

УДК 541(64+128):547.562

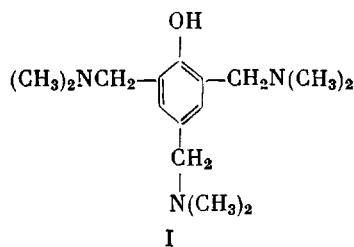
**ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИЗА ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ
ИЗОЦИАНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ *o*-АМИНОФЕНОЛОВ
И ПРИЧИНЫ «АВТОИНГИБИРОВАНИЯ» РЕАКЦИИ**

Роздина И. Г., Тигер Р. П., Чернова Е. А., Энтелис С. Г.

Установлено, что причиной каталитической активности *o*-аминофенолов в реакции циклотримеризации изоцианатов является наличие в молекуле катализатора внутримолекулярной водородной связи О—Н...Н. Обусловленная этим активация фенольного гидроксила приводит к расходу катализатора на образование соответствующего уретана, что находит отражение в кинетике в форме «автоингибиции» циклотримеризации.

Реакцию циклотримеризации изоцианатов в последнее время все шире используют при модификации полиуретанов и для получения новых теплостойких полимеров [1–4]. За счет циклотримеризации NCO-групп в полиуретановой сетке возникают новые (наряду с триольными) центры разветвления изоциануратной природы, обладающие существенно более высокой термостойкостью и понижающие горючесть полимерного материала. Наиболее перспективен способ совместного проведения процесса уретанообразования и циклотримеризации, кинетическая модель которого недавно разработана [5, 6]. Основной проблемой практического осуществления такого процесса, представляющего интерес при получении жестких и эластичных полиуретанизоциануратов, является подбор каталитических систем, избирательно ведущих уретанообразование и циклотримеризацию.

Известно, что большинство катализаторов циклотримеризации изоцианатов катализирует также и уретанообразование [7]. В качестве весьма эффективных катализаторов циклотримеризации, сравнительно слабо влияющих на процесс образования уретанов, были в свое время предложены [8] и получили распространение [1, 9, 10] основания Маниха — *o*-аминофенолы, из которых наибольшую активность проявляет 2,4,6-три(диметиламинометил)фенол (комерческая марка ДМР-30)



Первые попытки количественного исследования катализа циклотримеризации в присутствии соединения I показали [11], что в отличие от большинства каталитических систем реакция протекает без индукционного периода, однако ее кинетика не подчиняется простым закономерностям. Основная особенность реакции — ее резкое торможение по мере протекания процесса, несмотря на довольно высокую начальную скорость. В некоторых случаях наблюдали фактически полную остановку реакции циклотримеризации, что при проведении совместного с уретанообразованием процесса практически исключает возможность использования соединения I в качестве избирательного катализатора.

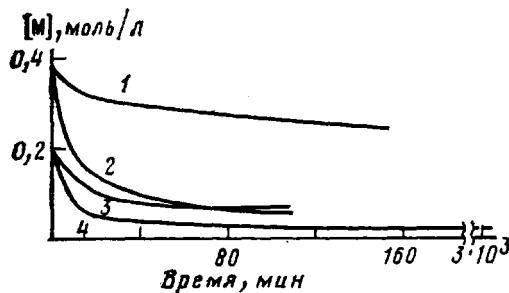


Рис. 1

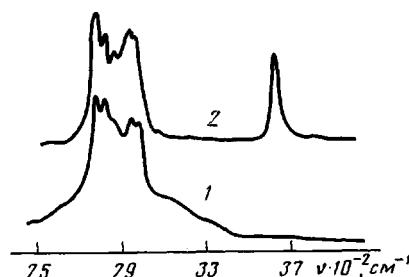


Рис. 2

Рис. 1. Типичные кинетические кривые убыли концентрации мономера в присутствии соединения I в диоксане (1, 2) и CCl_4 (3, 4); $[I]_0 = 9,7 \cdot 10^{-3}$ (1); $4,98 \cdot 10^{-2}$ (2); $4,5 \cdot 10^{-2}$ (3) и $8,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4)

Рис. 2. ИК-спектры растворов соединений I (1) и III (2) в CCl_4 в области валентных колебаний OH -групп. Толщина слоя 2 см, концентрация растворов $c \cdot 10^4 = 5,05$ (1) и 8,03 моль/л (2)

Цель настоящей работы — исследование особенностей катализа циклотримеризации под действием *o*-аминофенолов, природы их каталитической активности, но, главным образом, причин «ингибиравания» реакции по мере ее протекания. Модельной реакцией служила циклотримеризация *m*-хлорфенилизоцианата, протекающая в диоксане или четыреххлористом углероде в присутствии соединения I, 2,6-бис-(диметиламинометил)фенола (II), 2,6-диметил-4-(диметиламинометил)фенола (III), диметилбензиламина (IV) и *n*-крезола (V). Соединения IV и V рассматривали как фрагменты аминофенолов, моделирующие при их совместном использовании катализ в присутствии соединений I и II.

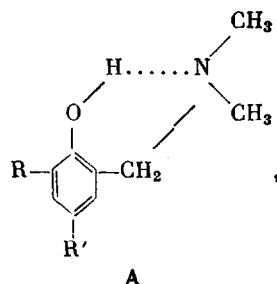
m-Хлорфенилизоцианат квалификация х. ч. перегоняли в вакууме при 47°/133–266 Па и хранили под аргоном в запаянных ампулах. Соединение I производство фирмы «Ферак» (США) перед употреблением перегоняли в вакууме; соединения II и III синтезировали по описанной в работе [12] методике; степень чистоты продуктов устанавливали методом элементного анализа. Соединение IV перегоняли при 68° 2,12 кПа. Соединение V квалификации х. ч. перегоняли при 202,5°. Диоксан (х. ч.) освобождали от перекисей путем пропускания через колонку, заполненную Al_2O_3 , выдерживали над KOH в течение суток, затем кипятили 3–4 ч над Na_2S и перегоняли; использовали фракцию с т. кип. 101°. Содержание примесей ароматических соединений контролировали методом УФ-спектроскопии; содержание воды по Фишеру составляло 0,04%. Четыреххлористый углерод квалификации х. ч. освобождали от сероуглерода кипячением с разбавленным раствором NaOH , затем промывали несколькими порциями воды, сушили прокаленным CaCl_2 и перегоняли; использовали фракцию с т. кип. 76,8°. Исследования методом ИК-спектроскопии проводили на спектрофотометре UR-20 при 25° в термостатируемой кювете из CaF_2 толщиной 0,1 и 0,02 мм в области 1500–3800 cm^{-1} . Наблюдение за кинетикой каталитического превращения изоцианата вели по исчезновению полосы валентных колебаний C=O -группы ($\nu = 2260 \text{ см}^{-1}$) изоцианата. Количество следить за кинетикой образования тримера ($\nu = 1720 \text{ см}^{-1}$), димера ($\nu = 1780 \text{ см}^{-1}$) и уретана ($\nu = 1750 \text{ см}^{-1}$) не представлялось возможным из-за сильного перекрытия полос валентных колебаний C=O .

Спектры ПМР регистрировали при 25° на спектрометре «Брукнер» SXP-4-100 при частоте 90 МГц. В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилспирит. Квантово-химические расчеты электронной структуры 4,6-диметил-2-(диметиламино)-метилфенола — простейшего аналога соединения I выполняли методом CNDO/BW [13] с оптимизацией геометрии с использованием процедуры минимизации Дэвидсона — Флетчера — Паузлла [14]. Геометрическую структуру молекулы аминофенола оптимизировали целиком за исключением структуры бензольного ядра и CH_3 -групп в *ортого*- и *пара*-положениях по отношению к OH -группе.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые циклотримеризации изоцианата в присутствии соединения I. Реакция не имеет индукционного периода и характеризуется переменным порядком по мономеру. При малых концентрациях катализатора, несмотря на сравнительно высокую начальную скорость, процесс до конца не доходит, имитируя своеобразное «автоингибиование». Порядок реакции по катализатору $\sim 2,3$. Аналогичные закономерности наблюдаются при катализе соединением II, в то время как соединение III обладает на несколько по-

рядков меньшей катализитической активностью, подобной активности обычных третичных аминов типа трибутиламина и соединения IV. Реакция в присутствии соединений III или IV в тех же условиях протекает в течение 2–3 сут, причем избирательность этих катализаторов существенно ниже, и в зависимости от концентрации реагентов, природы растворителей и условий проведения реакции среди продуктов наряду с тримером наблюдается различное количество циклического димера изоцианата.

Единственное различие соединений III и II заключается в отсутствии возможности образования внутримолекулярной водородной связи фенольного гидроксила с расположенной в орто-положении аминогруппой, как это происходит в соединениях I и II

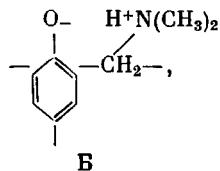


A

где $R=R'=CH_2N(CH_3)_2$ в соединении I и $R=CH_2N(CH_3)_2$ и $R'=CH_3$ в соединении II.

На рис. 2 представлены ИК-спектры соединений I и III в области валентных колебаний OH-групп при концентрациях, исключающих межмолекулярную ассоциацию. Видно, что частота колебаний OH-группы в соединении I смешается более чем на 400 cm^{-1} , что свидетельствует об исключительно прочной водородной связи в нем.

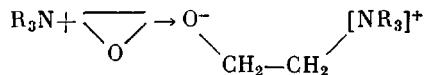
Известно, что наличие внутримолекулярной водородной связи вообще характерно для подобных соединений. В некоторыхmono- и биядерных аминофенолах и нафтолах смещение частоты колебаний OH-групп достигает $200\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ [15, 16], а в ИК-спектрах такого соединения, как 1-диметиламинометил-2-нафтол, полосы поглощения OH-группы вообще не наблюдаются [17]. Работами Колля [18–20] показано, что во многих основаниях Манниха водородная связь настолько сильна, что возможен в зависимости от их строения и среды полный перенос протона от кислорода к азоту с образованием структуры стабильного цвиттер-иона



B

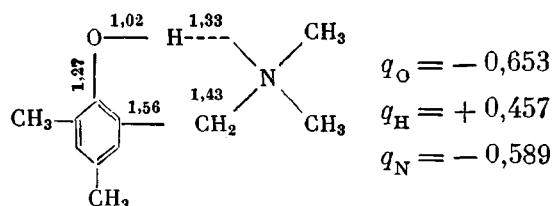
обладающего значительным дипольным моментом.

Следует отметить, что структура типа Б аналогична структуре цвиттер-иона, образование которого часто постулируется при рассмотрении реакций раскрытия эпоксидного кольца при взаимодействии α -окисей с третичными аминами:



Квантово-химические расчеты свидетельствуют о цис-структуре такого типа частиц [11, 21], однако их образование в отсутствие протонодоноров в энергетическом отношении – невыгодный процесс [22]. В присутствии протонодоноров (например, спирта $R'OH$) в принципе возможно образование ионных пар типа $[R_3N-CH_2CH_2OH]^+ \cdot OR^-$, однако квантово-химический расчет (CNDO/BW) такой системы показывает [22], что для нее характерна потенциальная кривая с одним минимумом, соответствующим почти симметричному положению протона между двумя электронодонорными центрами ($R_3N-CH_2CH_2O \dots H \dots OR'$), т. е. потенциальная кривая типичная для сильной водородной связи. Системы третичный амин – эпоксид в присутствии протонодоноров являются наиболее активными катализаторами реакций циклотримеризации [7]. Наличие внутримолекулярной водородной связи в о-аминофенолах сближает их с системами типа амин – эпоксид и, по-видимому, является причиной их способности вести циклотримеризацию изоцианатов.

Проведенный в рамках настоящей работы квантово-химический расчет структуры модельного *o*-аминофенола – 4,6-диметил-2-(диметиламинометил)фенола показывает, что минимуму полной энергии системы отвечает структура с внутримолекулярной водородной связью



Особенность такой структуры заключается в сильной поляризации фенольного гидроксила ($\mu_p=4,23$ Д). Удлинение связи OH составляет 0,06 Å. Отрицательный заряд атома кислорода, как и при образовании водородной связи, существенно выше, чем заряд на свободной гидроксильной группе, что может привести к увеличению реакционной способности *o*-аминофенола как нуклеофильного реагента по отношению NCO-группе. Величина Δq_0 по сравнению с гидроксилом спирта составляет 0,08 а.е. Учет влияния среды может привести к усилению поляризации водородной связи или к сдвигу равновесия OH – N=O⁻...NH⁺ в сторону полного переноса протона с образованием биполярной структуры (Б), расчетное значение дипольного момента которой для 4,6-диметил-2-(диметиламинометил)фенола составляет 9,74 Д.

Водородная связь, аналогичная водородной связи в *o*-аминофенолах, но межмолекулярной природы образуется в системах фенол – третичный амин, в частности между соединениями IV и V. Исследования реакции циклотримеризации изоцианата в присутствии соединений IV и V показало, что эта пара, хотя и существенно менее активна и менее селективна, чем соединения I или II, но катализирует циклотримеризацию значительно активнее одного IV. В присутствии системы IV+V в зависимости от отношения амин: *n*-крезол наряду с тримером происходит также

и образование уретана $m\text{-Cl}-\overset{\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}}{\underset{\text{HO}}{\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)}}-\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)$, а возможно, и следов

аллофаната, в результате чего по ходу процесса наблюдается расходование соединения V. Налицо типичный случай активации OH-группы соединения V под действием третичного амина, необходимый для осуществления акта присоединения ее к изоцианату по связи N=C [23].

Из приведенных выше экспериментальных данных и теоретических расчетов следует, что причиной торможения тримеризации вплоть до полного ингибирования процесса в присутствии аминофенолов может явиться протекающий со сравнимой скоростью расход катализатора на образование соответствующего уретана, а возможно, и аллофаната, являющегося продуктом взаимодействия уретана с изоцианатом. Использование метода ИК-спектроскопии для идентификации уретана или аллофаната (валентные колебания C=O) на фоне большой интенсивности расположенной вблизи ($\Delta\nu=20$ см⁻¹) полосы тримера RNCO затруднено. Более эффективен в этом отношении метод ЯМР высокого разрешения, позволивший не только установить факт расхода катализатора, но и проследить во времени за характером изменения концентраций исходного, промежуточного и конечных продуктов.

В спектре ПМР катализатора I присутствуют сигналы протонов группы OH, Ph, CH₂ и CH₃. На рис. 3 представлен фрагмент ПМР-спектра катализатора I в интервале $\delta=8-11$ м.д., где присутствует сигнал протона гидроксильной группы катализатора. Видно, что сигнал протона OH-группы катализатора ($\delta=9,91$ м.д.) в момент введения изоцианата в систему исчезает и возникают два новых пика с $\delta=10,6$ и 10,4 м.д., которые можно отнести к сигналам протона, связанного с азотом в конечном продукте (уретане) и протона OH-группы промежуточного продукта,

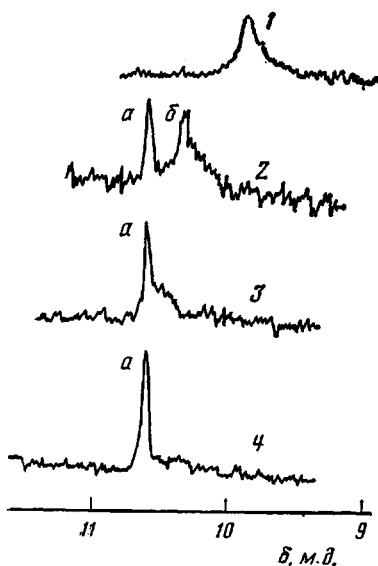


Рис. 3

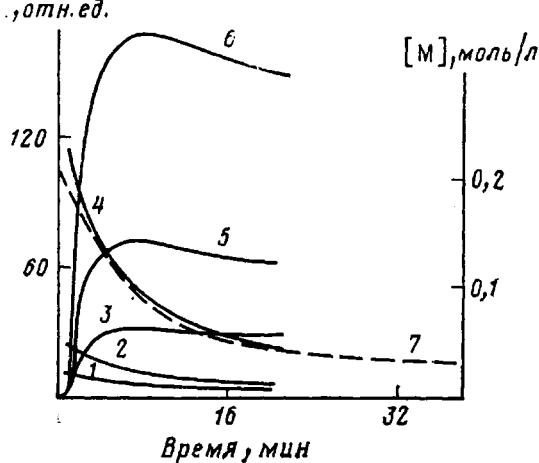


Рис. 4

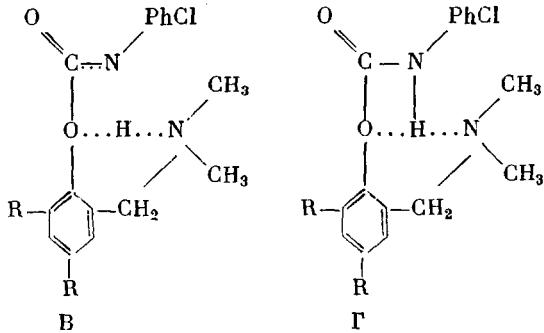
Рис. 3. Фрагмент ПМР-спектра катализатора I в CCl_4 (1) и кинетика изменения формы и интенсивности пиков при $\delta_1=10,62$ (а) и $\delta_2=10,35$ м. д. (б) после введения в систему изоцианата в моменты времени $t=1$ (2) и 2 мин (3) и 2 ч (4). $[M]_0=0,5$, $[I]_0=8,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 4. Характер изменения интенсивности сигналов протонов CH_2 -групп при $\delta=3,1$ (1); 3,4 (2); 3,28 м. д. (3) и CH_3 -групп при $\delta=2,21$ (4); 2,16 (5); 2,14 м. д. (6) в процессе циклотримеризации. $[M]_0=0,21$, $[I]_0=8,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 7 — кинетическая кривая убыли мономера в CCl_4 ($[M]_0=0,21$, $[I]_0=8,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

так называемого предуретана. По ходу процесса сигнал протона NH -группы уретана растет, а промежуточного продукта падает. В конце реакции в спектре ЯМР наблюдается один сигнал, соответствующий протону NH -группы уретана, что свидетельствует о полном исчезновении катализатора.

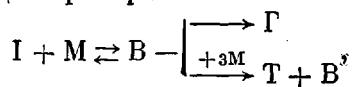
В спектре ПМР катализатора I имеется также ряд четко выраженных сигналов протонов групп CH_2 и CH_3 , и за изменением некоторых из них во времени легко проследить (рис. 4). Интенсивность сигналов групп CH_2 ($\delta=3,1$ и 3,4 м.д.) и CH_3 ($\delta=2,21$ м.д.), относящихся к исходному катализатору I, монотонно убывает, а сигналов групп CH_2 ($\delta=3,28$ м.д.) и CH_3 ($\delta=2,16$ и 2,14 м.д.), возникающих при введении в систему мономера, проходит через максимум. По всей видимости, сигналы протонов CH_2 -групп с $\delta=3,28$ м.д. и CH_3 -групп с $\delta=2,16$ и 2,14 м.д. являются суперпозицией соответствующих сигналов промежуточного продукта, концентрация которого должна проходить через максимум, и конечного продукта, концентрация которого должна монотонно возрастать до полного окончания процесса.

Из-за близости структур промежуточного «предуретана» (В) и конечного уретана (Г) сигналы протонов групп CH_2 и CH_3 должны практически совпадать. По этой причине получение информации о характере изменения интенсивности сигналов групп CH_2 и CH_3 в структурах В и



Г в отдельности не представляется возможным. Следует отметить (рис. 4, кривая 7), что после полного расхода катализатора, о чем можно судить по «запределиванию» во времени интенсивности всех сигналов в спектре ПМР, характерных для соединения I и продуктов его взаимодействия с RNCO, расход мономера практически прекращается. Медленная убыль мономера в конце реакции может быть обусловлена тримеризацией, катализируемой свободными $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2$ -группами уретана, образовавшегося из соединения I.

Приведенные выше экспериментальные данные согласуются со схемой, в соответствии с которой в первой стадии благодаря внутримолекулярной водородной связи и активации OH-группы катализатора происходит его присоединение к изоцианату с образованием промежуточного продукта, способного либо давать соответствующий уретан за счет внутримолекулярной перегруппировки с переносом протона, либо, присоединяя следующие молекулы изоцианата, вести рост цепи с последующей ее циклизацией на стадии тримера



где M и T – мономер и циклический тример изоцианата соответственно. На аминофенолах вряд ли реализуется матричный механизм катализа, характерный для процессов циклотримеризации на некоторых катализических системах [24]. Хотя *o*-аминофенолы в используемых концентрациях и способны к самоассоциации в растворе, их комплексообразование с тримером и влияние последнего на кинетику реакции установить не удалось. Учитывая расход катализатора в ходе циклотримеризации на реакцию уретанообразования и усложнение тем самым уже первичных кинетических закономерностей, количественный анализ кинетической схемы и механизма циклотримеризации не представляется пока возможным.

В заключение следует отметить, что использование *o*-аминофенолов в качестве катализаторов процессов отверждения олигомеров с концевыми NCO-группами, а также при совместном осуществлении уретанообразования и циклотримеризации может приводить к блокированию части реакционноспособных NCO-групп, появлению в системе боковых цепей, не включенных в структуру сетки, и, следовательно, к изменению ожидаемых свойств образующихся полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nawata T., Kresta J. E., Frish K. C. // J. Cellular Plast. 1975. V. 11. № 5. P. 267.
2. DeLeon A. // Advances in Urethane Science and Technology. V. 8. Westport, 1981. P. 1.
3. Lockwood R. J., Alberino L. M. // Advances in Urethane Science and Technology. V. 8. Westport, 1981. P. 171.
4. Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Коршак В. В., Виноградова С. В. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 26. Киев, 1985. С. 79.
5. Роздина И. Г., Свалова В. Б., Евреинов В. В., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1002.
6. Роздина И. Г., Евреинов В. В., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 26. Киев, 1985. С. 65.
7. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
8. Nicolas L., Gmitter G. T. // J. Cellular Plast. 1965. V. 1. № 1. P. 85.
9. Аверко-Антонович Ю. О., Аверко-Антонович Л. А., Бакирова Н. Н., Зеникова Л. А., Кирничников П. А., Лиакумович А. Г., Рахматуллина Г. М. // Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. М., 1981. С. 206.
10. Аверко-Антонович Ю. О., Аверко-Антонович Л. А., Бакирова Н. Н., Зеникова Л. А., Frisch K. C., Patel K. J., Marsh R. D. // J. Cellular Plast. 1970. V. 6. № 5. P. 1.
11. Tiger R. P., Entelis S. G. // Advances in Urethane Science and Technology. V. 8. Westport, 1981. P. 19.
12. Adams P. Органические реакции. М., 1948.
13. Boyd R. J., Whaiteshead M. A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 1. P. 73.
14. Fletcher R., Powell M. J. D. // Computer J. 1963. V. 6. № 1. P. 163.
15. Baker A. W., Shulgin A. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 20. P. 5358.
16. Moritz A. G., Badger G. M. // Spectrochim. Acta. 1959. V. 13. № 9. P. 672.
17. Flett M. C. // Spectrochim. Acta. 1957. V. 10. № 1. P. 21.

18. Koll A. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1983. V. 92. № 4. P. 313.
19. Koll A., Rospenk M., Sobczuk L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 10. P. 2309.
20. Respenk M., Koll A. // Bull. Soc. Chim. Begl. 1983. V. 92. № 4. P. 329.
21. Козак Н. В., Низельский Ю. Н., Тищенко Ю. А., Липатова Т. Э. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 3. С. 331.
22. Чернова Е. А., Тараканов О. Г., Жигинкина А. К. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 26. Киев, 1985. С. 48.
23. Энгелис С. Г., Нестеров О. В. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 12. С. 2178.
24. Энгелис С. Г., Бадаева И. Г., Бондаренко С. П., Тигер Р. П. // Проблемы химической кинетики. М., 1979. С. 149.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21.IV.1986

**FEATURES OF CATALYSIS OF CYCLOTRIMERIZATION
OF ISOCYANATES IN THE PRESENCE OF *o*-AMINOPHENOLS
AND REASONS OF «AUTOINHIBITION» OF THIS REACTION**

Rozdina I. G., Tiger R. P., Chernova Ye. A., Entelis S. G.

S u m m a r y

The reason of the catalytic activity of *o*-aminophenols in cyclotrimerization of isocyanates is shown to be the presence of the intramolecular O—H...N hydrogen bond in the catalyst molecule. Therefore the activation of phenol hydroxyl results in consumption of the catalyst for formation of corresponding urethane reflected in kinetics as «autoinhibition» of cyclotrimerization.