

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ АДДУКТОВ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ
К бис- β -ДИКЕТОНАТАМ $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ**

*Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, В. Т. Балан,
Б. В. Кузнецов, А. И. Средина*

В работе [1] на примере аддуктов бис- β -дикетонатокобальта (II) было показано, что модификация координационных соединений d -элементов электронодонорами эффективно повышает их каталитическую активность в реакции образования полиуретанов. Ниже приведены результаты исследования аддуктов гетероциклических аминов к бис- β -дикетонатам оксованадия (IV), марганца (II), железа (II), никеля (II), меди (II) и цинка (получение и свойства [2]). Использование полидиэтиленгликольадипина (ПЭГА) и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) описаны в [3]. Смешанные аддукты β -дикетонатов получены совместной кристаллизацией из ацетонового раствора эквимольных количеств аддуктов соответствующих β -дикетонатов. Аналогично получены системы с избытком свободного лиганда. Кинетику взаимодействия ПЭГА с ТДИ исследовали по методике [1, 3].

Результаты и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что координирование бидентатных гетероциклических аминов к бис- β -дикетонатам вызывает резкое снижение каталитической активности по сравнению с монодентатными аминами, подтверждающее вывод [1] о том, что скорость процесса лимитируется образованием свободного координационного места. Этот вывод указывает возможности направленного воздействия скорости образования уретана на температурный коэффициент.

Каталитическая активность комплексов коррелирует с положением d -элементов в периодической системе [4] и связана с их стабильностью [1, 5]. При качественном рассмотрении можно пользоваться данными по расщеплению термов для группы O_h . Рост эффективного заряда металла понижает t_2 -уровень, и основной вклад в устойчивость монотонно увеличивается слева направо в периодической системе. Вклад d -электронов разрыхляющих орбиталей изменяется немонотонно. Как следует из диаграмм Оргела [6] и Танабе — Сугано [7], параметры расщепления d -уровней сильным кристаллическим полем зависят от центрального иона. Зависимость стабильности комплекса от эффективного заряда металла получается двугорбой [8].

Как следует из табл. 2, и в реакции уретанообразования каталитическая активность комплексов $3d$ -элементов коррелирует с энергией экстрастабилизации кристаллического поля. Максимумы каталитической активности соответствуют максимумам кривой теплот образования комплексов двухвалентных $3d$ -элементов. К сожалению, комплекса Cr^{2+} , для которого должен наблюдаться второй максимум, пока не удается получить.

Особенностью реакции образования полиуретанов является сравнительно слабая зависимость скорости процесса от температуры при высокой реакционной способности, что приводит к технологическим затруднениям при переработке полиуретанов и требует снижения реакционной способности при пониженных температурах (например, «блокированные изоцианаты» [9]).

Таблица 1

Кинетические параметры реакции ПЭГА с ТДИ в хлорбензоле
в присутствии соединений $MA_2 \cdot nL$ ($c=0,3$ моль/л)

Аддукты	$k \cdot 10^4$ (л/моль·сек) при T, °C			E_a , ккал/моль	$-\Delta S$, кал/моль·град
	24	40	60		
Без катализатора	—	3,8	8,0	10,0	44,8
VO (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · C ₅ H ₅ N	270	490	—	6,9	48,0
VO (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	300	540	—	6,7	48,6
VO (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	355	720	—	8,3	40,8
VO (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · C ₅ H ₅ N	160	280	—	6,4	51,2
VO (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	266	410	—	5,0	44,6
VO (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ · C ₅ H ₅ N	330	550	—	5,8	51,4
VO (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	410	640	—	5,8	51,0
Mn (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · C ₁₀ H ₈ N ₂	530	1060	—	8,0	43,0
Mn (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · C ₁₂ H ₈ N ₂	380	770	—	8,1	43,3
Mn (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	600	1160	—	7,7	44,0
Mn (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	730	1410	—	7,6	43,6
Mn (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	820	1570	—	7,6	43,5
Mn (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · C ₁₀ H ₈ N ₂	510	1050	—	8,4	41,8
Mn (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · C ₁₀ H ₈ N ₂	190	366	790	7,5	46,8
Mn (C ₁₀ H ₆ O ₂ F ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	140	260	520	7,3	48,1
Mn (C ₁₀ H ₆ O ₂ F ₃) ₂ · C ₁₀ H ₈ N ₂	34	96	315	12,3	36,1
Mn (C ₁₀ H ₆ O ₂ F ₃) ₂ · C ₁₂ H ₈ N ₂	17	41	—	10,0	43,2
Mn (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	690	1340	—	7,8	43,2
Mn (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	750	1470	—	7,9	42,8
Mn (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ · C ₁₀ H ₈ N ₂	610	1190	—	7,8	43,5
Mn (C ₁₁ H ₇ O ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	94	216	560	9,9	40,0
Mn (C ₁₆ H ₉ O ₃) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	140	280	620	8,2	45,0
Mn (C ₁₆ H ₉ O ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	160	310	670	7,9	46,0
Mn (C ₁₆ H ₉ O ₃) ₂ · C ₁₀ H ₈ N ₂	76	170	420	9,38	42,4
Mn (C ₁₆ H ₉ O ₃) ₂ · C ₁₂ H ₈ N ₂	38	77	165	8,0	48,4
Fe (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	170	340	780	8,3	44,4
Fe (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	310	630	1350	7,9	44,4
Fe (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	430	810	1640	7,3	45,8
Ni (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	370	650	1250	6,7	48,2
Ni (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	370	720	—	7,8	44,5
Ni (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	420	830	—	8,0	43,6
Ni (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	400	850	—	8,6	41,8
Ni (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	440	930	—	8,8	40,8
Ni (C ₁₁ H ₇ O ₃) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	38	75	167	8,3	47,1
Ni (C ₁₁ H ₇ O ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	275	600	—	9,1	40,8
Ni (C ₁₆ H ₉ O ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	35	75	235	9,1	45,0
Ni (C ₁₆ H ₉ O ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	40	81	187	8,7	46,0
Cu (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · C ₅ H ₅ N	430	770	—	9,1	40,4
Cu (C ₁₁ H ₇ O ₃) ₂ · 2C ₅ H ₅ N	45	85	185	8,1	47,8
Cu (C ₁₁ H ₇ O ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	75	120	200	5,4	54,0
Cu (C ₁₆ H ₉ O ₃) ₂ · 2CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	60	130	330	9,3	43,1
Zn (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · C ₅ H ₅ N	28	50	950	6,6	49,2
Zn (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	370	590	1000	5,5	52,5
Zn (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	470	740	—	5,2	52,8
Zn (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	360	610	1100	6,0	50,6
Zn (C ₁₀ H ₉ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (γ)	400	650	1130	5,8	51,1
Zn (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ · C ₅ H ₅ N	400	730	1440	7,0	47,0
Zn (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ · CH ₃ C ₅ H ₄ N (β)	900	1600	—	6,7	46,5

В основе катализа [1] лежит реакция перекоординации с вытеснением лигандов катализатора реагирующими молекулами. Поэтому можно воздействовать на эту стадию процесса, вводя более активный дополнительный реагент. Наиболее удобен раствор катализатора в избытке лиганда, так как перекоординация в системе катализатор — избыток лиганда подавляет реакцию в системе катализатор — реагент. Введение в систему катализатор — реагент свободного лиганда действительно приводит к существенному замедлению процесса в низкотемпературной области. Установленная зависимость является достаточно общей и проявляется, напри-

Таблица 2

Взаимосвязь фактора спектроскопического расщепления Dq гексааквокомплексов и каталитической активности координационных соединений $3d$ -элементов в реакции ПЭГА с ТДИ

Ион металла (М)	Dq	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек		
		$M(C_{10}H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_5N$	$M(C_{10}H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\beta)$	$M(C_{10}H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$
Mn^{2+}	1230	1160	1410	1570
Fe^{2+}	1030	340	630	810
Co^{2+}	840	360	535	650
Ni^{2+}	820	850	930	—

Таблица 3

Каталитическая активность смешанных аддуктов β -дикетонатов $3d$ -элементов в реакции ПЭГА с ТДИ в хлорбензоле (Состав смешанного аддукта 1 : 1, концентрация — 0,01 моль/моль ПЭГА)

Компоненты комбинированного катализатора		$k \cdot 10^4$ (л/моль·сек) при T , °C		E_a , ккал/моль	$-\Delta S$, кал/моль·град
I	II	40	60		
$VO(C_5H_7O_2)_2 \cdot C_5H_5N$	$Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_5N$	511	870	5,6	49,0
То же	$Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot C_5H_5N$	515	744	2,5	58,0
$VO(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$	$Cu(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$	336	575	5,7	49,0
$Mn(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_4NCONH_2$	$Fe(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_4NCONH_2$	244	510	7,8	43,0
То же	$Co(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_4NCONH_2$	380	700	6,4	47,0
То же	$Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_4NCONH_2$	304	512	5,4	51,0
$Fe(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_4NCONH_2$	$Co(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_4NCONH_2$	197	470	8,5	41,0
То же	$Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_4NCONH_2$	270	550	7,5	44,0
$Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_5N$	$Co(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_5N$	1000	1580	4,7	50,0
То же	$Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot C_5H_5N$	733	1480	7,4	43,0
$Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$	$Cu(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$	592	800	3,3	56,0
$Co(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_5N$	$Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot C_5H_5N$	1000	1400	3,5	54,0
$Cu(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$	$Co(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$	1020	2090	11,6	24,0
То же	$Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2CH_3C_5H_4N(\gamma)$	315	600	6,8	46,0

мер, при рассмотрении системы $[Fe(C_5H_7O_2)_3] - nC_5H_5O_2$. Приведенная зависимость одинакова для свободного дикетона и амина, однако система со свободным дикетоном более эффективно изменяет температурный коэффициент скорости реакции. Предложенный метод позволяет замедлять низкотемпературную стадию реакции, не влияя существенно на скорость процесса при повышенных температурах.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что образование свободного координационного места происходит благодаря вытеснению из комплекса именно дикетона. Как это следует из [2], связь амина с соответствующим *bis*- β -дикетонатом в ряде случаев не является прочной. Поэтому эти аддукты, видимо, следует рассматривать как своеобразные бифункциональные катализаторы. Наиболее активны комплексы, сочетающие высокие электроноакцепторные свойства *bis*- β -дикетоната с большой нуклеофильностью амина. Следовательно, можно было ожидать, что высокой активностью в реакции образования полиуретанов должны обладать комбинированные катализаторы. Данные табл. 3 подтверждают это на примере смешанных аддуктов β -дикетонатов $3d$ -элементов.

Активность смешанных аддуктов действительно выше активности отдельных составляющих комбинированного катализатора (ср. табл. 1 и 3). Примечательно, что при исследованной концентрации этих аддуктов (0,01 моль/моль ПЭГА) содержание каждой из отдельных составляющих

оказывается существенно ниже, чем 0,01 моль/моль ПЭГА, при которой дана их первоначальная оценка (табл. 1). По характеру влияния на энергию E_a и энтропию активации $-\Delta S$ смешанные аддукты оказались совершенно аналогичными индивидуальным аддуктам.

Результаты работы показывают, что воздействие на характер органического окружения центрального иона металла позволяет эффективно и направленно влиять не только на абсолютный уровень каталитической активности, но и на такие важные детали процесса, как энергия и энтропия активации, а также температурный коэффициент скорости реакции.

Институт химии
АН МолдССР

Поступила в редакцию
26 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Марченко, Д. Г. Багыр, М. С. Федосеев, В. Т. Балан, Высокомолек. соед., А14, 459, 1972.
2. Д. Г. Багыр, В. Т. Балан, Г. Н. Марченко, Изв. АН МолдССР, серия биол. и химич. н., 1973, № 1, 61.
3. Г. Н. Марченко, Д. Г. Багыр, М. С. Федосеев, Н. С. Мицул, Х. Ш. Харитон, Высокомолек. соед., А13, 1532, 1971.
4. Г. К. Боресков, Сб. 100 лет периодического закона химических элементов, «Наука», 1971, стр. 231.
5. S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, New York - London, 1970, p. 124.
6. Л. Орсел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», 1964, стр. 98.
7. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9, 766, 1954.
8. И. В. Версукер, Строение и свойства координационных соединений, Введение в теорию, «Химия», 1971, стр. 197.
9. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 18, 137.

УДК 541.64:547.1'28:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАРИЛАЛКИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

**Б. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цванкин,
В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев,
М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова**

Значительный интерес при исследовании жесткоцепных полимеров представляет выяснение особенностей упаковки их жестких макромолекул. Как известно, одним из типов жесткоцепных полимеров являются лестничные полиорганосилоксановые полимеры — полифенилалкилсилсесквиоксаны (ПААССО). Макромолекуле полифенилсилсесквиоксана — полимера, полученного первым среди ПААССО на основе главным образом стерических соображений, а также на основе анализа УФ-спектров, — была приписана двухцепочечная *цис*-синдиотактическая структура [1—3]. Подобная структура была принята и для макромолекул других ПААССО [4], полученных впоследствии. Подтверждением жесткой лестничной структуры макромолекул этих полимеров могут служить результаты динамооптического и вискозиметрического исследований их растворов [5, 6]. Предварительные исследования показали, что все ПААССО являются аморфными полимерами. Однако было найдено, что они склонны к определенной степени молекулярного упорядочения, свидетельством чему явилось обнаружение различных надмолекулярных структур в пленках этих полимеров, полученных из некоторых растворов [7—9].