ЛИТЕРАТУРА

1. *Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 255.
2. *Gais R. E., Farmer R. G., O'Donnel J. H., O'Sullivan P. W.* In: IUPAC Macro Florence 1980, p. 154. (Prepr. v. 2/Pisa, s. a.).
3. *San Roman J., Madruga E. L.* In: IUPAC Macro Florence, 1980, p. 158. (Prepr., v. 2/ Pisa, s. a.).
4. *Rudin A., O'Driscoll K. F., Rumack M. S.* Polimer, 1981, v. 22, № 6, p. 740.
5. *Ушаков С. Н., Панарин Е. Ф.,* Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 5, с. 1102.
6. *Ушаков С. Н., Панарин Е. Ф.,* Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 2, с. 334.
7. *Николаев А. Ф., Ушаков С. Н., Вишневецкая Л. П., Воронова Н. А., Родина Э. И.* Высомолек. соед., 1962, т. 4, № 7, с. 1058.
8. *Katachi M., Liaw D. J., Nosakura Sh.* Polymer J., 1979, v. 11, № 12, p. 921.
9. *Соколова Т. А.* Ж. прикл. химии, 1955, т. 28, № 10, с. 1142.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 531.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического
каучука

Поступила в редакцию
19.VIII.1982

УДК 541(127+64)

КИНЕТИКА ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ

Бахитов М. И., Емельянова Н. К., Тихонова А. И., Давлетбаев И. Г.

Ранее нами было показано, что *трис*-(диэтиламидо)фосфит (**ТДФ**) катализирует реакцию циклополимеризации диизоцианатов с образованием разнозвенных олигомеров и полимеров, содержащих изоциануратные и уретидиндионные циклы [1].

В настоящей работе на примере ТДФ изучена каталитическая активность полных амидов фосфористой кислоты в реакции циклической ди- и тримеризации фенилизоцианата (**ФИЦ**) и *н*-бутилизоцианата (**БИ**).

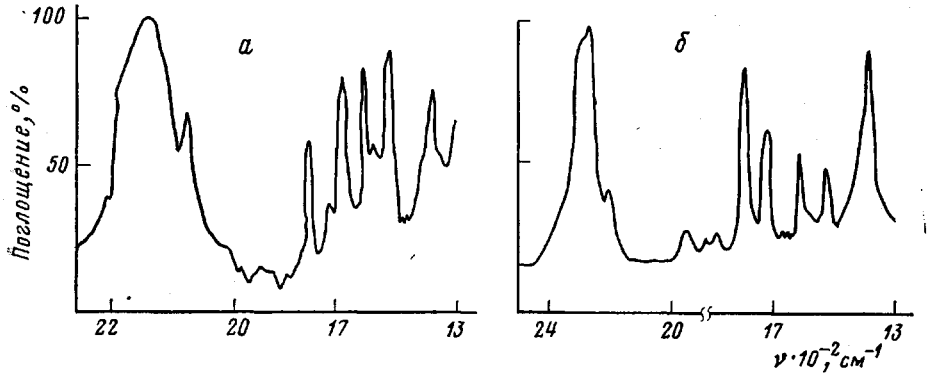

Рис. 1. ИК-спектры раствора ФИЦ, содержащего 1 вес.% ТДФ, выдержанного при 80 (*а*) и 50° (*б*) (5%-ный раствор в хлорбензоле, l=0,26 мм)

Исследования, проведенные на модельных реакциях, показали, что ТДФ в зависимости от условий реакции вызывает не только циклическую ди- и тримеризацию изоцианатов, но и превращение последних в соответствующие карбодиимиды. В ИК-спектрах реакционной смеси на основе ФИЦ (рис. 1) проявляются интенсивные полосы поглощения в области 1780

и 1710—1720 см$^{-1}$, обусловленные характеристическими колебаниями с участием группы C=O димера и тримера ФИЦ [2]. Появление полосы поглощения в области 2155—2150 см$^{-1}$ однозначно связано с колебаниями связи —N=C=N— [3]. Образование карбодиимида, вероятно, происходит вследствие окисления при повышенной температуре ТДФ до соответствующего амида фосфорной кислоты, который и катализирует превращение ФИЦ в дифенилкарбодиимид [4]. Соотношение скоростей циклической димеризации и тримеризации зависит как от температуры, так и от

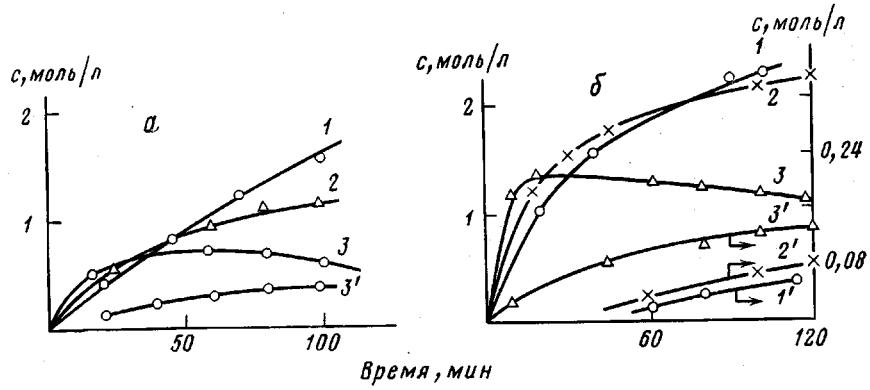

Рис. 2. Кинетические кривые накопления димера (*1—3*) и тримера (*1'—3'*) при циклизации ФИЦ в присутствии ТДФ при 20 (*1*, *1'*), 30 (*2*, *2'*) и 50° (*3*, *3'*). [ФИЦ]=9,18 (*а*) и 9,12 моль/л (*б*); [ТДФ]=0,012 (*а*) и 0,0364 моль/л (*б*)

концентрации катализатора. Понижение температуры реакции приводит к резкому увеличению индукционного периода циклотримеризации и уменьшению ее скорости по сравнению со скоростью димеризации. Было установлено, что при этом подавляется реакция образования дифенилкарбодиимида. Увеличение концентрации катализатора способствует повышению скорости как димеризации, так и тримеризации (рис. 2). Расчет константы скорости димеризации проводили согласно методике, описанной

Таблица 1

Константы димеризации ФИЦ в присутствии ТДФ

Начальная концентрация, моль/л		T°	$k_к \cdot 10^4$, л^2/моль^2·с	Начальная концентрация, моль/л		T°	$k_к \cdot 10^4$, л^2/моль^2·с
ФИЦ	ТДФ			ФИЦ	ТДФ		
9,12	0,036	20	4,5	9,18	0,012	20	3,1
9,12	0,036	30	5,0	9,18	0,012	30	4,0
9,12	0,036	50	6,5	9,18	0,012	50	4,5

в работе [5]. В ходе исследования было установлено понижение константы скорости реакции во времени из-за обратимости димеризации. Среднюю константу скорости k находили экстраполяцией графика зависимости $k=f(t)$ к начальному моменту времени t. Каталитическую константу скорости $k_к$ находили как отношение константы скорости реакции к концентрации катализатора (табл. 1).

По графику зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры в аррениусовских координатах определяли эффективную энергию активации, которая оказалась равной E_a=5,9 кДж/моль. ТДФ сильно понижает активационный барьер, уступая при этом триалкилфосфинам [6], но являясь более активным, чем триалкилфосфиты [5].

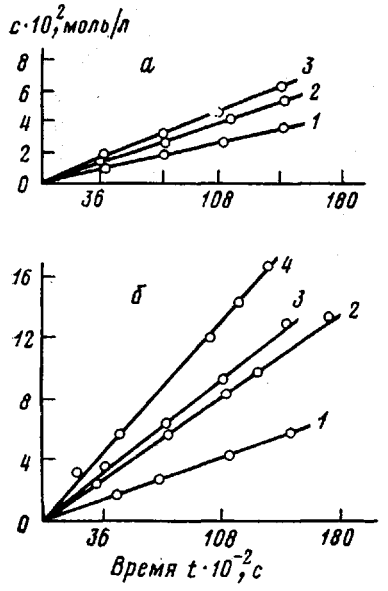

Рис. 3. Кинетические кривые накопления димера БИ при 20 (*1*), 40 (*2*), 50 (*3*) и 60° (*4*) в присутствии ТДФ. [Изоцианат]=8,80 (*а*) и 8,62 моль/л (*б*); [ТДФ]= =0,074 (*а*) и 0,148 моль/л (*б*)

Димеризации ФИЦ сопутствует циклотримеризация, для которой характерно наличие индукционного периода. Кинетические кривые циклотримеризации имели характерную S-образную форму.

Интересно было сопоставить особенности циклической ди- и тримеризации ароматических и алифатических изоцианатов. Димеры алифатических изоцианатов не были получены [7]. Позднее сообщалось, что алифатические изоцианаты при определенных условиях склонны к реакции димеризации [1, 8, 9]. При изучении циклической ди- и тримеризации БИ под действием три-*н*-бутилфосфина [8] наряду с тримером был выделен димер и определены его физико-химические показатели. Димер БИ характеризуется двумя интенсивными полосами при 1393 и 1772 $см^{-1}$. Полоса при 1695 $см^{-1}$ характерна для группы С=О три-*н*-бутилизоцианурата.

Методом ИК-спектроскопии изучали циклическую ди- и тримеризацию БИ под действием ТДФ. В качестве аналитической для определения димера была выбрана полоса 1772 $см^{-1}$, как наиболее интенсивная и свободная от наложений со стороны других спектральных полос. Полоса при 1692 $см^{-1}$ совпадает с полосой тримера БИ. Концентрацию катализатора меняли в интервале 0,07—0,17 моль/л. Реакции проводили в термостатируемых условиях в массе изоцианата при 20—50°. Как следует из рис. 3, с повышением концентрации катализатора и температуры реакции выход димера увеличивается. Димеризация БИ в изученных условиях оказалась весьма медленной реакцией. Поэтому реакцию изучали на начальной стадии процесса, когда конверсия составляла 3—4 вес.%. В течение этого периода начальная концентрация мономера уменьшается столь незначительно, что его расходом можно пренебречь и скорость реакции считать постоянной. Расчет кинетических параметров реакции димеризации проводили для начального периода процесса, когда можно пренебречь обратимостью реакции. Каталитическую константу скорости димеризации определяли из уравнения $k_к = x/(c_{БИ}^2 \cdot c_{ТДФ} \cdot t)$, где x — расход БИ на образова-

Таблица 2

Димеризация БИ в присутствии ТДФ и три-*н*-бутилфосфина

Начальная концентрация, моль/л		Т°	$k_к \cdot 10^7$, $л^2/моль^2 \cdot с$	Начальная концентрация, моль/л		Т°	$k_к \cdot 10^7$, $л^2/моль^2 \cdot с$
БИ	катализатора			БИ	катализатора		
ТДФ				**ТДФ**			
8,63	0,140	20	3,99±0,20	8,62	0,148	50	7,73±0,21
8,60	0,150	20	3,70±0,34	8,63	0,144	60	11,71±0,65
8,80	0,075	20	3,99±0,28	8,62	0,147	60	11,80±0,38
8,61	0,153	40	6,94±0,11	**Три-*н*-бутилфосфин**			
8,62	0,150	40	7,12±0,24				
8,80	0,075	40	7,37±0,33	8,62	0,201	40	6,38±0,20
8,80	0,072	50	7,76±0,19				

ние димера, моль/л; $c_{БИ}$ и $c_{ТДФ}$ — начальные значения концентрации БИ и катализатора в анализируемом растворе, моль/л; t — время реакции, с.

Эффективная энергия активации димеризации БИ в присутствии ТДФ, рассчитанная по прямолинейной зависимости $\lg k_к = f(1/T)$, оказалась равной 20,7 кДж/моль.

Сравнительное изучение димеризации БИ при 40° в присутствии ТДФ ($k_к = (7{,}14 \pm 0{,}25)$ л²/(моль²·с)) и трибутилфосфина ($k_к = 6{,}38 \pm 0{,}20$) л²/(моль²·с)) показало, что по каталитической активности ТДФ несколько превосходит три-*н*-бутилфосфин (табл. 2).

Кроме полосы димера в ИК-спектре растворов реакционной смеси наблюдаются полосы 1695 см$^{-1}$. Эта полоса по форме и положению совпадает с полосой тримера БИ.

Таким образом, под действием ТДФ фенилизоцианат и БИ склонны к циклической ди- и тримеризации. Исследование кинетики показало, что по активности к реакции циклической димеризации БИ значительно уступает ФИЦ.

Влияние заместителей на реакционную способность исследованных изоцианатов находится в соответствии с предполагаемым механизмом димеризации.

ФИЦ и БИ очищали перегонкой над безводным CaO. ТДФ и три-*н*-бутилфосфин очищали перегонкой над натрием в вакууме в токе аргона, их характеристики соответствовали лит. данным [10]. Хлорбензол и CCl_4 очищали известными методами [11]. Синтез димера и тримера БИ осуществляли согласно работе [8]. Характеристика димера: $т_{кип}$ 98°/1,33 кПа; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 1,080; *MR* 35,168 (вычислено 35,651); выход 20%. $т_{кип}$ тримера 190—192°/1,33 кПа; n_D^{20} 1,475; выход 54%.

Циклическую ди- и тримеризацию изоцианатов проводили в термостатируемых условиях в герметичных пробирках с силиконовой пробкой. Все спектральные измерения проводили на спектрофотометре UR-20. Для изомеризаций использовали герметичные кюветы с окошками из хлористого натрия. Спектр 1%-ного раствора реакционной смеси ФИЦ с катализатором регистрировали относительно хлорбензола в области 2500—1300 см$^{-1}$. По полосе 1780 см$^{-1}$ определяли содержание димера ФИЦ в растворе, а затем пересчитывали текущее значение концентрации димера в массе. По полосе 1720 см$^{-1}$ определяли скорость накопления тримера в ходе реакции.

Спектры растворов БИ с ТДФ (три-*н*-бутилфосфином) регистрировали относительно раствора БИ в CCl_4 той же концентрации, что и раствор пробы в аналитической кювете. В процессе реакции периодически отбирали пробы, которые растворяли в CCl_4. По данным ИК-спектра определяли оптическую плотность полосы димера при 1772 см$^{-1}$ и, используя коэффициент поглощения димера $\varepsilon = 1521$ л/моль·см (получен из калибровочной кривой стандартного раствора димера), определяли концентрацию димера в реакционной массе. Скорость накопления тримера БИ контролировали по полосе поглощения 1695 см$^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бахитов М. И., Водопьянов В. Г., Ризванова Н. Р.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 680.
2. *Жарков В. В., Бахитов М. И., Кузнецов Е. В.* Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, вып. 2, с. 396.
3. *Наканиси К.* ИК-спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
4. *Monagle I. I.* J. Organ. Chem., 1952, v. 25, № 11, p. 3851.
5. *Бахитов М. И., Жарков В. В., Кузнецов Е. В., Хайруллина Ф. З.* Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, вып. 7, с. 1048.
6. *Жарков В. В., Бахитов М. И., Апанасенко Г. А., Герасимова С. С.* В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 14, с. 157.
7. *Arnold R. G., Nelson I. A., Verbanc I. I.* Chem. Revs, 1957, v. 57, № 1, p. 47.
8. *Dietrich L., Wilhelm A., Rudolf K.* Pat. 1670720 (BDR).— Printed in Chem. Ber., 1971, № 4, p. 246.
9. *Friedrich B.* Пат. 2226191 (ФРГ).— Опубл. в РЖХим, 1974, № 21, с. 1083.
10. *Нифантьев Э. Е.* Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971, с. 91.
11. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 58.

Казанский химико-технологический институт имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию 22.VIII.1982