

УДК 547.87+541.115+541.128

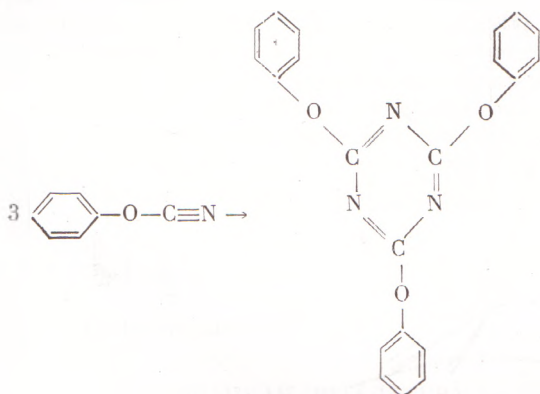
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. К. БОНЕЦКАЯ, М. А. КРАВЧЕНКО, Ц. М. ФРЕНКЕЛЬ, В. А. ПАНКРАТОВ,
С. В. ВИНОГРАДОВА, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

КИНЕТИКА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛЦИАНАТА

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений синтеза термостойких полимеров является реакция полициклотримеризации мономеров с кратными связями, в результате которой образуются устойчивые шестичленные карбо- и гетероциклы. Термодинамика и кинетика этих реакций практически не исследована. К такому типу реакций относится, в частности, полициклотримеризация арилдицианатов с образованием симм-триазинового кольца в узлах сетки полимера.

При полимеризации цианатов наблюдается высокая селективность реакции циклотримеризации $O-C\equiv N$ -групп (¹). В этом заключается одна из основных особенностей этих групп, отличающая их от других функциональных групп ($-C\equiv N$, $-N=C=O$, $-C\equiv CH$ и др.), вступающих в реакцию циклотримеризации, поскольку в последнем случае имеют место, кроме основной, многочисленные побочные реакции (полимеризация в цепь, димеризация и т. п.). Учитывая способность цианатов к «чистой» циклотримеризации, цель настоящей работы заключалась в изучении кинетики и некоторых термодинамических параметров циклотримеризации $-O-C\equiv N$ -групп фенилцианата (ФЦ) в трифенилцианурате (ТФЦ):



реакции, моделирующей образование полимеров при полициклотримеризации и не осложненной побочными процессами.

Циклотримеризацию фенилцианата проводили в растворе дитоллиметана в присутствии ацетилацетоната хрома (3+) — одного из наиболее активных катализаторов этого процесса. Скорость циклотримеризации измеряли с помощью двойного калориметра по количеству тепла, выделяемого в определенный момент времени (²).

Глубину превращения ФЦ в ТФЦ определяли с помощью и.-к. спектроскопии по изменению оптической плотности в максимуме полосы поглощения $C\equiv N$ -группы в области $2240-2280 \text{ см}^{-1}$.

Интегрирование кинетических кривых, изображенных в координатах — количество выделившегося тепла (скорость) — время — давало возможность оценить тепловой эффект реакции. Поскольку реакцию проводили,

как правило, до 70—95% превращения ФЦ в ТФЦ, то в каждом опыте определяли глубину превращения, а величину теплового эффекта для 100%-ной конверсии находили расчетом.

Полученные значения скорости, периода индукции и времени достижения максимальной скорости в зависимости от концентрации ацетилацетоната хрома представлены на рис. 1, 2.

На рис. 1, *Ia* видно, что циклотримеризация ФЦ является автокаталитической реакцией, а ее максимальная скорость (рис. 1, *Iб*) растет с уве-

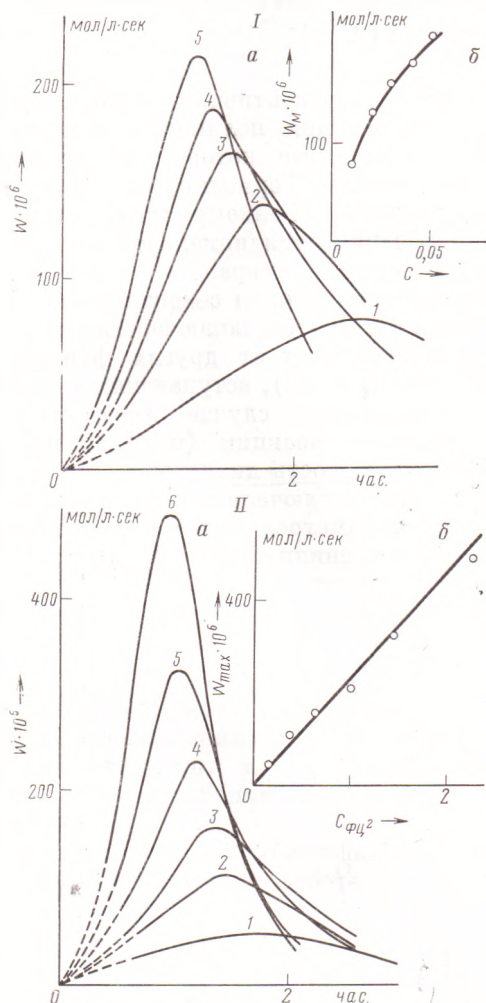


Рис. 1

Рис. 1. *a* — Зависимость скорости циклотримеризации фенилцианата (ФЦ) при 140° от концентрации ацетилацетоната хрома (мол/л) (*I*) и от концентрации ФЦ (мол/л) (*II*). *Ia*: 1 — 0,01; 2 — 0,02; 3 — 0,03; 4 — 0,04; 5 — 0,05. $C_{\text{ФЦ}} = 1$ мол/л; *IIa*: 1 — 0,4; 2 — 0,05; 3 — 0,8; 5 — 1,0; 6 — 1,5. $C_{\text{кат}} = 0,05$ мол/л. *б* — Зависимость максимальной скорости циклотримеризации ФЦ от концентрации катализатора (*Iб*) и от концентрации ФЦ (*IIб*)

Рис. 2. Зависимость периода индукции (*a*) и времени достижения максимальной скорости (*б*) от начальной концентрации ацетилацетоната хрома

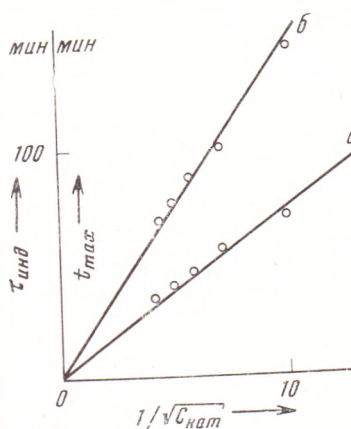


Рис. 2

личением концентрации катализатора. Максимальная скорость реакции, независимо от концентрации катализатора, наблюдается при 40% превращения ФЦ в ТФЦ.

Продолжительность индукционного периода реакции, оцененная проведением касательных в точках перегиба S-образных кривых (интегральная форма), обратно пропорциональна корню квадратному из начальной концентрации катализатора (рис. 2, *a*). Время достижения максимальной скорости (2, *б*) имеет ту же зависимость.

На рис. 1, *IIa* представлена зависимость скорости циклотримеризации ФЦ от его концентрации. Как видно из рис. 1, *IIб*, максимальная скорость

реакции растет пропорционально квадрату исходной концентрации мономера.

Максимальная скорость реакции, как и в случае зависимости от концентрации катализатора, наблюдается при 40% превращения ФЦ в ТФЦ, независимо от концентрации мономера. Период индукции и время достижения максимальной скорости также обратно пропорциональны корню квадратному из начальной концентрации мономера.

Изучение скорости циклотримеризации фенилцианата в интервале 130—150° показало, что эта реакция подчиняется Аррениусовской зависимости. Вычисленная эффективная энергия активации 20 ккал/моль.

Тепловой эффект циклотримеризации для 100% превращения ФЦ в ТВЦ оказался равным $\Delta H = -28,1 \pm 1,0$ ккал/моль.

Превращение связи $C \equiv N$ в связь $C=N$ должно было бы сопровождаться значительно большей величиной теплового эффекта ($\Delta H = -65$ ккал/моль) ⁽³⁾, чем найдено экспериментально.

Однако тепловой эффект реакции уменьшается за счет стабилизации образующегося симм-триазинового цикла. Симм-триазиновый цикл стабилизируется как за счет делокализации электронов с образованием системы, подобной π -системе бензольного кольца, так и за счет частичной поляризации азот-углеродной связи в цикле.

Для оценки величины энергии стабилизации симм-триазинового цикла нами было проведено сопоставление экспериментально определенной в указанных выше условиях величины теплового эффекта реакции циклотримеризации ФЦ ($\Delta H = -28,1 \pm 1,0$ ккал/моль) и величины теплоты этой реакции в газообразном состоянии ($\Delta H = -58,2$ ккал/моль). Последняя величина рассчитывалась из аддитивно вычисленных по инкрементам соответствующих групп ⁽³⁾ теплот образования ФЦ и ТФЦ ($\Delta H_f = -29,7$ ккал/моль и $\Delta H_f = -30,9$ ккал/моль). Разность этих величин, равную $\Delta H = 30$ ккал/моль, можно рассматривать как энергию стабилизации симм-триазинового цикла.

Принимая во внимание зависимость величины ΔH реакции в газообразном состоянии от того, какие инкременты групп используются, а также тот факт, что экспериментально определенная величина ΔH реакции получена в растворе при 140°, это значение энергии стабилизации триазинового цикла следует рассматривать как ориентировочную величину.

Однако с уверенностью можно сказать, что энергия стабилизации симм-триазинового цикла меньше энергии стабилизации молекулы бензола (36 ккал/моль).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VI 1973

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. A. Pankratow, V. V. Korschak et al., *Plaste und Kautschuk*, **20**, 670 (1973). ² Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонедкая, С. М. Скуратов, *ЖФХ*, **34**, 1794, 1965. ³ Г. Олк, *Гетероциклические соединения и полимеры на их основе*, М., 1970, стр. 99. ⁴ С. Бенсон, *Термохимическая кинетика*, М., 1971, стр. 267.