

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1977

УДК 541(64+127) : 547(239+415)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ТРЕТИЧНЫЙ АМИН — ОКИСЬ АЛКИЛЕНА

*P. П. Тигер, И. Г. Бадаева, С. П. Бондаренко,
С. Г. Энтелис*

Изучены кинетические закономерности циклической тримеризации NCO-групп на примере тримеризации *m*-хлорфенилизоцианата в присутствии каталитической системы триэтилендиамин — окись пропилена и кинетика образования активных центров в системе. Предполагается, что в ходе процесса происходит образование нового, высокоэффективного катализатора матричного типа, в котором роль матрицы играет тример, содержащий три активных центра, способных к одновременной координации трех молекул мономера.

Реакции циклической тримеризации изоцианатов были открыты Гофманом более 100 лет назад, но до последнего времени даже в препаративной органической химии они практически не находили применения. Недавно в связи с появлением ряда новых эффективных катализаторов интерес к реакциям циклической тримеризации чрезвычайно возрос [1]. Использование специфических каталитических систем позволило исключить в ряде случаев протекание побочных процессов, сопровождающих тримеризацию, главным из которых является процесс циклической димеризации NCO-групп. Появилась возможность использования циклотримеризации с целью пространственной спивки олигомеров с концевыми NCO-группами и модификации уретановых материалов за счет введения в полимерную сетку довольно термостойких (до 300°) изоциануратных колец. В настоящее время описан ряд рецептур, весьма перспективных в технологическом отношении [2, 3], но ограниченные сведения о кинетических закономерностях тримеризации и отсутствие представлений о механизме катализа на различных каталитических системах не дают возможности управлять процессом тримеризации на рациональной основе.

Из многочисленных катализаторов тримеризации (обзоры [1, 4]) следует выделить каталитические системы на основе третичных аминов в комбинации с такими сокатализаторами, как окиси алкиленов, альдегиды, имины. Тримеризация на этих каталитических системах протекает при умеренных температурах со 100%-ной конверсией NCO-групп и сравнительно легко регулируется. С технологической точки зрения существенным является S-образный вид кинетических кривых тримеризации на этих каталитических системах, что дает возможность при сравнительно низкой вязкости исходной композиции успеть осуществить ее перемешивание и заливку в форму.

Попытки количественного исследования тримеризации изоцианатов на каталитической системе третичный амин — эпоксид посвящены лишь две работы [5, 6], и содержащийся в них материал оказывается совершенно недостаточным для формирования представлений о механизме реакции и природе катализа.

В настоящей работе на примере реакции тримеризации *m*-хлорфенилизоцианата (ХФИЦ) в присутствии катализитической системы триэтилендиамин (ТЭДА) – окись пропилена (ОП) изучены основные кинетические закономерности циклической тримеризации NCO-групп, кинетика взаимодействия между компонентами катализатора и делаются выводы о механизме катализа.

Кинетику тримеризации исследовали в растворе в диоксане при 25°. Концентрации ХФИЦ, ТЭДА и ОП варьировали в диапазонах 0,2–0,6, 2·10⁻³–1·10⁻² и 0,08–2,0 моль/л соответственно. Для изучения кинетики использовали метод ИК-спектроскопии.

В определенные моменты времени из термостатируемого реактора отбирали пробы, помещали в кюветы из CaF₂ толщиной 0,02 мм и снимали их ИК-спектры на приборе UR-20 в области 1550–2500 см⁻¹. Наличие интенсивных полос валентных колебаний C=O-связи в димерном (1790 см⁻¹) и тримерном (1710 см⁻¹) кольцах и полосы валентных колебаний N=C=O-группы (2260 см⁻¹) давало возможность после специальной градуировки (оптическая плотность – концентрация) количественно измерять концентрации реагента и продуктов во времени. Отклонения от закона Ламберта – Бера раствором мономера и тримера, связанные с автоассоциацией, наблюдались примерно с концентрации, равной ~0,25 моль/л.

Кинетику взаимодействия между компонентами катализитической системы ТЭДА и ОП проводили методом УФ-спектроскопии (Specord UV-VIS) по убыли оптической плотности ТЭДА в водном диоксане при $\lambda=230$ нм в избытке ОП. При концентрациях ТЭДА $\sim(3\text{--}6)\cdot10^{-3}$ моль/л закон Ламберта – Бера соблюдается, и кинетические кривые в координатах оптическая плотность D – время описываются уравнением первого порядка. Реакцию проводили в герметичной кварцевой кювете толщиной 1 см, помещенной в термостатируемый кюветодержатель спектрофотометра.

Исходные вещества и растворитель перед использованием подвергали специальной очистке и осушке. ХФИЦ марки х.ч. перегоняли в вакууме при 47°/1–2 тор и хранили под аргоном в запаянных ампулах. ОП, перегнанную на колонке, сушили над CaH₂ и перемораживали перед использованием в ампулы под аргоном. ТЭДА возгоняли при слабом нагревании на поверхность, охлаждаемую жидким азотом. Диоксан марки ч. освобождали от перекисей кипячением с сернокислым закисным железом, сушили и перегоняли над натрием; содержание воды по Фишеру 0,02–0,04%. Наличие следов воды в диоксане после обычной сушки легко фиксировалось по ИК-спектрам после введения в него ХФИЦ и ТЭДА: в результате быстропротекающего гидролиза* в ИК-спектре раствора появлялись полосы замещенной мочевины при 1740 и 1550 см⁻¹ и CO₂ при 2360 см⁻¹. Для лучшей осушки такой диоксан кипятили с ХФИЦ и затем многократно перегоняли под аргоном. Содержание непрореагированного изоцианата контролировали после каждой перегонки по УФ-спектрам поглощения.

Кинетические закономерности тримеризации. Типичные кинетические кривые убыли мономера и увеличения концентрации тримера на изученной катализитической системе имеют S-образный характер. При пересчете на степень превращения α наблюдается совпадение обеих кинетических кривых, вплоть до 100%-ного превращения (рис. 1). Это обстоятельство и тот факт, что в ходе тримеризации в присутствии ТЭДА и ОП не наблюдалось образования димера по крайней мере в количестве, фиксируемом методом ИК-спектроскопии, свидетельствует о полном превращении мономера в циклический тример в условиях эксперимента.

Исследование зависимостей максимальной скорости w_{\max} реакции** и величины индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ от концентраций компонентов катализитической системы показало, что с увеличением [ТЭДА] и [ОП] происходит снижение $\tau_{\text{инд}}$ и возрастание w_{\max} . В табл. 1 приведены данные о влиянии концентраций ТЭДА и ОП на w_{\max} , $\tau_{\text{инд}}$, τ_b , τ_{\max} (τ_{\max} – время достижения максимальной скорости) при $[\text{ХФИЦ}]_0 \approx \text{const}$.

При варьировании концентрации изоцианата происходит изменение как $\tau_{\text{инд}}$, так и w_{\max} , причем при уменьшении концентрации мономера

* Катализитический гидролиз ХФИЦ в присутствии ТЭДА подробно изучен в работе [7].

** w_{\max} (моль/л·мин) находили путем графического дифференцирования кинетической кривой $\alpha-t$ и отнесения величины наклона (мий⁻¹) в точке перегиба к исходной концентрации мономера. За величину $\tau_{\text{инд}}$ принимали время, отсекаемое на оси абсцисс касательной к кривой $\alpha-t$ в точке τ_{\max} .

S-образная форма кинетических кривых становится менее четко выраженной. На рис. 2 приведены данные о зависимости w_{\max} от исходной концентрации мономера при постоянных концентрациях компонентов катализитической системы. Как видно, с увеличением $[ХФИЦ]_0$ происходит рост w_{\max} . Порядок реакции по RNCO, найденный из этих данных графически в координатах $\lg w_{\max} - \lg [RNCO]_0$, равен $\approx 2,6$.

Следует отметить, что в отсутствие ОП процесс тримеризации на ТЭДА в диоксане при используемых в работе концентрациях катализатора проходит крайне медленно (свыше 50 час.) без индукционного периода по

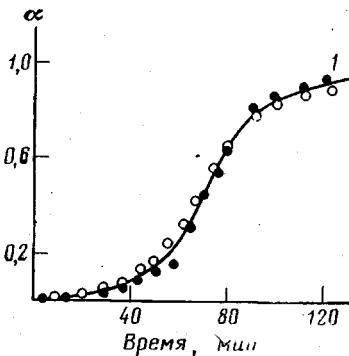
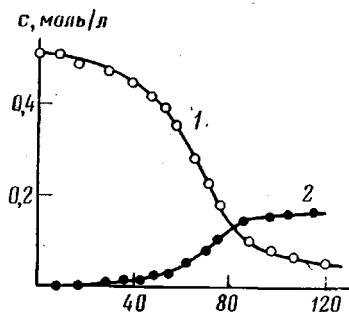


Рис. 1

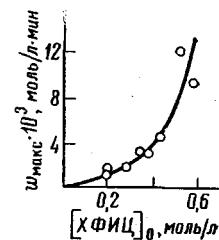


Рис. 2

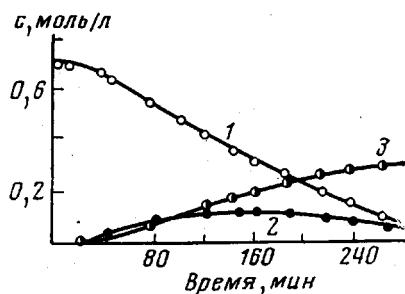


Рис. 3

Рис. 1. Типичные кинетические кривые тримеризации: 1 — расход мономера, 2 — образование тримера

Рис. 2. Зависимость w_{\max} от исходной концентрации ХФИЦ ($[ТЭДА] \approx 2,3 \cdot 10^{-3}$; $[ОП] \approx 2,0$ моль/л)

Рис. 3. Кинетика распада димера в присутствии ТЭДА ($1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и ОП ($1,95$ моль/л): 1 — димер, 2 — мономер, 3 — тример

мономеру. Кинетические кривые образования тримера имеют, однако, слабо выраженный S-образный характер.

Циклический димер не является промежуточным продуктом тримеризации на данной катализитической системе. Специальными опытами было показано, что добавки димера в систему, содержащую мономер и катализатор (ТЭДА—ОП), не влияют ни на форму кинетических кривых тримеризации, ни на величины $\tau_{\text{инд}}$ и w_{\max} . Более того, как видно из рис. 3, в присутствии ТЭДА—ОП димер ХФИЦ медленно распадается, превращаясь в тример, причем в ходе реакции вначале образуется мономер, концентрация которого во времени проходит через максимум.

В отсутствие ТЭДА и ОП добавки тримера не катализируют реакцию, что позволяет не включать в рассмотрение простой механизм автокатализа конечным продуктом, способный формально объяснить S-образную форму кинетических кривых. Подробное рассмотрение вопроса о роли тримера, которая в данной реакции весьма специфична, будет проведено ниже при обсуждении результатов.

Наблюдающийся на опыте S-образный вид кинетических кривых нельзя объяснить лишь медленным образованием активных центров из ТЭДА и ОП. Так, выдерживание каталитической системы амин — окись без мономера в течение 2 час. при использующихся в работе концентрациях компонентов катализатора не снимает индукционного периода. Даже при суточной выдержке системы амин — окись индукционный период при

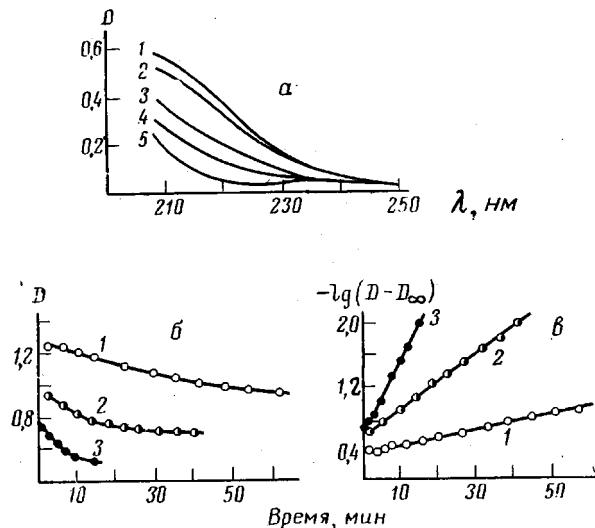


Рис. 4. УФ-спектры ТЭДА в водном растворе диоксана в присутствии ОП: 1 – 4, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 15, 5 – 30 мин. (а), типичные кинетические кривые реакции (б) и их полулогарифмические анаморфозы (в); б, в: [ОП] = 0,97 (1), 0,85 (2) и 1,0 моль/л (3); $[H_2O]$ = 5,0 (1), 17,5 (2) и 27,9 моль/л (3)

тримеризации имеет место, причем $\tau_{\text{инд}}$ возрастает, а $w_{\text{макс}}$ несколько снижается по сравнению со стандартными опытами, в которых ТЭДА, ОП и ХФИЦ вводили в реакцию одновременно.

Взаимодействие между компонентами каталитической системы. Естественно предполагать, что активные центры, инициирующие циклотримеризацию изоцианата, образуются при взаимодействии ТЭДА и ОП. Известно, в частности [8, 9], что третичные амины являются катализаторами реакций раскрытия эпоксидного кольца α -окисей и их полимеризации. В данной работе было установлено, что при используемых концентра-

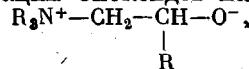
Таблица 1

Влияние компонентов каталитической системы на кинетические характеристики процесса тримеризации

[ХФИЦ]	$[TEDA] \cdot 10^2$	[ОП]	$\tau_{\text{инд}}$	$\tau_{\text{макс}}$	$\tau_{1/2}$	$w_{\text{макс}} \cdot 10^3$, моль/л · мин	$\alpha_{\text{макс}}$	$k_{\phi} [Ox]_0 \cdot 10^4$, мин ⁻¹	$C \cdot \tau_{\text{инд}} \cdot 10^4$	$C \cdot \tau_{\text{макс}} \cdot 10^4$
	моль/л								моль/л	
0,49	1,04	0,080	57	80	155	3,7	~0,25	0,96	0,520	0,730
0,58	0,99	0,127	40	63	140	5,8	~0,25	1,5	0,594	0,891
0,50	0,99	0,440	25	40	44	11,5	~0,37	5,3	1,290	2,080
0,53	1,01	0,530	23	38	42	13,2	~0,38	6,4	1,510	2,420
0,50	0,97	0,990	19	30	38	15,5	~0,38	12,0	2,230	3,380
0,56	1,10	1,260	13	23	25	18,5	~0,40	15,0	2,200	3,540
0,57	1,06	1,760	10	17	17	22,8	~0,38	21,0	2,220	3,710
0,52	0,20	0,450	106	145	158	4,9	~0,35	5,4	1,120	1,500
0,60	0,20	1,050	74	103	103	10,0	~0,35	13,0	1,800	2,360
0,56	0,20	1,540	70	93	94	12,3	~0,40	18,0	2,480	3,140
0,52	0,23	1,950	50	73	72	12,0	~0,40	23,0	2,400	3,610

циях ТЭДА и ОП, ведущих процесс циклотримеризации R₃CO в диоксане, очень медленно протекает полимеризация окиси с образованием низкомолекулярного полиоксипропиленгликоля. Характерной особенностью образующегося полимера является наличие в его ИК-спектре наряду с полосами валентных колебаний OH-групп полос валентных колебаний C=C-связи в области 1640–1690 cm^{-1} и деформационных колебаний C–H при C=C-связи при 1410–1420 cm^{-1} .

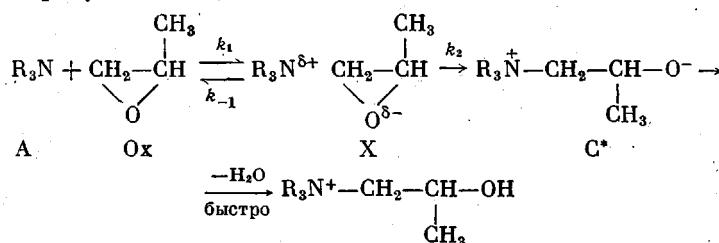
В литературе распространены представления [9] о том, что первичными активными центрами роста цепи при полимеризации эпоксидов на третичных аминах являются цвиттер-ионы типа



хотя прямых доказательств их образования до сих пор, к сожалению, нет. Поскольку в результате актов передачи цепи (отрыв протона от CH₃-группы ОП, взаимодействие со следами влаги и др.) происходит образование гидроксилсодержащих макромолекул, не следует исключать также возможность образования в системе ионных пар типа алкоголятов четвертичного аммония R₃NHO⁺.

Примем в качестве гипотезы, что цвиттер-ионы или ионные пары, ведущие полимеризацию окиси пропилена, являются также и активными центрами циклотримеризации изоцианата в присутствии каталитической системы ТЭДА – ОП. Для формально-кинетического анализа схемы тримеризации вопрос о химической природе активных центров не имеет принципиального значения. Важно лишь то, что их образование происходит во времени при взаимодействии амина с окисью. Связь скорости тримеризации с концентрацией активных центров можно установить, зная константу скорости их образования в системе. При этом следует либо исключить, либо качественно учесть расход первичных активных центров на рост цепи полиоксипропиленгликоля. Обрыв цепи на стадии образования первичных цвиттер-ионов можно, в частности, осуществить путем проведения реакции в присутствии протонодонорных добавок, например воды.

В ряде работ по кинетике реакций аминов с эпоксидами принимается [10–12], что в протонодонорных средах лимитирующей стадией реакции является стадия раскрытия эпоксидного кольца с образованием цвиттер-иона, превращение которого в аминосигмат проходит быстро путем переноса протона от молекулы растворителя. Полагая, что образованию цвиттер-иона C* предшествует равновесная стадия комплексообразования между реагентами, можно представить следующую схему реакции амина с окисью в присутствии воды:



При условии стационарности по [X] его концентрация в растворе [X]=k₁[A][Ox]/(k₋₁+k₂) и при k₋₁»k₂ (быстро устанавливающееся равновесие) выражение для скорости реакции приобретает вид:

$$w = k_2[X] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][\text{Ox}] = K k_2 [A][\text{Ox}] = k_{\text{эфф}} [A][\text{Ox}],$$

где K – константа равновесия образования X, k_{эфф}=Kk₂ (л/моль·сек).

В избытке окиси по сравнению с амином наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, измеряемая по убыли концентрации амина в системе, имеет вид: k_{набл}=k_{эфф}[Ox] сек⁻¹.

Из рис. 4 виден характер изменения во времени УФ-спектра ТЭДА в водном диоксане в избытке окиси пропилена. На том же рисунке приведены типичные кинетические кривые D — время и их полулогарифмические анаморфозы в координатах уравнения первого порядка. Ниже приведены данные о зависимости $k_{\text{набл}}$ от концентрации ТЭДА и ОП в воде при 25° , свидетельствующие о первом порядке реакции по каждому реагенту*

[ТЭДА]. $\cdot 10^5$, моль/л	3,8	5,6	5,0	3,3	4,3
[ОП], моль/л	0,104	0,108	0,294	0,300	0,870
$k_{\text{набл}} \cdot 10^3$, сек $^{-1}$	1,4	1,4	3,4	3,1	9,9

В табл. 2 приведены константы скорости исследуемой реакции в зависимости от состава растворителя вода — диоксан в избытке ОП. Увеличение $k_{\text{эф}}$ с ростом концентрации воды, играющей роль полярного компонента

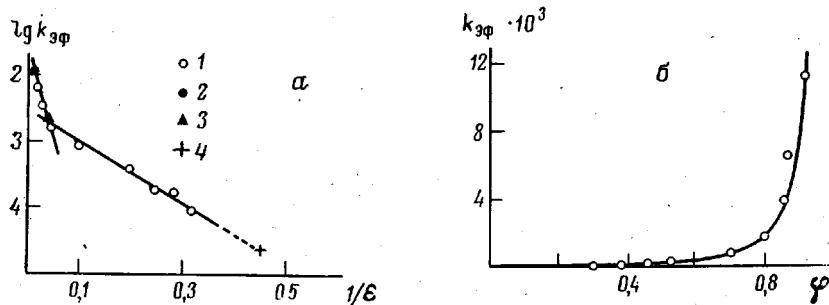


Рис. 5. Зависимость $k_{\text{эф}}$ реакции ТЭДА с ОП от $1/\epsilon$: 1 — водный диоксан, 2 — вода, 3 — этанол, 4 — диоксан (а) и зависимость $k_{\text{эф}}$ от мольной доли ф амина, связанного водородной связью с водой (б)

та растворителя, легко понять, поскольку в лимитирующей стадии реакции происходит разделение зарядов, которому способствует увеличение диэлектрической постоянной среды.

В соответствии с электростатической теорией влияния растворителя [13] при мономолекулярном превращении полярной молекулы, протекающем с разделением зарядов, должна наблюдаться линейная связь между $\lg k_{\text{эф}}$ и $1/\epsilon$, где ϵ — диэлектрическая постоянная среды. Как видно из рис. 5, а, во всем интервале ϵ эта зависимость не выполняется. Несмотря на это, можно провести экстраполяцию линейного участка к чистому диоксану ($\epsilon=2,23$) и получить значение константы скорости образования $C^* k_{\text{эф}} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек. Отклонения от электростатической теории связаны со специфической сольватацией реагирующих частиц и переходного состояния за счет образования Н-связи с водой. Используя значение константы равновесия ТЭДА — H_2O в диоксане ($K=0,23$ л/моль [7]), можно показать, что в области $\epsilon > 20$ ($\phi > 0,8$) большая часть ТЭДА присутствует в системе в виде комплекса с водой (рис. 5, б).

В рамках электростатической теории влияния среды [13] увеличение наклона прямой в координатах $\lg k_{\text{эф}} - 1/\epsilon$ в этом интервале ϵ может быть связано с увеличением дипольных моментов ТЭДА и переходного состояния в результате образования комплексов с водородной связью.

Связь скорости тримеризации с концентрацией активных центров. Используя константу скорости реакции ТЭДА с ОП в диоксане, найденную экстраполяцией кинетических данных, полученных в условиях, обеспечивающих обрыв цепи на стадии образования цвиттер-ионов, и зная закон накопления C^* в системе

$$[C^*] = [T\text{ЭДА}]_0 (1 - e^{-k_{\text{эф}}(0x)_0 t}),$$

оценим $[C^*]$ в опытах по тримеризации ХФИЦ.

* Как видно из кинетических кривых и их анаморфоз (рис. 4, б), в начале реакции ТЭДА с ОП наблюдается небольшой индукционный период, объяснение которому в данной работе найти не удалось.

В табл. 1 приведены значения C^* к моментам $\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\text{макс}}$ при различных концентрациях компонентов катализитической системы. Видно, что концентрация активных центров в системе на 2 порядка ниже исходной концентрации ТЭДА. Значение $[C^*]$ при $\tau_{\text{макс}}$ всего в 1,5 раза выше $[C^*]$ при $\tau_{\text{инд}}$, хотя скорость тримеризации к моменту времени $\tau_{\text{макс}}$ возрастает очень резко по сравнению со скоростью реакции к моменту времени $\tau_{\text{инд}}$.

Связь между $w_{\text{макс}}$ и $[C^*]$ при $\tau_{\text{макс}}$ приведена на рис. 6. Из построения этой зависимости в билогарифмических координатах следует, что порядок

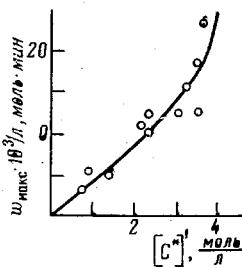


Рис. 6

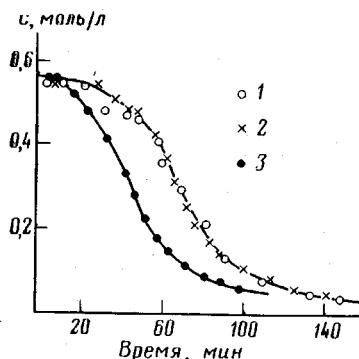


Рис. 8

Рис. 6. Связь $w_{\text{макс}}$ тримеризации с $[C^*]'$ — концентрацией активных центров C^* при $\tau_{\text{макс}}$ без учета расхода C^*

Рис. 7. Влияние добавок тримера на скорость тримеризации:

а: 1 — тример (0,08 моль/л), полученный на одном ТЭДА; 2 — тример (0,06 моль/л), полученный на ТЭДА — ОП; б: 1 — реакция до введения свежей порции мономера; 2 — реакция со свежей порцией мономера (добавлена в момент времени нуль после разрыва на оси абсцисс) в системе при $[\text{TЭДА}] = 2,2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ОП}] = 1,95 \text{ моль/л}$

Рис. 8. Влияние образования матричного катализатора на вид кинетической кривой и скорость тримеризации при $[\text{TЭДА}] = 2,2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ОП}] = 2,0 \text{ моль/л}$:

1 — в отсутствие добавок тримера; 2 — с добавкой 0,52 моль/л тримера одновременно с мономером, ТЭДА и ОП; 3 — тример (0,51 моль/л) введен в систему ТЭДА — ОП за 70 мин. ($\tau_{\text{макс}}$) до введения мономера

реакции по активным центрам меняется от первого до примерно третьего. Следует отметить, что расчет $[C^*]$ проводился без учета расхода этих центров в дальнейших стадиях роста и обрыва цепи полиоксиэтилен-гликоля. Учет расхода C^* должен был бы привести к еще более резкой форме зависимости $w_{\text{макс}}$ от $[C^*]$ при $\tau_{\text{макс}}$.

Особенности «автокатализитического» действия тримера и матричный механизм катализа. Отсутствие пропорциональности между концентрацией цвиттер-ионов и максимальной скоростью тримеризации заставляет предположить, что активные центры в ходе реакции претерпевают трансформацию, приводящую к увеличению их катализитической способности. Такое предположение может быть дополнительно обосновано рядом экс-

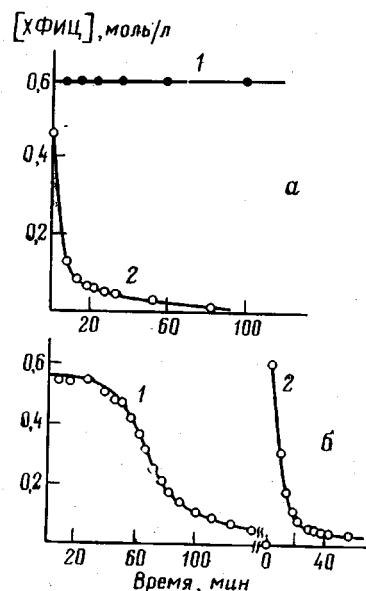


Рис. 7

периментальных фактов, полученных при исследовании влияния добавок тримера на скорость тримеризации ХФИЦ и характер кинетических кри-
вых.

Как видно из рис. 7, а, в отсутствие ТЭДА и ОП в диоксане добавки тримера, синтезированного на ТЭДА без сокатализатора, не ведут тримеризации изоцианата, в то время как в присутствии тримера, полученного на системе ТЭДА – ОП, реакция идет очень быстро и без индукционного периода. Аналогичные результаты были получены без предварительного выделения тримера. Так, после полного исчезновения мономера в систему,

Таблица 2

Константы скорости взаимодействия ТЭДА с ОП в системе
вода – диоксан при 25°; [ТЭДА] ~10⁻⁵ моль/л

[ОП] моль/л	[H ₂ O]	<i>e</i> смеси	<i>k</i> _{набл} · 10 ⁴ , сек ⁻¹	<i>k</i> _{эфф} · 10 ⁴ , л/моль·сек
0,1–1,0	55,5	78,0	*	110
1,00	36,3	52,0	62	62
1,01	27,9	37,5	38	38
0,85	17,5	20,0	13	15
0,80	10,9	10,7	6,5	8,1
0,97	5,0	5,1	3,9	4,0
0,81	3,5	4,1	1,7	2,1
2,80	2,6	3,6	4,7	1,7
0,56	1,9	3,2	0,46	0,82

* Данные по *k*_{набл} в воде см. выше.

содержащую образовавшийся тример и исходные компоненты катализатора, была введена свежая порция мономера. Реакция при этом протекала без индукционного периода (рис. 7, б). В том случае, если тримеризация проводилась на одном ТЭДА, введение новой порции мономера после окончания процесса не приводило в отличие от вышеописанного опыта к резкому увеличению расхода NCO-групп.

Изложенные выше результаты однозначно указывают на наличие взаимодействия между С* и образовавшимся в ходе реакции тримером, что приводит к модификации активного центра. В литературе имеются сведения о высокой комплексообразующей способности тримеров изоцианатов [14, 15]. Комплексы тримеров с такими органическими растворителями, как ацетон и ДМФ, образуются очень легко и настолько прочны, что распадаются лишь в вакууме при нагревании до 100–200°. Полагая, что в нашем случае образуются комплексы тримера с С*, можно понять, почему тример, полученный на системе ТЭДА – ОП, будучи выделенным простым переосаждением из раствора, активно ведет тримеризацию.

Наблюдаемый на опыте близкий к третьему порядок реакции по [С*] и концентрации мономера к моменту времени τ_{\max} позволяет предположить, что тример играет роль матрицы, на которой группируются три активных центра. Такая структура нового, матричного катализатора позволяет координироваться на нем сразу трем молекулам мономера.

Вопрос о природе матричного катализатора, образующегося в ходе тримеризации, должен явиться предметом специального исследования. Лишь в первом приближении можно принять, что те же цвиттер-ионы или ионные пары, инициирующие тримеризацию в начальный период реакции, практически без изменения оказываются «закрепленными» на молекуле тримера. Однако то, что матричный катализатор должен содержать три активных центра, почти не вызывает сомнения.

На основе представлений о матричном катализе можно с единных позиций объяснить активность ряда катализитических систем тримеризации [1]: амин — окись, амин — альдегид, амин — имин, алкоголяты металлов, соли некоторых карбоновых кислот и др. Во всех случаях возможно образование циклических тримерных ассоциатов на матрице-тримере, состоящих либо из компонентов катализатор — сокатализатор, взаимодействующих друг с другом с разрывом или частичной поляризацией связей, либо из ионных пар типа RO-Me^+ , RCOO-Me^+ . Своеобразным аналогом матричного катализатора тримеризации является 2,4,6-три-(диметиламинометил)фенол, содержащий три аминогруппы, закрепленные через CH_2 -группу на бензольном кольце [2]. Этот катализатор в отсутствие сокатализатора, как было нами установлено, ведет тримеризацию значительно активнее ТЭДА и без индукционного периода.

В заключение следует отметить, что идея об образовании в ходе реакции нового, более активного, чем C^* , катализатора может быть использована для регулирования скорости тримеризации. Так, выдерживая катализическую систему ТЭДА — ОП с тримером в течение времени, необходимого для достижения w_{\max} при данных концентрациях ТЭДА и ОП, можно практически снять индукционный период (рис. 8). С позиций представлений о матричном катализе эти результаты легко понять: во время выдержки происходит образование более активного, чем в отсутствие тримера, катализатора тримеризации. Варьируя время выдержки и концентрацию матрицы — тримера, можно в широких пределах менять скорость реакции, и, если это необходимо, проводить процесс вообще без индукционного периода.

Анализ кинетической схемы матричного катализа циклотримеризации изоцианатов будет приведен нами позднее.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Успехи химии, 41, 1672, 1972.
2. L. Nicholas, G. T. Gmitter, J. Cellular. Plast., 1, 85, 1965.
3. B. Gerhard, J. Detlef, Plaste und Kautschuk, 23, 177, 1976.
4. А. Фаркас, Г. Миллс, Сб. Катализ. Полуфункциональные катализаторы и сложные реакции, «Мир», 1965.
5. B. D. Beitchman, Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. Development, 5, 35, 1966.
6. Г. Н. Петров, Л. Я. Паннопорт, Ф. С. Коган, Высокомолек. соед., Б11, 828, 1969.
7. Р. П. Тигер, И. Г. Бадаева, С. П. Бондаренко, Кинетика и катализ 18, № 1, 1977.
8. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1966.
9. J. Tanaka, M. Tomio, H. Kakiuchi, J. Macromolec. Sci., A1, 471, 1967.
10. J. Hansson. A Kinetic study of the addition of amines to propylene oxide, Lund, 1955.
11. J. Hansson, Svensk. Kem. Tidskr, 66, 287, 351, 1954.
12. J. Hansson, Svensk. Kem. Tidskr., 67, 246, 256, 263, 1955.
13. С. Г. Энгелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», 1973.
14. Y. Iwakura, K. Uno, V. Kabayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2551, 1966.
15. R. Tsuzuki, K. Ichikawa, N. Kase, J. Organ. Chem., 25, 1009, 1960.