

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Продукты взаимодействия полиолов с ди- и полиизоцианатами – полиуретаны - вошли в быт практически каждого человека. Различные пены на основе полиуретанов – мягкие и жесткие - широко применяются в мебельной, автомобильной, строительной промышленности. Расширяется использование литьевых полиуретанов в качестве конструкционных материалов. Полиуретаны находят применение в различных сферах медицины. На основе уретанов получают средства защиты растений. Полиуретаны используют в качестве лакокрасочных покрытий, клеев. Пены на основе полиуретанов применяют для избирательной адсорбции различных веществ из растворов, на их основе изготавливают фильтры и т.д. Мировое производство полиуретанов в настоящее время составляет более 9 млн. тонн в год. Однако, несмотря на такое широкое применение полиуретанов, до настоящего времени механизм взаимодействия спиртов с изоцианатами является дискуссионным. Поэтому работы, направленные на выяснение механизма этих промышленно значимых реакций являются важными и актуальными, поскольку они являются базой для целенаправленного управления этими процессами.

Цель работы. Основной целью настоящей работы являлось установление механизма реакций изоцианатов со спиртами. На пути достижения данной цели решались следующие задачи:

- Полное описание геометрических параметров, электронного строения реагентов, предреакционных комплексов, переходных состояний, послереакционных комплексов и продуктов реакций в превращениях изоцианатов со спиртами;
- Полная характеристика термодинамических параметров всех стадий взаимодействия изоцианатов со спиртами;
- Выяснение роли ассоциатов спиртов в их реакциях с изоцианатами;
- Выявление факторов, определяющих реакционную способность изоцианатов в превращениях со спиртами;
- Термодинамическая характеристика основных и сопутствующих реакций во взаимодействиях спиртов с изоцианатами.

Научная новизна. Установлено, что взаимодействия спиртов с изоцианатами протекают через синхронные, асимметричные переходные состояния, в котором степень образования новой углерод-кислородной связи превосходит степень образования новой азот-водородной связи. Превращения включают образование пред- и послереакционных комплексов. Показано, что в некаталитических реакциях с изоцианатами ассоциаты спиртов являются существенно более активными, чем их мономерные формы. Выявлено, что присоединение спиртов к азометиновой связи изоцианатов является более предпочтительным, чем присоединение к карбонильной группе как кинетически, так и термодинамически. Обнаружено, что изменение электронного характера заместителей в ароматическом ядре изоцианатов не меняет механизм взаимодействия. Показано, что разрушение азометиновой связи в переходных состояниях в превращениях с ассоциатами спиртов требует меньших энергетических затрат, чем для разрыва карбонильной связи. С позиций орбитальных взаимодействий реакции по азометиновой связи более благоприятны,