

Научная статья

УДК 675.04

EDN НХУВМВ

<https://doi.org/10.34216/2587-6147-2026-1-71-29-34>

Владислав Александрович Сысоев¹

Ренат Равильевич Назмутдинов²

Альфия Раисовна Гарифуллина³

Тамара Томовна Зинкичева⁴

Марина Николаевна Калукова⁵

Дмитрий Сергеевич Петров⁶

^{1,2,3,4,5,6} Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

¹ Vlad.sisoev2012@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8876-224X>

² nazmutdi@kstu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4827-2649>

³ garalf@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2291-9555>

⁴ ZinkichevaTT@corp.knrtu.ru; <https://orcid.org/0009-0001-9844-9951>

⁵ vita310@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8652-7334>

⁶ dmitrijd237@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-3113-2854>

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ СРЕДЫ НА АМИНОЛИЗ АЛКИЛЕНКАРБОНАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Аннотация. В статье приведены результаты исследований по влиянию параметров среды и строения аминного компонента на термодинамические характеристики аминолиза 1,2-пропиленкарбоната (ПК), продуктом которого является смесь структурных изомеров уретаноспиртов (УС). Указанная реакция является важной частью технологической цепочки создания неизоцианатных уретановых материалов различного назначения, отвечающих современным экологическим стандартам. УС могут быть реагентами для дальнейших превращений либо самостоятельно использоваться как в водных, так и в органических композициях. Исследовалось влияние воды и ПК в качестве апротонного полярного растворителя, наиболее перспективного на сегодня по экологическим и технологическим характеристикам. Расчеты осуществлялись с применением квантово-химического моделирования в рамках программного пакета Gaussian 16.

Ключевые слова: амины, термодинамические реакции, алкиленкарбонаты, уретаноспирты, неизоцианатные уретаны, интенсификация жидкостных процессов, свойства кожи и меха

Для цитирования: Оценка влияния свойств среды на аминолиз алкиленкарбонатов с применением квантово-химического моделирования / В. А. Сысоев, Р. Р. Назмутдинов, А. Р. Гарифуллина, Т. Т. Зинкичева, М. Н. Калукова, Д. С. Петров // Технологии и качество. 2026. № 1(71). С. 29–34. <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2026-1-71-29-34>.

Original article

Vladislav A. Sysoev¹

Renat R. Nazmutdinov²

Alfiya R. Garifullina³

Tamara T. Zinkicheva⁴

Marina N. Kalukova⁵

Dmitriy S. Petrov⁶

^{1,2,3,4,5,6} Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL EFFECTS ON AMINOLYSIS OF ALKYLENECARBONATES USING QUANTUM CHEMICAL MODELLING

Abstract. The article presents the results of studies on the effect of medium parameters and the structure of the amine component on the thermodynamic characteristics of the aminolysis of 1,2-propylene carbonate

© Сысоев В. А., Назмутдинов Р. Р., Гарифуллина А. Р.,
Зинкичева Т. Т., Калукова М. Н., Петров Д. С., 2026

(PC), which produces a mixture of structural isomers of urethanol (US). This reaction is an important part of the technological chain for the creation of non-isocyanate urethane materials for various purposes that meet modern environmental standards. US can be used as reagents for further transformations or as independent components in both aqueous and organic compositions. The effect of water and PC as an aprotic polar solvent, the most promising one today in terms of environmental and technological characteristics, was studied. The calculations were performed using quantum chemical modelling within the Gaussian 16 software package.

Keywords: amines, thermodynamic reactions, alkylene carbonates, urethane alcohols, non-isocyanate urethanes, intensification of liquid processes, properties of leather and fur

For citation: Sysoev V. A., Nazmutdinov R. R., Garifullina A. R., Zinkicheva T. T., Kalukova M. N., Petrov D. S. Assessment of environmental effects on aminolysis of alkylene carbonates using quantum chemical modelling. *Technologies & Quality*. 2026. No 1(71). P. 29–34. (In Russ.) [https://doi.org/ 10.34216/2587-6147-2026-1-71-29-34](https://doi.org/10.34216/2587-6147-2026-1-71-29-34).

Разрабатываемые в настоящее время материалы и технологии должны соответствовать требованиям экологической полноценности, экономической и социальной целесообразности. Указанными характеристиками в полной мере обладают уретансодержащие соединения, получение которых основано на реакции аминолиза циклических карбонатов (ЦК). Это взаимодействие позволяет исключить из традиционной технологической схемы получения уретановых материалов такие токсичные компоненты как фосген и изоцианаты. При этом структура образующихся соединений дополняется гидроксильными группами, что существенно разнообразит их функциональные возможности [1–3].

На основе полифункциональных неизоцианатных гидроксилсодержащих уретанов (НГУ)

предлагается ряд схем получения лакокрасочных композиций для формирования на их основе отверждаемых покрытий с высокими характеристиками [4, 5], мономерные и бифункциональные НГУ рассматриваются в качестве пенетраторов и структурирующих агентов с целью частичного или полного исключения из технологии дубления соединений хрома при сохранении требуемых характеристик мехового полуфабриката [6–9].

Аминолиз алкиленкарбонатов относят к реакциям нуклеофильного замещения (присоединения), чрезвычайно чувствительным к условиям процесса. Продуктами реакции являются уретаноспирты (УС), строение которых определяется исходными ЦК и аминами, а также параметрами процесса (рис. 1).

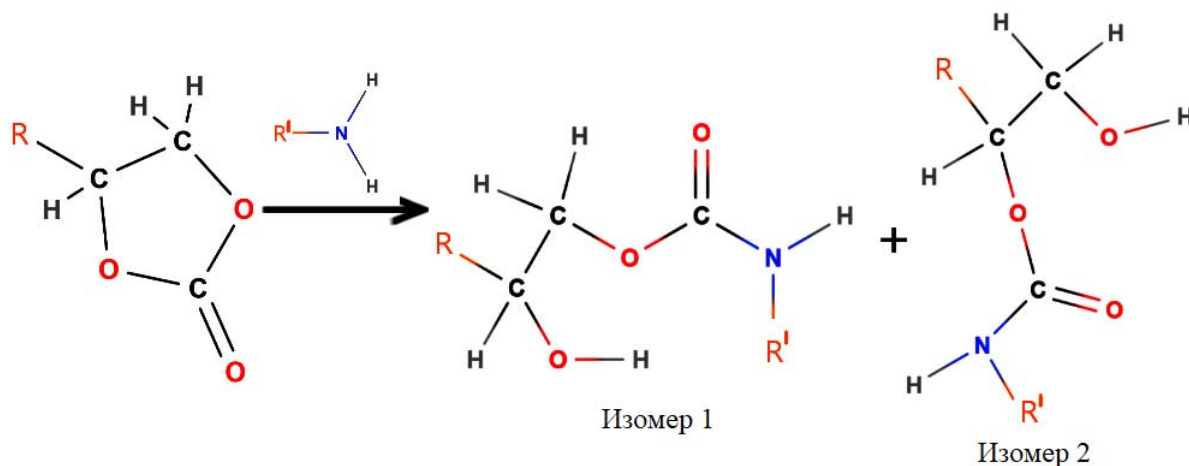


Рис. 1. Нуклеофильное присоединение амина к алкиленкарбонату; заместители R и R¹ определяют строение исходных карбоната и амина соответственно

Если R отличен от H, то наличие хирального центра в ЦК определяет возможность получения двух структурных изомеров, соотношение которых зависит от множества факторов. Поэтому изучение закономерностей синтеза неизоцианатных уретановых соединений для их практического применения в экологически полноценных технологиях является сложной и ак-

туальной задачей для материаловедов. Применение квантово-химического моделирования может позволить существенно снизить временные и материальные затраты на ее решение и получить возможность синтезировать требуемые продукты в оптимальных условиях.

В качестве модельных были выбраны взаимодействия 1,2-пропиленкарбоната (ПК)

с аммиаком ($R=CH_3$, $R^1=H$) и этиламино ($R=CH_3$, $R^1=CH_2-CH_3$), приводящие к образованию смеси изомерных УС, различающихся расположением гидроксильной группы. Указанные исходные компоненты являются характерными представителями рассматриваемой реакции. Они доступны, экологически и технологически соответствуют современным требованиям. В частности, особенности строения и современный способ получения ПК, основанный на реакции оксидов пропилена и углерода, делают его «зеленой» альтернативой многим активным реагентам химического синтеза и растворителям.

Квантово-химические расчеты выполнялись методом функционала плотности (B3LYP) с помощью программного пакета Gaussian 16. Для описания электронов в атомах C, N, O и H использовался трижды расщепленный базисный набор 6-311++g(s, p) с учетом диффузных и поляризационных функций. Оптимизация геометрии молекул проводилась без ограничений по симметрии [10]. Для неявного учета растворителя в рамках континуальной теории использовалась модель SMD (Solvation Model Density) [11].

Визуализированные геометрические формы, полученные с применением программы Chemcraft для различных структурных изомеров, образующихся при взаимодействии ПК соответственно с этиламино (изомер 1 со вторичным гидроксилом) и аммиаком (изомер 2 с первичным гидроксилом), представлены на рисунке 2.

Рассматривалось два предельных случая: протонный растворитель H_2O и апротонный – ПК. При расчете энергии Гиббса учитывались вклады от колебательных степеней свободы.

Выбор растворителей обусловлен экологическими и экономическими соображениями, а также, как было отмечено ранее, успешным опытом применения НГУ как в водных средах, в частности, в хромсберегающих технологиях выделки кожи и меха [6–9], так и в лакокрасочных композициях с органическим полярным растворителем [4, 5].

Представленные в таблице данные позволяют заключить, что все рассматриваемые процессы экзотермичны, однако существенное влияние энтропийного фактора приводит к небольшим абсолютным значениям DG. Это оставляет возможность регулирования реакции при изменении ее кинетических параметров. Термодинамические параметры процессов получения структурных изомеров как в протонном (H_2O), так и в апротонном (ПК) растворителях, для амина практически тождественны по результату. И в водной, и в органической средах аммиак и этиламин предпочтительнее раскрывают кольцо ЦК с образованием изомеров 1 (процессы 1, 2 и 5, 6, см. табл.). Более высокая нуклеофильность азота в этиламино, по сравнению с аммиаком, выражается в более отрицательных значениях DG (5–8 процессы, см. табл.).

Небольшие значения энергии Гиббса могут указывать на возможную обратимость переходных состояний исследуемых реакций, отвечающих за конфигурацию образующихся изомеров.

По результатам была рассчитана константа равновесия k_{eq} при различных температурах:

$$k_{eq} = \exp\left[\frac{-\Delta G}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{T\Delta S - \Delta H}{k_B T}\right]. \quad (1)$$

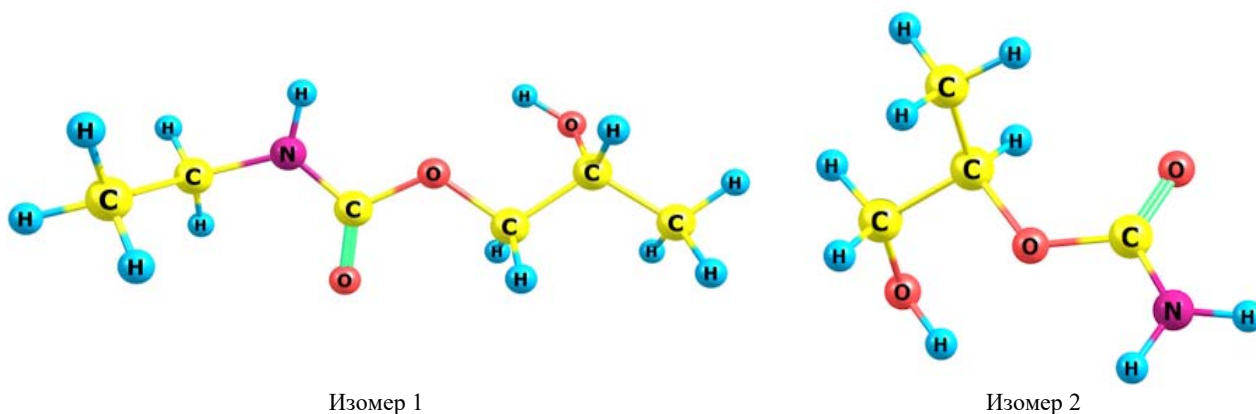


Рис. 2. Оптимизированные формы изомеров УС на основе ПК и этиламина (1) и аммиака (2)

Энтальпия ΔH , энтропия ΔS и энергия Гиббса ΔG аминолиза алкиленкарбонатов, рассчитанные для двух выбранных растворителей при $T = +25^\circ\text{C}$

№ процесса	Продукт (среда)	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG , кДж·моль ⁻¹
1	R = CH ₃ , R ¹ = H Изомер 1, (H ₂ O)	-33,12	-135,95	-0,38
2	R = CH ₃ , R ¹ = H Изомер 1, (ПК)	-37,39	-124,27	-0,33
3	R = CH ₃ , R ¹ = H Изомер 2, (H ₂ O)	-34,77	-137,3	-0,23
4	R = CH ₃ , R ¹ = H Изомер 2, (ПК)	-35,48	-130,03	-0,14
5	R = CH ₃ , R ¹ = CH ₂ -CH ₃ , Изомер 1, (H ₂ O)	-43,68	-138,01	-2,55
6	R = CH ₃ , R ¹ = CH ₂ -CH ₃ , Изомер 1, (ПК)	-43,97	-138,01	-2,85
7	R = CH ₃ , R ¹ = CH ₂ -CH ₃ , Изомер 2, (H ₂ O)	-42,27	-134,89	-2,01
8	R = CH ₃ , R ¹ = CH ₂ -CH ₃ , Изомер 2, (ПК)	-42,34	-135,19	-2,05

* Изомеры 1 содержат в структуре вторичные гидроксилы, изомеры 2 – первичные.

Далее по закону действующих масс определили равновесную концентрацию x изомерных продуктов А и В:

$$\frac{x}{(C_{PC} - x)(C_{EA} - x)} = k_{eq}, \quad (2)$$

где C_{PC} и C_{EA} – исходные концентрации пропиленкарбоната, этиламина, аммиака 11,8 М, 20,55 М, 13,4, соответственно. Значение x/C_{PC} , выраженное в процентах, является выходом продукта. Выход четырех изомерных продуктов, рассчитанных для двух растворителей и нескольких температур, показан на рисунке 3.

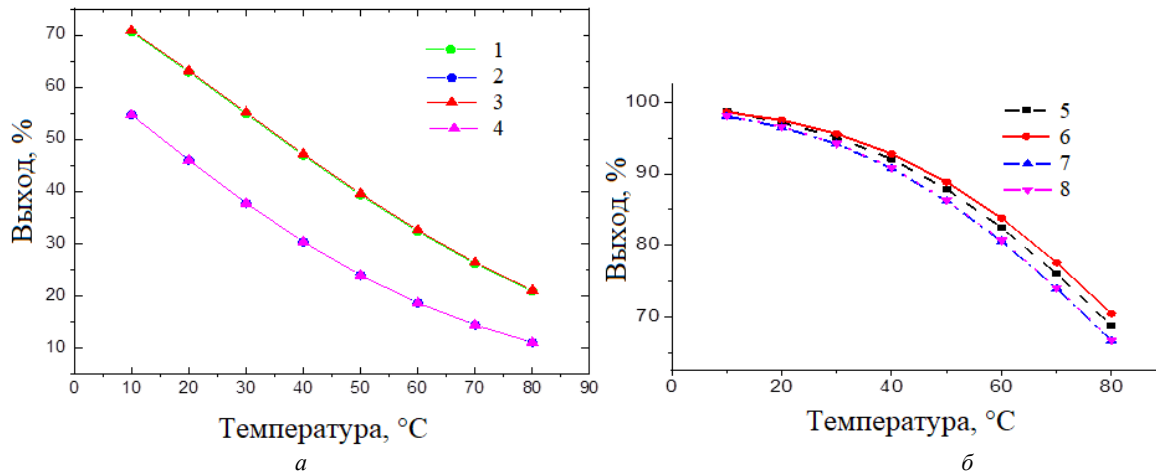


Рис. 3. Выход продуктов в зависимости от температуры. Номера соответствуют номерам процессов в таблице

Из данных, представленных на рис. 3, а, следует, что для реакции ПК с аммиаком кривые зависимости выхода структурных изомеров от температуры как в водной среде, так и в органическом растворителе, практически совпадают. Причем, активационный барьер при использовании ПК несколько выше (кривые 2, 4), что не меняет обратно пропорционального характера зависимости. При использовании более сильного нуклеофила – этиламина, термодина-

мическая возможность реакций с его участием существенно выше (процессы 5–8, см. табл.). Все продукты в обеих средах демонстрируют схожие качественные и количественные характеристики.

ВЫВОДЫ

С помощью методов квантово-химического моделирования исследовано влияние полярных растворителей на термодинамику реак-

ции уретанообразования – несимметричный алкиленкарбонат + амин. Показано, что применение H_2O и ПК, являющихся наиболее доступными и экологически полноценными компонентами для водо- и органорастворимых систем, приводит к достаточной термодинамической вероятности образования ГУ.

Все рассматриваемые процессы характеризуются отрицательными энтальпией и DG. Повышение нуклеофильности амина имеет

большее влияние на экзотермичность процесса, чем тип растворителя. Высокий модуль энтропии определяет небольшие изменения энергии Гиббса. Это открывает возможности регулирования процесса условиями его проведения, что наглядно подтверждается обратной зависимостью выхода исследуемых продуктов от температуры. Мономерные ГУ с высоким выходом могут быть получены при температурах, комфортных технологически и экономически.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Взаимодействие органических карбонатов с аминами / В. В. Михеев, Н. В. Светлаков, В. А. Сысоев, Р. Х. Гумерова // Журнал органической химии. 1983. Т. 19, № 3. С. 498.
2. Михеев В. В., Сысоев В. А., Зайнуллина Л. Т. Синтез уретангликолей // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 10. С. 1967.
3. Изучение реакционной способности циклокарбонатных групп в модифицированных эпоксиаминных композициях / Р. М. Гарипов, В. А. Сысоев, В. В. Михеев [и др.] // Доклады Академии наук. 2003. Т. 393, № 1. С. 61–64.
4. Сысоев В. А., Михеев В. В. Неизоцианатные полиуретановые покрытия на основе лапролатов // Лакокрасочные материалы и их применение. 1996. № 12. С. 4–5.
5. Отверждение эпоксидных олигомеров уретансодержащими диаминами / В. В. Михеев, В. А. Сысоев, Н. В. Светлаков, Р. В. Гарина // Лакокрасочные и их применение. 1984. № 1. С. 14–16.
6. Гарифуллина А. Р., Сысоев В. А. Получение уретангликоля на основе этилендиамина и его влияние на кожуемую ткань меховой овчины в процессе дубления // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 541–546.
7. Сысоев В. А. Матричная изоляция наноструктуры коллагена мономерными уретанами // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 588–589.
8. Гарифуллина А. Р., Сысоев В. А., Русакова Д. Н. Выделка шкурок ондатры с применением неизоцианатных уретанов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 7. С. 88–90.
9. Гарифуллина А. Р., Сысоев В. А. Совершенствование процесса додубливания шкурок кролика // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19, № 21. С. 92–95.
10. Gaussian 16, Revision B.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria et al. Gaussian, Inc. Wallingford, 2016.
11. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions // Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 113, No 18. P. 6378–6396.

REFERENCES

1. Miheev V. V., Svetlakov N. V., Sysoev V. A., Gumerova R. H. Interaction of organic carbonates with amines *Zhurnal organicheskoy himii* [Journal of Organic Chemistry]. 1983;19,3:498. (In Russ.)
2. Miheev V. V., Sysoev V. A., Zajnullina L. T. Synthesis of Urethane Glycols. *Zhurnal prikladnoy himii* [Journal of Applied Chemistry]. 1999;72,10:1967. (In Russ.)
3. Garipov R. M., Sysoev V. A., Miheev V. V. [et al]. Study of the reactivity of cyclocarbonate groups in modified epoxy-amine compositions. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences]. 2003;393,1:61–64.
4. Sysoev V. A., Miheev V. V. Non-isocyanate polyurethane coatings based on laprolates. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye* [Russian Coatings Journal]. 1996;12:4–5. (In Russ.)
5. Miheev V. V., Sysoev V. A., Svetlakov N. V., Garina R. V. Curing of epoxy oligomers with urethane-containing diamines. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye* [Russian Coatings Journal]. 1984;1:14–146. (In Russ.)
6. Garifullina A. R., Sysoev V. A. Production of Urethane Glycol Based on Ethylene diamine and Its Effect on the Leather Fabric of Fur Sheepskin in the Tanning Process. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2010;11:541–546. (In Russ.)

7. Sysoev V. A. Matrix isolation of collagen nanostructure by monomeric urethanes *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2010;11:588–589. (In Russ.)
8. Garifullina A. R., Sysoev V. A., Rusakova D. N. Splitting of muskrat pelts using non-isocyanate urethanes. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2014;17,7:88–90. (In Russ.)
9. Garifullina A. R., Sysoev V. A. Improving the process of finishing rabbit skins. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin Technological University]. 2016;19,21:92–95. (In Russ.)
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E. et al. Gaussian 16, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford, 2016.
11. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *Journal of Physical Chemistry B*. 2009;113,18:6378–6396.

Статья поступила в редакцию 20.12.2025

Принята к публикации 09.02.2026

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

В. А. Сысоев, доктор технических наук, профессор

Р. Р. Назмутдинов, доктор технических наук, профессор

А. Р. Гарифуллина, кандидат технических наук, доцент

Т. Т. Зинкичева, кандидат технических наук, доцент

М. Н. Калукова, ассистент

Д. С. Петров, магистрант