

УДК 541. (64+127):547 (233+422)

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОЦИАНАТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ТРЕТИЧНЫЙ
АМИН – ОКИСЬ АЛКИЛЕНА, МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
НА АНАЛОГОВОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ**

**C. П. Бондаренко, Р. П. Тигер, И. Г. Бадаева,
А. Ю. Архипов, С. Г. Энтелис**

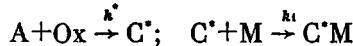
С помощью аналоговой вычислительной машины проведено моделирование процесса тримеризации изоцианатов на катализитической системе третичный амин – окись алкилена. Все кинетические закономерности описываются схемой, включающей образование в ходе реакции нового катализатора, содержащего три активных центра, расположенных на матрице-тримере. Особенностью матричного катализатора является кооперативный характер действия его активных центров.

Кинетические закономерности циклической тримеризации *m*-хлорфенилизоцианата на катализитической системе триэтилендиамин (ТЭДА) – окись пропилена (ОП) и особенности «автокатализического» действия тримера, установленные в [1], позволили сделать предположение о матричном механизме катализа циклотримеризации изоцианатов.

В настоящее время не ясно, за счет каких сил и каким образом на матрице-тримере могут располагаться три активных центра так, чтобы матричный катализатор, образовавшийся в растворе, начал очень эффективно «печатать» дочерние молекулы тримера. Сама природа активных центров, образующихся при взаимодействии между компонентами катализатора, пока не ясна и предположение об их цвиттер-ионном характере или структуре типа ионной пары является лишь рабочей гипотезой и требует прямой экспериментальной проверки.

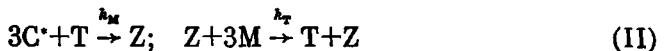
В случае матричного механизма катализа кинетическая схема тримеризации оказывается весьма специфичной, и ее анализ представляет существенный интерес. Данная работа посвящена моделированию матричного механизма циклотримеризации с помощью аналоговой вычислительной машины (АВМ).

Анализ кинетической схемы с помощью АВМ. Кинетическая схема механизма матричного катализа циклотримеризации может быть разбита на две части. В первой в ряде последовательных стадий присоединения мономера (M) к активному центру (C^*), образующемуся из амина (A) и окиси (Ox), происходит образование тримера (T), выступающего, пользуясь термином теории автокатализических реакций [2], в качестве «затравки».



Вторая часть схемы должна включать, в соответствии с развиваемыми представлениями [1], стадию образования матричного катализатора Z,

содержащего три активных центра и способного к быстрой координации трех молекул мономера с образованием конечного продукта *



Схемы (I), (II) не включают обратных стадий. Вопрос о правомочности такой записи кинетической схемы будет рассмотрен ниже.

Система дифференциальных уравнений, соответствующая схемам (I), (II), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= -k^*[A][Ox]; \quad d[Ox]/dt = -k^*[A][Ox] \\ d[C^*]/dt &= k^*[A][Ox] - k_1[C^*][M] + k_3[C^*MM][M] - 3k_m[C^*]^3[T] \\ d[C^*M]/dt &= k_1[C^*][M] - k_2[C^*M][M]; \quad d[C^*MM]/dt = \\ &= k_2[C^*M][M] - k_3[C^*MM][M] \\ d[M]/dt &= -k_1[C^*][M] - k_2[C^*M][M] - k_3[C^*MM][M] - 3k_r[Z][M]^3 \\ d[Z]/dt &= k_m[C^*]^3[T]; \quad d[T]/dt = k_3[C^*MM][M] - k_m[C^*]^3T + k_rZM^3 \end{aligned}$$

Аналитическое решение столь сложной системы дифференциальных уравнений практически невозможно. По-видимому, единственным в настоящее время методом, позволяющим быстро проанализировать соответствие нашей кинетической схемы экспериментальным закономерностям, является моделирование ее на АВМ.

Конструкция машины позволяет собрать электрическую схему, изменения напряжений в узлах которой описывались бы теми же дифференциальными уравнениями, что и изменение концентраций во времени различных частиц в кинетической схеме. Таким образом, напряжения в узлах схемы соответствуют концентрациям частиц, а величины сопротивлений — константам скоростей их образования или расхода. Изменение во времени концентраций исходных, промежуточных и конечных веществ при выбранных значениях констант скоростей фиксируется на экране осциллографа. Полученные кривые можно сопоставлять с экспериментальными, согласовав величины напряжений в электрической модели с реальными параметрами эксперимента (концентрациями) через систему масштабов.

Некоторые трудности моделирования на АВМ сложных кинетических схем связаны обычно с необходимостью варьирования большого количества констант [3]. В нашем случае можно попытаться, не меняя физической сущности процесса, упростить систему дифференциальных уравнений и уменьшить количество варьируемых параметров. Можно принять, в частности, что относительно медленное образование «затравочного» количества тримера в схеме (I) протекает с константой скорости k_{ϕ} . Формально это означает равенство скоростей последовательного присоединения M к C^* , C^*M и C^*MM . При таком подходе первый порядок по мономеру в стадии образования «затравки» сохраняется, что соответствует экспериментальным данным. Кроме того, было установлено [1], что константа скорости образования C^* очень мала и поэтому выражение для экспоненциального поступления C^* в систему для нашего случая сравнительно быстрого протекания тримеризации можно разложить в ряд и ограничиться линейным членом.

* Запись стадии $Z + 3M \rightarrow T + Z$ основана на данных о близком к третьему порядке реакции по M в момент t_{\max} — время достижения максимальной скорости [1]. Естественно, что вероятность соударения Z одновременно с тремя молекулами M крайне мала и, по-видимому, в действительности процесс присоединения M к Z протекает последовательно и завершается мономолекулярным распадом образующегося комплекса ($Z \cdot 3M$). Упрощенная запись этой части схемы, которая по существу не нарушает физической картины явления, вызвана необходимостью уменьшить число дифференциальных уравнений, описывающих процесс.

В указанных выше предположениях исходная система дифференциальных уравнений принимает вид

$$\begin{aligned} d[C^*]/dt &= k^*[A]_0[Ox]_0 - 3k_m[C^*]^3 \cdot T; \\ d[M]/dt &= -3k_{\phi}[C^*] \cdot [M] - 3k_t[Z] \cdot [M]^3 \\ d[Z]/dt &= k_m[C^*]^3 \cdot [T]; \\ d[T]/dt &= k_{\phi}[C^*][M] - k_m[C^*]^3 \cdot [T] + k_t[Z] \cdot [M]^3 \end{aligned}$$

и включает лишь четыре константы скорости, ответственные за образование C^* k^* , «затравочного» количества тримера k_{ϕ} , матричного катализатора k_m и образование тримера на последнем k_t .

Электрическая схема, соответствующая этой системе дифференциальных уравнений, приведена на рис. 1. Расход тримера на образование матричного катализатора, вследствие малой концентрации последнего, в ней не учитывался. Схема была реализована на базе двух машин типа МН-7. Она позволяет, варьируя исходные концентрации M , C^* , Z и T при выбранных значениях констант, провести на машине весь эксперимент по тримеризации, описанный в работе [1], и сопоставить полученные закономерности.

Вообще говоря, в случае правильно выбранной схемы путем подбора констант можно получить хорошее соответствие экспериментальных и расчетных кривых, что при достаточно полном эксперименте позволяет найти точные значения констант элементарных стадий процесса. Однако машина МН-7 не могла быть использована для количественного описания процесса в силу несовершенства ее конструктивных параметров. Между тем для поставленной в данной работе цели — установление механизма процесса — вполне достаточным является полукачественное описание всех кинетических закономерностей.

Для моделирования формы исходных кинетических кривых константы скоростей отдельных стадий процесса подбирали таким образом, чтобы отличие экспериментальных и расчетных кривых убыли мономера и увеличения концентрации тримера в системе было минимальным. При подобранных значениях констант на машине была проведена серия экспериментов, аналогичных по смыслу описанным в работе [1].

При исходной «концентрации мономера» (т. е. напряжении), равной 100 в, варьировалась скорость поступления активных центров C^* в систему ($k^*[A]_0[Ox]_0 = 7-70$ в/сек). При постоянной величине $k^*[A]_0[Ox]_0 = 20$ в/сек варьировалась начальная концентрация мономера в интервале 100–20 в. На рис. 2 приведены полученные кинетические кривые убыли мономера в системе. Видно, что в качественном отношении вид кривых и их поведение в зависимости от начальных условий полностью имитируют полученные экспериментально [1] кинетические кривые *.

На рис. 3 показано, каким образом на форме кинетических кривых отражается варьирование значений констант скоростей различных стадий. Изменение k_{ϕ} в основном сказывается на начальном участке кривой, k_m — на участке максимальной скорости и k_t — на конечной стадии процесса. Это обстоятельство существенно упростило подбор констант и позволило однозначно установить такую их комбинацию, при которой расчетные кинетические кривые наилучшим образом соответствовали экспериментальным.

Отметим, что именно такого рода анализ позволил исключить из рассмотрения обратимость реакций. При моделировании полной схемы процесса с учетом обратимости всех стадий было показано, что константы ско-

* Здесь и далее приводятся кинетические кривые реакции по мономеру. При моделировании на АВМ, так же как и при экспериментальном исследовании кинетики [1], кинетические кривые по мономеру и тримеру в координатах степень превращения α — время t практически совпадают.

ности обратных реакций малы и ими можно пренебречь, не нарушая хорошего соответствия расчета и эксперимента.

Преимуществом анализа кинетических схем с помощью АВМ является не только быстрота получения и наглядность результатов, но также возможность наблюдения за изменением во времени концентраций промежу-

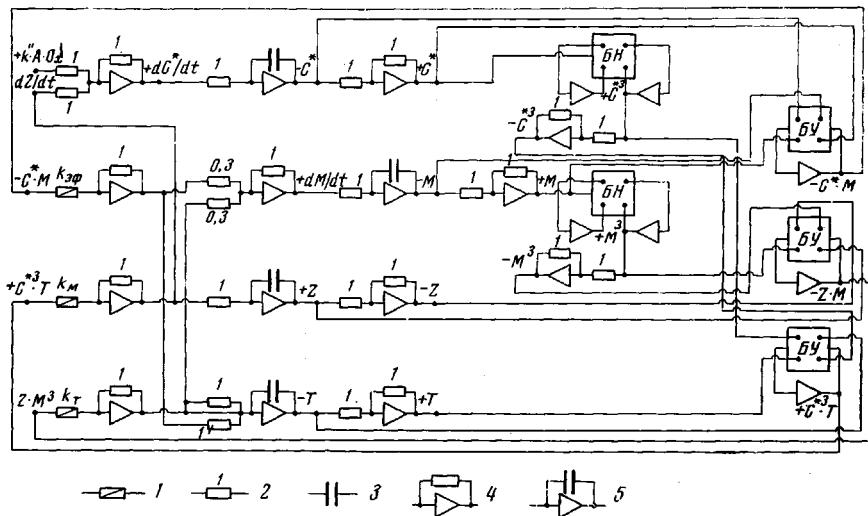


Рис. 1. Функциональная схема кинетической модели процесса:

1 — переменное сопротивление; 2 — постоянное сопротивление 1 Мом, 3 — конденсатор 1 мкФ, 4 — инвертирующий усилитель; 5 — интегрирующий усилитель; БН — блок нелинейности, БУ — блок умножения

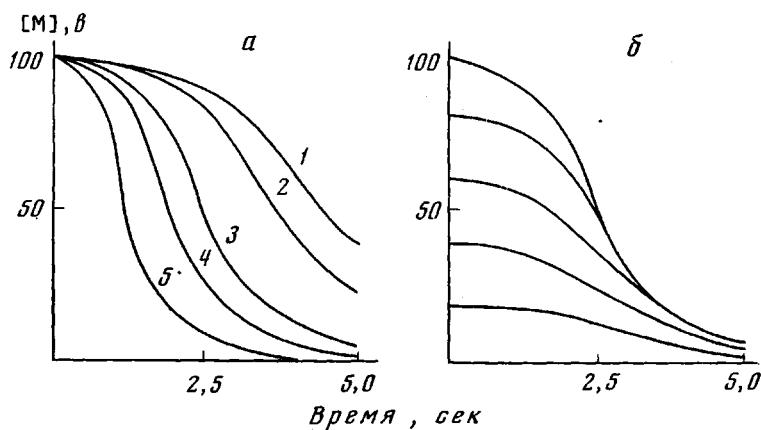


Рис. 2. Кинетические кривые убыли мономера:
 a — $[M]_0 = \text{const}$; $k^*[A]_0 [Ox]_0$ возрастает от 1 к 5; b — $k^*[A]_0 [Ox]_0 = \text{const}$; $[M]_0$ — варьируется

точных частиц и скоростей этих изменений. В большинстве случаев экспериментально эти характеристики системы измерять не удается. На рис. 4 приведены кривые, демонстрирующие характер изменения во времени концентраций M , C^* , Z и соответствующих производных по времени в системе в зависимости от скорости инициирования и начальной концентрации мономера *.

Моделирование кинетических закономерностей. Как было показано выше, принятая схема механизма тримеризации хорошо моделирует экспе-

* Кривые на рис. 4 приведены в разных, удобных для совместной демонстрации масштабах.

риментально наблюдаемые кинетические кривые и отражает изменение формы кривых при варьировании начальных условий. Однако основным аргументом в пользу той или иной схемы при ее анализе с помощью АВМ должно служить не столько совпадение расчетных кинетических кривых с экспериментальными, сколько правильное отражение всех кинетических закономерностей со всеми их характерными особенностями.

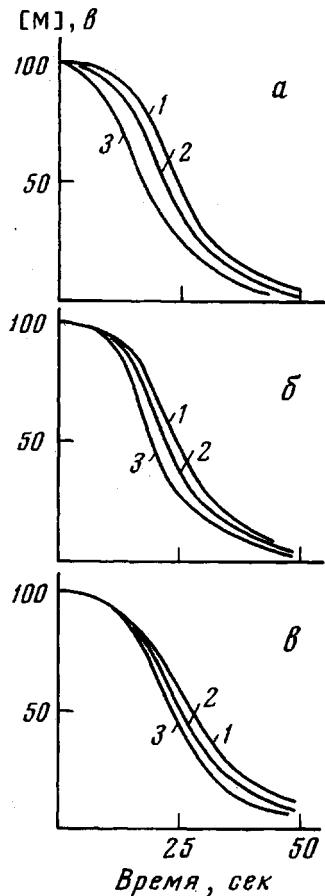


Рис. 3

Рис. 3. Влияние изменения величин констант $k_{\text{эф}}$ (а), k_m (б) и k_t (в) на форму кинетической кривой убыли мономера; величины констант возрастают от 1 к 3

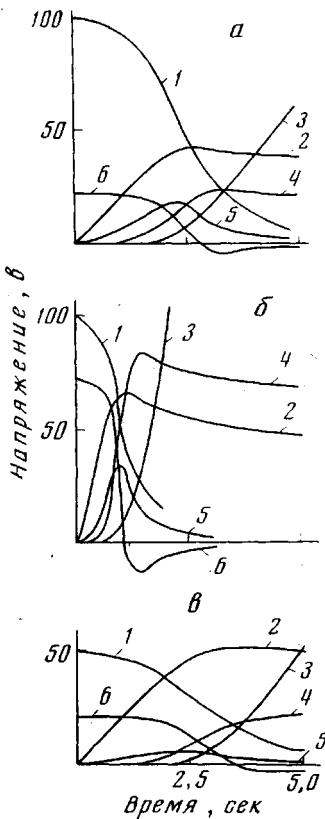


Рис. 4

Рис. 4. Изменение концентраций M , C^* и Z и соответствующих скоростей в ходе процесса; $[M]_0$, б: 100 (а, б), 50 (в); $k^*[A]_0[\text{Ox}]_0$, б/сек: 20 (а, в), 70 (б):

1 — $[M]$, 2 — $[C^*]$, 3 — $[Z]$, 4 — $d[Z]/dt$, 5 — $d[M]/dt$, 6 — $d[C^*]/dt$

Из рис. 5 видно, что в нашем случае наиболее характерные экспериментальные и расчетные зависимости максимальной скорости реакции $w_{\text{макс}}$ и величины индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ от концентрации компонентов катализитической системы хорошо совпадают. Приведенная на рис. 6, а зависимость $w_{\text{макс}}$ от исходной концентрации мономера также имитирует характер соответствующей экспериментальной зависимости, приведенной в [1].

В работе [1] была приведена зависимость $w_{\text{макс}}$ от C^* , где C^* — концентрация активных центров к моменту времени $\tau_{\text{макс}}$, рассчитанная без учета их убыли на образование матричного катализатора. Та же зависимость может быть промоделирована на АВМ (рис. 6, б).

Моделирование схемы на АВМ позволило не только описать наблюдаемые экспериментально кинетические закономерности, но и предсказать некоторые из них, до сих пор еще не полученные, и тем самым уточнить направление дальнейших исследований. Так, например, можно показать (рис. 7, а), что введение в систему перед началом реакции матричного катализатора Z приводит к уменьшению индукционного периода и возраста-

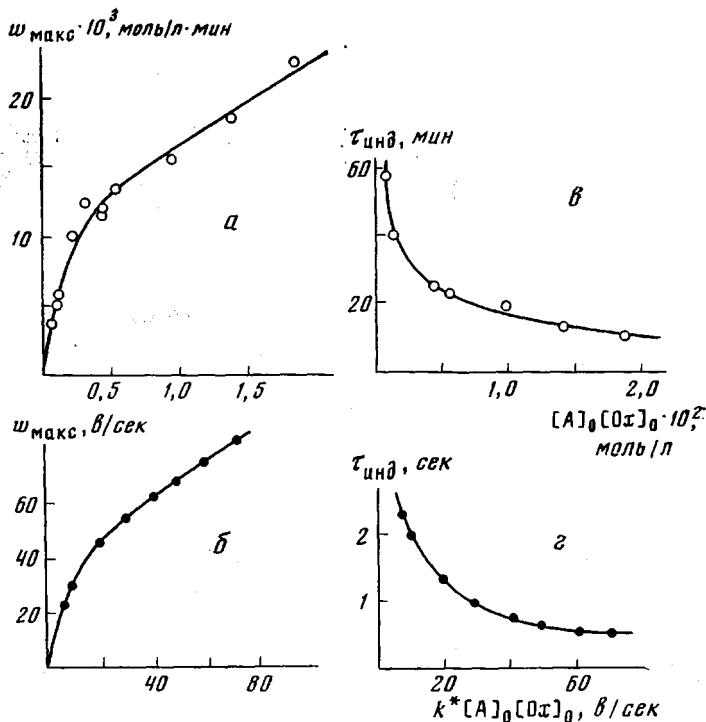
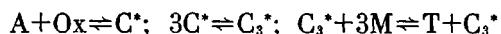


Рис. 5. Экспериментальная (цит. по [1]) (а, в) и расчетная (б, г) зависимости w_{\max} (а, б) и $\tau_{\text{инд}}$ (в, г) от произведения начальных концентраций компонентов катализитической системы

нию максимальной скорости. Серия кривых с различными концентрациями Z приведена на рис. 7, а, из которого видно, что, увеличивая концентрацию Z в системе, можно осуществить тримеризацию практически без индукционного периода. Введение тримера в систему в начале реакции значительно меньше сказывается на процессе, чем введение Z (рис. 7, б). Предсказываемое уменьшение индукционного периода при введении мономера в систему, в которой до начала реакции присутствовали T и Z, уже отмечалось ранее (в [1]), однако разделения влияния добавок Z и T на характер кинетических кривых до сих пор не было проведено.

Таким образом моделирование схемы матричного катализа показало полное соответствие ее экспериментальным данным.

Отметим, что рассмотренная схема не была единственной, исследованной в данной работе. Были, в частности, проанализированы на АВМ различные варианты схемы простого последовательного присоединения M к образующемуся во времени из A и Ox активному центру без предположения об образовании нового катализатора в ходе процесса, а также схема матричного катализа, в соответствии с которой образование «затравочно-го» количества тримера происходило по следующему механизму:



Последняя схема основана на идее о возможности предварительной ассоциации активных центров в тримеры. В этом случае роль конечного продукта при образовании катализатора Z сводилась бы к стабилизации уже существующего в растворе ассоциата C_3^* . Как с учетом, так и без учета обратимости стадий ни одна из перечисленных выше схем не давала даже качественного соответствия с экспериментом.

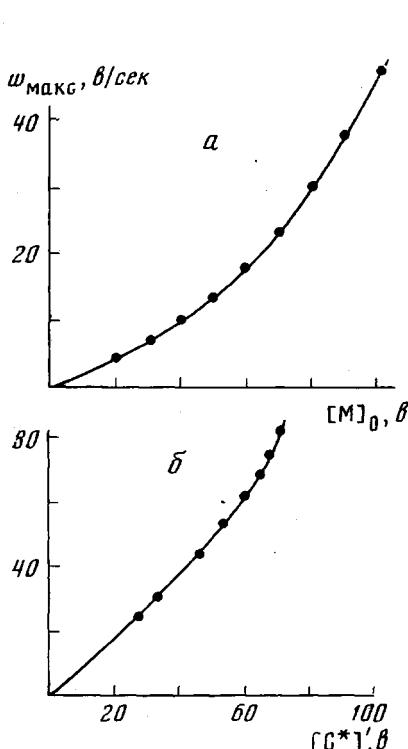


Рис. 6

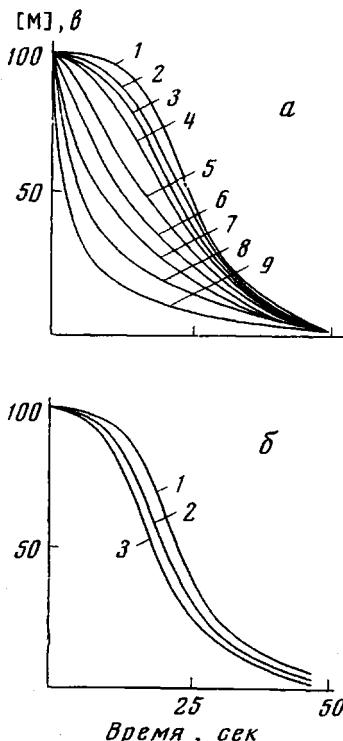


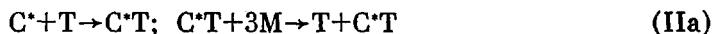
Рис. 7

Рис. 6. Зависимости w_{\max} от $[M]_0$ при $k^*[A]_0[Ox]_0 = \text{const}$ (а) и от $[C^*]$ (б), где $[C^*]' = k^*[A]_0[Ox]_0 t_{\max}$

Рис. 7. Влияние добавок Z и T на форму кинетической кривой убыли мономера:

$[M]_0 = 100 \text{ моль/л}$, $k^*[A]_0[Ox]_0 = 20 \text{ моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$, а — $[Z]$ растет от 1 к 9 в интервале 0—16 с; б — $[T]$, растет от 1 к 3 в интервале 2,3—20 с

Следует особо рассмотреть схему реакции, не включающую стадию образования качественно нового (матричного) катализатора, а предусматривающую лишь активацию C^* за счет комплексообразования с конечным продуктом. В таком предположении схема (II) переходит в схему



Необходимость анализа такой схемы связана с тем, что она принципиально не противоречит экспериментальным данным. Было лишь установлено [1], что «автоускорение» реакции является следствием образования нового катализатора в результате взаимодействия тримера с катализической системой. Прямых же доказательств матричной природы этого катализатора пока не получено.

Моделирование на АВМ схем (I), (IIa) показало, что исходные кинетические кривые, полученные на основе такого механизма катализа, качественно имитируют экспериментальные кривые. Однако всю совокупность кинетических закономерностей тримеризации не удается смоделировать в

рамках этого механизма. Так, например, на рис. 8 приведена зависимость w_{\max} от $[C^*]'$, которая, как легко заметить из сравнения с рис. 7, б и рис. 8 в работе [1], в корне противоречит экспериментальным фактам. Последнее обстоятельство, вообще говоря, становится понятным, так как увеличение порядка реакции по C^* от первого до третьего, характерное для матричного механизма, не может наблюдаться при простой активации исходного катализатора, как предполагается в схеме (IIа).

Следует обратить внимание на то, что в отличие от классической теории автокаталитических реакций в случае матричного механизма ката-

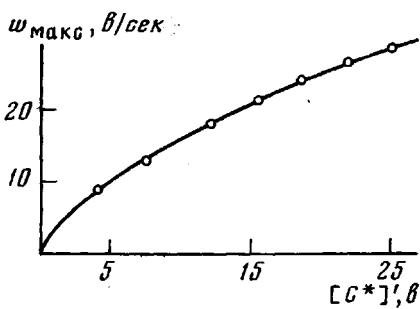


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость w_{\max} от $[C^*]'$ для схем (I), (IIа)

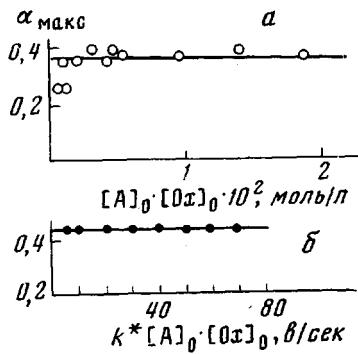


Рис. 9

Рис. 9. Поведение α_{\max} в зависимости от произведения начальных концентраций компонентов катализитической системы: а — экспериментальная (цит. по [1]); б — расчетная

лиза, при котором роль матрицы играет конечный продукт, изменяется величина α_{\max} — значение степени превращения, при которой наблюдается максимальная скорость процесса. В случае простой автокаталитической реакции третьего порядка, как следует из теории [2], $\alpha_{\max}=1/4$. В нашем случае как эксперимент, так и расчет схем (I), (II) на АВМ дает значение $\alpha_{\max}>1/4$ (рис. 9). Величина α_{\max} является важным критерием механизма автокаталитической реакции [2] и, по-видимому, ее отклонение от $1/4$ в случае реакций третьего порядка может служить прямым указанием на образование в ходе процесса принципиально нового катализатора с участием конечного продукта. В том случае, когда роль тримера заключается лишь в образовании комплекса с C^* состава 1 : 1 (схема (II, а)), расчетное значение α_{\max} оказывается равным $1/4$, т. е. совпадает с величиной α_{\max} для классического случая автокатализа третьего порядка. Вопрос об α_{\max} как критерии механизма, в котором конечный продукт участвует в образовании нового катализитически активного центра, представляет особый интерес и требует детального аналитического рассмотрения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Тигер, И. Г. Бадаева, С. П. Бондаренко, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A19, 419, 1977.
2. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 263.
3. J. Janata, Computers in Chemistry and Instrumentation, v. 3, N. Y., 1973, p. 209,