

УДК 541.64.547.258.11

## ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОЦИАНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ. ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ИЗОЦИАНАТОВ С ГЕКСА-*n*-БУТИЛДИСТАННОКСИДОМ<sup>1</sup>

© 1996 г. Э. Р. Бадамшина, В. П. Лодыгина, В. А. Григорьева,  
В. В. Комратова, А. Д. Червонный, С. М. Батурин

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 23.03.95 г.

Исследована реакция ряда изоцианатов с гекса-*n*-бутилдистаннооксидом в эквимольном соотношении реагентов. Показано, что продуктами взаимодействия являются соответствующие карбаматы олова, существующие в виде ассоциатов. Исследована катализитическая активность карбоната гексабутилдистаннооксида, карбамата и продуктов его гидролиза в реакции циклотримеризации изоцианатов и показано, что карбамат или продукты его взаимодействия с изоцианатом являются ответственными за катализ процесса тримеризации в присутствии гекса-*n*-бутилдистаннооксида.

К настоящему времени опубликовано много работ, посвященных реакции циклотримеризации изоцианатов [1–3]. Имеется ряд публикаций по исследованию этой реакции в присутствии металлогорганических катализаторов [1, 2]. Большая часть работ посвящена изучению эффективности катализитических систем. Исследования кинетики и механизма реакции циклотримеризации выполнены с использованием катализаторов аминного типа [2], для оловоорганических катализаторов в литературе предложен так называемый механизм внедрения [4, 5], требующий более аргументированного экспериментального подтверждения. Ранее нами были проведены исследования кинетики циклотримеризации алифатических изоцианатов в присутствии оловоорганического катализатора гекса-*n*-бутилдистаннооксида (ГБСО) [6–8]. Установлено, что реакция имеет первый порядок по мономеру и катализатору, определены ее активационные параметры, которые оказались типичными для этого класса реакций. В то же время остаются открытыми вопросы является ли установленный порядок циклотримеризации истинным, каким образом влияют на кинетику этой реакции растворители, сокатализаторы, образующийся изоцианурат, выступает ли катализатором сам ГБСО или продукт его взаимодействия с изоцианатом.

В связи с этим нами была поставлена работа по установлению структуры и состава активного центра, ответственного за катализ в этой реакции, и были проведены исследования продуктов взаимодействия изоцианатов с ГБСО в эквимольных и близких к нему соотношениях.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант RE 2000).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор ГБСО применяли без дополнительной очистки и хранили в атмосфере сухого аргона. Методика очистки изоцианатов, которые хранились также в атмосфере инертного газа, приведена в работах [6, 7]. Реакцию ГБСО с изоцианатами проводили при комнатной температуре в атмосфере сухого инертного газа при соотношении ГБСО : NCO = 1 : 1.

В работе использовали методы ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, микрокалориметрии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [4] было показано, что при взаимодействии изоцианатов и ГБСО при эквимольных соотношениях мгновенно протекает экзотермическая реакция



Не исключена возможность иного присоединения изоцианата с образованием структуры



### II

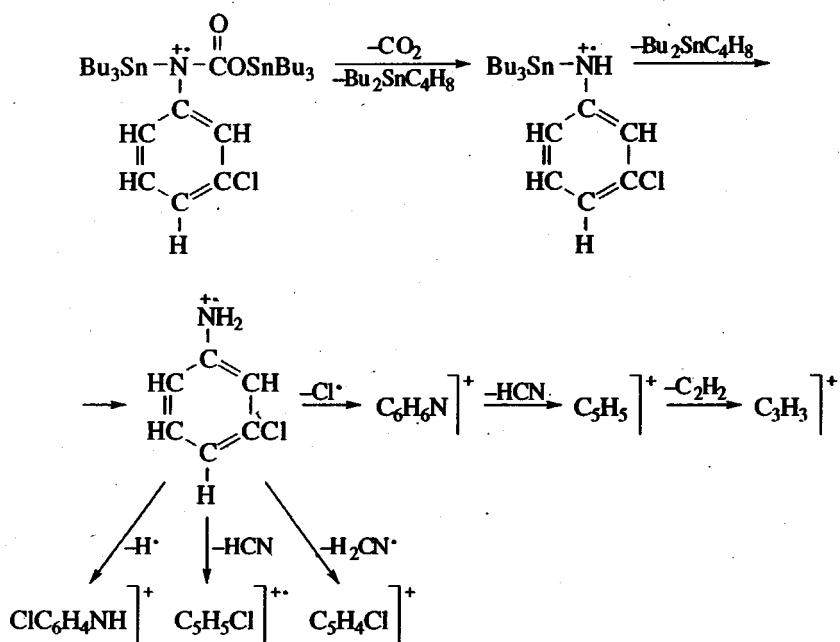
Нами были исследованы продукты взаимодействия ГБСО и алифатических изоцианатов – 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и 1-хлоргексаметилен-6-изоцианата (ХГМИ), ароматического изоцианата – *m*-хлорфенилизоцианата (ХФИ). В ИК-спектрах реакционной смеси наблюдается исчезновение полос поглощения, соответствую-

щих группам NCO изоцианата ( $\nu = 2270 \text{ см}^{-1}$ ) и полос поглощения ГБСО, относящихся к антисимметричному валентному колебанию связи  $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-$  ( $\nu = 770 \text{ см}^{-1}$ ) [9]. При отклонении от эквимольного соотношения в сторону увеличения количества ГБСО в ИК-спектре наблюдается поглощение при  $770 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующее о наличии непрореагировавшего ГБСО. При избытке изоцианата концентрация свободных групп NCO по ИК-спектру соответствовала количеству изоцианата, превышающему ГБСО. Это подтверждает, что в результате мгновенной реакции при комнатной температуре образуется соединение состава 1 : 1.

В ИК-спектре продукта взаимодействия ГБСО и изоцианата появляется группа полос в

диапазоне  $1500-1700 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть приписаны как карбонильной группе (структура I), так и связи  $\text{N}=\text{C}$  (структура II), что наблюдалось также в работе [4].

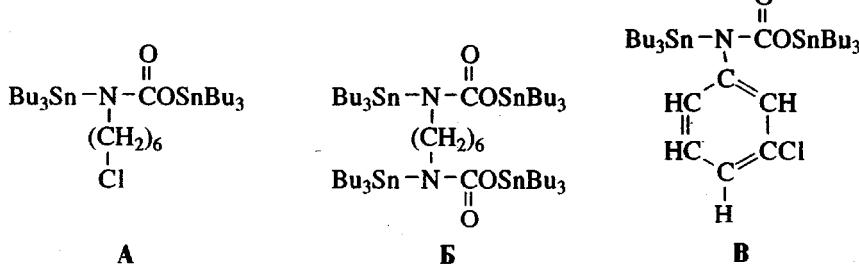
Для выяснения пути присоединения изоцианата к ГБСО образующийся в реакции (1) продукт мы анализировали методом масс-спектрометрии. Масс-спектр данного соединения весьма богат – включает в себя до семисот линий в области масс  $m/e = 28-759$ . Описание и расшифровка всего сложного масс-спектра этого соединения показали, что ряд интенсивных пиков, наблюдающихся в этом спектре, образуются по следующей схеме распада исходного молекулярного иона:



Эта схема распада свидетельствует о фрагментации молекулы со структурой I.

Таким образом, было доказано, что продуктом реакции изоцианатов с ГБСО является трибутилолово N-алкил(арил)-N-трибутил-станинил-

карбамат (в дальнейшем – карбамат), а полосы поглощения в области  $1500-1700 \text{ см}^{-1}$  относятся к карбонильной группе. Следовательно, при взаимодействии исследуемых нами изоцианатов (ХГМИ, ГМДИ и ХФИ с ГБСО) мы получаем карбаматы состава



ИК-спектры алифатических карбаматов в области поглощения карбонила ( $1500-1700 \text{ см}^{-1}$ ) аб-

солютно идентичны. При сравнении ИК-спектров карбаматов на основе алифатического и аро-

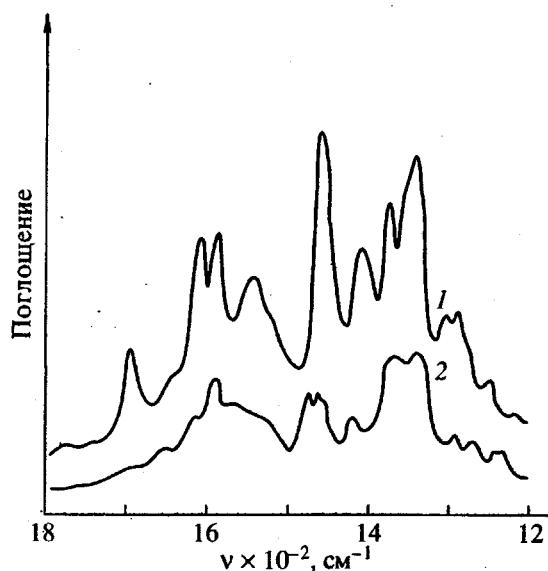
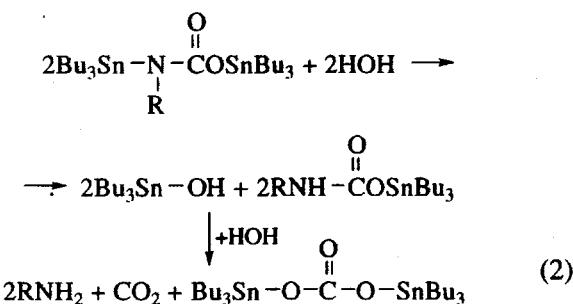


Рис. 1. ИК-спектры карбаматов на основе алифатического (1) и ароматического (2) изоцианатов в массе.

матического изоцианатов (рис. 1) наблюдается некоторое смещение полос поглощения в области карбонила и изменение в соотношении их интенсивностей, что обусловлено различной природой изоцианатов.

Методом микрокалориметрии [10] был определен тепловой эффект реакции образования карбамата на основе ХГМИ в растворе толуола, составляющий = 168 кДж/моль, т.е. карбамат — прочное химическое соединение.

Карбаматы достаточно устойчивы при хранении в атмосфере сухого инертного газа. При нагревании до 120°C в течение 1 суток в запаянной ампуле в отсутствие воздуха химический состав их по ИК-спектрам не меняется. Методом микрокалориметрии при этих условиях никакого тепловыделения не фиксируется, т.е. протекание обратимых реакций маловероятно. При хранении на воздухе постепенно происходит гидролиз карбамата. Реакция протекает в две стадии:



ИК-спектр конечного продукта гидролиза подтверждает присутствие в нем значительного ко-

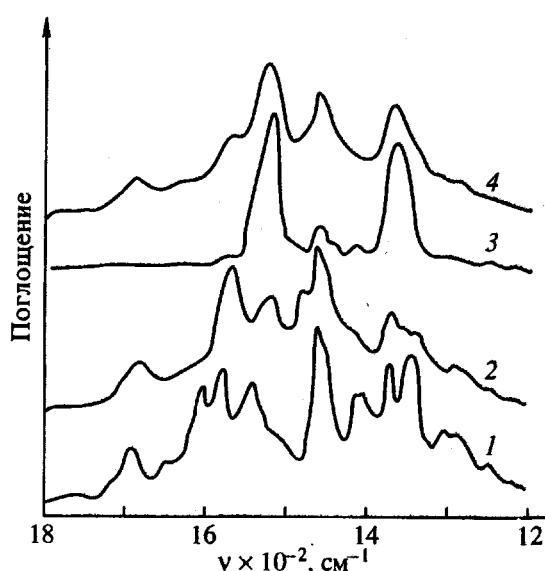


Рис. 2. ИК-спектры карбамата на основе ХГМИ в массе: 1 — исходный; 2 — частично гидролизованный (время гидролиза 10 мин); 3 — полностью гидролизованный (время гидролиза 76 ч), 4 — гексабутилдистанкарбонат.

личества гексабутилдистанкарбоната и соединения, содержащего аминную группу (рис. 2).

В ИК-спектрах растворов в  $\text{CCl}_4$  полученных карбаматов в области валентных колебаний карбонила наблюдаются следующие полосы: 1710, 1643, 1610, 1590, 1550 и 1510  $\text{cm}^{-1}$ . При пятикратном разбавлении интенсивность полос поглощения 1643 и 1510  $\text{cm}^{-1}$  возрастает (рис. 3). По нашему мнению, это связано с взаимодействием карбамата с остаточной влагой растворителя. Полоса 1710  $\text{cm}^{-1}$ , слабая по интенсивности во всех случаях, безусловно, относится к свободному карбонилу карбамата [11]. Следует отметить, что поглощение при 1610, 1590 и 1550  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается как

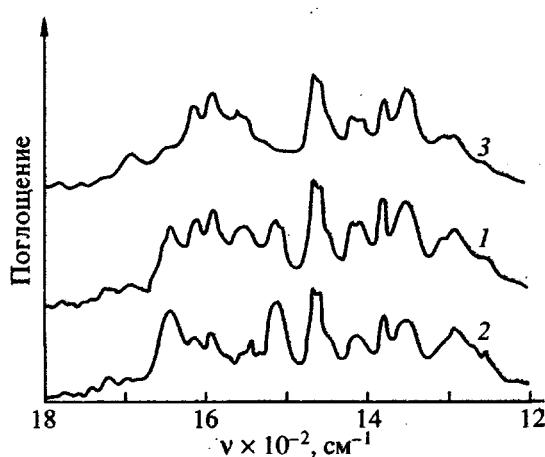
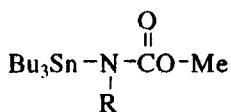


Рис. 3. ИК-спектры карбамата на основе ХГМИ при  $c = 4$  (1) и 0.8 мас. % (2) в  $\text{CCl}_4$ . 3 — в массе (капиллярный слой).

в отсутствие растворителя, так и в случае растворов различной концентрации. Сравнение ИК-спектров и структуры карбамата с карбоксилатами (например, карбонатом) позволяет низкочастотный сдвиг полос карбонильного поглощения объяснять ассоциацией карбонила с атомами олова [12]. Таким образом, карбонил в карбаматах даже в растворах присутствует в основном в ассоциированном виде. Существуют эти ассоциаты, судя по ИК-спектрам, и в смеси карбаматов с изоцианатом, что является следствием их высокой прочности.

Присутствие в ИК-спектрах карбаматов нескольких полос поглощения, соответствующих карбонильной группе, свидетельствует о том, что ассоциация карбонила происходит разными способами. В случае карбоната, который по сравнению с карбаматами А, Б и В имеет симметричное строение, наблюдается только одна полоса поглощения в области  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ . По литературным данным ИК-спектр продукта взаимодействия изоцианата с триалкилстанноксидом



содержит также одну полосу, относящуюся к ассоциированному карбонилу ( $\nu = 1660\text{ cm}^{-1}$ ) [13]. Таким образом, появление в ИК-спектрах исследуемых нами карбаматов нескольких полос поглощения ассоциированного карбонила обусловлено присутствием в их молекулах (наряду с наличием двух координирующих атомов олова) фрагмента  $-\text{NRCOO}-$ . Учитывая, что в соединениях такого типа координационное число атома олова как правило равно пяти [14], можно предположить следующие способы ассоциации карбонила, которым соответствуют различные полосы поглощения в области  $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ :

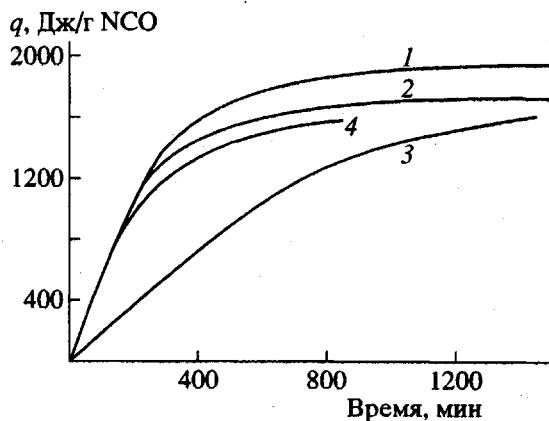
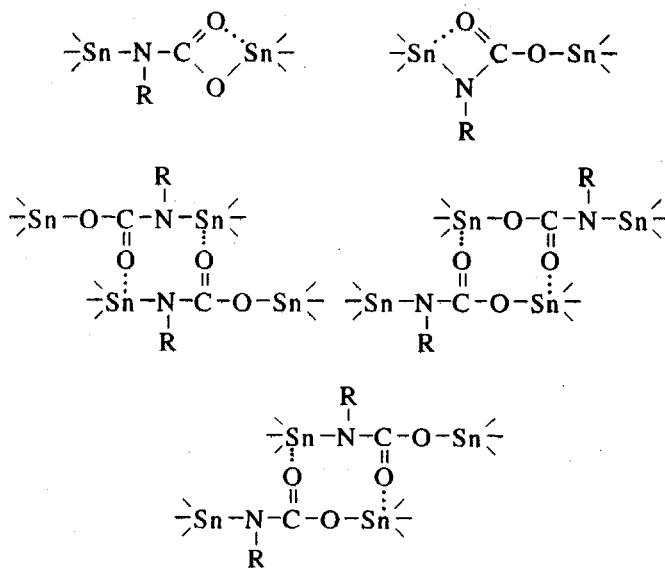


Рис. 4. Кинетические кривые реакции циклотримеризации ХГМИ в присутствии 0.97 мас. % (в расчете на атом олова) карбамата на основе ХГМИ (1), ГБСО (2), карбоната ГБСО (3) и частично гидролизованного карбамата (4) при 393 К.

Из результатов исследований взаимодействия ГБСО с изоцианатами в эквимольных соотношениях, следует, что при проведении циклотримеризации изоцианатов в присутствии ГБСО в катализитических количествах происходит мгновенное образование карбамата, который является катализатором данной реакции. При этом различные способы ассоциации карбонила в карбаматах могут по-разному проявлять себя в катализе реакции циклотримеризации изоцианатов. Поэтому было интересно сравнить каталитическую активность ГБСО, карбаматов и карбоната. На рис. 4 приведены типичные кинетические кривые, полученные методом микрокалориметрии. Видно, что все исследованные оловоорганические соединения обладают каталитической активностью в реакции циклотримеризации. Методом ИК-спектроскопии установлено, что селективность катализа циклотримеризации, характерная для ГБСО, присуща всем перечисленным соединениям.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что катализатором реакции циклотримеризации в случае ГБСО является карбамат или продукты его взаимодействия с изоцианатом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 44. № 11. С. 1866.
- Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1682.
- Выгодский Я.С., Панкратов В.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 10. С. 1864.
- Bloodworth A.J., Davies A.G. // J. Chem. Soc. 1965. № 12. P. 6858.

5. *Bloodworth A.J., Davies A.G. // J. Chem. Soc. C. 1966. № 3. P. 299.*
6. *Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.*
7. *Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 157.*
8. *Badamashina E.R., Grigor'eva V.A., Komratova V.V., Kuzaev A.I., Ol'khov Yu.A., Lodygina V.P., Gorbushina G.A., Baturin S.M. // Intern. J. Polym. Mat. 1993. V. 19. № 1/2. P.117.*
9. *Kriegsmann H., Hoffmann H., Geissler H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1965. B. 341. S. 24.*
10. *Григорьева В.А., Вайнштейн Э.Ф., Батурина С.М., Энгелис С.Г. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2004.*
11. *Rinchas S., Ishai D.B. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 15. С. 4099.*
12. *Maslowsky E. Vibrational Spectra of Organometallic Compounds. New York: Wiley, 1977. P. 135.*
13. *Bloodworth A.J., Davies A.G. // J. Chem. Soc. 1965. № 10. P.5238.*
14. *Okawara R., Wada M. // Adv. Organomet. Chem. 1967. V. 5. P. 137.*

## Cyclotrimerization of Isocyanates in the Presence of Organometallic Catalysts: The Interaction of Isocyanates with Hexa-*n*-butyldistannum Oxide

**E. R. Badamshina, V. P. Lodygina, V. A. Grigor'eva, V. V. Komratova,  
A. D. Chervonnyi, and S. M. Baturin**

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

**Abstract**—Reaction of a number of isocyanates with hexa-*n*-butyldistannum oxide (for the reactants taken in equimolar ratio) was investigated. Tin carbamates, existing as associates, were shown to be the products of this interaction. The catalytic activity of hexabutyldistannum oxide carbonate, carbamate, and its hydrolysis products were studied in the cyclotrimerization of isocyanates. The carbamate and the products of its interaction with isocyanate were shown to be responsible for the catalysis of trimerization in the presence of hexa-*n*-butyldistannum oxide.