

УДК 541.64:547.258.11

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОЛОВООРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА  
НА ПОЛИМЕРНОМ НОСИТЕЛЕ КАК СПОСОБ ЕГО АКТИВАЦИИ  
В РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ**

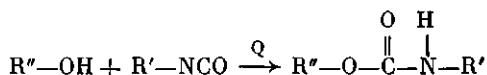
Берлин П. А., Левина М. А., Тигер Р. П., Энтелис С. Г.

Изучены кинетические закономерности реакции уретанообразования в присутствии оловоодержащего полимерного катализатора на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом и его низкомолекулярных аналогов. Высокая катализическая активность полимерного катализатора связана с ограничением вывода катализических центров в неактивные гетероассоциаты и возможностью реализации новых путей образования продукта реакции, которые при использовании моноядерных низкомолекулярных катализаторов не проявляются.

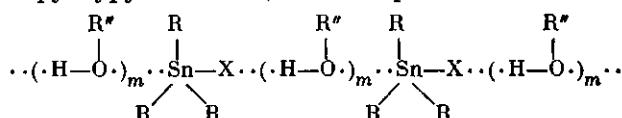
Среди катализических систем, использующихся для ускорения реакций образования полиуретанов, наибольшую активность проявляют соединения четырехвалентного олова [1, 2]. Характерной особенностью катализической реакции является нелинейная зависимость наблюдаемой константы скорости  $k_a$  от концентрации катализатора  $[Q]_0$ . В некоторых случаях эффективность катализа с ростом  $[Q]_0$  настолько падает, что  $k_a$ , начиная с определенной концентрации катализатора, практически перестает зависеть от  $[Q]_0$  [3].

Эта особенность реакций уретанообразования находит свое объяснение в рамках концепции об определяющей роли молекулярной организации реагентов в механизме катализа процессов с участием соединений, склонных к авто- и гетероассоциации в растворах. Количественное описание закономерностей катализа в таких системах основано на учете образования в растворе различных по составу и структуре комплексов реагентов и катализатора, часть из которых лежит на пути реакции (каналы «выхода», а другие в силу своих структурных особенностей являются «туниками» и конечного продукта не образуют (каналы «накопления») [4, 5].

В катализических реакциях спиртов (A) с изоцианатами (B)

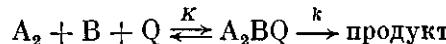


в присутствии оловоорганических соединений (Q) типа  $R_n\text{SnX}_{4-n}$  ( $R$  — алкил,  $X$  — атом галоида или карбоксилатная группа,  $n=0-4$ ) в качестве «туниковых» комплексов выступают гетероассоциаты  $A_pQ_s$ , образующиеся путем встраивания молекул катализатора в организованную за счет водородной связи структуру автоассоциатов спирта



Такие структуры проявляются в ИК-спектрах спиртов [6], УФ-спектрах оловоорганических соединений [4], в резком возрастании относительной вязкости растворов [7]. В результате полимолекулярной гетероассоциации катализатор «выводится» из системы, что и является причиной «запределивания» зависимостей  $k_a$  от  $[Q]_0$ . Каналом «выхода» в этом слу-

чае является процесс образования комплекса  $A_2BQ$ , включающего мономерные формы изоцианата и катализатора и димер спирта [4, 5]

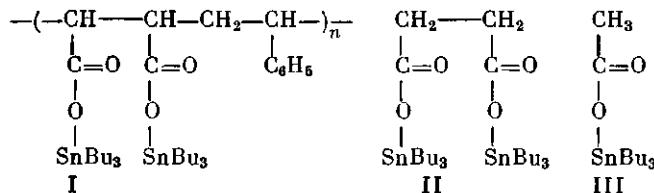


Из такого механизма «запределивания» следует, что если найти способ, с помощью которого удалось бы воспрепятствовать выводу катализатора из системы в виде неактивных гетероассоциатов  $A_pQ_s$ , можно добиться «выпрямления» зависимости  $k_a$  от  $[Q]_0$  и в конечном итоге существенно повысить эффективность катализа реакций уретанообразования.

Иммобилизация каталитически активных групп на полимерном носителе является одним из таких способов модификации системы. При связывании оловоорганических группировок с гибкой макромолекулой должны возникать стерические и конформационные препятствия к образованию сложных по составу и строению комплексов  $A_pQ_s$ , что при прочих равных условиях должно приводить к увеличению концентрации свободных каталитических центров и, следовательно, к возрастанию скорости реакции. Настоящая работа посвящена экспериментальной реализации этой идеи на примере модельной реакции уретанообразования.

Исследовали кинетику реакции уретанообразования между *m*-Cl-фенилизоцианатом и *n*-бутанолом в бензоле, протекающую по псевдопервому порядку при концентрациях реагентов  $10^{-3}$  и  $0,01\text{--}0,15$  моль/л соответственно. Кинетику процесса изучали при  $28\pm0,1^\circ$  методом ИК-спектроскопии по убыли оптической плотности полосы  $\nu_{\text{NCO}}=2260\text{ см}^{-1}$ ; реакция протекала непосредственно в термостатируемой кювете спектрофотометра UR-20. Ассоциацию *n*-бутанола изучали методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH-групп,  $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 приведен типичный спектр *n*-бутанола при концентрации  $0,11$  моль/л. Полосы на частотах  $3610$  и  $3500\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям мономерной (с точностью до взаимодействия с растворителем) и димерной форм спирта соответственно; при концентрациях спирта больше  $0,15$  моль/л в спектре появляются полосы в области  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , характерные для ассоциатов более высокого порядка [8, 9]. Значения оптических плотностей на частотах поглощения мономерной и димерной форм связаны соотношением  $D_{3500}=0,18(D_{3610})^2$ . Полученная из обработки концентрационных зависимостей величин  $D_{3500}$  и  $D_{3610}$  по методике, предложенной в работе [8], константа равновесия димеризации спирта, протекающей по схеме  $2A \rightleftharpoons A_2$ , составляет  $2,8\pm0,1$  л/моль.

В качестве катализаторов использовали чередующийся сополимер стирола с малеиновым ангидридом, полученный радикальной полимеризацией по методу [10] и модифицированный затем путем реакции ангидридных групп с  $(Bu_3Sn)_2O$  (I), и его низкомолекулярные функциональные аналоги — бис-(трибутилолово)сукцинат  $(Bu_3Sn)_2Suc$  (II) и трибутилоловоацетат  $Bu_3SnAc$  (III).



ММ исходного сополимера составляла  $10\ 500$ ; реакция  $(Bu_3Sn)_2O$  с ангидридными группами сополимера протекала на  $100\%$ , содержание Sn в сополимере  $28,9\%$  (расчет —  $29,8\%$ ). Соединение II получали реакцией  $(Bu_3Sn)_2O$  с янтарным ангидридом; в обоих случаях степень превращения контролировали методом ИК-спектроскопии.

Кинетику реакции в присутствии соединений II и III изучали также в *n*-гептане методом УФ-спектроскопии [11] при концентрациях изоцианата и спирта  $10^{-4}$  и  $0,01\text{--}0,07$  моль/л соответственно. При обработке кинетических закономерностей процесса использовались данные по ассоциации *n*-бутанола в *n*-гептане, содержащиеся в работе [8].

На рис. 2 представлены основные кинетические закономерности катализа в присутствии соединений I, II и III в бензоле. Линейная зависимость  $k_{\text{кат}}$  от  $[Q]_0$  ( $k_{\text{кат}}=k_n-k_0$ , где  $k_n$  — наблюдаемая константа скорости в присутствии катализатора,  $k_0$  — константа скорости некatalитической реакции, не превышающей  $5\%$  от  $k_n$ ,  $[Q]_0$  — концентрация оловоорганических функциональных групп в системе) при проведении реакции в присутствии соединения I свидетельствует о том, что вывод катализических центров, иммобилизованных на полимерном носителе, в нереакционно-способные комплексы в изученных условиях менее эффективен, следстви-

Рис. 1. ИК-спектр *n*-бутанола в бензоле; 28°,  $l=1,0$  мм, [BuOH]=  
=0,11 моль/л

Рис. 2. Зависимости  $k_{\text{кат}}$  от  $[Q_0]$  (а) и от  $[A]$  (б) при катализе соединениями I (1), II (2) и III (3). Бензол, 28°. а: [BuOH]=0,12 моль/л; б:  $[Q_0] \cdot 10^3 = \text{const} = 0,75$  (1), 1,50 (2) и 1,56 моль/л (3)

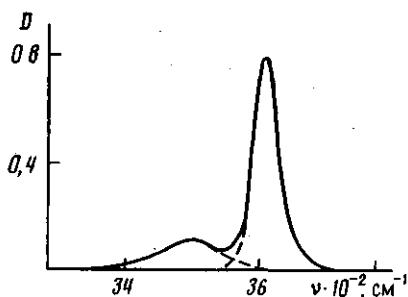


Рис. 1

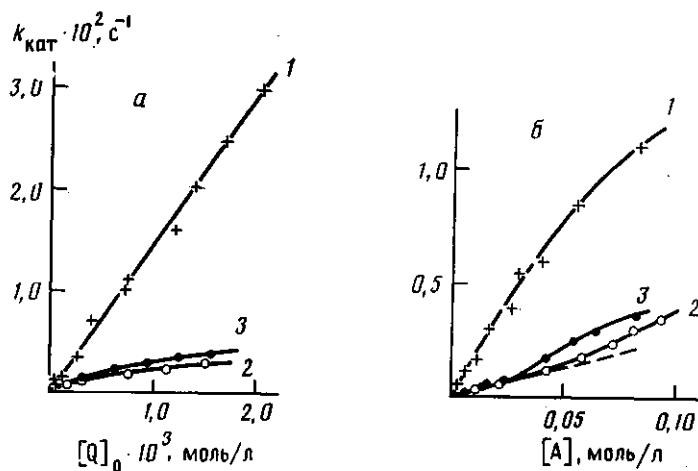
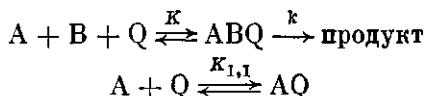


Рис. 2

ем чего является увеличение активности сополимера I по сравнению с соединениями II и III.

Используя зависимость  $k_{\text{кат}}$  от  $[A]$  и сведения об ассоциации спирта, можно на основе развитой ранее [4] кинетической модели жидкофазной катализитической реакции установить канал «выхода» процесса, стехиометрию и константы равновесия образования комплексов в каналах «накопления». Обработка полученных данных по методике [4] приводит к схеме реакции

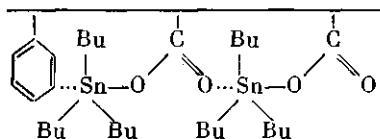


с константами  $Kk=260 \pm 30$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с и  $K_{1,1}=5,2 \pm 0,5$  л/моль, хорошо описывающими экспериментальную зависимость  $k_{\text{кат}}$  от  $[A]$  при катализе соединением I (рис. 2, б).

Этот результат принципиально отличается от полученных ранее сведений о механизме катализа с использованием низкомолекулярных моделей. В канале «накопления» в случае катализа сополимером I образуется лишь комплекс  $AQ$ , что находит отражение в виде линейной зависимости  $k_{\text{кат}}$  от  $[Q_0]$ , в то время как при катализе низкомолекулярными оловоорганическими соединениями в тех же концентрационных интервалах обычно образуются также комплексы  $A_2Q$ ,  $A_2Q_2$ ,  $A_4Q_4$  и другие более сложные гетероассоциаты. Главным и принципиальным отличием, однако, является состав комплекса в канале «выхода», включающий одну молекулу спирта, а не его димер, что характерно для катализа низкомолекулярными оловоорганическими соединениями типа  $R_nSnX_{4-n}$  [4, 5].

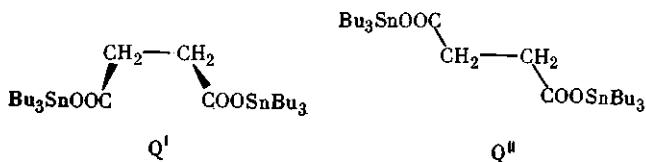
До сих пор считалось, что участие организованных за счет Н-связи автоассоциатов групп OH является необходимым условием как некатализической реакции уретанообразования, в элементарном акте которой принимает участие до четырех групп OH [8, 12], так и реакции в присутствии

вии Sn-содержащих соединений [13]. Лишь при катализе третичными аминами благодаря их высокой способности к образованию H-комплексов и, как следствие, сильной поляризации связи OH мономерная форма спирта оказывается активной в реакции [14]. Изменение состава комплекса в канале «выхода» при катализе соединением I является, по-видимому, следствием участия в формировании «микрореактора» всего оловосодержащего фрагмента цепи, включающего два атома олова, расположенных в непосредственной близости друг от друга. Гош-конформация оловосодержащего фрагмента сополимера I доказана в работе [10] и является следствием внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия атома олова с соседней карбонильной группой или π-системой бензольного кольца стирола



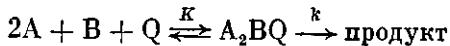
Наличие биядерных Sn-содержащих фрагментов обеспечивает, по-видимому, такую молекулярную организацию «микрореактора», при которой нет необходимости в участии двух молекул спирта в элементарном акте катализа.

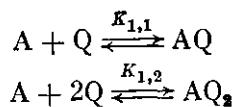
Данные о катализе реакции уретанообразования в присутствии соединений III и II – моно- и биядерного аналогов сополимера I, подтверждают эту точку зрения. Возможность свободного вращения Bu<sub>3</sub>SnOC(O)-фрагментов вокруг связи C–C обеспечивает существование как гош-, так и трансоидных структур в соединении II



При трансоидном расположении катализитических центров взаимодействие между ними отсутствует, в то время как гош-конформация приводит к образованию структур с внутримолекулярной донорно-акцепторной связью, характерной для полимерного катализатора I. Характер зависимости  $k_{\text{кат}}$  от [A] в присутствии соединения II указывает на то, что в системе действительно протекают два параллельных процесса с участием мономерной и димерной форм спирта. Однако в связи с тем, что и в случае катализа III зависимость  $k_{\text{кат}}$  от [A] имеет аналогичную форму (рис. 2, б) и также реализуются эти два канала «выхода» как результат дополнительной активации молекул спирта за счет образования H-комплексов с π-системой бензольного кольца (реакция протекает в бензole), невозможно оценить степень участия катализитических центров Q' и Q'' в образовании конечного продукта реакции.

Сопоставление характерных особенностей катализа реакции уретанообразования в присутствии моно- и биядерных модельных соединений III и II в *n*-гептане приведено на рис. 3. В этом инертном растворителе некаталитическая и каталитическая реакции изучены наиболее подробно [8, 13]. Зависимости  $k_{\text{кат}}$  от [Q]<sub>0</sub> в обоих случаях нелинейны (рис. 3, а), что указывает на образование в системе нереакционноспособных комплексов A<sub>p</sub>Q<sub>s</sub>. В случае катализа соединением III нелинейный вид зависимости  $k_{\text{кат}}$  от [A] (при малых [A] величина  $k_{\text{кат}}$  пропорциональна [A]<sup>2</sup>) указывает на то, что каналом «выхода» процесса, как и в случае изученных ранее других оловоорганических соединений, является гетероассоциат A<sub>2</sub>BQ. Общая схема процесса имеет вид





Истинная константа скорости  $Kk = (7,5 \pm 0,7) \cdot 10^4 \text{ л}^3/\text{моль}^3 \cdot \text{с}$ , константы равновесия  $K_{1,1} = 33 \pm 3 \text{ л}/\text{моль}$ ,  $K_{1,2} = (4,7 \pm 0,9) \cdot 10^5 \text{ л}^2/\text{моль}^2$  получены по методике обработки экспериментальных данных, предложенной в работе [4]. Кривая 1 на рис. 3, б представляет собой расчетную зависимость  $k_{\text{кат}}$  от  $[A]$  при  $[Q]_0 = \text{const}$ , полученную с этим набором констант.

Зависимость  $k_{\text{кат}}$  от  $[A]$  при катализе биядерным катализатором II имеет более сложный характер (рис. 3). Наличие явно выраженного линейного начального участка при низких концентрациях спирта указывает на вклад реакции с участием мономерной формы гидроксила в наблю-

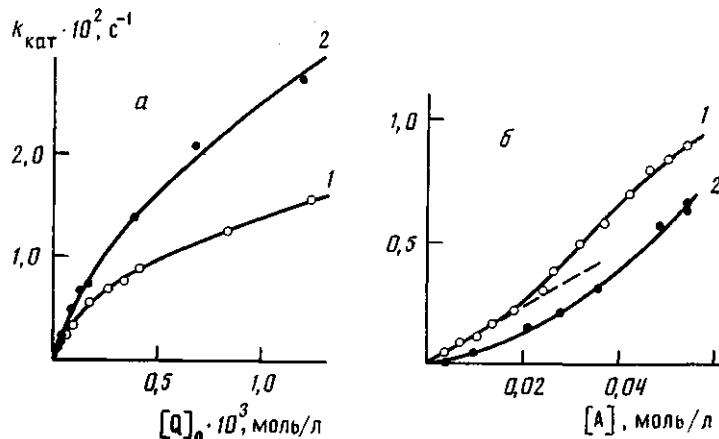
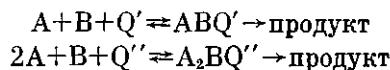


Рис. 3. Зависимости  $k_{\text{кат}}$  от  $[Q]_0$  (а) и от  $[A]$  (б) при катализе соединениями II (1) и III (2). Гептан, 28°. а:  $[\text{BuOH}] = 0,07 \text{ моль/л}$ ; б:  $[Q]_0 \cdot 10^4 = \text{const} = 4,10$  (1) и  $1,23 \text{ моль/л}$  (2)

даемую константу скорости, а отклонение от линейности в сторону увеличения  $k_{\text{кат}}$  — на вклад реакции с участием димерной формы ROH. В отличие от приведенных выше кинетических закономерностей реакции в бензole (рис. 2, б) в данном случае при катализе соединением III реализуется единственный канал «выхода», а возникновение при катализе соединением II двух потоков, очевидно, является следствием участия в реакции как *goш-*, так и транссоидной структур катализатора —  $Q'$  и  $Q''$ . Кинетическая схема процесса может быть представлена следующим образом:

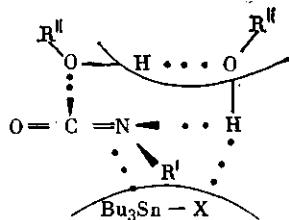


Каналами «накопления» в данном случае являются процессы образования комплексов  $A_pQ'_s$  и  $A_pQ''_s$  и различных перекрестных гетероассоциатов. Наличие двух каналов «выхода» и отсутствие сведений о конформационном равновесии в соединении II не позволяют, к сожалению, провести количественную обработку данных в рамках этой схемы.

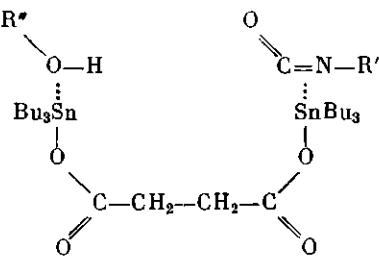
Таким образом, переход от традиционного низкомолекулярного катализатора III к его биядерному аналогу II и соответствующему полимерному катализатору I фактически приводит к изменению механизма элементарного акта катализа. На этом примере хорошо прослеживается роль молекулярной организации каталитического комплекса за счет взаимодействия между собой функциональных групп, содержащих каталитические центры.

Один из предложенных в свое время вариантов механизма действия оловоорганических катализаторов в реакции уретанообразования предусматривал активацию молекулы спирта (разрывление OH-связи мономера) за счет образования донорно-акцепторной связи между свободной *d*-орбиталью атома олова и неподеленной электронной парой кислорода

группы OH [3]. Однако такой тип активации, по-видимому, является недостаточным для эффективного протекания реакции с участием мономерной формы гидроксила, ибо экспериментальные данные свидетельствуют о втором порядке по спирту в катализической реакции. При координации атома олова по связи N=C молекулы изоцианата последняя существенно активируется [15]. Дополнительная координация спирта на лиганде способствует осуществлению механизма переноса протона в циклическом переходном состоянии с участием димера спирта [5]



Ясно, что при активации обоих реагентов процесс может идти значительно эффективнее. Однако образование катализического комплекса типа AQ...BQ в случае моноядерных оловоорганических катализаторов в обычных условиях вряд ли возможно из-за низких концентраций изоцианата и Sn(IV), и этот канал реакции не вносит заметного вклада в суммарную скорость процесса. В то же время биядерные оловоорганические катализаторы могут существенно увеличивать концентрацию таких комплексов в силу высокой локальной концентрации центров, «собранных» на одной молекуле



В этом случае вклад процесса, протекающего через мономерную форму спирта, может оказаться весьма значительным, как это видно из приведенных выше (рис. 2, 3) данных.

Увеличение локальной концентрации катализических центров и специфическая молекулярная организация соответствующего катализитического комплекса («микрореактора») является одной из причин повышенной активности полиядерных катализаторов, как низкомолекулярных [16, 17], так и высокомолекулярных [18]. В настоящей работе установлено, что высокая катализическая активность полимерного катализатора связана также с ограничением вывода катализических центров в неактивные гетероассоциаты и с возможностью реализации новых путей образования продукта реакции, которые в обычных условиях при использовании моноядерных низкомолекулярных катализаторов не проявляются. На примере изученной реакции показано, что обусловленное химическим строением увеличение способности катализатора к образованию молекулярно организованных структур ведет к снижению истинного порядка реакции по реагентам и вовлечению в процесс неактивной ранее мономерной формы групп OH спирта. В свете полученных данных становится очевидным, что количественное сопоставление закономерностей катализа на полимерных носителях, способствующих организации полиядерной структуры «микрореактора», с соответствующими данными, полученными на низкомолекулярных моделях, является непростой задачей, а ее решение требует развития специальной методологии исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Д., Фриш К. Химия полиуретанов. М., 1968. 470 с.
2. Thiele L. // Acta Polymerica. 1979. В. 30. № 6. С. 323.
3. Забродин В. Б., Нестеров О. В., Энтелис С. Г. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 1. С. 114.
4. Берлин П. А., Бондаренко С. П., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 5. С. 722.
5. Берлин П. А., Тигер Р. П., Чирков Ю. Н., Энтелис С. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1448.
6. Берлин П. А., Тигер Р. П., Энтелис С. Г., Запорожская С. В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 262.
7. Entelis S. G., Berlin P. A., Tiger R. P., Bondarenko S. P. // Proc. IV Intern. Symp. on Homogeneous Catalysis. V. 2. N. Y. 1986. P. 635.
8. Бондаренко С. П., Берлин П. А., Чирков Ю. Н., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1644.
9. Dibos C. // Spectrochim. Acta. A. 1974. V. 30. № 2. Р. 431.
10. Мищенко В. Ф., Зубов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2061.
11. Нестеров О. В., Энтелис С. Г. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 1. С. 178.
12. Бондаренко С. П., Запорожская С. В., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 11. С. 1538.
13. Берлин П. А. Дис... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985. 190 с.
14. Wong S. W., Frisch K. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 11. Р. 2867.
15. Teyssie Ph., Jerome R., Huynh-Ba-Gia // Polymer Preprints. 1980. V. 21. N 2. P. 307.
16. Соловченко Е. Г., Панова Г. В., Поганов В. М. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 2. С. 440.
17. Шилов А. Е. // V Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т. 1. Новосибирск, 1986. С. 186.
18. Imanishi Y. // Macromolec. Revs. 1979. V. 14. P. 1.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14.VIII.1987

## IMMOBILIZATION OF THE ORGANOTIN CATALYST ON A POLYMER CARRIER AS A WAY OF ITS ACTIVATION IN URETHANE FORMATION REACTION

Berlin P. A., Levina M. A., Tiger R. P., Entelis S. G.

### Summary

Kinetic regularities of the urethane formation in the presence of the tin-containing polymer catalyst on the basis of the copolymer of maleic anhydride with styrene and its low-molecular analogs have been studied. The high catalytic activity of the polymer catalyst is related with the limitation of removing of the catalytic centres into inactive heteroassociates and with the possibility of realization of new ways of formation of the reaction products being impossible when using the mononuclear low-molecular catalysts.