

УДК 541.64:547.255.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ,
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕДИ**

Низельский Ю.Н., Ищенко С.С., Липатова Т.Э.

Изучено катализитическое действие ряда β -дикетонатов меди при образовании полиуретана из 4,4'-дифенилметандиизоцианата и диэтиленгликоля. Показано, что указанная реакция в присутствии β -дикетонатов меди проходит по координационному механизму; катализитический эффект связан с процессом комплексообразования катализатора с диэтиленгликолем. Найденные корреляции активности катализаторов с их электронным строением, σ^* -константами Тафта для заместителей, с основностью лиганда (β -дикетонов) использованы для сопоставления катализитических свойств β -дикетонатов меди. Данные, характеризующие продукт реакции, позволяют допустить, что катализаторы практически не активируют вторичные реакции.

β -Дикетонаты металлов как катализаторы реакции образования полиуретанов изучают уже давно [1]. Устойчивость в растворе, возможность варьирования в широких пределах природы центрального атома и органического лиганда, способность к дополнительной координации реагентов, а также четко выраженная катализитическая активность в реакции уретанообразования предопределили широкое изучение и использование этих соединений [1–5]. Для практики оказались существенными их гидролитическая устойчивость и способность придавать полиуретанам хорошие физико-механические характеристики [6].

Ранее нами [1, 2] в реакции образования уретанов была изучена катализитическая активность широкого круга координационных (хелатных) соединений двухвалентной меди, имеющих различное строение хелатного узла и органического лиганда. Было установлено, что катализитический процесс образования уретанов в присутствии β -дикетонатов меди включает два этапа: координирование обоих реагентов (изоцианата и спирта) в смешанном (тройном) комплексе и распад комплекса с образованием уретана.

Было показано также, что в повышении катализитической активности β -дикетонатов меди существенную роль играет влияние заместителей в лигандах на л-составляющие координационной связи металл — лиганд. В настоящей работе β -дикетонаты меди, имеющие различные заместители в хелатном кольце, использованы как катализаторы реакции образования полиуретана из 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ).

Нашей задачей было проверить механизм и закономерности процесса синтеза полиуретанов, обнаруженные ранее на системе монофункциональных соединений, выяснить причины катализитической активности β -дикетонатов меди при образовании полиуретанов, а также изучить свойства полимера, полученного в катализитической реакции.

Исследование проводили на реакции ДФМДИ с ДЭГ в хлорбензоле при стехиометрическом соотношении реагентов ($[C]=0,05$ моль/л) в интервале температур 20–50°. Концентрация катализаторов составляла $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, для более активных

Таблица 1

Кинетические параметры реакций 4,4'-дифенилметандиизоцианата
с диэтиленгликолем и фенилизоцианата с метанолом в присутствии
 β -дикетонатов меди

Катализатор и его обозначение	pK_1	$p(K_1K_2)$	Система ДФМДИ — ДЭГ			Система PhNCO — MeOH		
			$C_{\text{кат}} \cdot 10^6$, моль/л	k'' , л/ж.с. мин	$-\Delta S^\neq$, кал/моль· град	E , ккал/моль	$C_{\text{кат}} \cdot 10^6$, моль/л	k'' , л/ж.с. мин
Нет	—	—	—	0,0126	44	10	—	0,008
Дипивалоилметанат меди (I)	—	—	5	0,750	36	10	0,800	37
Этилацетоацетат меди (II)	—	14,2	5	0,520	27	13	1	0,075
3-Этилацетилацетонат меди (III)	—	—	5	0,450	27	13	1	0,041
Дибензоилметанат меди (IV)	9,6	18,1	50	0,640	33	11	10	0,130
Ацетилацетонат меди (V)	9,7	18,2	50	0,144	35	11	10	0,070
Трифторацетилакетонат меди (VI)	6,6	12,7	50	0,066	37	11	10	0,035

катализаторов — $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ИК-спектроскопии по полосе валентных колебаний NCO-группы (2270 см^{-1}), записываемой на спектрофотометре UR-20. Эксперименты проводили в стандартных термостатируемых кюветах, которые заполняли в сухой камере.

Исходные вещества очищали по известным методикам.

4,4'-Дифенилметандиизоцианат дважды перегоняли при пониженном давлении, т. кип. $160-162^\circ/2 \text{ torr}$ и хранили в запаянных ампулах.

Диэтилеагликоль сушили прокаленным сульфатом магния и цеолитами NaA, после чего перегоняли (т. кип. $94^\circ/2,5 \text{ torr}$); содержание влаги в нем не превышало 0,02 вес.%.

Хлорбензол сушили прокаленным хлористым кальцием, затем гидридом кальция в течение 3–5 суток и перегоняли над свежим гидридом кальция. Содержание влаги составляло менее 0,01 вес.%.

β -Дикетонаты меди синтезировали и очищали возгонкой в вакууме.

Кинетические параметры реакции ДФМДИ с ДЭГ — константы скорости второго порядка k'' , рассчитанные из анаморфоз кинетических кривых на начальной стадии реакции (30–40% превращения), и активационные параметры — представлены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены данные для системы монофункциональных реагентов.

Поскольку в работе для разных катализаторов использовали различные концентрации и оказалось, что в пределах используемых концентраций порядок реакции по катализатору равен единице и зависимость k'' от $C_{\text{кат}}$ линейна, нами за меру активности катализатора принято соотношение $k''/C_{\text{кат}}$. Сравнение этих величин позволяет расположить катализаторы по активности в ряд, аналогичный полученному для системы фенилизоцианат — метанол [1]. Сопоставление каталитической активности β -дикетонатов меди позволяет сделать некоторые выводы о механизме реакции.

Обнаружено отсутствие четкой корреляции между каталитической активностью и устойчивостью соединений меди [величины pK_1 и $p(K_1K_2)$], а также то, что сравнительно легко диссоциирующийся фторированный β -дикетонат оказался наименее активным катализатором. Кроме того, еще обнаружено, что катализаторы, остающиеся в полимерах, имеют спектры ЭПР, записанные при температуре резонатора, аналогичные спектрам катализаторов в растворах, замороженных при температуре жидкого азота. Эти факты свидетельствуют о том, что катализа-

торы не претерпевают изменений в ходе реакции, а также могут служить подтверждением координационного механизма катализа хелатными соединениями меди реакции образования полиуретана.

Корреляции каталитической активности β -дикетонатов меди в реакции ДФМДИ с ДЭГ с параметрами, характеризующими их электронное строение, позволяют сопоставить их и понять причины различия в активности. Оказалось, что зависимость $\lg k''/C_{\text{кат}}$ от величин k_{\parallel}^2 (приведены в работе [1], $k_{\parallel}^2 \approx \gamma^2 \alpha^2$; α^2 , γ^2 — параметры, характеризующие степень ковалентности σ - и π -связей между центральным атомом и лигандом) для полимерной и монофункциональной системы имеет аналогичный характер (рис. 1). Корреляция $\lg k''/C_{\text{кат}}$ с α^2 , как и в случае монофункциональной системы, неоднозначна [1].

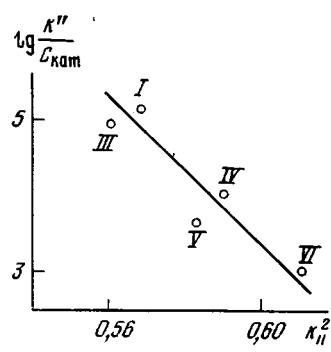


Рис. 1

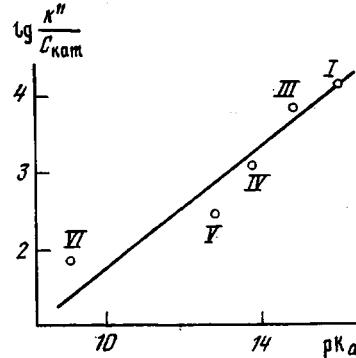


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величин $\lg (k''/C_{\text{кат}})$ от параметра k_{\parallel}^2 для системы ДФМДИ – ДЭГ в присутствии β -дикетонатов меди. Здесь и на рис. 2 римские цифры – обозначения катализаторов

Рис. 2. Зависимость величин $\lg (k''/C_{\text{кат}})$ от основности β -дикетонов (pK_a)

Сложный характер влияния заместителей на каталитическую активность β -дикетонатов проявляется также при сопоставлении величин $\lg k''/C_{\text{кат}}$ с σ^* -константами Тафта для заместителей. Разный наклон прямых в этом случае свидетельствует о том, что заместители в хелатном кольце проявляют как σ -индукционный эффект, так и эффект сопряжения и оказывают при этом сложное влияние на σ - и π -составляющие связей металл – лиганд. Комплексы с электронодонорными заместителями наиболее каталитически активны. Зависимость $\lg k''/C_{\text{кат}} - \sigma^*$ хорошо коррелирует с зависимостью $pK_a - \sigma^*$ (pK_a – константа кислотной диссоциации β -дикетонов). Наличие такой корреляции позволяло установить взаимосвязь между основностью лиганда и каталитической активностью его комплекса с атомом меди. Из рис. 2 видно, что каталитическая активность β -дикетонатов меди повышается с увеличением основности лиганда.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что кинетика реакции образования полиуретанов в присутствии β -дикетонатов также, как и реакция образования уретана, определяется структурой используемого катализатора – строением заместителей в лигандах. Приведенные закономерности между каталитической активностью β -дикетонатов и их строением для полимерной системы аналогичны зависимостям, полученным на монофункциональной системе. Вместе с тем был обнаружен и ряд существенных различий.

Каталитическая активность β -дикетонатов меди для полимерной системы на два порядка выше. Мы это связываем с различиями в процессах комплексообразования.

При анализе активационных параметров каталитической реакции ДФМДИ с ДЭГ (табл. 1) обращает на себя внимание слабое изменение

энергии активации и существенное изменение энтропии активации. Поэтому можно прийти к заключению, что увеличение константы скорости катализитической реакции по сравнению с некатализитической примерно в 10^6 раз в значительной степени связано с изменением энтропии активации. Это может свидетельствовать о том, что в данном случае существенную роль в ускорении процесса играет структура переходного состояния, в значительной степени определяющаяся комплексообразованием катализатора с реагентами.

Спектральными методами мы исследовали комплексообразование β -дикетонатов с реагентами и обнаружили сильное комплексообразование с ДЭГ. Так, в случае этилацетоацетата меди (II) установлено, что образую-

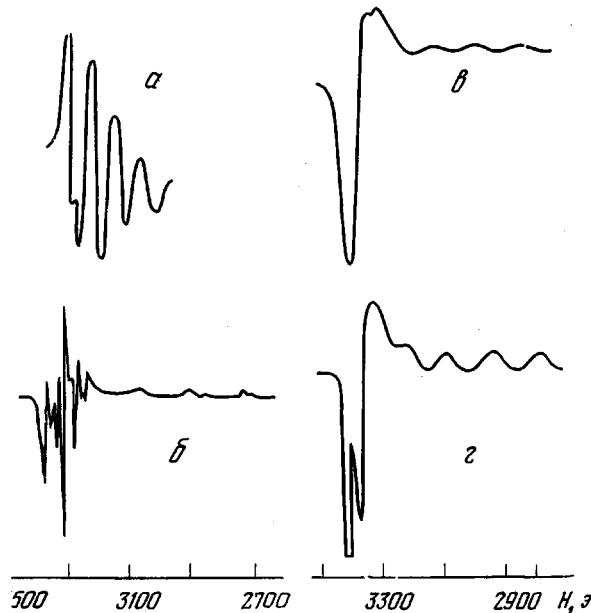


Рис. 3. Спектры ЭПР бис-этилацетоацетата меди в растворителе А при комнатной температуре (α), с ДЭГ в растворителе А при 77° К (β), в ДЭГ при комнатной температуре (γ) и в ДЭГ при 77° К (δ)

щийся комплекс с ДЭГ имеет состав 1 : 1 и комплексообразование характеризуется следующими параметрами: $\beta(30^\circ)=81$ л/моль, $-\Delta H=-17,6$ ккал/моль, $-\Delta S=48$ э. ед.

Большие величины теплоты и энтропии могут быть связаны с тем, что в образовании комплекса принимает участие как гидроксильная группа, так и эфирный кислород. Что касается β -дикетонатов, то, как об этом свидетельствуют изменения спектров поглощения катализатора II в ДЭГ в видимой и УФ-областях, с гликолем взаимодействует ион меди (возрастает экстинкция полосы, связанной с $d-d^*$ -переходами в ионе меди) и хелатное кольцо (по сравнению с раствором соединения II в гептане наблюдается сдвиг полосы $\pi-\pi^*$ -перехода в лигандном кольце).

Для получения информации о структуре комплекса II с ДЭГ мы использовали также метод ЭПР, часто применяемый при исследовании строения аддуктов β -дикетонатов с электронодонорными молекулами [7]. Спектры ЭПР (рис. 3) записывали при комнатной температуре и при температуре жидкого азота в застеклованных растворах (растворители: А – 40% хлороформа + 60% толуола и диэтиленгликоль). Из этих спектров были рассчитаны величины g -фактора и константы сверхтонкой структуры, значения которых приведены в табл. 2.

Вид спектра ЭПР катализатора II в ДЭГ при комнатной температуре необычен (рис. 3, в): вместо четырех компонент проявляется сверхтонкая структура с хорошо разрешенными линиями, как в спектре, записанном при температуре жидкого азота (рис. 3, г). Такое изменение спектра может определяться как довольно высокой вязкостью ДЭГ, так и симметрией образующегося комплекса. Подобное явление уже наблюдали ранее [8] в спектрах толуольных растворов октаэдрического комплекса *тристицилатацетата хрома* при температуре, близкой к комнатной (27°).

Обращает на себя внимание, что величина $\Delta(g_{\parallel} - g_{\perp})$ для катализатора II в ДЭГ больше, чем у исходного соединения II и близка к величинам,

Таблица 2
Параметры спектров ЭПР *бис-этилацетоацетата меди* II

Комплекс	g_0	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\Delta(g_{\parallel} - g_{\perp})$	$a_{\parallel} \cdot 10^4$, см^{-1}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, см^{-1}	$A_{\perp} \cdot 10^4$, см^{-1}
II в растворителе А	2,135	2,276	2,056	0,220	72	187	22
II в ДЭГ	—	2,315	2,069	0,246	—	165	13

характерным для комплексов β -дикетонатов с сильными комплексообразователями (пиридин, амины). Увеличение степени анизотропии g -фактора может служить указанием на сильные структурные искажения симметрии комплексов. В случае комплексообразования β -дикетонатов с сильными основаниями, как показано в ряде исследований (см. литературу в работе [7]), наблюдается плоскостная координация донорной молекулы к атому меди. Параметры спектров при этом близки к полученным нами для катализатора II в ДЭГ. Обращает на себя внимание также тот факт, что в спектре поглощения растворов β -дикетонатов меди в ДЭГ в видимой области имеется одна гауссовая полоса, что характерно для октаэдрических комплексов [9].

Все это позволило нам предположить, что две гидроксильные и одна эфирная группы одновременно взаимодействуют с медью и хелатными кольцами соединения II таким образом, что осуществляется плоскостная координация одной OH-группы (непосредственное перекрывание p -орбиталей атома кислорода с d_{xy} -орбиталью меди).

Перекрывание орбиталей кислорода гидроксильной группы с орбиталью неспаренного электрона при плоскостной координации OH-группы должно приводить к ее значительной активации. Это позволяет объяснить более высокую каталитическую активность β -дикетонатов меди в реакции ДФМДИ с ДЭГ по сравнению с монофункциональными реагентами.

Сильное комплексообразование катализатора с одним из компонентов реагирующей системы (с ДЭГ) определяет и механизм реакции образования полиуретана, который может быть представлен, так же как и на монофункциональной системе, двухстадийным: на первой стадии образуется комплекс катализатор — гликоль, а на второй — полиуретан за счет взаимодействия диизоцианата с комплексом.

Важно было выяснить, активируют ли β -дикетонаты в данных условиях вторичные реакции. В спектрах ЯМР синтезированных в присутствии катализаторов полиуретанов обнаружен только химический сдвиг, характерный для протона уретановой группы ($\delta = 9,7$ м.д.). Результаты элементного анализа свидетельствуют тоже в пользу образования только полиуретана.

При изучении свойств полиуретанов было обнаружено, что полимеры, полученные в катализитической реакции, более термоустойчивы. Термостойкость полиуретанов повышается, вероятно, за счет катализаторов, которые связываются полимерами при их синтезе. Эти данные могут оказаться практически полезными.

Таким образом, реакция образования полиуретанов в присутствии β -дикетонатов меди, так же как и реакция образования уретана, проходит по координационному механизму и в значительной степени определяется структурой используемого катализатора — строением заместителей в лигандах. В исследуемой системе β -дикетонаты практически не активируют вторичных реакций. Полиуретаны, полученные в присутствии катализаторов, более термоустойчивы, чем полиуретаны, полученные без катализаторов. Повышение каталитической активности β -дикетонатов в системе ДФМДИ — ДЭГ по сравнению с системой MeOH—PhNCO, по-видимому, связано с особенностями комплексообразования β -дикетонатов меди с диэтиленгликолем.

Институт органической
химии АН УССР

Поступила в редакцию
6 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Низельский, Т. Э. Липатова, С. С. Ищенко, Теорет. и эксперим. химия, 11, 491, 1975.
2. Т. Э. Липатова, Ю. Н. Низельский, Докл. АН СССР, 200, 873, 1975.
3. Т. Е. Lipatova, Advances in Urethane Science and Technology, v. 4, Westport, 1976, p. 34.
4. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Л. В. Рачева, А. Е. Нестеров, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, № 13, 50.
5. Г. М. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев, Н. С. Мицул, Х. Ш. Харитон, Высокомолек. соед., А13, 1532, 1971.
6. Дж. Харвуд, Промышленное применение металлоорганических соединений, «Химия», 1970.
7. А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, В. Д. Огородников, Ж. структ. химии, 14, 999, 1973.
8. Г. П. Вишневская, Б. М. Козырев, Докл. АН СССР, 185, 1072, 1969.
9. Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», 1964.

THE STUDY OF THE POLYURETHANE FORMATION REACTION CATALYZED BY COPPER β -DIKETONATES

Nizelsky Yu. N., Ishchenko S.S., Lipatova T. E.

Summary

The catalytic action of a number of copper β -diketonates is studied at the polyurethane formation from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and diethylene glycol. It is shown that the mentioned reaction in the presence of copper β -diketonates comes through the coordinate mechanism; the catalytic effect is related with one of diethylene glycol reagents. The correlations obtained for the activity of catalysts with their electron structure, the Taft σ^* -constants for substituents, with the basicity of ligands (β -diketones) are used for the comparison of catalytic properties of copper β -diketonates. The data characterizing the reaction product allow the fact that catalysts do not in practice activate the secondary reactions.
