

Научная статья

УДК 675.04

EDN VXHOVO

<https://doi.org/10.34216/2587-6147-2024-4-66-42-46>

**Владислав Александрович Сысоев**<sup>1</sup>

**Ренат Равильевич Назмутдинов**<sup>2</sup>

**Альфия Раисовна Гарифуллина**<sup>3</sup>

**Тамара Томовна Зинкичева**<sup>4</sup>

**Марина Николаевна Калукова**<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

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

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

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

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

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

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ АМИНОЛИЗА НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЛКИЛЕНКАРБОНАТОВ

**Аннотация.** В статье анализируется особенность реакции уретанообразования алкиленкарбонат – амин. Используя квантово-химические расчеты с применением гибридного функционала B3LYP, встроенного в программный пакет Gaussian-16, авторами произведена оценка термодинамической возможности представленных реакции. Полученные при заданных стандартных условиях результаты показали, что взаимодействие несимметричных алкиленкарбонатов с аминами приводит к образованию смеси изомерных уретаноспиртов, содержащих первичные и вторичные гидроксилы. Причем соотношения изомеров и термодинамические параметры процессов синтеза существенно зависят от строения аминного компонента. Оценка термодинамической возможности показанных в статье реакций представляет интерес для создания эффективных технологий получения неизоцианатных уретанов. Доказанное строение получаемых уретаносодержащих продуктов предполагает их химическое взаимодействие с активными группами коллагена в технологических процессах обработки кожи и меха.

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

**Для цитирования.** Термодинамические аспекты процессов аминоллиза несимметричных алкиленкарбонатов / В. А. Сысоев, Р. Р. Назмутдинов, А. Р. Гарифуллина, Т. Т. Зинкичева, М. Н. Калукова // Технологии и качество. 2024. № 4(66). С. 42–46. <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2024-4-66-42-46>.

Original article

**Vladislav A. Sysoev**<sup>1</sup>

**Renat R. Nazmutdinov**<sup>2</sup>

**Alfiya R. Garifullina**<sup>3</sup>

**Tamara T. Zinkicheva**<sup>4</sup>

**Marina N. Kalukova**<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

## THERMODYNAMIC ASPECTS OF AMINOLYSIS PROCESSES OF UNSYMMETRIC ALKYLENE CARBONATES

**Abstract.** The article analyzes the peculiarity of the reaction of urethane formation of alkylene carbonate – amine. Using quantum chemical calculations using the B3LYP hybrid functional embedded in the Gaussian-16 software package, the authors evaluated the thermodynamic feasibility of the presented reactions. The results obtained under the specified standard conditions showed that the interaction of asymmetric alkylene carbonates with amines leads to the formation of a mixture of isomeric urethane alcohols containing primary and secondary hydroxyls. Moreover, the ratio of isomers and the thermodynamic parameters of the synthesis

processes significantly depend on the structure of the amine component. An assessment of the thermodynamic possibility of the reactions shown in the article is of interest for the creation of effective technologies for the production of non-isocyanate urethanes. The proven structure of the resulting urethane-containing products suggests their chemical interaction with active groups of collagen in technological processes for processing leather and fur.

**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. Thermodynamic aspects of aminolysis processes of unsymmetric alkylene carbonates. *Technologies & Quality*. 2024. No 4(66). P. 42–46. (In Russ.). <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2024-4-66-42-46>.

Одним из важнейших факторов технического прогресса в кожевенно-меховой промышленности является обеспечение ее современными химическими материалами для создания качественных и экологически полноценных изделий. Известно, что введение различных модифицирующих добавок в технологические процессы получения кожи и меха способствует интенсификации жидкостных процессов и повышению физико-механических характеристик. В ранее представленных работах [1–3] доказана эффективность применения уретаносодержащих модификаторов в процессах дубления коллагена. Неизоцианатные уретаны способны физически экранировать и химически блокировать основные функциональные группы коллагена, тем самым регулируя диффузионную составляющую процесса дубления и обеспечивая максимальное потребление дубителя кожаной тканью. Однако влияние основных термодинамических параметров на синтез неизоцианатных уретаносодержащих продуктов и их реакционную способность подробно не рассматривалось.

Изучение реакций алкиленкарбонатов с аминами представляет научный и практический интерес, поскольку они лежат в основе получения неизоцианатных моно- и полиуретанов, перспективных для использования в различных отраслях промышленности [4, 5]. Особенностью указанной реакции уретанообразования является то, что при использовании алкиленкарбоната симметричного строения ее продукт представляет собой уретаноспирт с первичным гидро-

ксилом. Поэтому аммонолиз этиленкарбоната можно представить реакцией, изображенной на рисунке 1.

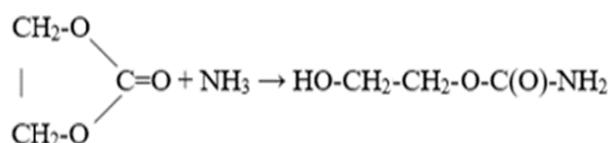


Рис. 1. Взаимодействие этиленгликолькарбоната с аммиаком

Если же в качестве исходного алкиленкарбоната использовать несимметричный 1,2-пропиленгликолькарбонат (ПК), то в зависимости от характера дециклизации возможно образование продуктов как с первичным, так и с вторичным гидроксилом (рис. 2).

Имеющиеся в литературе данные не позволяют однозначно оценить состав образующейся смеси, однако позволяют констатировать, что строение алкиленкарбоната и амина, а также условия реакции существенно влияют на соотношение образующихся изомеров.

Поэтому оценка термодинамической возможности реакции, приведенной на рисунке 2, так и с участием первичных аминов по реакции, приведенной на рисунке 3, представляет интерес для создания эффективных технологий получения неизоцианатных уретанов. В работе в качестве первичного амина был использован этиленамин. Для таких оценок целесообразно использовать методы квантовой и вычислительной химии.

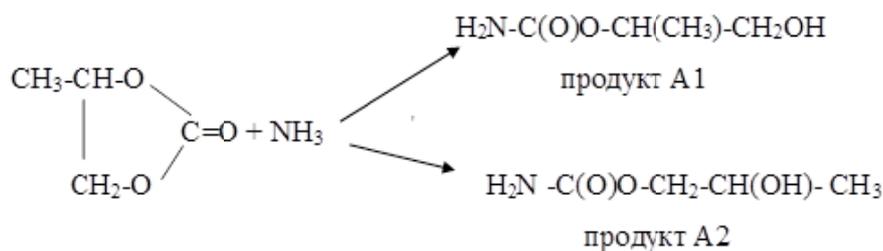


Рис. 2. Взаимодействие 1,2-пропиленгликолькарбоната с аммиаком (процесс А)



Взаимодействие ПК (рис. 6, *a*) и этиламина (рис. 6, *b*) приводит к образованию двух изомеров: продукт В1 (рис. 7, *a*) и продукт В2 (рис. 7, *b*).

Константа равновесия  $K$  реакции перехода одной изомерной формы в другую (продукт В1  $\rightleftharpoons$  продукт В2), рассчитанная при  $T=298$  °К по уравнению  $K = \exp[-\Delta G/RT]$ , составляет  $\approx 4,11$  (в равновесной смеси продукта В2 в несколько раз больше).

### ВЫВОДЫ

Полученные при заданных стандартных условиях результаты показали, что взаимодействие несимметричных алкиленкарбонатов с аминами приводит к образованию смеси изомерных уретаноспиртов, содержащих первичные и вторичные гидроксилы. Причем соотношение изомеров и термодинамические параметры процессов синтеза существенно зависят от строения аминного компонента.

Процесс А (см. рис. 1) характеризуется положительным изменением энтальпии (табл. 2),

однако существенное влияние энтропийного фактора приводит к незначительному изменению энергии Гиббса. Это оставляет возможность успешного проведения указанной реакции при изменении ее кинетических характеристик.

Применение этиленамина вместо аммиака (см. рис. 3, табл. 2) приводит к получению отрицательных значений  $\Delta G$ , что определяет большую вероятность процесса В, по сравнению с процессом А.

Процесс А – эндотермический с положительной энтропией системы, а процесс В – экзотермический с отрицательной энтропией. Это приводит к различной температурной зависимости энергии Гиббса этих процессов.

В процессе А в равновесной смеси изомеров при комнатной температуре несколько преобладает продукт А2, а в процессе В продукта В2 больше существенно. Это определяет существенную зависимость этого параметра от строения исходных компонентов и условий проведения реакции.

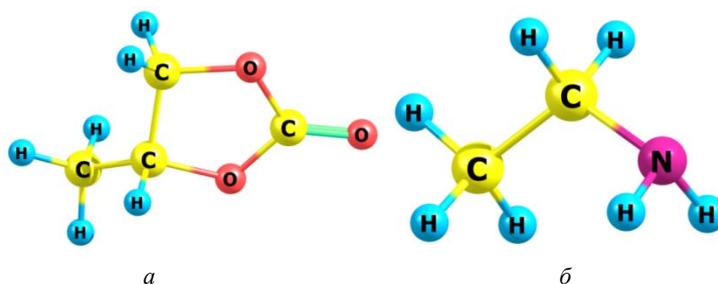


Рис. 6. Оптимизированные структуры: *a* – ПК; *b* – молекула этиламина  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

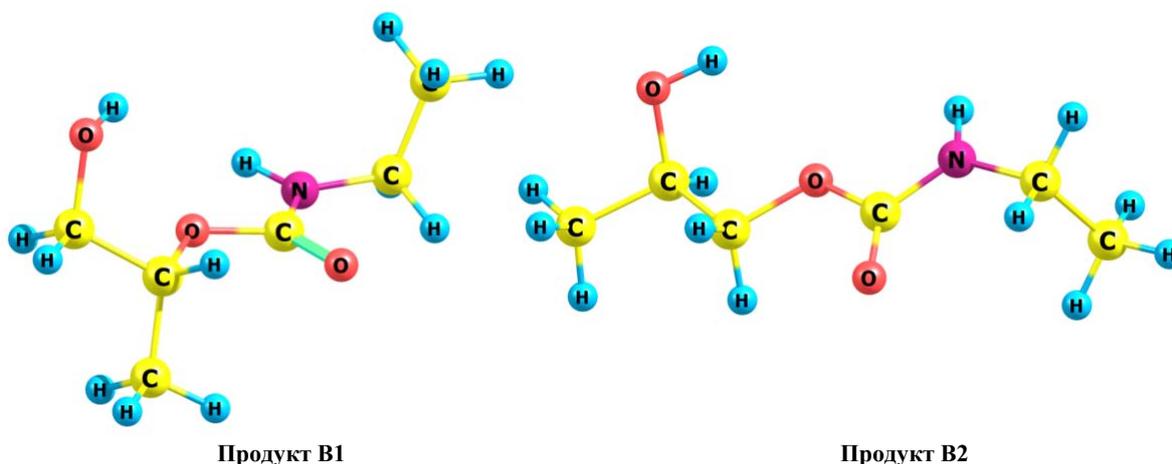


Рис. 7. Оптимизированные структуры изомеров, полученных по реакции, представленной на рисунке 3

Т а б л и ц а 2

Тепловой эффект ( $\Delta H$ , ккал/моль), изменение энтропии ( $\Delta S$ , кал/(К·моль)) и изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ , ккал/моль) для реакции образования продукта В1 и продукта В2

Продукты процесса В	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , кал/(К·моль)	$\Delta G$ , ккал/моль
В2	-12,19	-31,9	-2,95
В1	-11,93	-32,9	-2,13

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Калукова М. Н., Сысоев В. А., Гарифуллина А. Р. Влияние гидроксилсодержащих низкомолекулярных уретанов на гигиенические характеристики одежды кожи // Технологии и качество. 2023. № 1(59). С. 16–19.
2. Перспективные химические материалы в меховой промышленности / Р. А. Насирова, А. А. Гиехоннов, В. А. Сысоев, А. Р. Гарифуллина // Новые технологии и материалы легкой промышленности : материалы XVIII Всерос. науч.-практ. конф. с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, г. Казань, 16–20 мая 2022 г. Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2022. С. 289–290.
3. Influence of plasma activation nanostructure collagen on process structurization without chrome a fur sheepskin / A. R. Garifullina, V. A. Sysoev, R. A. Nasirova, A. A. Gieskhonov // Journal of Physics: Conference Series. 2022. Vol. 2379, No. 1. P. 012009.
4. Перспективы развития хромсберегающих технологий при выделке кожи и меха / В. А. Сысоев, И. Ш. Абдуллин, А. И. Салимова, Е. А. Панкова // Кожевенно-обувная промышленность. 2004. № 1. С. 48.
5. Михеев В. В., Сысоев В. А., Зайнуллина Л. Т. Синтез уретангликолей // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 10. С. 1967.
6. Gaussian 16, Revision B.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria [et al.]. Wallingford : Gaussian, Inc., 2016.
7. Abinitio Molecular Orbital Theory / W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople. New York : J. Wiley&Sons, 1986. 576 p.
8. Chemcraft graphical software for visualization of quantum chemistry computations. URL: <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 8.10.2024).

## REFERENCES

1. Kalukova M. N., Sysoev V. A., Garifullina A. R. The effect of hydroxyl-containing low-molecular urethanes on hygienic characteristics of clothing leather. *Tehnologii i kachestvo* [Technologies & Quality]. 2023;1(59):16–19. (In Russ.)
2. Nasirova R. A., Gieshonov A. A., Sysoev V. A., Garifullina A. R. Promising chemical materials in the fur industry. *Novye tehnologii i materialy legkoj promyshlennosti : Materialy XVIII Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii s jelementami nauchnoj shkoly dlja studentov i molodyh uchenyh* [New technologies and materials of light industry : materials of the XVIII All-Russian Scientific and Practical Conference with elements of a scientific school for students and young scientists]. Kazan, Kazanskij nacional'nyj issledovatel'skij tehnologicheskij univ. Publ., 2022. P. 289–290. (In Russ.)
3. Garifullina A. R., Sysoev V. A., Nasirova R. A., Gieskhonov A. A. Influence of plasma activation nanostructure collagen on process structurization without chrome a fur sheepskin. *Journal of Physics: Conference Series*. 2022;2379,1:012009.
4. Sysoev V. A., Abdullin I. Sh., Salimova A. I., Pankova E. A. Prospects for the development of chrome-saving technologies in the manufacture of leather and fur. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and shoe industry]. 2004;1:48. (In Russ.)
5. Miheev V. V., Sysoev V. A., Zajnullina L. T. Synthesis of urethanglicols. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry]. 1999;72,10:1967.
6. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E. [et al.]. *Gaussian 16, Revision B.01*. Wallingford, Gaussian, Inc., 2016.
7. Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. v. R., Pople J. A. *Abinitio Molecular Orbital Theory*. New York, J. Wiley&Sons, 1986. 576 p.
8. Chemcraft graphical software for visualization of quantum chemistry computations. URL: <https://www.chemcraftprog.com> (accessed 8.10.2024).

Статья поступила в редакцию 9.10.2024  
Принята к публикации 30.10.2024