

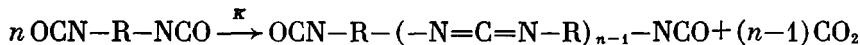
УДК 541.64:547 (58+241)

**О ПРЕВРАЩЕНИИ ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА  
В ПОЛИКАРБОДИИМИД ПРИ КАТАЛИЗЕ  
ПРОИЗВОДНЫМИ ФОСФОЛЕНА**

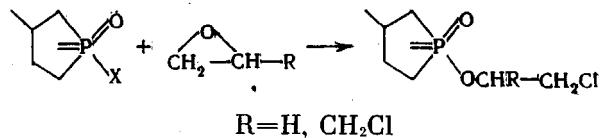
*Б. А. Арбузов, А. К. Житинкина, А. О. Визель,  
Е. Ф. Иванова, К. М. Ивановская, Р. С. Гиниятуллин*

Исследована катализитическая активность девяти производных 1-оксо-3-метилфосфолена (окиси третичных фосфинов, фосфинаты с незамещенными эфирными радикалами и фосфинаты с галоидалкильными эфирными группами) в процессе превращения дифенилметандиизоцианата в поликарбодиимид. С повышением электронодонорных свойств экзоциклических заместителей при фосфоре активность катализаторов возрастает. Показано, что уровень активности 1-оксофосфоленов, содержащих этил-, метил- и фенил-радикалы при фосфоре, обеспечивает возможность эффективно использовать их для получения карбодиимидов содержащих пенопластов. На примере совместного применения катализаторов показана аддитивность катализитических эффектов.

Полимерные материалы, содержащие карбодиимидные группировки, отличаются повышенной термо- и огнестойкостью [1—3]. Наибольший практический интерес представляет синтез карбодиимидов из изоцианатов под действием катализаторов [4]. Поскольку реакция сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ , она нашла применение в получении пенопластов [1—3, 5—7]. В результате ряда исследований было установлено, что наиболее активными катализаторами являются фосфорорганические соединения, особенно производные фосфолена [4]. Влияние строения фосфорсодержащих катализаторов на их активность изучали на примерах превращения арилизоцианатов в мономерные карбодиимиды [8—14]. Данная работа заключается в оценке эффективности различных фосфоленов в процессе образования поликарбодиимидов:



Использовали дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ), широко применяемый в производстве различных полимерных материалов. Поскольку на основе дизоцианатов образуются полимеры, представляющие практический интерес [1—7], было целесообразно включить в исследование не только окиси третичных фосфинов, но и более доступные эфиры фосфолена — галоидированные эфиры. Поэтому в качестве катализаторов были взяты производные 1-оксо-3-метилфосфолена трех типов: окиси третичных фосфинов (I—III), фосфинаты с незамещенными эфирными радикалами (IV—VI) и фосфинаты с галоидалкильными эфирными группами (VII—IX). Соединения I—VI получены по описанным в литературе методикам; хлорэфиры VII—IX синтезированы по схеме:



Формулы и характеристики использованных катализаторов приведены в таблице.

Продукты реакции идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии в области 2130 и 2160  $\text{см}^{-1}$ . Было подтверждено, что в присутствии 1-оксофосфоленов единственным продуктом реакции в выбранных условиях является поликарбодимиид (не считая следов мочевины, образующейся из следов влаги в растворителе).

Как показали проведенные кинетические эксперименты (рис. 1, таблица), катализическая активность производных фосфолена в процессе

**Катализаторы, их свойства и активность в реакции образования поликарбодимидов из ДФМДИ ( $[\text{ДФМДИ}] = 1 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{Kt}] = 0,02 \text{ моль/л}$ ,  $80,1^\circ$ )**

обозна- чение	Катализатор формула	Т. кип. °С (тор)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$k'' \cdot 10^2$ , л/моль·сек	$[\text{Kt}]_{300}^{0,9}$ , моль/л
I		85–87 (0,05)	1,0727	1,5110	$16,10 \pm 0,2$	0,048
II		136–140 (20)	1,0811	1,5080	$9,00 \pm 0,2$	0,086
III		142–144 (0,02)	—	1,5812	$5,60 \pm 0,1$	0,137
IV		100–103 (0,04)	1,1343	1,4862	$0,47 \pm 0,03$	1,640
V		118–120 (0,02)	1,0885	1,4786	$0,35 \pm 0,03$	2,190
VI		120–140 (0,03)	1,0071	1,4729	$0,22 \pm 0,02$	3,503
VII		129–130 (0,07)	1,2460	1,5080	$0,21 \pm 0,02$	3,650
VIII		117–118 (0,02)	1,2374	1,5012	$0,11 \pm 0,01$	7,010
IX		133–134 (0,02)	1,3068	1,5092	$0,14 \pm 0,01$	5,505

поликарбодимидообразования существенно зависит от строения катализатора и от природы эндоциклического заместителя при фосфоре. Наибольшей активностью обладают окиси третичных фосфинов. Введение эфирного кислорода вызвало понижение скорости реакции в  $\sim 50$  раз. Введение хлора в эфирный радикал привело к дальнейшему уменьшению скорости образования поликарбодимида. Таким образом, в изученном ряду соединений проявляется определенная зависимость констант скорости реакции от электроотрицательности заместителей при фосфоре, подтверждающая нуклеофильную природу фосфорильных катализаторов в реакции поликарбодимидообразования. Это согласуется с выводами, сделанными при изучении реакций моноизоцианатов [9, 13, 15]. Однако в пределах групп однотипных катализаторов (эфиры фосфолена) с близкими значениями констант заместителей строгая корреляция нарушается, как это наблюдалось и ранее [10].

Реакция катализитического карбодиимидообразования при данной концентрации катализатора подчиняется кинетическим закономерностям реакции первого порядка. Следовательно, время достижения определенной степени конверсии не зависит от начальной концентрации изоцианата, но зависит от активности катализатора и его концентрации. На этом основании можно ориентировочно оценить пригодность катализатора для заданных процессов. Так, при получении вспененных полимеров, как правило, необходимо, чтобы конверсия 90% ( $p=0,9$ ) достигалась не более чем за 5 мин. ( $\tau=300$  сек.). Для этого катализаторы должны обеспечивать протекание реакции с эффективной константой псевдопервого порядка, равной

$$k' = \frac{\ln \frac{1}{1-p}}{\tau} =$$

$$= \frac{\ln \frac{1}{1-0,9}}{300} = 0,0077 \text{ сек}^{-1}$$

Зная экспериментальные значения констант реакции второго порядка для изучаемых катализаторов (таблица), по формуле  $[Kt]_{300}^{c,9} = k'/k'' = 0,0077/k''$  моль/л определили необходимые концентрации фосфоленов для выполнения поставленных условий. Сравнение данных таблиц показывает, что для получения вспененных полимеров в условиях жестких требований к скорости процесса реально пригодными являются только катализаторы I – III.

Рис. 1. Кинетические кривые реакции образования поликарбодиимида из ДФМДИ (0,95 моль/л) в бензole при 80,1° в присутствии катализаторов I, II–V, VII–IX (0,02 моль/л)

Сравнение данных таблиц показывает, что для получения вспененных полимеров в условиях жестких требований к скорости процесса реально пригодными являются только катализаторы I – III.

Эти же катализаторы были исследованы и в реакции получения мономерного дифенилкарбодиимида из фенилизоцианата. Реакцию проводили в кипящем  $CCl_4$ . Кинетические графики в координатах реакции первого

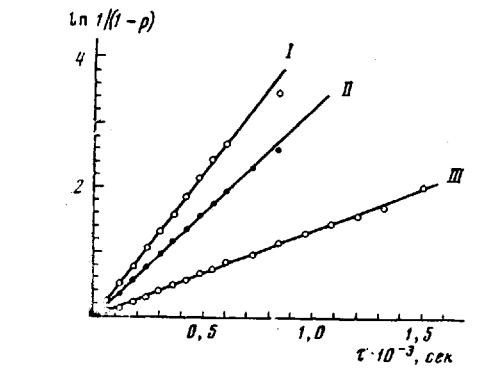


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость  $\ln [1/(1-p)]$  от времени реакции образования дифенилкарбодиимида из фенилизоцианата ( $c=1,081$  моль/л) в  $CCl_4$  при 76,8° в присутствии катализаторов I–III (0,02 моль/л)

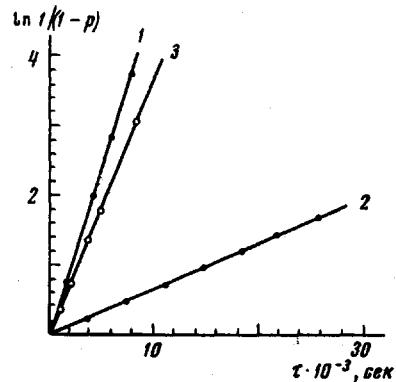


Рис. 2

Рис. 3. Зависимость  $\ln [1/(1-p)]$  от времени реакции образования поликарбодиимида из ДФМДИ ( $c=0,95$  моль/л) в бензole при 80,1° в присутствии I ( $9,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (3), V ( $1,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л) (2) и смеси I и V в тех же количествах (1)

порядка приведены на рис. 2. Константы скорости реакции второго порядка, полученные из отношения констант первого порядка к концентрации катализаторов, имеют следующие значения (л/моль·сек): для этилфосфолена I  $21,9 \cdot 10^{-2}$ , для метилфосфолена II  $16,0 \cdot 10^{-2}$  и для фенилфосфолена III  $6,7 \cdot 10^{-2}$ . Эти значения как по своему порядку, так и по последовательности хорошо согласуются с результатами, полученными с диизоцианатом.

В эксперименте с использованием комбинации двух катализаторов (рис. 3) показано, что катализитический эффект имеет аддитивный характер.

1-Оксо-1-этил-3-метилфосфолен-2 (I) [16], 1-оксо-1-метил-3-метилфосфолен-3 (II) [17] и 1-оксо-1-фенил-3-метилфосфолен-2 (III) [16] получены по описанным методикам путем выдерживания при комнатной температуре эквимолярных смесей соответствующего органилдихлорfosфина и изопрена в течение 7—40 суток и последующего гидролиза образовавшихся аддуктов.

1-Оксо-1-метокси-3-(IV), 1-оксо-1-этокси-3-(V) и 1-оксо-1-алкокси-3-метилфосфолен-3 (VI) получены этерификацией легкодоступного 1-оксо-1-хлор-3-метилфосфолена-3 [18] соответствующими спиртами в присутствии триэтиламина (IV, V) или без него (VI) по методикам [19].

**Получение 1-оксо-1-(2-хлорэтокси)-3-метилфосфолена-2 (VII).** К 52,7 г 1-оксо-1-хлор-3-метилфосфолена-2 при перемешивании и охлаждении в присутствии нескольких капель  $TiCl_4$  медленно по каплям добавляли 15,4 г охлажденной окиси этилена. По завершении экзотермической реакции содержимое колбы выдерживали в течение 2 час. при комнатной температуре и еще час при 90—95°. Через сутки двукратной фракционной перегонки выделено 36 г (53%) продукта VII.

Найдено, %: С 43,30; Н 6,42; Cl 18,36; Р 15,69;  $MR_D$  46,56.  $C_7H_{12}ClO_2P$ . Вычислено, %: С 43,21; Н 6,21; Cl 18,22; Р 15,92;  $MR_D$  46,47.

**Получение 1-оксо-1-(2-хлорэтокси)-3-метилфосфолена-3 (VIII).** В условиях предыдущего эксперимента из 52,7 г 1-оксо-1-хлор-3-метилфосфолена-3 и 15,4 г окиси этилена получили 34,3 г (50%) VIII.

Найдено, %: С 43,30; Н 6,42; Cl 18,36; Р 15,69;  $MR_D$  46,56.  $C_7H_{12}ClO_2P$ . Вычислено, %: С 43,21; Н 6,21; Cl 18,22; Р 15,92;  $MR_D$  46,47.

**Получение 1-оксо-1-(1-хлорметил-2-хлорэтокси)-3-метилфосфолена-3 (IX).** В условиях синтеза VII из 60,2 г 1-оксо-1-хлор-3-метилфосфолена-3 и 37,0 г эпихлоргидрина получили 49,0 г (50%) IX.

Найдено, %: С 38,93; Н 5,69; Cl 29,45; Р 12,96;  $MR_D$  55,56.  $C_8H_{13}Cl_2O_2P$ . Вычислено, %: С 39,53; Н 5,39; Cl 29,17; Р 12,74;  $MR_D$  55,95.

Бензол обезвоживали изоцианатом и дважды перегоняли; т. кип. 80,1°,  $n_D^{20}$  1,5017;  $CCl_4$  суспензия хлористым кальцием и перегоняли; т. кип. 76,5—77,0°,  $n_D^{20}$  1,4600; дифенилметандиизоцианат использовали после двукратной перекристаллизации из гептана и суспензии в вакууме до постоянного веса; т. пл. 39°; фенилизоцианат перед использованием перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 61—62°/18 тор,  $n_D^{20}$  1,5350.

**Кинетические эксперименты с ДФМДИ.** К кипящему раствору исследуемой концентрации ДФМДИ в бензоле, выдержанному в течение 20 мин. для стабилизации уровня дефлекции при постоянном токе аргона, добавляли 1 мл раствора катализатора в бензоле. Количество выделившегося  $CO_2$  определяли по привесу поглотительных трубок, заполненных аскаритом. Система, состоящая из двух попарно включаемых, съемных, герметично перекрывающихся наборов поглотителей, позволяла фиксировать количество выделившегося газа в любой момент времени. Отношение выделившегося к теоретическому количеству газа принимали за степень конверсии  $p$ . Относительная точность определений  $\pm 3\%$ .

**Кинетические эксперименты с фенилизоцианатом.** К кипящему раствору фенилизоцианата в  $CCl_4$  (7 мл), выдержанному в течение 30 мин. для стабилизации уровня дефлекции, добавляли 0,55 мл раствора катализатора в  $CCl_4$ . Образовавшийся рабочий раствор имел концентрацию фенилизоцианата 1,081 моль/л и катализаторов 0,02 моль/л. Выделившуюся двуокись углерода собирали в газовую бюретку. Отношение объема выделившегося газа к теоретическому, приведенному к условиям опыта, принимали за степень конверсии  $p$ .

В обеих сериях кинетических экспериментов по графикам  $In[1/(1-p)] = f(t)$  определяли кажущиеся константы скорости первого порядка. По отношению последних к концентрации катализаторов получали значение констант реакции второго порядка.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
16 XII 1974

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского филиала АН СССР

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Bernard, A. J. Doheny, Пат. ФРГ 1802082, 1969; Англ. пат. 1234946; пат. США 3657161; Chem. Abstrs, 71, 62063, 1969.
2. A. LaSpina, K. J. Kraft, R. Schlibs, Пат. ФРГ 2042902, 1972; Chem. Abstrs, 77, 20671, 1972.
3. A. LaSpina, J. Vogel, H. Piechota, R. Schlibs, Пат. ФРГ 2100621, 1972; Chem. Abstrs, 77, 153186, 1972.
4. Б. В. Бочаров, Успехи химии, 34, 488, 1965.
5. A. McLaughlin, H. G. Nadeau, J. S. Rose, Пат. ФРГ 2208336, 1972; Chem. Abstrs, 78, 85295, 1973.
6. H. Noke, R. Platz, E. Wegner, Бельг. пат. 657835, 1965; Chem. Abstrs, 64, 17817, 1966.
7. C. Reich, Пат. США 3755242, 1973, Chem. Abstrs, 79, 147012, 1973.
8. J. J. Monagle, J. Organ. Chem., 27, 3851, 1962.
9. J. J. Monagle, T. W. Campbell, H. F. McShane, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4288, 1962.
10. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, К. М. Ивановская, Докл. АН СССР, 170, 585, 1966.
11. K. Hunger, Tetrahedron Letters, 1966, 5929.
12. H. Ulrich, B. Tucker, A. K. Sayigh, J. Organ. Chem., 32, 1360, 1967.
13. G. Ostrogovich, F. Kerek, A. Buzas, N. Doca, Tetrahedron Letters, 25, 1875, 1969.
14. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, К. М. Ивановская, Р. Р. Шагидуллин, С. А. Самарцева, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2079.
15. Ф. С. Губерман, М. И. Бахитов, Е. В. Кузнецов, Ж. общ. химии, 44, 754, 1974.
16. W. B. McCormac, Пат. США 2663757; Chem. Abstrs, 49, 7601, 1955.
17. L. D. Quin, J. P. Gratz, T. P. Barket, J. Organ. Chem., 33, 1034, 1968.
18. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Ю. Ф. Таренко, Авт. свид. 250140, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 26.
19. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Р. С. Гиниятуллин, Р. Р. Шагидуллин, И. А. Студенчева, Р. С. Гараев, В. В. Помазанов, Хим.-фарм. ж., 7, 27, 1973.