

12. О скорости инициирования фотополимеризации / С. С. Гудзера, А. П. Карнаух, П. М. Давискиба, В. К. Грищенко.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 10, с. 38—40.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.— М.: Наука, 1966.— 300 с.
14. Оудиан Дж. Основы химии полимеров.— М.: Мир, 1974.— 614 с.

Ин-т химии высокомогл. соединений АН УССР,
Киев

Поступила 24.05.84

УДК 547.583.1:541.127

ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ

В. Я. Веселов, А. П. Греков, А. А. Журило

В реакциях изоцианатов с нуклеофильными реагентами каталитическая активность третичных аминов исследована мало [1]. Поскольку третичные амины широко применяются в качестве катализаторов в реакции образования полиуретанов, изучение их каталитической активности имеет большое практическое значение. Чтобы исследовать механизм и кинетические закономерности реакций, а также установить количественные закономерности каталитического влияния третичных аминов различного строения, в настоящей работе изучена кинетика реакции бензолсульфогидразина с фенилизотиоцианатом в бензоле при 25°.

Исходные реагенты (бензолсульфогидразин, фенилизотиоцианат) были подготовлены для кинетических измерений по известным методикам. Третичные амины и бензол очищали, как в работе [2]. Контроль за скоростью реакции бензолсульфогидразина с фенилизотиоцианатом в присутствии третичных аминов осуществляли по изменению содержания NCO-групп в реакционной смеси [3]. Экспериментальные данные обрабатывали по методу наименьших квадратов [4] с использованием ЭВМ «Промінь-2». Оценку точности кинетических измерений проводили методом математической статистики при доверительной вероятности 0,95.

Установлено, что процесс взаимодействия бензолсульфогидразина с фенилизотиоцианатом в бензоле описывается схемой



Экспериментально установлено, что указанная реакция описывается кинетическими уравнениями второго порядка. Это подтверждается линейной зависимостью обратного значения текущей концентрации от времени, а также постоянством величин констант скорости реакции, вычисленным по уравнениям для реакций второго порядка.

Введение небольших добавок третичных аминов способствует увеличению скорости реакции бензолсульфогидразина с фенилизотиоцианатом (табл. 1). При этом данный процесс описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}]}{dt} = k_0 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2] + k [\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}] \times \\ \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2] m, \quad (2)$$

где k_0 и k — константы скорости некаталитической (л/моль·с) и катализируемой третичным амином (л²/моль²·с) реакций соответственно; m — концентрация третичного амина (моль/л). Отсюда следует, что константа скорости суммарного процесса $k_{\text{набл}}$ равна:

$$k_{\text{набл}} = k_0 + k \cdot m. \quad (3)$$

Значение $k_{\text{набл}}$ рассчитывали по уравнениям для реакций второго порядка. Как видно из рис. 1, $k_{\text{набл}}$ находится в линейной зависимости от концентрации амина. Длина отрезка, отсекаемого прямой на оси

ординат, соответствует k_0 , а тангенс угла наклона — величине k . Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что третичные амины обладают различной каталитической активностью. Наибольший каталитический эффект проявляет триэтилендиамин, наименьший — N,N-диметилани-

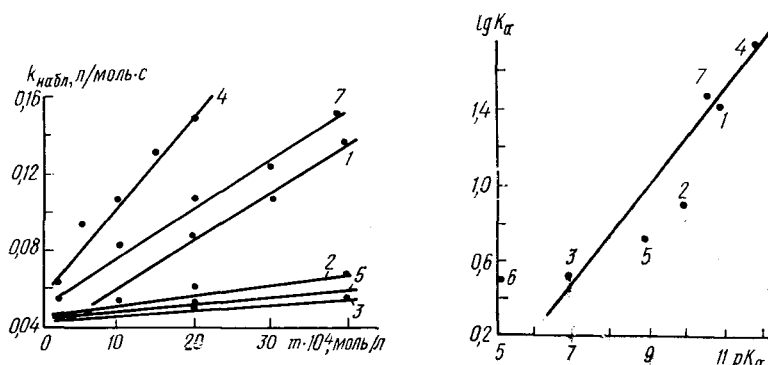


Рис. 1. Зависимость $k_{\text{набл}}$ реакции бензолсульфогидразина с фенилизоцианатом от m при 25° в бензоле. Цифры соответствуют номерам реагентов в табл. 2.

Рис. 2. Зависимость между $\lg K$ и величинами pK_a третичных аминов.

лин. Между величинами $\lg k$ и pK_a третичных аминов наблюдается пропорциональная зависимость (рис. 2).

Механизм катализа третичными аминами в реакциях изоцианатов с гидразидами ароматических сульфокислот исследован недостаточно [3]. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что третичные амины

Таблица 1

Влияние третичных аминов на $k_{\text{набл}}$ реакции бензолсульфогидразина с фенилизоцианатом в бензоле при 25°

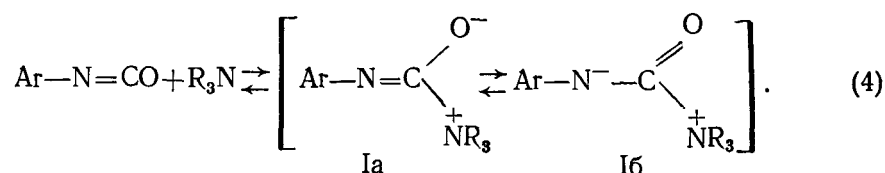
$m \cdot 10^4$, моль/л	Триэтил- амин	Трибутил- амин	Трибен- зиламин	Триэтилен- диамин	N,N-Диметил- бензиламин	N,N-Диметил- этиламин	N,N-Диметил- циклогексил- амин
0	0,0408	0,0408	0,0408	0,0408	0,0408	0,0408	0,0408
2	0,0401	0,0425	—	0,0622	0,0422	—	0,0576
5	—	0,0457	0,0408	0,0920	—	—	—
6	—	—	—	—	0,0473	—	—
10	0,0485	0,0502	0,0436	0,104	0,0520	0,0521	0,0836
15	—	—	—	0,129	—	—	—
20	0,0959	0,0600	0,0510	0,148	—	0,0536	0,1076
30	0,108	—	—	—	—	0,0551	0,1242
40	0,137	0,0659	—	—	0,0579	—	—
50	—	—	—	—	—	0,0573	—
60	—	—	0,0544	—	—	—	—

Таблица 2

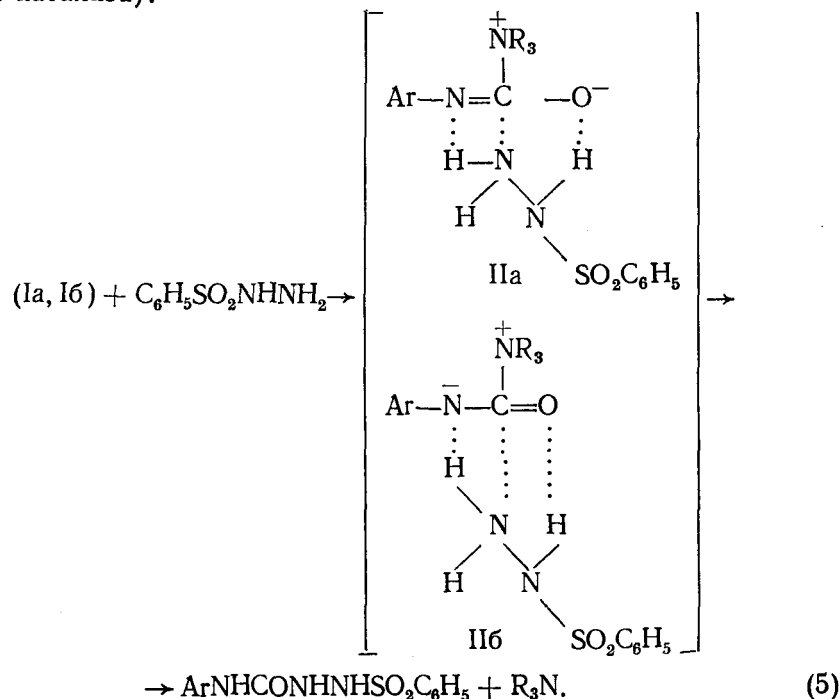
Влияние строения третичных аминов на каталитическую константу скорости реакции бензолсульфогидразина с фенилизоцианатом в бензоле при 25°

Номер систе- мы	Третичный амин	K , л ² /моль ² ·с	по [2]		
			$\lg k$	$-E_N$	pK_a
1	Триэтиламин	25,26	—0,30	3,80	10,78
2	Трибутиламин	6,45	—0,39	4,50	9,93
3	Трибензиламин	2,34	0,645	4,15	6,90
4	Триэтилендиамин	50,35	0,40	1,30	11,79
5	N,N-Диметилбензиламин	3,92	0,215	2,23	8,91
6	N,N-Диметиланилин	2,81	—	—	5,06
7	N,N-Диметилциклогексиламин	26,73	—0,15	2,97	10,43

с изоцианатами образуют ассоциаты Ia или Ib [5]:



Благодаря электроноакцепторным свойствам четырехвалентного атома азота, связанного с изоцианатной группой, активированное соединение I будет реагировать с исходным бензолсульфогидразином с большей скоростью, чем исходный фенилизотиоцианат (нуклеофильный механизм катализа):



Реакция бензолсульфогидразина с фенилизотиоцианатом протекает через образование переходного состояния (IIa, б), имеющего ароматический характер [1]. В пользу такого механизма свидетельствуют кинетические данные по исследованию реакций α -алкилзамещенных ацилированных производных гидразина с фенилхлорформиаом, сложными эфирами и фенилизотиоцианатом [1]. Очевидно, что при замене α -атома водорода в бензолсульфогидразине на алкильную группу (CH_3 , C_2H_5) подобный комплекс (IIa, б) не образуется. Это приводит к резкому снижению и наблюдаемых, и каталитических констант скорости [3]. Однако, наряду с нуклеофильным механизмом катализа, возможна реализация схемы общесосновного катализа. Вопрос в пользу того или иного механизма реакции может быть решен на основании учета количественного влияния структурных факторов реагентов на скорость реакции.

Как было показано в работах [6—8], значения $\lg K$ нуклеофильной реакционной способности аминов в реакциях ацильного переноса успешно коррелируются с индукционными ($\Sigma\sigma^*$) и стерическими (E_N) постоянными третичных аминов с использованием изостерного уравнения Тафта [6]:

$$\lg K = \lg k_0 + \rho^*\Sigma\sigma^* + \delta E_N, \quad (6)$$

где K — константа скорости третьего порядка каталитической реакции; $\Sigma\sigma^*$ характеризует индукционное влияние заместителей в третичном амине, а E_N — стерическую доступность атома азота; ρ^* и δ — соответственно коэффициенты чувствительности.

С использованием этого уравнения установлена хорошая корреляция при оценке каталитической активности третичных аминов в реакциях нуклеофильного присоединения — взаимодействия метилцеллозольва с фенилизоцианатом [9], *о*-толилизозианатом и *п*-фенилендиизоцианатом [10].

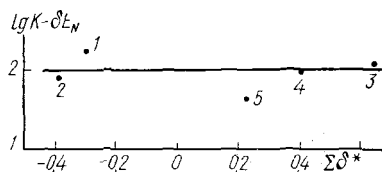


Рис. 3. Корреляция каталитических констант скорости с их индукционными и стерическими характеристиками по изостерному уравнению Тафта.

Для реакции бензолсульфогидразина с фенилизозианатом каталитическая активность третичных аминов описывается уравнением

$$\lg K \approx (2,07 \pm 0,32) + (0,03 \pm 0,01) \Sigma \sigma^* + (0,23 \pm 0,07) E_N; \\ r = 0,956; \quad s = 0,278. \quad (7)$$

При этом точка для *N,N*-диметиланилина в расчет не принималась (рис. 3).

Чувствительность изученной нами реакции (1) к стерическим факторам третичных аминов-катализаторов несколько выше по сравнению с индукционным влиянием алифатических заместителей при атоме азота ($\rho^* \sim 0$), что однозначно свидетельствует в пользу нуклеофильного катализа. Последний более чувствителен к стерической доступности третичного амина R_3N , чем к основности [11].

1. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина.— Киев: Наук. думка, 1979.— 263 с.
2. Скрипник Ю. Г., Безродный В. П. Реакции алкансульфонирования. V. Влияние структуры триалкиламина на скорость и механизм мезилирования *п*-хлорфенола.— Журн. орган. химии, 1981, 17, № 10, с. 2133—2137.
3. Греков А. П., Отрошко Г. В. Строение и реакционная способность производных гидразина. 30. Кинетика реакции гидразидов сульфокислот с электрофильными реагентами в присутствии третичных аминов.— Там же, 1974, 10, № 3, с. 530—534.
4. Батунов Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике.— Л.: Химия, 1971.— 823 с.
5. Dabi S., Zilkha A. Effect of polar aprotic solvents on the trimerization of phenyl isocyanate by organometallic catalysts.— Eur. Polym. J., 1980, 16, N 1, p. 95—103.
6. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф., Гельбина Ж. П. Структура и реакционная способность алифатических аминов.— Докл. АН СССР, 1972, 203, № 2, с. 343—346.
7. Богатков С. В., Заславский В. Г., Литвиненко Л. М. Количественное описание влияния структуры третичных аминов на их каталитическую активность.— Там же, 1978, 210, № 1, с. 97—99.
8. Богатков С. В., Белова Н. А., Медведь С. С. Третичные амины в реакциях изоцианатов и их стерические характеристики.— Реакцион. способность орган. соединений, 1975, 12, № 1, с. 267—273.
9. Влияние третичных аминов на реакции образования уретанов. 1. Кинетика взаимодействия фенилизозианата с метилцеллозольвом в диоксане / Н. А. Белова, С. В. Богатков, З. С. Маткина, С. С. Медведь.— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 2, с. 359—365.
10. Белова Н. А., Богатков С. В., Медведь С. С. Влияние третичных аминов на реакции образования уретанов. 2. Кинетика взаимодействия *о*-толилизозианата и *п*-фенилендиизоцианата с метилцеллозольвом в диоксане в присутствии серии третичных аминов.— Там же, 1982, 18, № 10, с. 2121—2127.
11. Черкасова Е. М., Богатков С. В., Головина З. П. Третичные амины в реакциях ацильного переноса.— Успехи химии, 1977, 46, № 3, с. 477—506.

Ин-т химии высокомогл. соединений АН УССР,
Киев

Поступила 18.05.84