

УДК 541(64+128):547.257.2

**О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ  
С ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ТРИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА**

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

Методом микрокалориметрии изучена кинетика реакции *m*-хлорфенилизоцианата (ХФИ) с гидроксиолигобутадиенами с  $M=3000-7000$ , катализируемой триацетилацетонатом железа в присутствии ацетилацетона. Предложен механизм катализа, учитывающий роль  $\pi$ -связанных и автоассоциированных OH-групп в катализитической реакции. Найдены константы устойчивости комплексов катализатора с двумя типами OH-групп и константы скорости лимитирующей стадии катализитической реакции.

Ранее было показано, что кинетика реакции *m*-хлорфенилизоцианата (ХФИ) с гидроксиолигобутадиенами (ГОБД) определяется соотношением автоассоциированных и  $\pi$ -связанных OH-групп [1]. Показано также, что в реакции ХФИ с ГОБД, катализируемой триацетилацетонатом железа ( $FeA_3$ ), наблюдается инверсия реакционной способности олигомеров: ГОБД, малоактивные в некатализитической реакции, становятся наиболее активными в катализитической, и наоборот [2]. Этот факт, видимо, можно объяснить либо образованием малоактивных промежуточных комплексов автоассоциатов с катализатором, либо, если и в катализитической реакции ассоциаты активнее  $\pi$ -связанных OH-групп, смещением равновесия в сторону образования малоактивных комплексов катализатора с  $\pi$ -связанными гидроксилами.

Настоящая работа, имеющая целью изучение механизма катализа, посвящена исследованию кинетики некатализитической и катализируемой триацетилацетонатом железа реакции ХФИ с ГОБД в присутствии ацетилацетона (А). Данные о механизме катализа этой реакции отсутствуют в литературе.

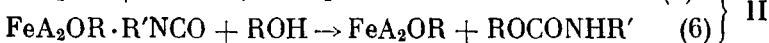
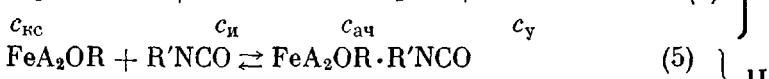
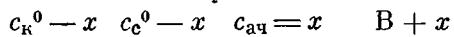
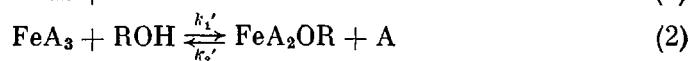
В механизме реакции предельных низкомолекулярных спиртов с изоцианатами, катализируемой триацетилацетонатом железа (уравнения (1)-(6)), принципиально важной является первая элементарная стадия — алкоголиз катализатора [3, 4]. При этом образуется активная алcoxиси-частица  $FeA_2\cdot OR$  (АЧ) и выделяется ацетилацетон. Далее реакция идет по схеме I через образование комплекса АЧ со спиртом  $-FeA_2OR\cdot ROH$  (КС) (уравнение (3)) или по схеме II через образование комплекса

*Таблица 1***Некоторые характеристики ГОБД**

$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$M_\Theta$	$\bar{f}_n \pm 0,15$	сОН		α *, при T, K		
				%	моль/дм <sup>3</sup>	313	323	333
6730	1,42	3090	2,18	0,55	0,29	—	0,21	0,17
4510	1,08	2390	1,89	0,71	0,37	0,32	0,26	0,22
3050	1,17	1720	1,77	0,99	0,52	0,48	0,41	0,37

\* Доля автоассоциированных OH-групп [1].

между АЧ и изоцианатом (уравнение (5)). В обоих случаях происходит образование уретана ( $Y$ ) с регенерацией АЧ<sup>1</sup>



Если это так, то добавки ацетилацетона в концентрациях  $c_a$ , сопоставимых с концентрациями катализатора  $c_K$ , должны замедлять скорость кATALитической реакции, что будет, по-видимому, свидетельствовать в пользу по крайней мере стадии алкоголиза (2).

Представляла интерес возможность использования такого подхода и в случае кatalитического взаимодействия высокомолекулярных непрерывных спиртов — ГОБД с ХФИ.

Методики очистки и анализов ГОБД описаны в работе [1]. Характеристики исследованных ГОБД приведены в табл. 1.

ХФИ, перегнанный при 345 К и 1330 Па, имел  $d_4^{20}$  1,2600,  $n_D^{20}$  1,5563. Красные кристаллы триацетилацетоната железа, полученный по методике работы [5], имели т. пл. 456–458 К. УФ-спектр соответствовал литературным данным: при 270 нм мольный коэффициент поглощения  $\varepsilon = 27\,600 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$ . Ацетилацетон, высущенный и перегнанный над прокаленным  $MgSO_4$  при 407–409 К и 101 325 Па, имел  $d_4^{20}$  0,976 и  $n_D^{17}$  1,4541.

Кинетику некatalитической и кatalитической реакций ХФИ с ГОБД в присутствии ацетилацетона изучали микрокалориметрически в массе при эквимольном соотношении реагентов и 313–333 К. Наблюдаемые константы скорости реакций  $k_n$  определяли графически из аноморфоз кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка  $1/c_i = f(t)$  ( $c_i$  — концентрация NCO-групп к моменту времени  $t$ ) с точностью  $\pm 10\%$ .

Ацетилацетон добавляли в виде толуольного раствора в калориметрическую ампулу, содержащую ГОБД или ГОБД с катализатором. Исходная концентрация катализатора  $c_K^0$  была больше ( $8,4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>) или меньше ( $4,1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>), чем  $c_K^{11m}$ , т. е.  $c_K$ , при которой  $k_n$  достигает своего максимума ( $k_n^{11m}$ ) [2].

Из рис. 1–3, где представлены полученные результаты, следует, что добавки ацетилацетона ( $c \approx 10^{-5}–10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>), не влияя на кинетику некatalитической реакции (рис. 1), тормозят кatalитическую реакцию независимо от температуры (рис. 2, а),  $c_K$  (рис. 2, а, кривая 3, рис. 2, б, кривая 2) и  $c_{OH}$  ГОБД (рис. 2, б, кривая 2 и рис. 3, кривая 4). Причем во всех случаях величина  $k_n$  стремится к  $k_0$ .

Из рис. 2, а и 3 видно, что характер зависимости  $k_n$  от  $c_a$  при  $c_K^0 > c_K^{11m}$  при одинаковых условиях реакции определяется  $c_{OH}$  ГОБД, а следовательно, соотношением автоассоциированных и  $\pi$ -связанных OH-групп в отличие от случая, когда  $c_K^0 < c_K^{11m}$  (рис. 2, б и 3).

Торможение кatalитической реакции малыми добавками ацетилацетона показывает, что первым этапом в ряду элементарных стадий кatalитической реакции ГОБД с ХФИ действительно является алкоголиз катализатора. Предположим, что следующей реакцией является реакция (3) и на конечной стадии (4) образуется уретан<sup>2</sup>. Тогда, как это легко показать из уравнений реакций (3) и (4), наблюдаемая константа может

<sup>1</sup> В работе [4] показано, что уравнения, описывающие схемы I и II, подобны и кинетически неразличимы, на основании лишь кинетических данных нельзя сделать вывод о преимущественном пути протекания процесса.

<sup>2</sup> В настоящей работе рассматривается лишь первый путь протекания реакции.

быть выражена уравнением [3]

$$k_n = k_0 + A[\sqrt{(B+a)^2 + 4ac_n^0} - (B-a)], \quad (7)$$

причем  $A = k_1 k_3 / 2(k_2 + k_3 c_n)$ ,  $a = K' c_c^0$  и  $K' = k_1' / k_2'$ , где  $c_c^0$  – исходная концентрация спирта;  $c_n$  – концентрация изоцианата;  $B$  – количество ацетил-ацетона сверх выделившегося при алкоголизе.

Константы  $A$  и  $a$ , характеристические для данной системы, определили, используя точку пересечения зависимостей  $k_n = k_n' = f(c_n = y)$  при  $c_a = 0$  (рис. 3, кривые 3 и 5) и  $k_n = k_n'' = f(c_a = z)$  при  $c_n^0 = \text{const}$  (кривые 1 и 4 на том же рисунке.). Так как  $k_n = k_0 + A[\sqrt{a^2 + 4ay} - a]$ ,  $k_n'' = k_0 + A[\sqrt{(z+a)^2 + 4ac_n^0} - z]$  и в точке пересечения, очевидно,  $k_n' = k_n''$  и  $c_n = c_a = y = z$ , для  $a$  получили простое выражение:  $a = y^3 / [c_n^0(c_n^0 - y)]$ . Константу  $A$  нашли из уравнения (7).

Зная  $A$  и  $a$ , можно рассчитать, например,  $k_n$  при любой  $c_a$  и любой фиксированной  $c_n^0$ , или, имея минимум точек зависимостей  $k_n' = f(c_n^0)$  при  $c_a = 0$  и  $k_n'' = f(c_a)$  при  $c_n^0 = \text{const}$ , необходимых для отыскания  $c_n = c_a$ , рассчитать целиком эти зависимости. Расчетные значения  $k_n$  (рис. 2 и 3, темные точки) неплохо согласуются с экспериментальными. Хотя и этот факт свидетельствует в пользу предложенного механизма, последний, конечно, сложнее: катализатор будет комплексоваться с автоассоциатами и π-связанными OH-группами в соответствии с константами равновесия  $\beta_a$  и  $\beta_n$ , и образовавшиеся комплексы в реакции с ХФИ дадут продукт в соответствии со своими  $k_a$  и  $k_n$ .

Если образование КС протекает достаточно быстро



а лимитирующей стадией является превращение его в уретан<sup>3</sup>



можно показать, что  $k_n$  описывается уравнением (15).

Из уравнения (8) получаем<sup>4</sup>

$$\beta = \frac{c_a c_{KC}}{c_n c_c^2}, \quad (10)$$

где все концентрации равновесные.

Поскольку катализатор находится в комплексе со спиртом  $c_{KC}$  и в свободном состоянии  $c_n$ , то

$$c_n^0 = c_{KC} + c_n \quad (10a)$$

Из выражения (10)

$$c_n = \frac{c_a c_{KC}}{\beta c_c^2} \quad (10b)$$

Комбинируя (10a) и (10b), найдем

$$c_{KC} = \frac{c_n^0 \beta c_c^2}{\beta c_c^2 + c_a} \quad (11)$$

Скорость накопления продукта – уретана по уравнению (9)

$$\frac{dc_y}{dt} = k c_n c_{KC} \quad (12)$$

<sup>3</sup> Следует отметить, что реакции образования КС (уравнение (8)) и уретана (уравнение (9)) идут, в свою очередь, стадийно. Образование КС описывается уравнениями (2) и (3). Современные же представления о катализитическом получении уретана предусматривают предварительное образование комплекса между реагентами, «генерируемого» катализатором [4].

<sup>4</sup> Формально зависимость  $\beta$  от  $c_c$  понятна (уравнение (10)), физический же смысл этой зависимости, по-видимому, достаточно сложен. Можно предположить, что она обусловлена изменением степени ассоциации спирта при изменении его концентрации.

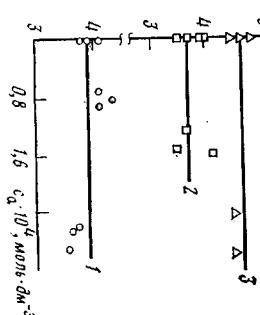


Рис. 1

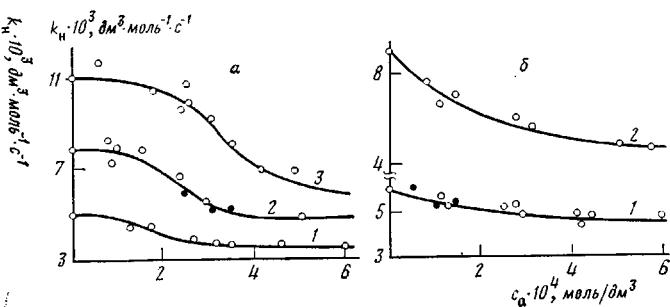


Рис. 2

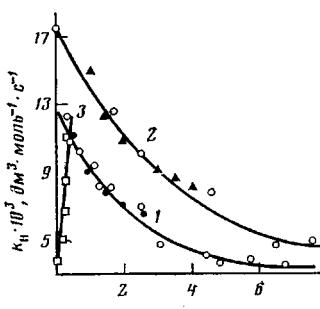


Рис. 3

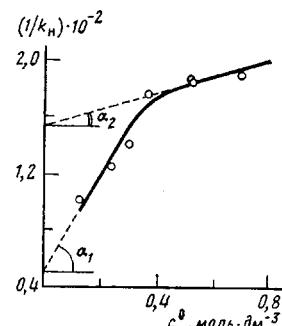


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации ацетилацетона при 323 К для ГОБД с  $M_0=3090$  (1), 2390 (2) и 1720 (3)

Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации ацетилацетона для ГОБД с  $M_0=1720$  при разных температурах и  $c_k$ . а:  $c_k^0=8,4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T=313$  (1), 323 (2) и 333 К (3); б:  $c_k^0=4,1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T=323$  (1) и 333 К (2)

Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации ацетилацетона для ГОБД с  $M_0=3090$  при разных температурах и  $c_k$  (1, 2, 4) и от концентрации катализатора в отсутствие ацетилацетона (3, 5).  $c_k^0=8,4 \cdot 10^{-5}$  (1-3) и  $4,1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $T=323$  (1, 3) и 333 К (2, 4, 5)

Рис. 4. Зависимость  $1/k_n$  от концентрации ОН-групп ГОБД при 323 К и  $c_k^0=-2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>

Подстановка в уравнение (12)  $c_{kc}$  из уравнения (11) дает

$$\frac{dc_y}{dt} = k \cdot \frac{c_k^0 \beta c_c^2}{\beta c_c^2 + c_a} \cdot c_n \quad (13)$$

В то же время в катализитической реакции

$$\frac{dc_y}{dt} = k_n c_c c_n \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) получаем

$$k_n = k \cdot \frac{c_k^0 \beta c_c}{\beta c_c^2 + c_a} \quad (15)$$

С учетом того, что  $c_a=c_{kc}$ , а  $c_c^0 \gg c_k^0$ , т. е.  $c_c \approx c_c^0$ , уравнение (15) легко преобразуется

$$\frac{1}{k_n} = \frac{c_{kc}}{k c_k^0 \beta c_c^0} + \frac{c_c^0}{k c_k^0} \quad (16)$$

Уравнение (16), представленное в координатах  $1/k_n - c_c^0$  (рис. 4), позволяет найти  $k_n$ ,  $k_a$  (табл. 2) и  $\beta_a$ ,  $\beta_a$  (табл. 3).

Из табл. 2, где приведены кинетические и термодинамические параметры лимитирующей стадии каталитической реакции ХФИ с автоассо-

Таблица 2

**Кинетические и термодинамические параметры лимитирующей стадии реакции ХФИ с автоассоциированными и  $\pi$ -связанными ОН-группами ГОБД в присутствии триацетилацетоната железа  
( $c_K^0 = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>)**

T, K	$k_{\pi}$	$k_a$	$\Delta S_{\pi}^{\#}$	$\Delta S_a^{\#}$
	дм <sup>3</sup> /моль·с		э. е.	
323	148	930	-29,8	-27,2
333	200	1100	-	-
343	280	1500	-	-

Примечание.  $E_{\pi} = 31,9$  кДж/моль,  $E_a = 23,4$  кДж/моль.

Таблица 3

**Константы равновесия процесса комплексообразования катализатора с автоассоциированными  $\beta_a$  и  $\pi$ -связанными  $\beta_{\pi}$  ОН-группами при 323 K и  $c_K^0 = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>**

$c_{OH}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\beta_a \cdot 10^6$	$\beta_{\pi} \cdot 10^6$	$\beta_{\pi}/\beta_a$	$c_{OH}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\beta_a \cdot 10^6$	$\beta_{\pi} \cdot 10^6$	$\beta_{\pi}/\beta_a$
0,1	1,35	535	396	0,4	0,60	238	394
0,2	0,95	378	397	0,5	0,51	201	395
0,3	0,74	292	396	0,6	0,44	174	394

циатами и  $\pi$ -связанными ОН-группами ГОБД, следует, что и здесь автоассоциаты активнее  $\pi$ -связанных ОН-групп, как и в некatalитической реакции [1], но равновесие смещено в сторону образования малоактивных комплексов катализатора с  $\pi$ -связанными ОН-группами (табл. 3). В случае автоассоциатов роль катализатора сводится к снижению энергии активации  $E_a$  (с 41,5 в некatalитической реакции [1] до 23,4 кДж/моль) и увеличению энтропии активации (с -39,5 [1] до -27,2 э.е.). В случае  $\pi$ -связанных ОН-групп катализатор, повышая  $E_{\pi}$  (с 15,5 [1] до 31,9 кДж/моль), резко увеличивает  $\Delta S_{\pi}^{\#}$  (с -60,7 [1] до -29,8 э.е.).

Так как катализитический эффект в случае реакции  $\pi$ -связанных ОН-групп с изоцианатом полностью, а в случае автоассоциатов в значительной мере связан с изменением энтропии, ясно, что существенное значение в ускорении реакции имеет структура переходного состояния.

Итак, изучение кинетики реакции ХФИ с ГОБД под действием триацетилацетоната железа в присутствии ацетилацетона показало, что в этом случае реализуется тот же механизм катализа, что и в реакции изоцианатов с предельными низкомолекулярными спиртами. С его помощью оказалось возможным количественно описать кинетические закономерности и понять причину инверсии реакционной способности ГОБД в катализитической реакции.

#### 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. 859.
- Гафурова М. П., Черный Г. И., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1976.
- Bruenner R. S., Oberth A. E. J. Organ. Chem., 1966, v. 31, № 3, p. 887.
- Нестеров О. В., Некипелов В. М., Чирков Ю. Н., Китайгородский А. Н., Энгелис С. Г. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 5, с. 1238.
- Комратова В. В., Григорьева В. А., Иванов А. И., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 6, с. 1406.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.XII.1984

ON THE MECHANISM OF CATALYSIS OF THE REACTION  
OF ISOCYANATES WITH HYDROXYOLIGOBUTADIENES  
UNDER THE ACTION OF IRON TRIACETYL ACETONATE

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

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of *m*-chlorophenyl isocyanate with hydroxyoligobutadienes having  $M=3000-7000$  catalysed by iron triacetyl acetonate in the presence of acetyl acetone has been studied by the microcalorimetry method. The mechanism of catalysis is proposed taking into account the role of  $\pi$ -bound and autoassociated OH groups in the catalytic reaction. The stability constants for the complexes of the catalyst with two types of OH groups and rate constants of the limiting stage of the catalytic reaction have been found.