

Kinetik der unkatalysierten Urethanbildung

Lothar Thiele*

Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich Makromolekulare Verbindungen, D-O-1199 Berlin, Bundesrepublik Deutschland

Kinetics of the Spontaneous Urethane Formation

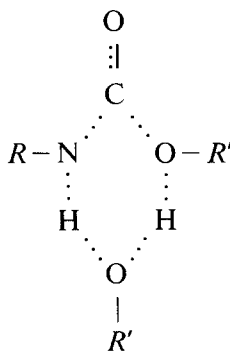
Summary. The kinetics of the reaction of phenylisocyanate with 1-butanol have been studied at low concentrations in carbon tetrachloride solution at three temperatures. The present paper describes the relation between the reaction rate and the concentration of the alcohol dimer and the 1 : 1 alcohol-urethane associate. Therefrom we conclude that the monomeric alcohol does not play any significant part in the reaction. We explain the observed rate equation with the second-order term of the reactants with the equality of the products $k_{AA}K_{AA}$ and $k_{AU}K_{AU}$ (rate constant and association constant of alcohol dimer and 1 : 1 alcohol-urethane associate).

For the reaction of alcohol dimer $\Delta H^\ddagger = 45.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -142 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. We interpret this result in terms of a six-cyclic transition state.

Keywords. Activation parameters; Association of alcohol and urethane; Spontaneous reaction; Urethane formation.

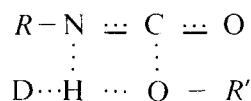
Einleitung

Bei der Betrachtung der Urethanbildung in Reaktionsgemischen aus Isocyanaten, Alkoholen und Lösungsmitteln sind zwei Arten von Alkohol-Assoziaten zu unterscheiden, und zwar Assoziat mit protischen und aprotischen Agenzien. Zum ersten Typ gehören Alkohol-Alkohol-, zum zweiten Alkohol-Lösungsmittel-Assoziat. Wir gehen davon aus, daß bei Assoziation zwischen Alkoholmolekülen die Urethanbildung über einen Sechsringsmechanismus erfolgt [1].



* Korrespondenzanschrift: Roßlenbruch 14, 5653 Leichlingen

Bei Assoziation mit Lösungsmittelmolekülen wird entsprechend dem Maß der Polarisierung der OH-Bindung bei gleichzeitiger Annäherung von deren Bindungslänge an die Länge der N-C-Bindung der Protonentransport im Vergleich zum Alkohol-Alkohol-Assoziat mehr oder weniger stark erleichtert oder erschwert [2].



Der Eingriff während der Reaktion entstehender Urethanmoleküle in den Reaktionsablauf ist prinzipiell über einen Ringmechanismus mit Protonenaustausch (Achtringmechanismus) oder über einen Vierzentrenmechanismus mit direktem Protonenübergang denkbar, also als Eingriff protisch oder aprotisch wirkender Agenzien.

Zum Einfluß von Konzentrations- und Assoziationseffekten auf die Urethanbildung ist folgende Phänomenologie bekannt:

(a) Mit der Alkoholkonzentration nimmt in lösungsmittelhaltigen Systemen fast ausnahmslos die Geschwindigkeitskonstante zu [3]*.

(b) Über der Polarität der Lösungsmittel (Assoziationsfähigkeit mit Alkohol) durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit bei Dioxan und Acetonitril ein Minimum, und bei stark polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid wird ein Anstieg beobachtet [2].

(c) Bei Systemen mit aromatischen Isocyanaten wurde in unpolaren Lösungsmitteln eine größere Abnahme der Geschwindigkeitskonstante über dem Umsatz als in polaren gefunden*. Urethanzusatz kann bei gleichen Systemen aber sowohl zu einer Reaktionsbeschleunigung (kleine Reaktandenkonzentration) als auch zu einer Reaktionsverzögerung (große Reaktandenkonzentration) führen [3–5].

(d) Wird aromatischem Isocyanat und Alkohol in einer Toluolenlösung zu Reaktionsbeginn das Umsetzungsprodukt Urethan zugesetzt, so resultiert eine Beschleunigung, bei Tetrahydrofuranzugabe dagegen eine Verzögerung [5].

(e) Im Vergleich zu aromatischen Urethanen führt die Zugabe aliphatischer Produkte zu relativ größerer Geschwindigkeitszunahme [4, 6].

(f) Ein 1:1-Alkohol-Ether-Assoziat leistet keinen nachweisbaren Beitrag zur Bruttoreaktionsgeschwindigkeit [7].

(g) In vergleichbaren Isocyanat-Amin-Systemen hat das Reaktionsprodukt Harnstoff im Unterschied zu Urethan in Isocyanat-Alkohol-Systemen einen größeren katalytischen Effekt als zugesetzte Aminkatalysatoren [8].

Geht man davon aus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von einer Summe von Produkten der Form $k_{AS}c_{ICAS}$ bestimmt wird, wobei k_{AS} die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion eines speziellen Assoziats mit Isocyanat und c_{AS} die Konzentration dieser Spezies ist, dann kann folgendes abgeleitet werden:

(a) Die k_{AS} -Werte nehmen in Systemen mit aromatischen Isocyanaten von den Homoassoziaten über die Alkohol-Urethan-Assoziate zu den Assoziaten mit Lösungsmitteln ab (Ausnahme: stark polare Lösungsmittel).

(b) In Systemen mit aliphatischen Isocyanaten sind die Reaktivitäten zwischen

* Berechnung über dem Differenzenquotienten bei Unterstellung eines Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung über den gesamten Umsatzbereich.

Alkohol-Alkohol- und Alkohol-Urethan-Assoziaten im Vergleich zum zuvor betrachteten Fall vertauscht.

(c) Die durch Ausgangskonzentration und Lösungsmittel festgelegten Konzentrationen (c_{AS} -Werte) der einzelnen Assoziatformen können die Geschwindigkeitsverhältnisse spezifisch beeinflussen.

(d) Die große katalytische Aktivität von Harnstoffen in Isocyanat-Amin-Systemen deutet auf einen cyclischen Mechanismus mit Protonenaustausch. Die Assoziation von Aminen mit Elektronendonatoren führt im Unterschied zu entsprechenden Alkoholassoziationen nur zu schwacher Polarisierung, so daß der direkte Protonenübergang nicht oder nur wenig forciert werden kann. Zur Art des Eingriffes von Urethan in die Isocyanat-Alkohol-Reaktion läßt sich aber keine Schlußfolgerung ziehen.

Experimenteller Teil

Meßverfahren und chemische Substanzen sind in [9] beschrieben.

Auswertung

Es wurde mit dem System Phenylisocyanat/1-Butanol in Tetrachlorkohlenstoff bei einer Reaktandenkonzentration von 0.02 bis 0.03 mol l⁻¹ gearbeitet. Nach unseren infrarotspektroskopischen Untersuchungen liegen in diesem System nur nichtassoziierter und assoziierter Alkohol in Form von

Tabelle 1. Absorptionsbanden von Isocyanat, Alkohol und Urethan (Raumtemperatur, Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff, $d=4.881$ mm)

Substanz	Schwingung	$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹							
		Kombinationsschwingungen NCO			$\nu_{OH_{AM}}$	$\nu_{OH_{AA}}$	$\nu_{OH_{AU}}$	$\nu_{NH_{UM}}$	$\nu_{NH_{UA}}$
<i>PhNCO</i>		3 680	3 390	2 270					
<i>BuOH</i>					3 630	3 510			
<i>PhNHCOOBu</i>							3 440	3 350	(1 740)
<i>PhNEtCOOEt</i>									3 385 (1 703)
<i>PhNHCOOBu/BuOH</i>					3 630	3 510	3 515	3 440	3 350 (1 740)
<i>PhNEtCOOEt/BuOH</i>					3 630	3 510	3 515		3 385 (1 703)

Symbole:

- AA* Alkoholassoziat (Dimer)
- AL* Alkohol-Lösungsmittel-Assoziat
- AM* nichtassoziierter Alkohol
- AU* Alkohol-Urethan-Assoziat
- UA* Urethan-Assoziat (Dimer)
- UM* nichtassoziertes Urethan

Dimeren vor. (Die für größere Assoziante charakteristische Absorptionsbande bei ca. 3350 cm^{-1} ist bei einer Schichtdicke von 19.99 mm zwischen 20 und 50°C nicht nachweisbar.) Außerdem existieren in dieser Lösung nichtassoziiertes Urethan und Urethandimere sowie ein 1:1-Assoziat aus Alkohol und Urethan. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Absorptionen der Reaktanden und von di- und trisubstituierten Urethanen zwischen 2000 und 4000 cm^{-1} (ohne Berücksichtigung der CH-Valenzschwingungen) [10–12].

Durch Bandenüberlagerung in Systemen aus Isocyanat, Alkohol und Urethan ist im interessierenden Konzentrationsbereich bei der erforderlichen Schichtdicke von ca. 5 mm die quantitative Verfolgung der Alkohol- und Urethanabsorptionen erschwert. Die Überlagerung der νOH -Schwingung des Alkoholdimers und des Alkohol-Urethan-Assoziats verhindert sogar eine IR-spektroskopische Erfassung des Heteroassoziats.

Es wird deshalb in isocyanatfreien Systemen die Homoassoziation von Alkohol und Urethan mit Hilfe der IR-Spektroskopie und die Heteroassoziation mit UV-spektroskopischen Methoden bestimmt.

Über Stoffbilanzen anhand von Isocyanatbestimmungen lassen sich dann im reagierenden System die Einzelkonzentrationen wie folgt berechnen:

Alkohollösung

$$c_I = c_A = c_{AM} + 2c_{AA} \quad (1)$$

Alkohol-Urethan-Lösung

$$c_I = c_A = c_{AM} + 2c_{AA} + c_{AU} \quad (2)$$

Mit den aus den Eichkurven berechneten Assoziationskonstanten ergibt sich

$$c_I = c_A = c_{AM} + 2K_{AA}c_{AM}^2 + K_{AU}c_{AM}c_{UM} \quad (3)$$

Damit geht die Geschwindigkeitsgleichung

$$v = (k_{AM}c_{AM} + k_{AA}c_{AA} + k_{AU}c_{AU})c_I \quad (4)$$

in die Form

$$v = (k_{AM}c_{AM} + k_{AA}K_{AA}c_{AM}^2 + k_{AU}K_{AU}c_{AM}c_{UM})c_I \quad (5)$$

über.

In diesen Ausdrücken treten drei unbekannte Geschwindigkeitskonstanten auf. Durch Betrachtung bei $t=0$ werden diese Gleichungen um je ein Glied reduziert, z.B.

$$v_0 = (k_{AM}c_{AM} + k_{AA}c_{AA})c_I \quad (6)$$

Nach Umformen ergibt sich

$$\frac{v_0}{c_I c_{AM}} = k_{AM} + k_{AA} \frac{c_{AA}}{c_{AM}} \quad (6a)$$

bzw.

$$\frac{v_0}{c_I c_{AA}} = k_{AA} + k_{AM} \frac{c_{AM}}{c_{AA}} \quad (6b)$$

und mit diesen Geradengleichungen lassen sich k_{AM} und k_{AA} am besten graphisch als Ordinatenabschnitt bzw. Anstieg bestimmen.

Bei der Auswertung zeigte sich, daß die untersuchten Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (bis ca. 90% Umsatz) folgen. Somit läßt sich v sowohl aus dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung als auch aus dem Anstieg der Urethankonzentration über der Zeit bestimmen.

Eichungen

Für die Zuordnung Extinktion – Konzentration erfolgte die Bestimmung von Eichkurven für Isocyanat, Alkohol und Urethan in Tetrachlorkohlenstoff. Zur Ermittlung jeder Kurve dienten mindestens 20 Einzeleinwaagen, und alle Lösungen wurden dreimal vermessen. Die Einwaagen erfolgten unter strengem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in vorgetrockneten Maßkolben. Die zur Messung eingesetzten KRS-5-Küvetten (Isocyanateichung) bzw. Quarzglasküvetten (Alkohol- und Urethaneichung) waren ebenfalls vorgetrocknet, und sie wurden unter trockenem Inertgas gefüllt.

Die Isocyanateichung wurde mit der Kombinationschwingung bei 2270 cm^{-1} durchgeführt. Bei Alkohol und Urethan diente die jeweilige Absorptionsbande der freien OH- und NH-Valenzschwingung zur Konzentrationsbestimmung, und es wurde das Verfahren von Liddel und Becker [10] zur Ermittlung der Assoziationskonstanten anhand des Anstieges der beobachteten Extinktionskoeffizienten dieser Banden bei $c=0$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dc}\right)_0 = -2K\varepsilon^0$$

angewendet.

Die Bestimmung der Assoziation zwischen Alkohol und Urethan erfolgte UV-spektroskopisch. Als Lösungsmittel wurde aus Absorptions- und Löslichkeitsgründen Cyclohexan eingesetzt. Zur Ermittlung jeder Eichkurve dienten mindestens 15 Meßpunkte, wobei experimentell bezüglich Trocknung der Quarzglasküvetten und Probenpräparation wie bei den übrigen Eichungen verfahren wurde. Die Urethankonzentration betrug $4 \cdot 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$, und die Alkoholkonzentration lag zwischen 1 und 3 mol l^{-1} .

Zur Bestimmung wurde die Absorptionsflanke der längstwelligen UV-Absorptionsbande bei 3420 cm^{-1} herangezogen. Die Konstante ergibt sich nach der Methode von Baba und Suzuki [13, 14] aus der Gleichung

$$K_{\text{AU}} = \frac{E - E_{\text{U}}}{(E - E_{\text{AU}})c_{\text{A}}} \quad (7)$$

durch graphische Auswertung (E über $\frac{E_{\text{U}} - E}{c_{\text{A}}}$). In dieser Gleichung bedeuten E , E_{U} und E_{AU} die Extinktion von Urethan in Cyclohexan-Alkohol-Gemischen, in Cyclohexan und in Alkohol.

Fehlerabschätzung

Die Fehler der k_2 -Werte und der zugehörigen Aktivierungsparameter sind in [9] angegeben. Bei diesen Werten auf Basis von Reproduktionsmessungen läßt sich der Fehler nicht berücksichtigen, der aus der Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren resultiert, die sich trotz extremer Trocknungsmaßnahmen nicht eliminieren lassen. Infolge des bekannten Beschleunigungseffekts von Wasser bzw. Harnstoff werden die wahren, praktisch nicht meßbaren Werte kleiner als die angegebenen sein. Die Fehlerabschätzung von K_{AA} und K_{UU} erfolgte mit der Standardabweichung von $\left(\frac{d\varepsilon}{dc}\right)$ und ε^0 . Die

Werte liegen bei 3.0 bzw. 5.0%. Analog wurde bei K_{AU} mit dem Anstieg von E über $\frac{E_{\text{U}} - E}{c_{\text{A}}}$ und E_{U} verfahren. Dies führt zu einem Fehler von 20%.

Mit diesen Größen wird die Abschätzung bei k_{AA} und k_{AU} mit den entsprechend modifizierten Formen von Gl. (5) anhand der Streubreite der v - und K -Werte vorgenommen. Es resultieren Fehler von 7% für die Geschwindigkeitskonstante des Alkoholhomoassoziates und von +45 und -35% für die Konstante des Alkohol-Urethan-Assoziates. Dabei ist nicht berücksichtigt, daß die in Cyclohexan bestimmten K_{AU} -Werte ohne Korrektur auf das Reaktionssystem in Tetrachlorkohlenstoff übertragen werden. Damit läßt sich der durch das Bestimmungsverfahren von K_{AU} bedingte große

Fehler der k_{AU} -Werte nur Aussagen zur Tendenz des Reaktionsablaufes auf Basis von k -Werten der zwei Assoziat mit Streubreiten zu, die sich nicht überlappen. Hierbei beträgt der Abstand zwischen diesen Streubereichen ca. 70% der Streubreite von k_{AU} .

Der mittlere Fehler der Aktivierungsenthalpie und -entropie liegt für die Reaktion des Alkohol dimers bei 8.6 kJ mol^{-1} und $27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, während die entsprechenden Angaben für das Heteroassoziat mit Fehlern von ca. 100% behaftet sind.

Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt, lassen sich die untersuchten Reaktionen im Unterschied zu den oben zitierten Umsetzungen mit Geschwindigkeitsgesetzen zweiter Ordnung beschreiben. Es zeigte sich, daß die für die einzelnen Reaktionen bestimmten Konstanten zweiter Ordnung unabhängig von der Isocyanatkonzentration sind und daß bei Vergrößerung der Alkoholmenge diese Konstanten anwachsen (Tab. 2). Dies weist darauf hin, daß mit der Alkoholkonzentration die Bildung reaktiver Alkoholspezies zunimmt. Mit der Konstante des Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung kann also nur die Bruttoreaktion eines Isocyanat-Alkohol-Systems mit einer bestimmten Assoziatzusammensetzung beschrieben werden.

Wird nun der Reaktionsverlauf unter Berücksichtigung der Alkoholassoziaton quantifiziert, so erfolgt dies mit den Gleichungen (4) bis (6). Mit v_0 und den entsprechenden Konzentrationen ergibt sich bei graphischer Auswertung der Gl. (6 a) eine Gerade mit dem Anstieg k_{AA} , die durch den Ursprung verläuft (Abb. 1). Damit hat bei 50°C k_{AA} einen Wert von $1.22 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und k_{AM} ist praktisch 0. Dies deutet darauf, daß nichtassoziierter Alkohol keinen signifikanten Beitrag zur Bruttoreaktion leistet. Wird Gl. (6 b) angewendet, so sind prinzipiell auch k_{AM} und k_{AA} bestimmbar. Diese ungenauere Bestimmungsmethode (wegen des größeren Fehlers von c_{AA} im Vergleich zu c_{AM}) führt zu einem k_{AA} -Wert von $1.05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem bedeutend kleineren k_{AM} -Wert von $2.06 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Unterschied von zwei Größenordnungen zwischen den nach der zweiten Methode ermittelten k -Werten ist ebenfalls ein Hinweis auf die unbedeutende Rolle von nichtassoziertem Alkohol bei der Urethanbildung.

Mit Gl. (5) kann nun k_{AU} erhalten werden. Die Berechnung der erforderlichen c_{AM} - und c_{UM} -Werte wurde über Iterationsverfahren mit den entsprechenden Gleichungen der Assoziationsgleichgewichte (auf 5 Stellen nach dem Komma genau) durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die dafür bestimmten Assoziationskonstanten. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4 aufgeführt, wobei die Variation der Reaktandenkonzentration nur bei 50°C entsprechend Tabelle 2 erfolgte. $k_{AM}=0$ wurde also auf 45 und 55°C übertragen.

Tabelle 2. Konstanten der Geschwindigkeitsgleichung

$c_A/\text{mol l}^{-1}$	0.020	0.025	0.030
$c_I/\text{mol l}^{-1}$	$10^4 k_2/\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
0.020	1.28	—	1.96
0.025	—	1.70	2.04
0.030	1.34	—	1.94

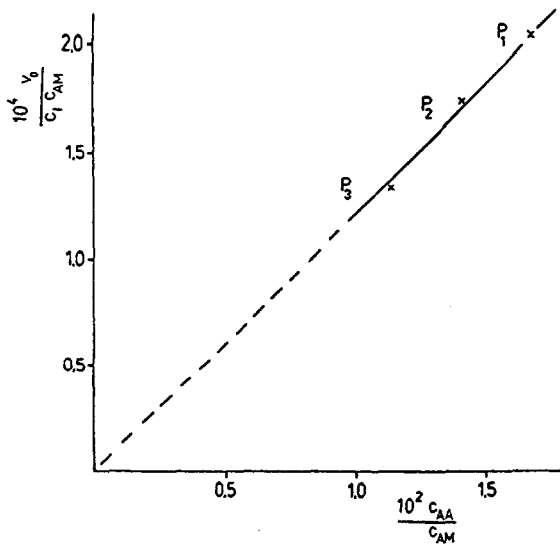


Abb. 1. Graphische Bestimmung von k_{AM} und k_{AA} ($c_{PhNCO} = c_{BuOH} = 0.03 \text{ mol l}^{-1}$, 50°C)

Tabelle 3. Assoziationskonstanten für Alkohol-Urethan-Systeme

T in $^\circ\text{C}$	45	50	55
$K_{AA}/\text{l mol}^{-1}$ ^a	0.66	0.58	0.51
$K_{UU}/\text{l mol}^{-1}$ ^a	0.40	0.36	0.32
$K_{AU}/\text{l mol}^{-1}$ ^b	1.38	1.23	1.10

^a in Tetrachlorkohlenstoff

^b in Cyclohexan

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Homo- und des Heteroassoziates von 1-Butanol mit Phenylisocyanat in Tetrachlorkohlenstoff

T in $^\circ\text{C}$	45	50	55
$10^2 k_{AA}/\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.88	1.22 ^a 1.19	1.54
$10^2 k_{AU}/\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.42	0.56	0.71

^a aus Abb. 1, übrige Werte mit Gl. (6) bestimmt

Nach diesen Ergebnissen ist abzuleiten, daß Alkohol stärker bestrebt ist, mit Urethan als mit sich selbst zu assoziieren. Das Homoassoziat besitzt aber die größere Geschwindigkeitskonstante im Vergleich zum Heteroassoziat.

Da nach diesen Ergebnissen $k_{AA}K_{AA} \approx k_{AU}K_{AU}$ ist, läßt sich mit der wegen der geringen Assoziatkonzentrationen möglichen Vereinfachung $c_{AM} = c_A$ und

$c_{UM} = c_U$ die Geschwindigkeitsgleichung für dieses System auf einen Ausdruck zweiter Ordnung zurückführen:

$$\begin{aligned}
 v &= (k_{AA}K_{AA}c_{AM}^2 + k_{AU}K_{AU}c_{AM}c_{UM})c_I \\
 &= kKc_I(c_A^2 + c_Ac_U) \\
 &= kKc_Ic_A(c_A + c_U) \\
 &= kKc_A^0c_Ic_A \\
 &= k_2c_Ic_A.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Abweichungen von dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung sind in Systemen mit aliphatischen Isocyanaten leichter möglich. Die hier entstehenden Urethane sind basischer als vergleichbare aromatische Verbindungen. Sie assoziieren folglich stärker mit Alkohol bei gleichzeitig größerer Polarisierung. Daraus resultiert eine Zunahme der k_{AU} - und K_{AU} -Werte, und im Unterschied zu den aromatischen Systemen gilt die Ungleichung $k_{AA}K_{AA} < k_{AU}K_{AU}$. Dies führt mit wachsender Urethanzkonzentration zur Vergrößerung der über den Differenzenquotienten bestimmten Konstante eines angenommenen Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung. Dieser Effekt wird in der Literatur häufig als Autokatalyse beschrieben und ist in [6] an einem Polymersystem experimentell gezeigt. In [4] wird außerdem die beschleunigende Wirkung aliphatischer Urethane auf die Reaktion von aromatischem Isocyanat mit Alkohol in unpolaren Lösungsmitteln nachgewiesen.

Bei Übergang zu polaren Lösungsmitteln führt deren Assoziation mit Alkohol zu dem bereits erwähnten Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit über der Polarität der Medien [2, 14]. Mit wachsender Lösungsmittelpolarität nimmt die Assoziatbildung mit dem Alkohol zu, aber nur die stark polaren Lösungsmittel können als Lewis-Basen-Katalysatoren wirken und Alkoholprotonen zum Isocyanatstickstoff übertragen. Die schwächer polaren Lösungsmittel reduzieren lediglich die Konzentration an reaktiven Alkohol-Alkohol- und Alkohol-Urethan-Assoziaten.

Abweichungen von dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung entsprechend dem erwähnten autokatalytischen Effekt sind in den polaren Medien mit aromatischen Isocyanaten auch möglich [5, 15], und zwar bei folgenden Größenverhältnissen der Assoziationskonstanten:

$$K_{AA} < K_{AL} < K_{AU}$$

bzw.

$$k_{AA} \approx K_{AL} < K_{AU}.$$

Diese Abstufungen sind für Ester und Ether als Lösungsmittel zutreffend und damit für praktische Polyurethansysteme relevant [14, 16]. Bei der Erklärung muß man davon ausgehen, daß der Summand $k_{AA}K_{AA}c_{AM}^2$ nicht entsprechend der Gesamtalkoholmenge in die Geschwindigkeitsgleichung bei $t = 0$ eingeht, sondern ein Anteil Alkohol durch den H-Acceptor Lösungsmittel gebunden ist. Das entstehende Urethan läßt jedoch die Existenz dieser inaktiven Assoziate mit steigendem Umsatz immer weniger zu, da es im System das größte Assoziationsvermögen mit Alkohol besitzt. Dabei bildet Urethan ebenso wie Alkohol mit dem Lösungsmittel Heteroassoziat. Diese haben aber auch geringere Stabilität als Alkohol-Urethan-Assoziat, so daß obige Vereinfachung zulässig ist. Dies stellt allerdings nur eine Prinzipklärung dar, da in praktischen Polyurethansystemen höherzählige Alkoholassoziat existieren.

Tabelle 5. Aktivierungsparameter und Assoziationsenthalpie sowie -entropie für die Bildung von 1 mol Assoziat

	$\frac{\Delta H^\ddagger/\Delta H}{\text{KJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S^\ddagger/\Delta S}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$
k_2^a	24.8	-240
k_{AA}	45.4	-142
k_{AU}	44.5	-151
K_{AA}	-23.0	-76
K_{AU}	-19.7	-59

^a Werte siehe Lit. [9]

Werden für die untersuchten Reaktionen die Aktivierungsparameter mit den k_2 - bzw. den k_{AA} - und k_{AU} -Werten bestimmt, so resultieren, wie in Tabelle 5 zu sehen ist, stark differierende Werte.

Bei einer Interpretation dieser Ergebnisse muß man aber davon ausgehen, daß die k_2 -Werte Produkte aus Geschwindigkeits- und Assoziationskonstante sowie Ausgangskonzentration sind. Berücksichtigt man noch die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante und die Abnahme der Assoziationskonstante über der Temperatur, so führt bei Anwendung der Eyringschen Gleichung die Berechnung der Aktivierungsenthalpie bei den k_2 -Werten wegen der Summierung von $\lg \frac{k}{T}$ und $\lg \frac{K}{T}$ zu kleineren Werten als die Berechnung in den Vergleichsfällen mit ausschließlich $\lg \frac{k_{AA}}{T}$ bzw. $\lg \frac{k_{AU}}{T}$.

Folglich können Aktivierungsparameter von Geschwindigkeitsgleichungen zweiter Ordnung bei derartigen Isocyanatreaktionen nur mit Vorbehalten diskutiert werden. Auch anhand der Parameter, die hier mit den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Assoziante bestimmt wurden, sind Folgerungen zum Reaktionsablauf nur bedingt möglich. Bei der Größe der Aktivierungsenthalpie und -entropie ist ein Reaktionsablauf mit cyclischem Übergangszustand (bimolekularer Reaktionsschritt zwischen Isocyanat und Alkohol-Alkohol-Assoziat unter Beteiligung von drei Einzelmolekülen) sehr wahrscheinlich [17]. Schlußfolgerungen zum Eingriff von Urethanmolekülen in den Reaktionsablauf (Vierzentren- oder Achtringmechanismen) können aber nicht angestellt werden. Dazu wären genauere Bestimmungsmethoden und Vergleiche mit aminkatalysierten Reaktionen (Vierzentrenmechanismus) erforderlich. Trotz des großen Umfangs von Untersuchungen zur aminkatalysierten Urethanbildung sind die Literaturangaben zu Aktivierungsparametern für diese Schlußfolgerungen unzureichend.

Zu weitergehenden Aussagen sind noch umfangreichere Untersuchungen durchzuführen. Es müßten weitere Isocyanatkomponenten und Lösungsmittel eingesetzt und vergleichbare Versuche mit Lewis-Basen-Katalysatoren realisiert werden. Die hier vorgestellten Arbeiten sind aber im Unterschied zu [7, 18, 19] die ersten, bei

denen eine Zuordnung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Homo- sowie Heteroassoziatkonzentration erfolgt.

Literatur

- [1] Herlinger H. (1970) Habilitationsschrift. Universität Stuttgart
- [2] Zaplatin A. A., Samigullin F. K., Nikitina L. N., Kafengaus (1974) Kinetik u. Katalyse (UdSSR) **15**: 1382
- [3] Oberth A. E., Bruenner R. S. (1968) J. Phys. Chem. **72**: 845
- [4] Okada H., Iwakura Y. (1963) Makromol. Chem. **66**: 91
- [5] Pronina I. A., Spirin Ju. L., Blagonravova A. A., Arefeva S. M., Gantmacher A. R. (1966) **7**: 439
- [6] Lipatova T. E., Bakalo L. A., (1975) Fortschr. Chem. Polyurethane. Naukova Dumka, Kiew, S. 195
- [7] Lammiman S. A., Satchell R. S. (1974) J. Chem. Soc., Perkin **II**: 877
- [8] Craven R. L. (1962) in Polyurethanes Chemistry and Technology. Wiley, New York/London, S. 177
- [9] Thiele L., Wagner K., Appenroth S. (1988) Plaste u. Kautschuk **35**: 445
- [10] Liddel U., Becker E. D. (1957) Spectrochim. Acta **10**: 70
- [11] Hauptmann R. (1976) Diplomarbeit. Technische Universität Dresden
- [12] Žarkov V. V., Rudnevski N. K. (1975) Beitr. Chem. u. Chem. Technol. (1965): 1975
- [13] Baba H., Suzuki J. (1961) J. Chem. Phys. **35**: 1118
- [14] Hauptmann R. (1984) Dissertation. Technische Universität Dresden
- [15] Ephraim S., Woodward A. E., Mesrobian R. B. (1958) J. Am. Chem. Soc. **80**: 1326
- [16] Joesten M. D., Schaad L. J. (1974) Hydrogen Bonding. Dekker, New York
- [17] Satchell D. P. N., Satchell R. S. (1975) Chem. Soc. Rev. **4**: 231
- [18] Goroško S. A., Bakalo L. A., Lipatova T. E. (1975) Synthese, Phys. Chem. Polymere **15**: 3
- [19] Bondarenko S. P., Zaporožskaja S. V., Tiger R. P., Entelis S. G. (1986) Chem. Phys. **5**: 1538

Eingegangen 2. September 1991. Angenommen 8. Januar 1992