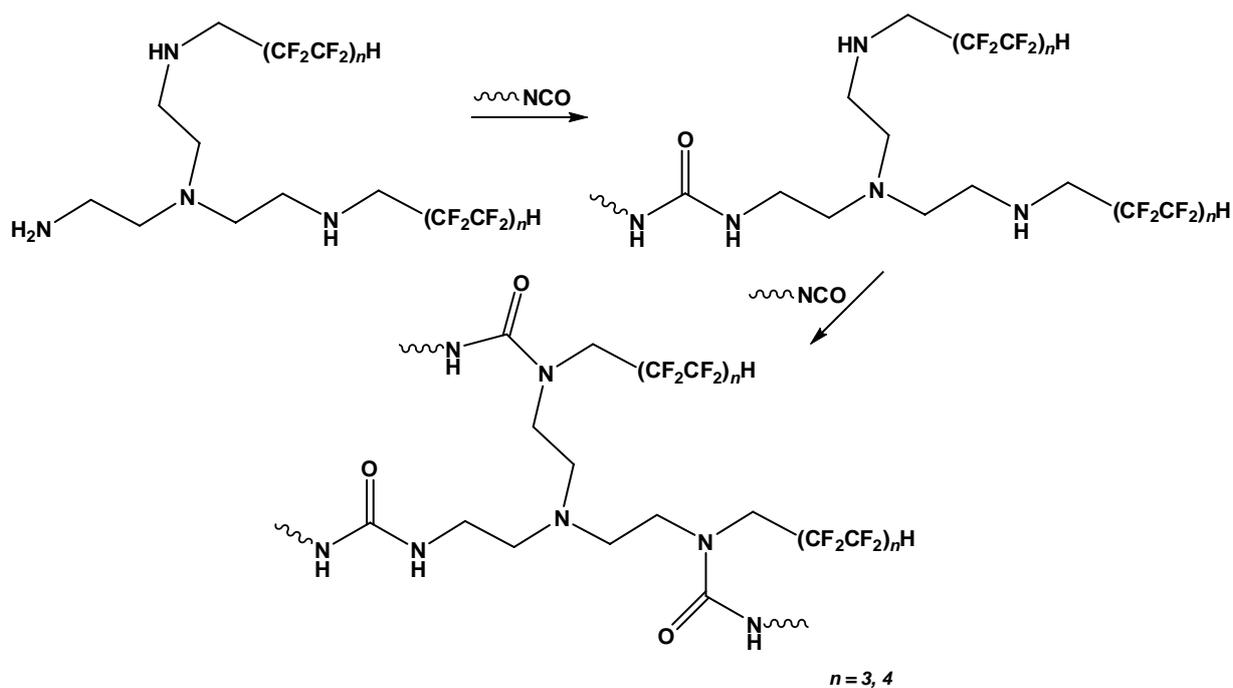


Схема 2.

Результаты калориметрических исследований представлены в табл. 2. Для зависимостей теплового потока (мВт) от времени (мин)  $W=f(\tau)$  характерно два хорошо разрешенных экзотермических пика (пиковая интенсивность первого экзотермического эффекта в 10 раз превосходит интенсивность второго экзо-эффекта), соответствующих изменению энтальпии реакции 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов преимущественно с первичными (обозначен нижним индексом 1) и вторичными (индекс 2) аминогруппами. При этом необходимо учитывать, что NCO-группы в *пара*-положении бензольного кольца являются более реакционно-способными, чем в *орто*-положении.

Анализ полученных данных свидетельствует о зависимости величины изменения энтальпии реакции от химического строения полифторированного тетраамина. Накопление фтора в молекуле тетраамина создает не только стерические затруднения (с учетом возможных внутримолекулярных нековалентных взаимодействий), но и приводит к уменьшению основности тетраамина, а, следовательно, частичному возрастанию времени достижения  $\Delta H$ .

**Таблица 2.** Влияние химического строения полифторированного тетраамина на изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) реакции с толуилендиизоцианатами и времени ( $\tau$ ) достижения значения  $\Delta H$ .

Тетраамин $H_2N-CH_2CH_2-N(CH_2CH_2-NH-CH_2(CF_2CF_2)_nH)_2$	$-\Delta H_1$ , кДж/моль	$\tau_1$ , мин	$-\Delta H_2$ , кДж/моль	$\tau_2$ , мин
$n = 3$	62,8	15	14,5	18

$n = 4$	49,4	24	10,0	29
---------	------	----	------	----

Специфика каталитического влияния соединений олова на реакцию изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород, связана с возможностью образования донорно-акцепторных комплексов за счет вакантных  $5d$ -орбиталей олова [10]. Однако, «накопление» третичного азота в процессе разветвления цепи также может вносить определенный вклад в величину  $\Delta H_2$  (схема 3).

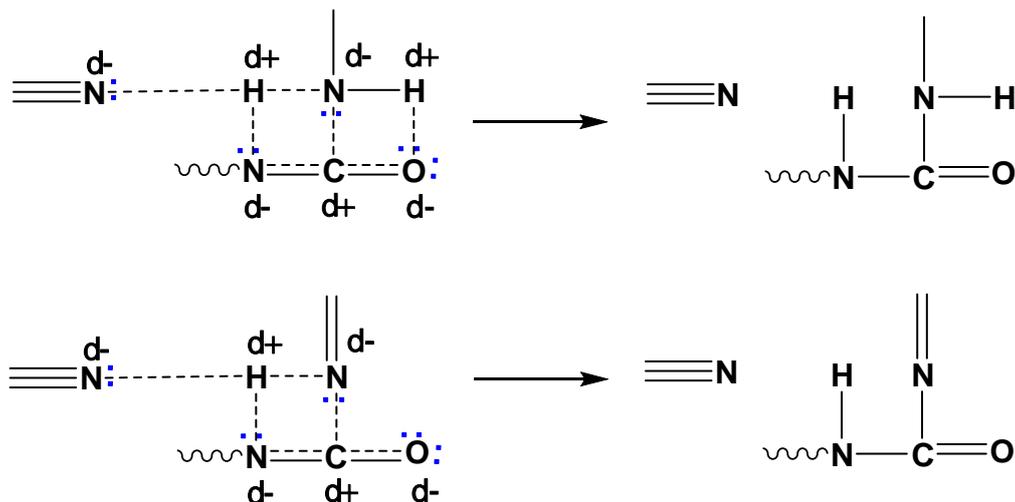


Схема 3.

В этом случае активация (удлинение) связи  $H-N$  в первичной и вторичной аминогруппах возникает в результате поляризации с третичным атомом азота не только исходного полифторированного тетрамина, но каталитическим влиянием продуктов реакции, содержащих в своей структуре  $N\equiv$ . Степень поляризации напрямую связана с основностью амина и экранирующим влиянием соседних структурных фрагментов. По данным квантово-химических расчетов поляризация связи  $H-N$  (длина связи увеличивается, в среднем, с  $1,02 \text{ \AA}$  до  $2,02 \text{ \AA}$ ) с участием третичного азота обеспечивает возрастание дипольного момента взаимодействующих частиц (тетрамин  $n = 3$ ) с  $5,09 \text{ D}$  до  $6,12 \text{ D}$  (с участием тетрамина  $n = 4$  – до  $6,00 \text{ D}$ ).

Таким образом, микрокалориметрическое исследование в изотермическом режиме реакции полифторированных тетраминов со смесью изомерных толуилеидиизоцианатов характеризуется наличием двух экзотермических эффектов соответствующих поэтапному взаимодействию изоцианатных групп диизоцианата с первичными и вторичными аминогруппами тетраминов с образованием замещенных мочеви.

### Благодарности

Спектры ЯМР получены с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета».

### Список литературы

1. Thomas S., Datta J., Naponiuk J. et al., Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites, Elsevier. Amsterdam, Netherlands, **2017**, 634 p.
2. Galimberti M., Rubber-Clay Nanocomposites. Science, Technology, and Applications, John Wiley & Sons Limited, **2011**, 627 p.
3. Clemitson I. R., Castable Polyurethane Elastomers, CRC Press (Taylor & Francis Group), **2015**, 272 p.
4. Нистратов, А. В., Физико-химические принципы разработки рецептур и технологии композиций на основе олиготиолов, олигодиенов и олигоэфиров, используемых для получения полимерных материалов с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками: Дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.06, Волгоград, **2014**, 448 с.
5. Кудашев С.В., Методы введения поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы (Обзор), Fluorine notes, **2020**, 3 (130), 3-4.
6. Кудашев С. В., Модификация ряда гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита: Дис. ... доктора химических наук: 02.00.06, Волгоград, **2020**, 283 с.
7. Кудашев С. В., Терехов А. А., Бабкин В. А., Нистратов А. В., Желтобрюхов В. Ф., Андреев Д. С., Игнатов А. В., Арисова В. Н., Богданов А. И., Кузнецова Н. В., Износ композита на основе полиуретана, полифторированного спирта, монтмориллонита и политетрафторэтилена, Трение и износ, **2023**, 44 (2), 135-141.
8. С. В. Кудашев, В. С. Сидельников, И. А. Полицимако, В. Ф. Желтобрюхов, Синтез и ЯМР исследование продукта N-полифторалкилирования трис(2-аминоэтил)амин 1н,1н,9н-тригидроперфторнонан-1-олом, Fluorine notes, **2024**, 2 (153), 3-4.
9. Кальве Э., Прат А., Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии, Москва, Химия, **1963**, 478 с.
10. Энтелис С. Г., Нестеров О. В. Кинетика и механизм реакций изоцианатов с соединениями, содержащими «активный» водород / Успехи химии. 1966. Т. 35, №12. С. 2178–2203.