

УДК 541.64:547.551.546.47

**ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ АРИЛЦИАНАТОВ
В ПРИСУТСТВИИ $ZnCl_2$**

*Бончук А. К., Кравченко М. А., Френкель Ц. М.,
Панкратов В. А., Коршак В. В., Виноградова С. В.*

Методом двойного калориметра изучена кинетика циклотримеризации моно- и диарилцианатов в присутствии $ZnCl_2$ в массе и в растворе в нитробензоле и дитоллилметане. Показано, что реакция протекает с ускорением. Определен порядок реакции по мономеру и катализатору, рассчитана энергия активации. Найдены величины тепловых эффектов полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана в нитробензоле и в массе ($-\Delta H = 214 \pm 14,7$ и $133 \pm 9,2$ кДж/моль соответственно).

Координационно-ненасыщенные соединения непереходных металлов, такие как $AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$ и др., способны катализировать полициклотримеризацию арилцианатов [1, 2]. При этом решающую роль могут играть процессы комплексообразования между катализатором, обладающим вакантными электронными орбитами, и мономером, содержащим неподделенные электронные пары и электронодонорные π -связи. Это дает основание полагать, что использование растворителей различной электронодонорной способности должно оказывать влияние на состав и структуру комплекса и, следовательно, на кинетику процесса.

Цель настоящей работы — изучение кинетики циклотримеризации моно- и диарилцианатов в массе и в растворителях различной природы (нитробензол и дитоллилметан) в присутствии катализатора $ZnCl_2$. Объектами исследования были выбраны фенилцианат (для изучения модельной реакции) и 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропан (ЦФП).

Кинетику полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана в присутствии $ZnCl_2$ изучали с помощью двойного калориметра. Скорость процесса измеряли по количеству выделяемой во времени теплоты. Глубину конверсии полициклотримеризации оценивали методом ИК-спектроскопии по уменьшению оптической плотности полосы поглощения OCN-группы в области $2240-2280$ cm^{-1} . При проведении реакции в массе в качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения CN_2 -группы (2970 cm^{-1}). ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20.

2,2-Бис-(4-цианатофенил)пропан и фенилцианат получали и очищали по методикам [3] и [4] соответственно.

Катализатор $ZnCl_2$, высушенный в вакууме при 200° , вносили в реакционную систему в виде раствора в абсолютированном сервом эфире, который удаляли затем из реакционной системы в вакууме.

На рис. 1 представлены кинетические кривые циклотримеризации фенилцианата в растворе в нитробензоле при 180° в зависимости от концентрации мономера. Как видно из рис. 1, модельная реакция протекает с ускорением. Максимальная скорость циклотримеризации линейно зависит от исходной концентрации фенилцианата (рис. 1, б).

При полициклотримеризации ЦФП в аналогичных условиях также наблюдается ускорение (рис. 2, а). Однако если при концентрации ЦФП до 2 моль/л максимальная скорость полициклотримеризации пропорциональна квадрату исходной концентрации мономера, то при дальнейшем

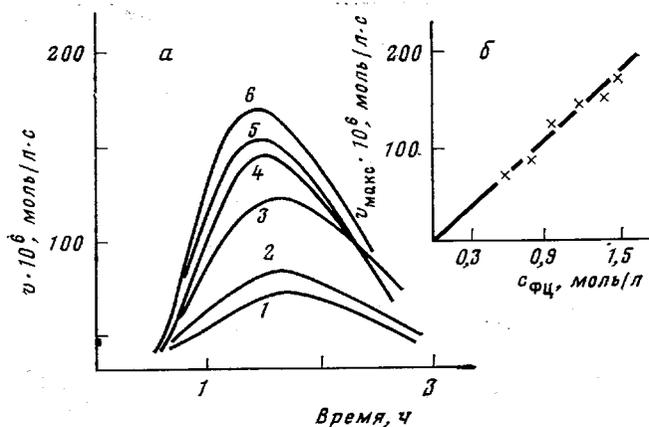


Рис. 1. Изменение во времени скорости циклотримеризации фенилцианата в нитробензоле при 180° (а) и зависимость максимальной скорости реакции от концентрации фенилцианата (ФЦ) (б): $c_{\text{ФЦ}}=0,6$ (1); 0,8 (2); 1,0 (3); 1,2 (4); 1,4 (5) и 1,5 моль/л (6). $c_{\text{ZnCl}_2}=1,5 \cdot 10^{-4}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}=4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л

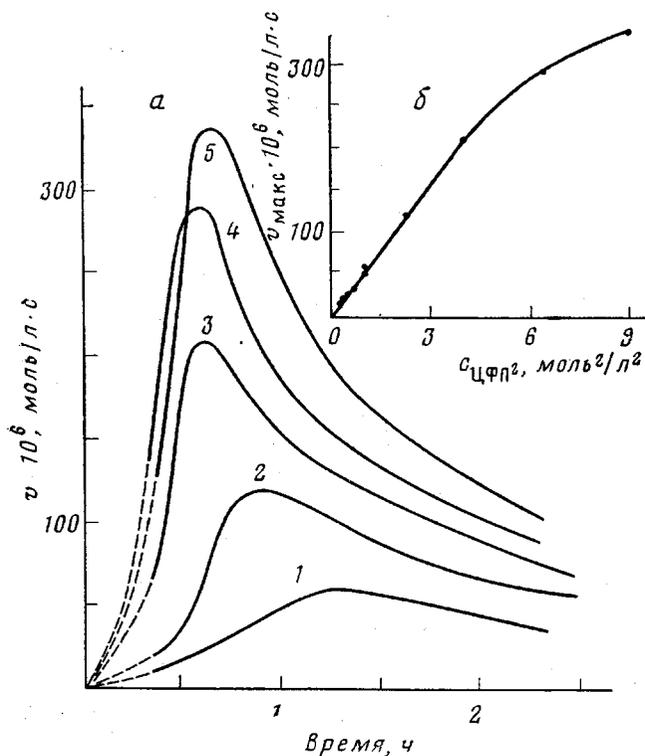


Рис. 2. Изменение во времени скорости полициклотримеризации ЦФП в нитробензоле при 180° (а) и зависимость максимальной скорости реакции от квадрата концентрации ЦФП (б): $c_{\text{ФП}}=1,0$ (1); 1,5 (2); 2,0 (3); 2,5 (4) и 3,0 (5). $c_{\text{ZnCl}_2}=0,4 \cdot 10^{-4}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}=7,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

увеличении концентрации порядок реакции по мономеру понижается (рис. 2, б).

С ростом концентрации катализатора ZnCl_2 максимальная скорость полициклотримеризации ЦФП возрастает линейно (рис. 3, а); по мере увеличения влажности реакционной среды она уменьшается (рис. 3, б).

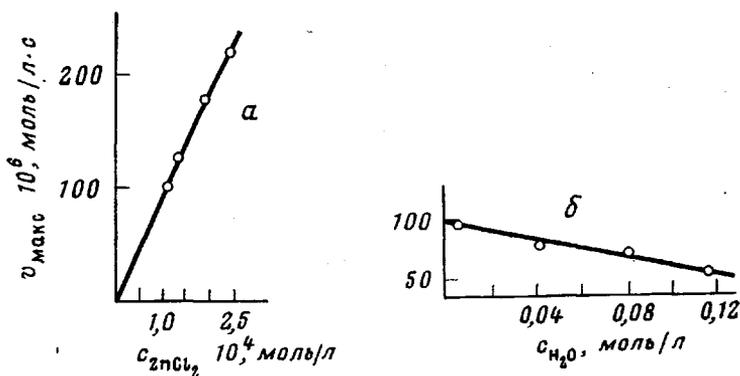


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости реакции от концентрации катализатора (а) и воды (б) в процессе полициклотримеризации ЦФП в нитробензоле при 180°: а — $c_{\text{ЦФП}}=0,7$; $c_{\text{H}_2\text{O}}=4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б — $c_{\text{ЦФП}}=0,7$; $c_{\text{ZnCl}_2}=1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

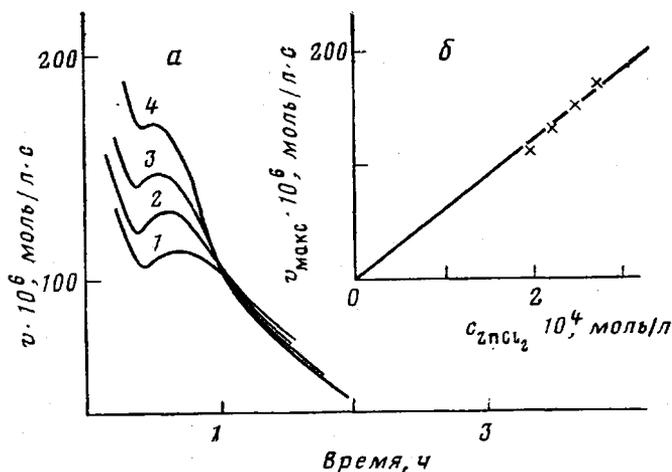


Рис. 4. Изменение во времени скорости полициклотримеризации ЦФП в дитолилметане при 180° (а) и зависимость максимальной скорости реакции от концентрации катализатора (б): $c_{\text{ZnCl}_2} \cdot 10^4$, моль/л: 1 — 2; 2 — 2,25; 3 — 2,5; 4 — 2,75. $c_{\text{ЦФП}}=1$, $c_{\text{H}_2\text{O}}=1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Путем графического интегрирования кинетических кривых скорость — время была определена величина теплового эффекта реакции полициклотримеризации ЦФП в растворе в нитробензоле, которая оказалась равной — $\Delta H=214 \pm 14,7$ кДж/моль.

Полициклотримеризацию ЦФП изучали также в растворе в дитолилметане при 180° в зависимости от концентрации мономера (в интервале 0,5–1 моль/л) и катализатора ZnCl_2 . В отличие от реакции в нитробензоле полициклотримеризация в дитолилметане начинается с максимальной скоростью. Однако вслед за уменьшением скорости наблюдается небольшое ускорение (рис. 4, а). Максимальная скорость на этом участке возрастает линейно с ростом концентрации ZnCl_2 (рис. 4, б). В изученном интервале концентраций мономера максимальная скорость полициклотримеризации ЦФП пропорциональна квадрату его концентрации. Эффективные константы скоростей полициклотримеризации ЦФП в нитробензоле и в дитолилметане при 180° равны 1,85 и 0,72 л²/моль²·с соответственно. Таким образом, природа растворителя оказывает влияние на характер кинетических кривых, хотя порядок по катализатору и мономеру остается одним и тем же, и эффективные константы скоростей отличаются незначительно.

Несомненный интерес представляло изучение полициклотримеризации ЦФП в присутствии $ZnCl_2$ в массе. Как видно из рис. 5, а она протекает с ускорением, как и в случае проведения реакции в растворе. С увеличением концентрации $ZnCl_2$ максимальная скорость возрастает пропорционально исходной концентрации катализатора (рис. 5, б). Следует отметить, что увеличение влажности системы, как и в случае проведения реакции в нитробензоле, замедляет полициклотримеризацию ЦФП в массе.

Измерение скорости полициклотримеризации ЦФП в массе в интервале температур $100-130^\circ$ показало, что эта реакция подчиняется Аррениусовской зависимости с энергией активации $75,3$ кДж/моль.

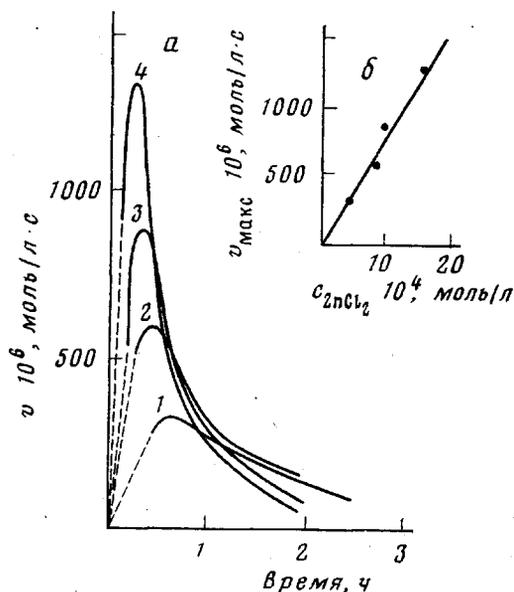
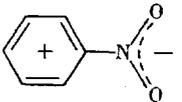


Рис. 5. Изменение во времени скорости полициклотримеризации ЦФП в массе при 120° (а) и зависимость максимальной скорости реакции от концентрации катализатора (б): $c_{ZnCl_2} \cdot 10^4$, моль/л: 1 — 5,0; 2 — 8,0; 3 — 10,0; 4 — 15. $c_{CFP} = 4,1$ моль/л

Тепловой эффект полициклотримеризации ЦФП в массе, определенный графическим интегрированием кинетических кривых, $-\Delta H = 133 \pm 9,2$ кДж/моль.

Для объяснения различия в характере кинетических кривых, полученных при полициклотримеризации ЦФП в нитробензоле и в дитолилметане, можно высказать следующие соображения. $ZnCl_2$ обладает склонностью к комплексообразованию с электронодонорными соединениями благодаря возможности $d-\pi$ -связывания между металлом и лигандом. Роль электронодонорного соединения в изучаемой нами системе может выполнять молекула мономера, что обусловлено наличием в NCO-группе неподеленной электронной пары атома азота и электронодонорных π -связей. Вследствие комплексообразования мономера с $ZnCl_2$ у атома углерода цианатной группы понижается электронная плотность и усиливается эффективный положительный заряд, благодаря чему повышается электрофильная реакционная способность цианатной группы и, следовательно, значительно увеличивается способность этой группы реагировать с другими молекулами мономера с образованием *симм*-триазинового кольца.

Однако $ZnCl_2$ способен образовывать комплексы и с присутствующей в системе водой. В зависимости от состава реакционной среды координационная сфера цинка может различаться составом и структурой. В случае проведения реакции в нитробензоле, например, можно ожидать образова-

ние сложного смешанного комплекса. Молекула нитробензола как bipolarного иона  [5] способна войти в координационную

сферу цинка и образовать связь с металлом. При этом связь цинка с кислородом воды $Zn \dots O$, по-видимому, ослабевает и молекула воды легче вытесняется из координационной сферы цинка более электроотрицательным атомом азота цианатной группы мономера с образованием промежуточного соединения.

При использовании в качестве растворителя дитолилметана находящиеся в координационной сфере цинка молекулы воды должны, согласно спектроскопическому ряду, легко вытесняться молекулами мономера с образованием промежуточного продукта.

С другой стороны, физическая и специфическая сольватация мономера растворителем также должна оказывать влияние на скорость полициклотримеризации. Можно предположить, что дитолилметан как неполярный растворитель, способный образовывать лишь слабые π -комплексы, в наименьшей степени будет взаимодействовать с исходным мономером. Нитробензол же способен образовывать достаточно прочные комплексы с мономером, в основном за счет физической сольватации, уменьшая тем самым его реакционную способность [6].

Всеми этими особенностями, по-видимому, обусловлены различия в характере кинетических кривых, полученных при полициклотримеризации ЦФП в присутствии $ZnCl_2$ в нитробензоле и в дитолилметане.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Martin D.* Cyansäureester. 1. Darstellung von Cyansäure — arylestern durch Thermolyse von Thiatriazolonen. — *Chem. Ber.*, 1964, V. 97, S. 2689.
2. *Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В.* Синтез полицианатов полициклотримеризацией ароматических и элементоорганических циановых эфиров. — *Успехи химии*, 1977, т. 46, вып. 3, с. 530.
3. *Виноградова С. В., Панкратов В. А., Пучин А. Г., Коршак В. В.* Дициановые эфиры бисфенолов. — *Изв. АН СССР. Серия химич.*, 1971, № 4, с. 837.
4. *Grigat E., Pütter R.* Chemie der Cyansäureester. 1. Cyansäureester aus Hydroxyverbindungen und Halogencyan. — *Chem. Ber.*, 1964, V. 97, S. 3012.
5. *Литвиненко Л. М., Олейник Н. М., Сорокин М. Н.* Влияние среды на некаталитическое и каталитическое ацилирование аминов. — *Укр. химич. ж.*, 1968, т. 34, № 4, с. 357.
6. *Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В.* Влияние природы растворителя на скорость полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана. — *Высокомолек. соед., А.*, 1977, т. 19, № 5, с. 1042.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.III.1980

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

POLYCYCLOTTRIMERIZATION OF ARYLCYANATES IN THE PRESENCE OF $ZnCl_2$

*Bonetskaya A. K., Kravtchenko M. A., Frenkel' Ts. M.,
Pankratov V. A., Korshak V. V., Vinogradova S. V.*

Summary

The kinetics of cyclotrimerization of mono- and diarylcyanates has been studied by double calorimeter method in the presence of $ZnCl_2$ in bulk and in nitrobenzene and ditolylmethane solutions. The acceleration of the reaction was shown. The order of the reaction toward a monomer and catalyst was found, and the activation energy was calculated. The values of thermal effect of polycyclotrimerization of 2,2-bis-(4-cyanatophenyl)propane in nitrobenzene and in bulk were found being equal to $-\Delta H=51.1 \pm 3.5$ kcal/mol and $-\Delta H=31.8 \pm 2.2$ kcal/mol respectively.