

УДК 541.49:542.973:678.664

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ
β-ДИКЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ**

*Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев,
Н. С. Мицул, Х. Ш. Харитон*

Среди многочисленных типов катализаторов реакции образования полиуретанов особая роль принадлежит оловоорганическим соединениям, в частности карбоксилатам диалкилолова и некоторым производным двухвалентного олова и высших жирных кислот, получившим наибольшее практическое применение.

Однако работы последних лет показали, что такой же, а в ряде случаев и более высокой каталитической активностью обладают аналогичные по структуре производные таких металлов, как ртуть, свинец, цезий [1--4]. Существенно, что многие из названных типов катализаторов, характеризующиеся в ряде случаев чрезвычайно высокой каталитической активностью, оказываются гидролитически неустойчивыми, а полимеры на их основе обладают в условиях повышенной влажности и температуры ухудшенными физико-механическими характеристиками.

Представляет большой интерес отыскание таких катализаторов, которые при высокой каталитической активности были бы лишены отмеченных недостатков. Широкие возможности в этом смысле открывает применение некоторых координационных соединений различных переходных металлов, являющихся весьма доступными и стабильными соединениями.

Имеется указание [5] об использовании ацетилацетоната железа (0,1%) в смеси с другим катализатором при получении пенопластов на основе полиэфира (адипиновая кислота, диэтиленгликоль, триметилпропан) с толуилендиизоцианатом.

Отмеченные обстоятельства, а также возможность варьирования в широких пределах природы центрального атома и органических лигандов, обусловили целесообразность проведения более детальных систематических исследований каталитической активности широкого круга β-дикетонатов в реакциях образования полидиэтиленгликольадипиатуретана.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Полидиэтиленгликольадипинат (П-1) — молекулярный вес 800, вязкость 11,2 пуаз при 25°, содержание карбоксильных групп 0,03%, содержание влаги 0,01%; 2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ) — т. кип. 96°/1,5 мм; свойства β-дикетонатов меди (II), кобальта (II), кобальта (III), марганца (II), марганца (III), железа (III) и хрома (III) общей формулы $[M^{n+}(R'COCHCOR)_n]$ и условия получения их списаны в [6, 7].

Методика эксперимента. Исследование кинетики взаимодействия П-1 и 2,4-ТДИ проводили в среде очищенного хлорбензола при стехиометрическом соотношении реагирующих компонентов (концентрация 0,3 моль/л, температура $(40-60) \pm 1^\circ$). В качестве метода изучения кинетики каталитической реакции уретанирования использовали метод [8]. Контроль за ходом реакции осуществляли до 50%-ной степени конверсии NCO-групп.

Наряду с этим с целью оценки возможного влияния катализатора на термостабильность конечных продуктов была определена устойчивость полидиэтиленгликольадипиатуретана в условиях неизотермического нагрева.

В качестве меры каталитической активности наряду со значениями кинетических параметров использована относительная активность, которая определена как отношение константы скорости катализируемой реакции к произведению константы скорости реакции в отсутствие катализатора и абсолютной величины концентрации катализатора.

С целью отыскания оптимальной концентрации было проведено исследование зависимости скорости процесса от содержания катализатора в реакционной смеси. Из рис. 1 видно, что безотносительно к природе катализатора зависимость скорости каталитической реакции от его концентрации характеризуется отчетливо выраженной тенденцией к насыщению при концентрации катализатора 0,02—0,03 моль/моль П-1. В связи с этим последующие опыты по оценке каталитической активности всех исследованных β-дикетонатов проведены при концентрации катализатора 0,025 моль/моль полиэфира.

Обсуждение результатов

Как следует из данных табл. 1, безотносительно к природе исходного β-дикетона наиболее активными (из числа исследованных) оказываются β-дикетонаты марганца(III). Наименее активны соединения кобальта(III) и хрома(III). По степени влияния на каталитическую активность природы центрального атома металла все исследованные дикетонаты располагаются в следующий ряд: $Mn^{3+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Co^{3+}$.

Аналогичная последовательность в изменении каталитической активности ацетилацетонатов этих же металлов в реакции 4,4'-дифенилметандиозианата со смешанным полиэфиром на основе этилен- и пропиленгликоля и адипиновой кислоты была установлена в [9].

Исследование каталитической активности β-дикетонатов на основе более сложных по структуре лигандов показало, что в сравнении с ацетилацетонатами все они, за исключением 2-бензоил-1,3-индандионатов (см. ниже), оказываются менее активными катализаторами рассматриваемой реакции.

Таблица 1

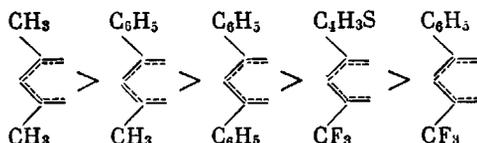
Кинетические параметры реакции П-1 с 2,4-ТДИ в хлорбензоле в присутствии $[M^{n+}(R'COCHCOR)_n]$
(Концентрация реагентов 0,3 моль/л)

M^{n+}	R'COCHCOR	Константа скорости $K \cdot 10^4$ (л/моль·сек) при температурах, °С			E_a , ккал/моль	—ΔS, кал/моль·град	Относительная активность при 60°
		20	40	60			
	Без катализатора		3,8	8,0	10,0	44,8	1
Mn^{3+}	$CH_3COCHCOCH_3$	661,0	1600,0		8,0	38,7	16842,0*
Fe^{3+}	$CH_3COCHCOCH_3$		110,0	252,0	8,6	42,2	1157,9
Cu^{2+}	$CH_3COCHCOCH_3$		74,0	174,0	8,8	42,3	778,9
Cr^{3+}	$CH_3COCHCOCH_3$		7,0	18,0	9,8	43,7	73,7
Co^{3+}	$CH_3COCHCOCH_3$		5,0	12,1	9,9	44,3	52,6
Mn^{3+}	$C_6H_5COCHCOCH_3$	500,0	1230,0		8,2	38,5	12947,4*
Fe^{3+}	$C_6H_5COCHCOCH_3$		90,0	209,0	8,8	42,0	947,4
Cu^{2+}	$C_6H_5COCHCOCH_3$		73,0	180,0	9,3	40,8	768,4
Cr^{3+}	$C_6H_5COCHCOCH_3$		6,0	15,1	9,8	44,0	63,2
Mn^{3+}	$C_6H_5COCHCOC_6H_5$	380,0	912,0		8,2	39,0	9600,0*
Fe^{3+}	$C_6H_5COCHCOC_6H_5$		85,2	202,0	8,9	42,5	899,8
Cu^{2+}	$C_6H_5COCHCOC_6H_5$		44,2	110,0	9,4	41,3	465,3
Cr^{3+}	$C_6H_5COCHCOC_6H_5$		5,5	14,4	10,0	43,5	57,9
Mn^{2+}	$C_4H_3SCOCHCOCF_3$		102,0	230,0	8,3	40,2	1073,7
Cu^{2+}	$C_4H_3SCOCHCOCF_3$		11,0	27,6	9,6	45,5	115,8
Mn^{2+}	$C_6H_5COCHCOCF_3$		22,9	57,6	9,5	41,7	241,0
Cu^{2+}	$C_6H_5COCHCOCF_3$		22,9	60,0	9,8	41,3	241,0
Fe^{3+}	$C_6H_4(CO)_2CCOC_6H_5$		80,0	40,0	10,4	37,0	1200,0
Mn^{2+}	$C_6H_4(CO)_2CCOC_6H_5$		62,0	198,0	11,0	35,4	990,0
Cu^{2+}	$C_6H_4(CO)_2CCOC_6H_5$		51,0	168,0	11,7	33,6	840,0
Co^{2+}	$C_6H_4(CO)_2CCOC_6H_5$		43,0	150,0	12,9	30,4	750,0

* При температуре 40°.

мой реакции. Наблюдаемое незначительное падение каталитической активности в случае бензоилацетонатов оказывается более заметным в случае дибензоилметанатов и весьма существенным для теноил- и бензоилтрифторацетонатов.

По каталитической активности рассмотренные заместители в β -дикетонах располагаются в ряд (по мере убывания активности)



Полученные закономерности по влиянию ионов металла и лигандов на каталитическую активность позволяют высказать некоторые суждения об электронной природе элементарного каталитического акта. Из табл. 2 видна строгая корреляция между каталитической активностью и устойчи-

Таблица 2

Характеристики устойчивости β -дикетонатов

β -Дикетонат металла	pK *	Силовая постоянная связи M—O, $K \cdot 10^{-2}$, дин/см	Относительная активность при 60°
[Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	7,4	1,65	1157,9
[Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]	6,85	2,20	778,9
[Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	3,72	2,30	73,7
[Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]		2,40	52,6

* Использована константа устойчивости по отношению к отрыву первого лиганда, так как для каталитического акта необходимо, по крайней мере, одно свободное координационное место.

Таблица 3

Значения полярных констант Тафта — заместителей в $[M^{n+}(R'COCHCOR)_n]$

R'	R	$\sigma_{R'}$	σ_R	$\sigma^* = \sigma_{R'} + \sigma_R$
CH ₃	CH ₃	0,0	0,0	0,0
C ₆ H ₅	CH ₃	0,6	0,0	0,6
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,6	0,6	1,2
C ₆ H ₅ S	CF ₃	0,4	2,6	3,0
C ₆ H ₅	CF ₃	0,6	2,6	3,2

востью соединений по отношению к последовательному отщеплению лигандов [10, 11]. Ряд силовых постоянных связи M—O для указанных соединений [12] также коррелирует с каталитической активностью.

Если иницирование реакции обязано переносу (перераспределению) заряда при координировании реагентов с катализатором, то, согласно [13, 14], каталитическая активность существенно зависит от донорно-акцепторных свойств партнеров, определяющимися энергиями Ферми и окислительно-восстановительными (каталитическими) емкостями реагентов и катализатора. Последние определяются производной от заряда в системе по ее потенциалу ионизации и вполне определенным образом зависят от параметров электронного строения молекул. Таким образом, в акте катализа несомненно участвуют *d*-электроны переходного элемента, образующие несвязывающие молекулярные орбитали после отрыва лиганда. Подобные расчеты представляют известные вычислительные

трудности, однако некоторые качественные выводы можно сделать, обратившись к значениям индукционных констант Тафта [15—18] для заместителей R' и R.

Если характеризовать электронодонорные свойства лиганда суммарной константой Тафта $\sigma^* = \sigma_{R'} + \sigma_R$ (табл. 3), то наблюдается корреляция между σ^* и каталитической активностью комплекса (рис. 2).

Поскольку при уменьшении констант σ^* увеличивается положительный заряд на ионе металла, элементарный каталитический акт, по-видимому, связан с оттягиванием заряда реагентов на d-орбитали металла. В этой связи становится понятным тот факт, что комплексы с более высокой степенью

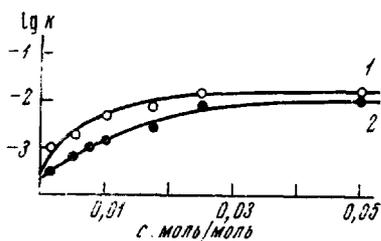


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости реакции П-1 с 2,4-ТДИ в хлорбензоле при 40° от концентрации катализатора $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ (I) и $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})_2]$ (2)

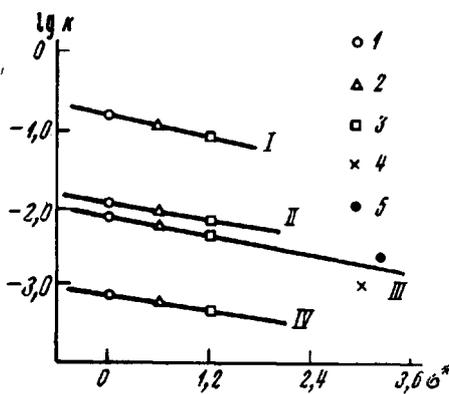


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции П-1 с 2,4-ТДИ в хлорбензоле при 40° от полярных констант Тафта σ^* заместителей в соединениях $[\text{M}^{n+}(\text{R}'\text{COCHCOR})_n]$:

I — Mn^{2+} ; II — Fe^{3+} ; III — Cu^{2+} ; IV — Cr^{3+} ; 1 — $\text{R}' = \text{R} = \text{CH}_3$; 2 — $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{CH}_3$; 3 — $\text{R}' = \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; 4 — $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$; $\text{R} = \text{CF}_3$; 5 — $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{CF}_3$

окисления металла проявляют более высокую каталитическую активность.

Из рис. 2 видно, что константа ρ^* в уравнении Тафта [16] является с большой степенью точности одинаковой для всего рассмотренного ряда металлов и лигандов ($\rho^* \approx 0,2$).

Исходя из полученных зависимостей, следует ожидать, что особо эффективные катализаторы реакции образования уретанов могут быть получены на основе β -дикетонатов, содержащих в качестве заместителей радикалы с отрицательной величиной индукционных констант (например C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 и др.).

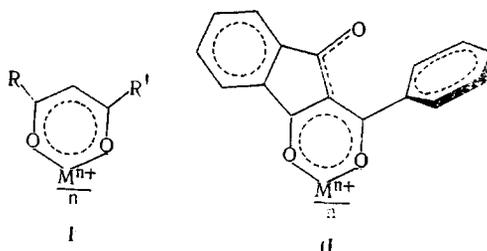
Представляют интерес данные табл. 1, касающиеся определения значений энергии и энтропии активации. Как следует из полученных данных, применение β -дикетонатов различных металлов в качестве катализаторов не приводит к существенному изменению указанных параметров. Это обстоятельство косвенно подтверждает объяснение каталитической активности перераспределением заряда при координировании в системе катализатор — реагенты, а не понижением потенциального барьера между реагирующими веществами при наличии катализатора.

Таким образом, β -дикетонаты отличаются от других катализаторов, в частности третичных аминов и оловоорганических соединений. Первые, как правило, значительно понижают энергию активации, не изменяя значения энтропийного фактора [19], вторые не влияют существенно на величину энергии активации процесса, оказывая значительное воздействие на величину энтропии активации [20].

Представляют интерес данные по каталитической активности бензоилтрифторацетонатов меди(II) и марганца(II) (табл. 1). В этом случае

влияние электроотрицательной трифторметильной группы оказывается настолько существенным, что в какой-то мере нивелирует влияние природы центрального атома металла. Таким образом, полученные результаты показывают, что фактором, благоприятствующим проявлению координационным соединением высокой каталитической активности, является повышение эффективного положительного заряда на атоме переходного металла.

Особое место в ряду исследованных соединений занимают 2-бензоил-1,3-индандионаты (II), которые по структуре ближайшего окружения и донорно-акцепторным свойствам близки к описанным выше β -дикетонатам.



там (I), однако существенно отличаются от них особенностями пространственного строения, связанными, с одной стороны, значительным увеличением молекулярного веса, а с другой — некопланарностью лигандов.

Действительно, кинетика взаимодействия П-1 с 2,4-ТДИ, катализируемого индандионатами, отличается от кинетики в присутствии остальных

β -дикетонатов. Указанное различие проявляется прежде всего в существенном возрастании температурного коэффициента скорости реакции. Так, если для большинства из исследованных координационных соединений константа скорости реакции при переходе от 40 к 60° возрастала в 2,2—2,6 раза, что в среднем близко к температурному коэффициенту некатализируемой реакции (2,2), то в случае бензоилиндандионатов эта величина оказывается равной 3,0—3,5. Соответственно этому энергия активации процесса взаимодействия П-1 с 2,4-ТДИ в присутствии исследованных бензоилиндандионатов оказывается несколько большей (10,4—12,9 ккал/моль), чем в случае некатализируемой реакции (10,0 ккал/моль).

Отмеченное обстоятельство обусловлено, по-видимому, особенностями пространственного строения II. Некопланарность лигандов может оказаться важной в связи с отмеченной выше ролью несвязывающих орбиталей в дис-

социированных β -дикетонатах с плоским расположением хелатных циклов. В случае нарушения копланарности d_{z^2} -орбитали металла входят в молекулярные орбитали лигандов с некоторым коэффициентом, отличным от нуля, что в конечном счете приводит к изменению эффективного заряда на металле. Поэтому представляется необходимым последующее исследование квантово-химическими методами электронного строения промежуточного комплекса [21].

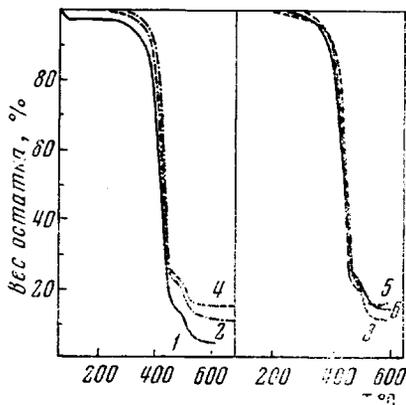


Рис. 3. Кривые ТГА вулканизатов полиэтиленгликольадипатурета и а с добавкой $[M^{n+}(C_5H_7O_2)_n]$, снятые на дериватографе Паулик — Паулик — Эрдеи в атмосфере, обогащенной кислородом, при средней скорости нагревания 20 град/мин:

1 — без добавки, 2 — Cu^{2+} , 3 — Co^{2+} , 4 — Co^{2+} , 5 — Fe^{2+} , 6 — Cr^{3+}

В данном случае эффект ускорения процесса реализуется за счет понижения абсолютной величины отрицательной энтропии активации с $\Delta S = -44,8$ кал/град·моль для некатализируемой реакции до $\Delta S = -37,0 \div -30,4$ кал/град·моль при катализе бензоилиндандионатами.

Полученные результаты показывают, что особенности кинетики взаимодействия реагирующих молекул (температурный коэффициент реакции, соотношение между энергией и энтропией активации) в присутствии координационных соединений переходных металлов во многом определяются, наряду с электронным состоянием центрального атома, также структурой и пространственным расположением органических лигандов. Последнее является важным, так как указывает на принципиальную возможность направленного регулирования не только абсолютного уровня каталитической активности в заданных температурных условиях, но также смещения максимума каталитической активности в требуемую температурную область.

Исследование термических свойств вулканизатов полиэтиленгликоль-адипинатуретана, полученных с использованием в качестве катализаторов большинства из перечисленных β -дикетонатов, однозначно подтверждает, что данные катализаторы не ухудшают термическую устойчивость полимера (рис. 3).

Выводы

1. Исследована каталитическая активность некоторых β -дикетонатов общей формулы $[M^{n+}(R'COCHCOR)_n]$ в реакции полидиэтиленгликоль-адипината с 2,4-толуилендиизоцианатом.

2. Показано, что изученные соединения являются высокоэффективными катализаторами реакции уретанирования, причем наибольший каталитический эффект оказывают соединения марганца.

3. Выявлена удовлетворительная корреляция между константой устойчивости комплексов и активностью катализатора, свидетельствующая о том, что активными в элементарном акте катализа являются координационно-ненасыщенные комплексы со свободными d -орбиталями металла.

4. Получена четкая взаимосвязь между каталитической активностью комплексов и донорно-акцепторными свойствами заместителей. С увеличением электроноакцепторной способности заместителей увеличивается каталитическая активность комплексов. Это позволяет определить направление переноса электронной плотности в реакции с участием катализатора.

5. Показано, что температурный коэффициент реакции, соотношение между энергией и энтропией активации зависят от пространственного расположения органических лигандов в комплексе.

Институт химии АН МолдССР

Поступила в редакцию
21 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Axelrood, C. W. Hamilton, K. C. Frisch, *Industr. and Engng Chem.*, 53, 889, 1961.
2. Г. Н. Марченко, Н. Г. Рогов, *Высокомолек. соед.*, 7, 1070, 1965.
3. Г. Н. Марченко, С. Ф. Голдобин, Г. Я. Смертин, *Высокомолек. соед.*, 8, 2087, 1966.
4. Г. Н. Марченко, С. Ф. Голдобин, *Высокомолек. соед.*, А9, 1963, 1967.
5. Пат. ФРГ 958774, 1957; *РЖХим.*, 1958, 66096П.
6. Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, Н. С. Мицул, Н. Л. Шанцевая, Г. Н. Мопан, М. Е. Сошкевич, *Сб. Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа*, Изд-во АН МССР, 1969, стр. 19.
7. Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, Н. С. Мицул, Х. Ш. Харитон, *Изв. АН МолдССР, серия биологич. и химич.*, 1970, № 5, 65.
8. H. E. Stagg, *Analyst.*, 71, 557, 1946.
9. L. V. Weisfeld, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 424, 1961.

10. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 175.
11. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Aufl. 8, Chrom, Teil C, 1965, S. 317.
12. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», 1966, стр. 294.
13. И. Б. Берсукер, С. С. Будников, Ж. теорет. и эксперим. химии, 3, 799, 1967.
14. И. Б. Берсукер, С. С. Будников, Изв. СО АН СССР, серия химич., 3, 140, 1968.
15. R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4231, 1953.
16. Р. У. Тафт, Сб. Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 562.
17. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069, 1961.
18. В. П. Ипполитова, Г. А. Домрачев, Ж. общ. химии, 39, 826, 1969.
19. J. W. Baker, D. N. Bailey, J. Chem. Soc., 1957, 4649.
20. О. В. Нестеров, В. Б. Забродин, Ю. И. Чирков, С. Г. Энгелис, Кинетика и катализ, 7, 805, 1966.
21. И. Б. Берсукер, А. В. Аблоу, Химическая связь в комплексных соединениях, изд-во «Штинца», 1962, стр. 135.

**AN INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF SEVERAL
β-DIKETONATES TRANSFER METALS DURING THE FORMATION
OF POLYURETHANES**

*G. N. Marchenko, D. G. Batyr, M. S. Fedoseev, N. S. Mitsul,
Kh. Sh. Khariton*

Summary

The catalytic activity of several β-diketonates having the general formula $[M^{n+}(R'COCHCOR)_n]$ in the reaction between polydiethyleneglycoladipate and 2,4-toluidiisocyanate was studied ($M^{n+} = Mn^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+},$ and Co^{3+} ; $R = CH_3, C_4H_9, C_6H_5, CF_3$ and others).

The question of an electronic nature of the catalytic mechanism is discussed in connection with the obtained correlative dependencies between stability constants, donor — acceptor properties of substitutes and the catalytic activity of β-diketonates. A qualitative explanation of the peculiarities of catalytic action of 2-benzoyl-1,3-indandionates due to their stereochemistry and electron structure is proposed. A suggestion of regulating the catalytic activity by deliberately changing the properties of coordination compounds used as a catalysts is proposed.
