

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVI

1984

№ 9

УДК 541(64+127)

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *m*-ХЛОРФЕНИЛИЗОЦИАНАТА С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ

Гафурова М. П., Черный Г. И., Батурин С. М.

Методом микрокалориметрии изучена кинетика взаимодействия *m*-хлорфенилизоцианата с концевыми OH-группами олигобутадиенов различной молекулярной массы в присутствии триацетилацетоната железа в качестве катализатора в интервале 313–343 K без растворителя. Показано, что в присутствии катализатора происходит инверсия активности π-связанных и автоассоциированных OH-групп. В случае π-связанных OH-групп роль катализатора сводится к уменьшению стericеских ограничений при образовании переходного состояния.

Ранее показано [1], что кинетика уретанообразования при взаимодействии *m*-хлорфенилизоцианата (ХФИ) с концевыми группами гидроксиолигобутадиенов (ГОБД) определяется лишь концентрацией c_{OH} гидроксильных групп олигомеров. Причиной наблюдаемой зависимости является изменение соотношения автоассоциированных и π-связанных гидроксилов, обладающих разной реакционной способностью.

Цель настоящей работы – изучение кинетики взаимодействия ХФИ с ГОБД в присутствии триацетилацетоната железа – катализатора уретанообразования, позволяющего проводить реакцию с достаточной скоростью до больших глубин превращения [2] и практически не ускоряющего побочные реакции [2, 3]. Работа представляла интерес еще и потому, что если на низкомолекулярных системах кинетику и механизм уретанообразования в присутствии триацетилацетоната железа изучают давно [4–7], то для системы ГОБД – ХФИ какие-либо данные по этим вопросам отсутствуют.

Методики очистки и анализов ГОБД описаны в работе [1]. Характеристики исходных ГОБД представлены в табл. 1.

ХФИ, перегнанный при 345 K и 1330 Па, имел следующие константы: d_4^{20} 1,2600, n_D^{20} 1,5563.

Триацетилацетонат железа, полученный по методу [6], представлял собой красные кристаллы с $T_{\text{пл}}=456$ –458 K. Его УФ-спектр соответствовал лит. данным [8]: при 270 nm мольный коэффициент поглощения $\varepsilon=27\,600 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$.

Кинетику взаимодействия ХФИ с ГОБД в присутствии катализатора исследовали в массе при 313–343 K и эквивалентном соотношении NCO- и OH-групп методом микрокалориметрии [9].

Тепловые эффекты реакций уретанообразования находили по методу [10]. Наблюдаемые константы скорости реакций k_n определяли графически из аноморфоз кинетических кривых, представленных в координатах уравнения второго порядка: $1/c_t = f(t)$, где c_t – концентрация NCO-групп к моменту времени t . Точность определения констант составляла $\pm 10\%$.

Таблица 1
Характеристика гидроксиолигобутадиенов

Олигомер	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	M_3	$\bar{f}_n \pm 0,15$	c_{OH}		α [1]		
					%	моль/дм ³	323 K	333 K	343 K
ГОБД-1	7320	1,03	7390	0,99	0,23	0,121	0	0	0
ГОБД-2	6730	1,12	3090	2,18	0,55	0,291	0,21	0,17	0,14
ГОБД-3	4110	1,11	2330	1,76	0,71	0,384	0,26	0,22	0,19
ГОБД-4	3000	1,14	1730	1,73	0,98	0,545	0,41	0,37	0,30
ГОБД-5	2200	1,05	1300	1,70	1,31	0,688	0,46	0,44	0,39

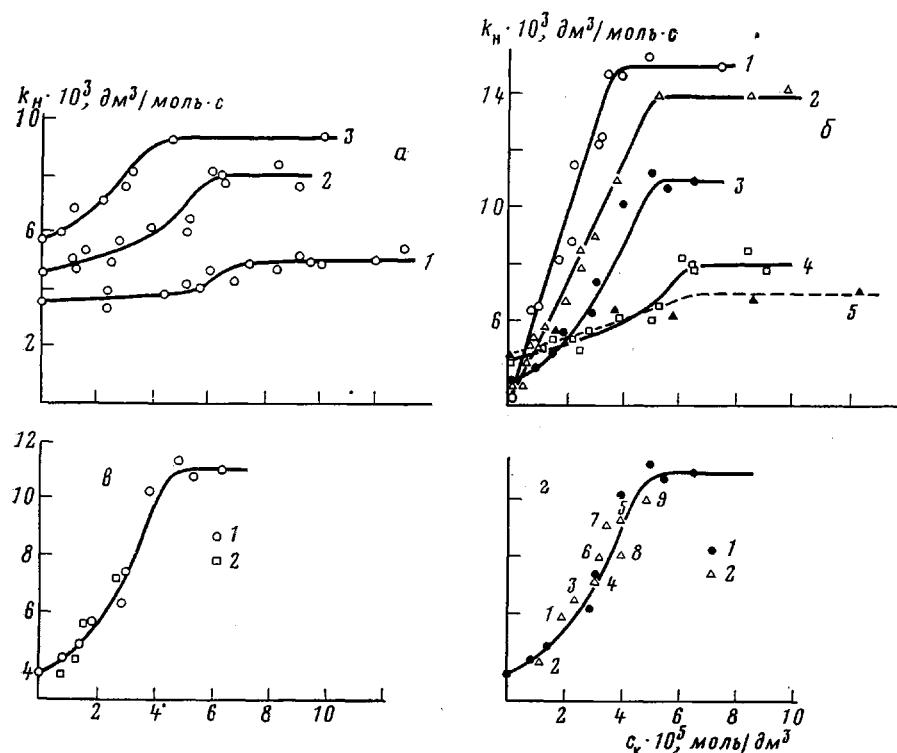


Рис. 1. Зависимость k_n от концентрации катализатора для ГОБД-4 (а), ГОБД с различными M_3 (б) и для ГОБД-3 (в, г). а: 1 – 313, 2 – 323, 3 – 333 К; б–г: 323 К; в: 1 – без добавок, 2 – с добавками уретана ($c_u/c_k=1,25$); г: 1 – при равномольном соотношении реагентов, 2 – при недостатке изоцианата (номера точек соответствуют номерам опытов в табл. 4)

Для всех исследованных ГОБД закон реакции второго порядка в ходе опыта соблюдался до глубин превращения не ниже 80%, а тепловой эффект реакции был равен $98,8 \pm 2,9$ кДж/моль.

На рис. 1, а представлена зависимость k_n от концентрации катализатора c_k для ГОБД-4¹ при различных температурах. Аналогичные зависимости наблюдаются для всех изученных ГОБД.

Обращает на себя внимание сложный, S-образный характер этих зависимостей: вначале с увеличением концентрации катализатора величина k_n растет медленно, затем она резко возрастает до некоторого предельного значения k_{11m} , после чего k_n уже не зависит от c_k (запределивание по катализатору).

С ростом температуры зависимость теряет S-образный характер, k_{11m} растет, а $c_k=c_{k11m}$, начиная с которой $k_n \rightarrow k_{11m}$ уменьшается. Запределивание по катализатору ранее наблюдали при взаимодействии толуилендиизоцианата и ХФИ с ГОБД в присутствии дигидроксида олова [11]. В обоих случаях явление запределивания можно понять исходя из представления, согласно которому роль катализатора состоит в быстром установлении равновесной концентрации промежуточного комплекса, а лимитирующей стадией служит превращение этого комплекса в уретан [12].

На рис. 1, б представлена зависимость k_n от c_k для ГОБД с различным содержанием OH-групп при 323К. Из рисунка видно, что k_n зависит от концентрации OH-групп ГОБД, а характер изменения k_n от c_k с уменьшением c_{OH} аналогичен характеру ее изменения с ростом температуры, т. е. зависимость k_n от c_k постепенно упрощается, k_{11m} растет, достигая,

¹ Здесь и далее цифра в обозначении олигомера соответствует его порядковому номеру в табл. 1 и на рис. 2.

по-видимому, максимального значения при $M_e^2=3000-3500$, и далее не меняется (рис. 2), а $c_{k_{11m}}$ уменьшается.

Отличия в полученных экспериментально зависимостях k_n от c_k для ГОБД с разной c_{OH} и для одного ГОБД при изменении температуры могут быть обусловлены наличием двух типов гидроксилов в ГОБД: автоассоциированных и π -связанных OH-групп, уже в некатализической реакции обладающих разной реакционной способностью [1].

Естественно предположить, что в катализической реакции их поведение тоже будет различным. Если это действительно так, то в том случае, когда обе формы присутствуют в соизмеримых количествах (например, в ГОБД-4 или ГОБД-5), зависимость k_n от c_k ,

складывающаяся из зависимостей k_a и k_{π}^3 от c_k , может иметь сложный характер. С уменьшением c_{OH} в ГОБД или с ростом температуры доля α автоассоциированных OH-групп уменьшается, а доля π -связанных гидроксилов $1-\alpha$ растет (табл. 1). В результате этих изменений зависимость k_n от c_k должна упрощаться, так как мы постепенно переходим к катализу реакции одной формы OH-групп с ХФИ, что и наблюдается экспериментально.

Из рис. 1, б следует также, что ГОБД с низкими значениями c_{OH} мало активные в некатализической реакции, становятся более активными в катализической. С уменьшением c_{OH} в ГОБД возрастает доля π -связанных OH-групп и одновременно увеличивается k_n катализической реакции. Это означает, по-видимому, что в присутствии триацетилацетоната железа π -связанные OH-группы становятся активнее ассоциированных.

Зависимость 1 на рис. 1, б соответствует ГОБД-1, практически не содержащему автоассоциированных OH-групп [1]. Следовательно, кинетические и термодинамические параметры реакции ГОБД-1 с ХФИ в присутствии триацетилацетоната железа характеризуют катализическое взаимодействие π -связанных гидроксилов с ХФИ; эти данные представлены в табл. 2. Из них следует, что катализатор практически не меняет значения экспериментальной энергии активации E_a , а катализ осуществляется за счет роста $A_a(\Delta S_a^*)$. В интервале 323-343 К порядок этой реакции по катализатору n^4 равен единице; катализитические константы K_c^4 при 323, 333 и 343 К равны 330, 410 и 450 $\text{дм}^6/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ соответственно.

По имеющимся экспериментальным данным можно сделать лишь качественный вывод относительно катализа в случае автоассоциированных OH-групп. В табл. 3 представлены кинетические и термодинамические параметры реакции ХФИ с ГОБД-2, ГОБД-3 и ГОБД-4 в присутствии триацетилацетоната железа. Доля автоассоциированных OH-групп растет от ГОБД-2 к ГОБД-4 (табл. 1), достигая в последнем случае высоких значений: $\alpha_{313}=0,48$, $\alpha_{323}=0,41$, $\alpha_{333}=0,37$. Их вклад в величины k_n , E , A и ΔS^* , являющиеся в данном случае брутто-величинами, должен быть ощутимым. Сопоставление данных табл. 2 и 3 показывает, что катализатор увеличивает энергию активации E_a взаимодействия автоассоциированных OH-групп с ХФИ и в большей степени, чем в случае π -связанных OH-групп, увеличивает $A_a(\Delta S_a^*)$.

² M_e — эквивалентная молекулярная масса; $M_e = \frac{1700}{[\text{OH}]} = \frac{\bar{M}_n}{f_n}$, величина $[\text{OH}]$

выражена в процентах.

³ Здесь k_a и k_{π} — соответственно константы скорости взаимодействия автоассоциированных и π -связанных OH-групп с ХФИ.

⁴ Рассчитаны из уравнения $k_n = k_0 + K_c \cdot c_k^n$.

Таблица 2

Константы скорости, параметры уравнения Аррениуса и энтропия активации взаимодействия ХФИ с π -связанными ОН-группами ГОБД-1 в присутствии триацетилацетоната железа

$c_K \cdot 10^3$, моль/дм ³	$k_H \cdot 10^3$, дм ³ /моль·с			E_π , кДж/моль	A_π , дм ³ /моль	$\Delta S_\pi^\# (323 \text{ K})$, э. ед.
	323 K	333 K	343 K			
0	3,3	3,7	4,6	15,5	1,0	-60,7
0,5	5,0	5,8	6,7	-	-	-
1,0	6,5	7,8	9,4	15,5	3,6	-59,2
1,5	8,2	9,8	11,4	-	-	-
2,0	9,9	11,9	13,4	15,5	4,6	-58,4

Таблица 3

Константы скорости, параметры уравнения Аррениуса и энтропии активации взаимодействия ХФИ с ГОБД в присутствии триацетилацетоната железа

Олигомер	$c_K \cdot 10^3$, моль/дм ³	$k_H \cdot 10^3$, дм ³ /моль·с				E , кДж/моль	A , дм ³ /моль·с	$\Delta S_\pi^\# (323 \text{ K})$, э. ед.
		313 K	323 K	333 K	343 K			
ГОБД-2	0	-	3,8	4,8	6,0	20,7	8,4	-56,6
	0,5	-	4,5	5,5	7,1	21,8	15	-55,2
	2,0	-	7,5	9,7	12,5	24,4	65	-52,4
ГОБД-3	0	-	4,1	4,9	6,4	21,3	11	-55,8
	0,5	-	4,2	5,2	6,9	23,0	22	-54,0
	2,0	-	5,7	7,4	10,2	26,1	94	-51,7
ГОБД-4	0	3,6	4,6	5,8	-	21,8	15	-55,3
	0,5	3,6	4,7	6,2	-	23,5	30	-53,4
	1,0	3,7	4,9	6,5	-	25,1	56	-52,3
	2,0	3,7	5,3	7,3	-	29,3	290	-49,3
	3,0	3,8	5,6	8,3	-	33,5	1500	-45,9

Таблица 4

Кинетика взаимодействия ХФИ с ГОБД-3 при неэквимольном соотношении реагентов*

Опыт, №	$c_K \cdot 10^3$, моль/дм ³	c_{NCO}	c_{OH}	c_{NCO}/c_{OH}	$k_H \cdot 10^3$, дм ³ /моль·с
		моль/дм ³	моль/дм ³		
1	1,89	0,129	0,357	2,8	6,9
2	1,08	0,179	0,357	2,0	4,4
3	2,30	0,174	0,354	2,0	6,5
4	2,98	0,174	0,352	2,0	7,1
5	3,87	0,161	0,350	2,2	9,3
6	3,24	0,260	0,346	1,3	8,0
7	3,37	0,273	0,345	1,3	9,1
8	3,93	0,261	0,344	1,3	8,1
9	4,80	0,271	0,340	1,3	10,0

* Расчет величины k_H в этом случае проводили по известному уравнению для бимолекулярной реакции при неэквимольном соотношении реагентов.

Расчет k_a по уравнению Винн-Джонса-Эйринга [13] с использованием значений E_a и $\Delta S_a^\#$, полученных экстраполяцией зависимости E от $\alpha' \rightarrow 1$, для изученного ряда олигомеров и ряда концентраций к $\alpha' \rightarrow 1$, сделанной в предположении линейности этой зависимости в интервале $0 < \alpha' < 1$, приводит к отрицательным значениям k_a .

Попытка определить k_a из зависимости k_a от α' , согласно уравнению $k_a = k_a \cdot \alpha' + k_a(1-\alpha')$, также приводит к отрицательным значениям k_a . По-видимому, в нашем случае предположение о линейности зависимости E от α' и уравнение, связывающее k_a , k_a и k_H , не могут быть использова-

* Предполагается, что автоассоциированные ОН-группы преимущественно димеризованы; α' – доля димеров ОН-групп от общего их числа [1].

ны, и вопрос о характере взаимодействия автоассоциатов OH-групп с ХФИ в катализитической реакции остается пока неясным.

Возможность толкования наблюдаемых отличий в кинетическом поведении ГОБД с различным содержанием OH-групп как следствия эффектов недостаточной растворимости изоцианата (в случае низкомолекулярных ГОБД, когда из условий стехиометрии требуется брать больше ХФИ) или как результат эффектов комплексообразования катализатора с продуктом реакции, вследствие которого эффективная концентрация и активность катализатора могли бы понизиться [14], по-видимому, следует исключить, так как ни растворимость ХФИ (рис. 1, г и табл. 4), ни присутствие в системе уретана, полученного из ГОБД и ХФИ (рис. 1, в), не оказывают влияния на зависимость k_n от c_k .

Таким образом, изучение катализа реакции ХФИ с ГОБД триацетил-ацетонатом железа в массе при 313–343 К показало, что процесс имеет сложный характер. Константа скорости катализитической реакции зависит от сорта олигомера, причем ГОБД с минимальным содержанием OH-групп, малоактивные в некатализитической реакции, в присутствии катализатора оказались наиболее активными. Отсюда следует, что в присутствии триацетилацетоната железа π -связанные OH-группы становятся, по-видимому, активнее автоассоциатов. Показано, что в случае π -связанных гидроксилов катализ осуществляется за счет уменьшения стерических затруднений при образовании переходного состояния. Показано также, что триацетилацетонат железа увеличивает E и $A(\Delta S^{\ddagger})$ реакции ХФИ с автоассоциатами. Что касается последних, то интерпретация полученных результатов в рамках имеющихся представлений о механизме катализа уретанообразования в случае модельных систем оказалась невозможной и поэтому требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 858.
- Лукина М. Е., Мюллер Б. Е., Лубская Л. А. В кн.: Свойства и применение уретановых эластомеров. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981, с. 57.
- Fischer J. R. Tetrahedron, 1963, v. 19, Suppl. 1, p. 97.
- Wiesfeld L. B. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, № 16, p. 424.
- Bruenner R. S., Oberth A. E. J. Organ. Chem., 1966, v. 31, № 3, p. 887.
- Комратова В. В., Григорьева В. А., Иванов А. И., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 6, с. 1406.
- Несторов О. В., Некипелов В. М., Чирков Ю. Н., Китайгородский А. Н., Энгелис С. Г. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 5, с. 1238.
- Varnum D. W. J. Inorgan. and Nucl. Chem., 1961, v. 21, № 3–4, p. 221.
- Галюк О. С., Каракина И. А., Батурина С. М., Кукушкин В. И. Ж. физ. хим., 1972, т. 46, № 5, с. 1342.
- Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Ж. физ. хим., 1972, т. 46, № 8, с. 2004.
- Гафурова М. П., Черный Г. И., Батурина С. М. В кн.: Тез. докл. V Всес. совещ. по химии и физикохимии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979, с. 54.
- Забродин В., Несторов О. В., Энгелис С. Г. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 1, с. 114.
- Wynne-Jones W. F. K., Eyring H. J. Chem. Phys., 1935, v. 3, № 8, p. 492.
- Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э., Соболева А. П. Теор. и эксперим. химия, 1970, т. 6, № 6, с. 845.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.IV.1983

KINETICS OF CATALYTIC INTERACTION OF *m*-CHLOROPHENYL ISOCYANATE WITH END HYDROXYL GROUPS OF OLIGOBUTADIENES

Gafurova M. P., Chernyi G. I., Baturin S. M.

Summary

The kinetics of interaction of *m*-chlorophenyl isocyanate with end OH groups of oligobutadiene diols of various molecular mass in the presence of iron triacetylacetonate in the 313–343 K range without solvent has been studied by microcalorimetry method. In the presence of catalyst the inversion of activity of π -binded and autoassociated OH groups is shown to proceed. For π -binded OH groups the catalyst decreases the sterical limitations during formation of transitional state.