

3. Nishi T., Wang T. T. Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallisation in poly(vinylidene fluoride) — poly(methyl methacrylate) mixtures.—Macromolecules, 1975, 8, N 1, p. 909—913.
4. Paul D. R., Altamirano J. O. Properties of compatible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate).— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, 15, N 1, p. 409—414.
5. Влияние кристаллических модификаций на процесс плавления ПВДФ / Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов и др.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, 17, № 9, с. 2063—2068.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров.— Л.: Химия, 1972.—96 с.
7. Влияние структурных превращений поливинилиденфторида на свойства полимера / М. П. Зверев, А. Н. Баращ, Г. Д. Литовченко, Т. Ф. Костина.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1977, 19, № 11, с. 828—832.
8. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров.— М.: Химия, 1980.—304 с.
9. Полимерные смеси / Под ред. Д. Поля, С. Ньюмена.— М.: Мир, 1981.— Т. 2. 453 с.
10. Van Ooene. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow.— J. Colloid and Interface Sci., 1972, 40, N 3, p. 448—467.
11. Кинетика кристаллизации полиэтилена и полиоксиметилена, диспергированных в полимерной среде / О. В. Романкевич, А. Н. Гопкало, Л. В. Гржималовская, А. В. Юдин.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1974, 16, № 9, с. 684—687.
12. Якоб М. Исследования в области изучения волокнообразования из расплавов смесей полиоксиметилен — сополиамид: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.—20 с.
13. Мирошников Ю. П., Виллиамс Х. Л. Морфология экструдированных смесей полипропилен—полистирол.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1982, 24, № 8, с. 1594—1605.
14. Течение и структура смесей полиамидов / О. В. Романкевич, Н. П. Супрун, А. В. Юдин, С. Е. Забелло.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев : Наук. думка, 1978, с. 135—141.
15. Возможность реализации явления «специфического волокнообразования» в системе поливинилиденфторид — полиметилметакрилат / Н. П. Супрун, О. В. Романкевич, С. Е. Забелло и др.— Хим. технология, 1982, № 2, с. 32—34.

Киев. технол. ин-т лег. пром-сти

Поступила 25.06.84

УДК 541.128.12

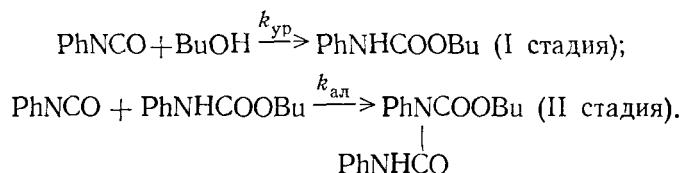
## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ИЗОЦИАНАТОВ

Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Л. В. Рахлевский

Изучение каталитической реакции *n*-бутанола с фенилизоцианатом в условиях избытка изоцианата представляет интерес в связи с возможностью модификации полиуретанов путем введения в полимерную цепь фрагментов, возникающих в результате вторичных реакций изоцианатов. В настоящей работе исследована возможность применения некоторых ацетилацетонатов переходных металлов в качестве катализаторов вторичных реакций изоцианата при уретанообразовании.

Методика проведения опытов была следующей. Фенилизоцианат перегоняли в вакууме ( $10 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $T_{\text{кип}}=56^\circ$ ) и хранили в запаянных ампулах. *n*-Бутанол очищали и сушили по известной методике [1], а хранили над цеолитом  $4 \text{ \AA}$  ( $T_{\text{кип}}=117^\circ$ ). Бутилфенилуретан (БФУ) дважды кристаллизовали из гексана и сушили в вакууме ( $T_{\text{пл}}=60,5^\circ$ ). В качестве растворителя использовали метилэтилкетон, перегнанный и осущененный над поташем и цеолитом  $4 \text{ \AA}$  ( $T_{\text{кип}}=79,5^\circ$ ). Ацетилацетонаты Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) очищали возгонкой в вакууме. Во всех кинетических опытах концентрации фенилизоцианата, *n*-бутанола и катализатора составляли соответственно 1; 0,5; и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Контроль за ходом реакции осуществляли титриметрически и методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20. Электронные спектры ацетилацетонатов снимали в видимой области с помощью спектрометра «Specord UV-VIS».

Нами изучено некатализитическое и катализируемое ацетилацетонатами Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) взаимодействие фенилизоцианата с *n*-бутанолом в условиях двойного избытка изоцианата.



Расчет наблюдаемых констант скорости реакции второго порядка проводили обычным способом: построением анаморфоз начальных участков кинетических кривых. Кинетические и термодинамические параметры реакции представлены в табл. 1. Приведенные величины являются средним результатом двух-трех опытов.

Отсутствие сверхэквимольного превращения изоцианата в реакциях, катализируемых  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , и анализ ИК-спектров продуктов этих реакций свидетельствуют о том, что эти ацетилацетонаты являются специфическими катализаторами уретанообразования. Исключение составляет ацетилацетонат Cu(II). В ИК-спектре

Таблица 1  
Кинетические и термодинамические параметры реакции фенилизоцианата с *n*-бутанолом

Катализатор	Порядок реакции по катализатору	<i>T</i> , К	<i>Q</i> , %	<i>k</i> <sub>набл</sub> · 10 <sup>6</sup> , л/моль·с	<i>E<sub>a</sub></i> , кал/моль	$-\Delta S^{\neq}$ , кал/моль·град
Без катализатора	—	318	18	$2,33 \pm 0,11$	14700	35,6
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	1,0	298	48	$200 \pm 8$	8600	44,0
		318	50	$550 \pm 23$		
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	1,0	298	51	$20,0 \pm 0,7$	7300	48,4
		318	66	$45,0 \pm 2,1$		
$\text{Co}(\text{acac})_2$	1,2	298	34	$7,33 \pm 0,39$	10400	45,0
		318	50	$23,3 \pm 1,1$		
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	1,1	298	25	$4,50 \pm 0,18$	8600	50,2
		318	44	$11,7 \pm 0,5$		

продуктов превращения изоцианата в реакции, катализируемой  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , наблюдали полосу при  $1280 \text{ см}^{-1}$  и тройной полосы в области  $3200$ — $3400 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных нами, согласно данным работы [2], к поглощению аллофанатной группы.

Таблица 2  
Кинетические и термодинамические параметры реакции образования аллофаната, катализируемой  $\text{Cu}(\text{acac})_2$   
( $C_{\text{NCO}} = C_{\text{БФУ}} = 0,5 \text{ моль/л}$ )

<i>T</i> , К	<i>k</i> <sub>набл</sub> · 10 <sup>6</sup> , л/моль·с	<i>E<sub>a</sub></i> , кал/моль	$-\Delta S^{\neq}$ , кал/моль·град
318	$3,50 \pm 0,10$	17000	27,6
328	$8,00 \pm 0,42$		

С целью установления кинетических и термодинамических закономерностей реакции образования аллофаната мы исследовали катализитическую реакцию фенилизоцианата с бутилфенилуретаном при эквивалентном соотношении реагентов и соотношении 4:1 (табл. 2). Можно было ожидать, что в условиях четырехкратного избытка изоцианата в

системе, подобно [3], образуется трифенилизоцианурат. Однако отсутствие в ИК-спектре полос изоциануратного цикла и увеличение интенсивности полосы при  $1280 \text{ см}^{-1}$  говорит о том, что продуктом этого взаимодействия является, по-видимому, уретанизоцианатный аддукт.

Сравнение активационных параметров некatalитической и катализируемой ацетилацетонатами реакций (см. табл. 1) свидетельствует о том, что существенную роль в ускорении процесса играет уменьшение энергии, а также энтропии активации. Причем уменьшение значения  $\Delta S^\ddagger$  катализической реакции указывает на координационный механизм катализа, в котором большая роль принадлежит структуре переходного состояния.

Сопоставление величин наблюдаемых констант скорости реакций второго порядка  $k_{\text{набл}}$ , определенных до 30—40 %-ного превращения ( $Q$ ) изоцианата (табл. 1), позволило предложить формальный, не учитывавший тонкий механизм катализа, ряд каталитической активности ацетилацетонатов в реакции уретанообразования. Относительная активность катализаторов изменяется в следующей последовательности:  $\text{Fe(acac)}_3 > \text{Cu(acac)}_2 > \text{Co(acac)}_2 > \text{Ni(acac)}_2$ .

В отличие от авторов [4], мы не обнаружили зависимости между константами нестойкости ацетилацетонатов [5] и их каталитической активностью. Поэтому мы считаем, что объяснить полученные результаты можно, исходя из существующих представлений об особенностях координационного катализа реакции уретанообразования. Катализическую активность ацетилацетонатов переходных металлов связывают, как правило, с их способностью активировать реагенты путем координирования [6]. Для успешного осуществления координации необходимо наличие хотя бы одного вакантного координационного места во внутренней сфере катализатора, так как внешнесферной координации недостаточно для активирования реагентов [7].

Ацетилацетонат Fe(III) представляет собой хелатный комплекс, в котором насыщены все координационные связи. Поэтому ускорение реакций изоцианата со спиртом вряд ли можно связывать с активированием реагентов путем их координации без существенного нарушения структуры катализатора. Наиболее вероятным представляется механизм [8], в соответствии с которым  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  подвергается алкоголизу с образованием координационно ненасыщенного соединения  $\text{Fe}(\text{acac})_2\text{OR}$ . Дальнейшая активация реагентов достигается их внутрисферной координацией.

Предложенный механизм позволяет понять каталитическую селективность ацетилацетоната Fe(III) в реакции уретанообразования. Спектр  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  в присутствии *n*-бутанола представлен на рис. 1. Снижение интенсивности полосы  $d-d$ -перехода с  $\nu = 21000 \text{ см}^{-1}$  во времени свидетельствует о взаимодействии  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  со спиртом. Прибавление бутилфенилуретана к раствору  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  не

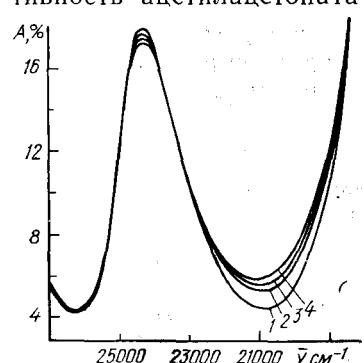


Рис. 1. Изменения в спектре поглощения  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  при взаимодействии с *n*-бутанолом. Спектр поглощения  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в метилэтилкетоне (1) и в смеси метилэтилкетона и *n*-бутанола (1,8 моль/л) через 5 мин (2), 30 (3) и 3 ч (4).

вызывает изменений в спектре катализатора, что служит доказательством отсутствия взаимодействия между БФУ и ацетилацетонатом Fe(III).

Ацетилацетонаты Co(II) и Ni(II) по сравнению с  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  обладают значительно меньшей каталитической активностью. Мы связываем это с особенностями пространственного строения этих хелатов. Известно, что безводные, кристаллические ацетилацетонаты Ni(II) и

Со(II) существуют в виде тримера и тетрамера соответственно [9, 10]. В растворах наблюдается олигомер-мономерное равновесие, зависящее от природы растворителя и температуры. В работе [11] показано, что в циклогексане ацетилацетонат Ni(II) находится в виде парамагнитного тримера, спектр поглощения которого характеризуется полосой с  $\nu = 14850 \text{ см}^{-1}$ . В хлороформе вследствие образования водородных связей с карбонильными кислородами хелатных колец октаэдрическая структура искажается, и тример распадается на плоский мономер ( $\nu = 18200 \text{ см}^{-1}$ ), стабилизированный молекулами растворителя.

Из спектра, представленного на рис. 2, видно, что  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  в метилэтилкетоне находится в виде координационно насыщенного тримера, который необходимо разрушить, чтобы освободить вакансию во

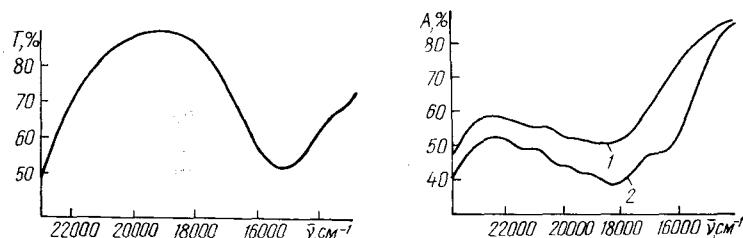


Рис. 2. Спектр поглощения  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в метилэтилкетоне.

Рис. 3. Спектр поглощения  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в метилэтилкетоне (1) и в реакционной смеси (2).

внутренней сфере катализатора. Полосы спектра ацетилацетоната Со(II), приведенного на рис. 3 (кривая 1), характерны для  $d-d$ -переходов Со(II) в тетрагонально-искаженном октаэдрическом поле [12], что говорит о сохранении его тетрамерной структуры.

Смешивание раствора катализатора с фенилизоцианатом и *n*-бутиловым спиртом не вызывает существенных изменений в спектре  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , свидетельствующих о разрушении тримера. С этим мы связываем низкую каталитическую активность  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  в реакции уретанообразования и его инертность во вторичных реакциях изоцианата. В спектре ацетилацетоната Со(II) появляются полосы с  $\nu = 18200$  и  $16300 \text{ см}^{-1}$ , которые мы относим, согласно данным работы [12], к поглощению мономерного тетраэдрического  $\text{Co}(\text{acac})_2$  и его соединениям с координационным числом 5. Быстрое разрушение тетрамера  $\text{Co}(\text{acac})_2$  в реакционной смеси может служить причиной его более высокой каталитической активности по сравнению с ацетилацетонатом никеля. Мономерный ацетилацетонат Си(II) занимает в изучаемом ряду особое место, так как плоское строение хелатов создает наиболее благоприятные условия для координирования реагентов [6].

В работе [13] показано, что активирование реагентов в катализируемой  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  реакции уретанообразования может происходить при внутрисферной координации как спирта, так и изоцианата. В результате комплексообразования изменяется величина зарядов и заселенности связей функциональных групп, что облегчает их дальнейшее взаимодействие.

Методами электронной спектроскопии и ЭПР в работе [14] зафиксирован так называемый тройной комплекс ацетилацетоната Си(II) с метанолом и фенилизоцианатом. Структура комплекса исследована квантово-химическим методом [15]. Показано, что в тройном комплексе обеспечивается благоприятное расположение реагентов, а также ослабление разрывающихся в процессе реакции связей. В рамках теории тройного комплекса можно предложить возможный механизм катализа  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  реакции образования аллофаната. Согласно этому механизму, фенилизоцианат может быть координирован во внутренней

сфере катализатора, тогда как уретан, образуя водородные связи, координируется атомами кислорода хелатных колец. Такая взаимная ориентация реагентов обеспечивает их химическое взаимодействие с образованием аллофаната.

Вследствие того что уретан образует менее прочную водородную связь с карбонильными кислородами хелатных колец [16] и изменения в его электронном строении менее выражены по сравнению со спиртом, эта стадия изоцианатного полиприсоединения протекает с константой скорости значительно меньшей по сравнению с константой скорости реакции уретанообразования (см. табл. 1, 2).

Результатом дальнейшего взаимодействия аллофаната с фенилизоцианатом, механизма которого аналогичен изложенному, является образование уретанизоцианатного аддукта в форме спирали или лестницы [3]. В соответствии с соображениями, изложенными в работе [3], мы считаем, что ацетилацетонат меди не обеспечивает такой конформационной последовательности амидных звеньев в молекуле уретанизоцианатного аддукта, которая могла бы привести к образованию изоциануратного цикла.

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М.: Мир, 1976.— 541 с.
2. Липатова Т. Э., Бакало Л. А., Сиротинская А. Л. Исследование вторичных реакций при образовании уретанов.— Кинетика и катализ, 1980, 21, № 5, с. 1246—1260.
3. Бакало Л. А., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. Конформационное рассмотрение реакций миграционной полимеризации изоцианата.— Докл. АН СССР, 1983, 268, № 4, с. 879—883.
4. Исследование катализической активности некоторых  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов в реакции образования полнуретанов / Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев и др.— Высокомол. соединения. А, 1971, 13, с. 1532—1538.
5. Яцимирский К. Б., Васильев П. В. Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1955.— 205 с.
6. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов.— Киев : Наук. думка, 1983.— 126 с.
7. Хенриди-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ.— М.: Мир, 1980.— 421 с.
8. Bruenner R. S., Oberth A. E. Metal catalysis in aliphatic isocyanate-alcohol reactions.— Ind. and Eng. Chem. Fundam., 1969, 61, N 8, p. 383—388.
9. Spectra of metal- $\beta$ -ketoenolates. The electronic spectrum of monomeric Ni(II) acetylacetone and infrared spectra of matrix-isolated acetylacetones of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) / J. P. Fackler, M. L. Mittleman, H. Weigold, G. M. Barrow.— J. Phys. Chem., 1968, 72, N 13, p. 4631—4646.
10. Coiton F. A., Elder R. C. Crystal structure of tetrameric Co(II) acetylacetone.— Inorg. Chem., 1965, 4, N 4, p. 1145—1151.
11. Клепикова С. Г., Артиухин В. И. Изучение тример-мономерного равновесия бис-(ацетилацетонат)никеля (II) в хлороформе.— Координац. химия, 1977, 3, вып. 4, с. 545—548.
12. Изучение катализического действия бисацетилацетоната кобальта (II) в реакции сополимеризации хлораля с фенилизоцианатом / А. П. Филиппов, Ю. Л. Спирин, Ю. П. Гетманчук и др.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, вып. 2, с. 340—346.
13. Липатова Т. Э., Низельский Ю. Н. О механизме катализа хелатами реакции образования уретанов.— Журн. физ. химии, 1972, 46, вып. 9, с. 2294—2297.
14. Замараев К. И., Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э. Изучение комплексов фенилизоцианата и метилового спирта с бис-3-этилацетонатом меди методом ЭПР и оптической спектроскопии.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, вып. 2, с. 789—797.
15. Низельский Ю. Н. Квантово-химическое исследование реакции образования уретанов. Катализ и механизм реакций образования полимеров.— Киев : Наук. думка, 1980.— 149 с.
16. Пиментелл Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь.— М.: Мир, 1964.— 194 с.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 05.07.84