

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. Барте-нев, 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. Бараш, 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. Пола, С. Ньюмена.—М.: Мир, 1981.—Т. 2. 453 с.
10. Van Oene. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow.—J. Colloid and Inter- face Sci., 1972, 40, N 3, p. 448—467.
11. Кинетика кристаллизации полиэтилена и полиоксиметилена, диспергированных в по- лимерной 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 полиоксиметилена — сополиамид: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.— 20 с.
13. Мирошников Ю. П., Виллиамс Х. Л. Морфология экструдированных смесей поли- пропилен—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

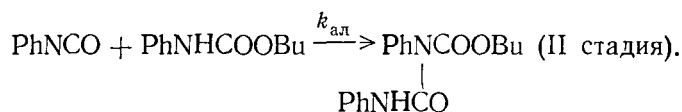
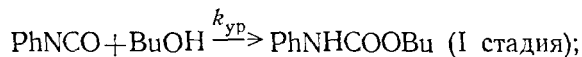
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ИЗОЦИАНАТОВ

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 мм рт. ст., $T_{кип}=56^\circ$) и хранили в запаянных ампулах. *n*-Бутанол очищали и сушили по известной методике [1], а хранили над цеолитом 4 Å ($T_{кип}=117^\circ$). Бутилфенилуретан (БФУ) дважды кристаллизовали из гексана и сушили в вакууме ($T_{пл}=60,5^\circ$). В качестве растворителя использовали метилэтилкетон, перегнанный и осушенный над поташем и цеолитом 4 Å ($T_{кип}=79,5^\circ$). 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 некаталитическое 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 сверхэквивалентного превращения изоцианата в реакциях, катализируемых Fe(асас)₃, Co(асас)₂ и Ni(асас)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	T, К	Q, %	$k_{\text{набл}} \cdot 10^5$, л/моль·с	E_a , кал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, кал/моль·град
Без катализатора	—	318 328	18	$2,33 \pm 0,11$ $4,50 \pm 0,20$	14700	35,6
Fe (асас) ₃	1,0	298 318	48 50	200 ± 8 550 ± 23	8600	44,0
Cu (асас) ₂	1,0	298 318	51 66	$20,0 \pm 0,7$ $45,0 \pm 2,1$	7300	48,4
Co (асас) ₂	1,2	298 318	34 50	$7,33 \pm 0,39$ $23,3 \pm 1,1$	10400	45,0
Ni (асас) ₂	1,1	298 318	25 44	$4,50 \pm 0,18$ $11,7 \pm 0,5$	8600	50,2

продуктов превращения изоцианата в реакции, катализируемой Cu(асас)₂, наблюдали полосу при 1280 см⁻¹ и триплет полос в области 3200—3400 см⁻¹, отнесенных нами, согласно данным работы [2], к поглощению аллофанатной группы.

Таблица 2

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

T, К	$k_{\text{набл}} \cdot 10^5$, л/моль·с	E_a , кал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, 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 каталитическую 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 см^{-1} говорит о том, что продуктом этого взаимодействия является, по-видимому, уретанизоцианатный аддукт.

Сравнение активационных параметров некаталитической 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 ΔS^\ddagger каталитической 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 учитывающий тонкий механизм катализа, ряд каталитической активности ацетилацетонатов в реакции уретанообразования. Относительная активность катализаторов изменяется в следующей последовательности: $\text{Fe}(\text{асас})_3 > \text{Cu}(\text{асас})_2 > \text{Co}(\text{асас})_2 > \text{Ni}(\text{асас})_2$.

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. Каталитическую 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 $\text{Fe}(\text{III})$ представляет собой хелатный комплекс, в котором насыщены все координационные связи. Поэтому ускорение реакции 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 $\text{Fe}(\text{асас})_3$ подвергается алкоголизу с образованием координационно ненасыщенного соединения $\text{Fe}(\text{асас})_2\text{OR}$. Дальнейшая активация реагентов достигается их внутрисферной координацией.

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

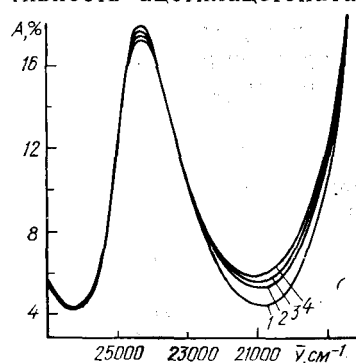


Рис. 1. Изменения в спектре поглощения $\text{Fe}(\text{асас})_3$ при взаимодействии с *n*-бутанолом. Спектр поглощения $\text{Fe}(\text{асас})_3$ ($1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в метилэтилкетоне (1) и в смеси метилэтилкетона и *n*-бутанола (1,8 моль/л) через 5 мин (2), 30 (3) и 3 ч (4).

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

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

Co(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 $\tilde{\nu} = 14850 \text{ см}^{-1}$. В хлороформе вследствие образования водородных связей с карбонильными кислородами хелатных колец октаэдрическая структура искажается, и тример распадается на плоский мономер ($\tilde{\nu} = 18200 \text{ см}^{-1}$), стабилизированный молекулами растворителя.

Из спектра, представленного на рис. 2, видно, что Ni(асас)₂ в метилэтилкетоне находится в виде координационно насыщенного тримера, который необходимо разрушить, чтобы освободить вакансию во

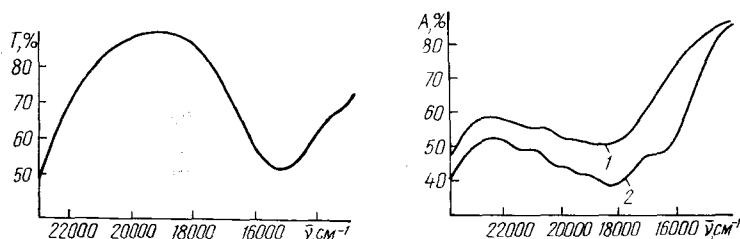


Рис. 2. Спектр поглощения Ni(асас)₂ ($1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в метилэтилкетоне.

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

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

Смешивание раствора катализатора с фенилизоцианатом и *n*-бутанолом не вызывает существенных изменений в спектре Ni(асас)₂, свидетельствующих о разрушении тримера. С этим мы связываем низкую каталитическую активность Ni(асас)₂ в реакции уретанообразования и его инертность во вторичных реакциях изоцианата. В спектре ацетилацетоната Co(II) появляются полосы с $\tilde{\nu} = 18200$ и 16300 см^{-1} , которые мы относим, согласно данным работы [12], к поглощению мономерного тетраэдрического Co(асас)₂ и его соединениям с координационным числом 5. Быстрое разрушение тетрамера Co(асас)₂ в реакционной смеси может служить причиной его более высокой каталитической активности по сравнению с ацетилацетонатом никеля. Мономерный ацетилацетонат Cu(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 Cu(асас)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 Cu(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 Cu(асас)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, механизм 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 каталитической активности некоторых β -дикетонатов переходных металлов в реакции образования полиуретанов / Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев и др.— Высокомолекулярные 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 β -дикетонатов металлов.— Киев: Наук. думка, 1983.—126 с.
7. Хенрици-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- β -ketoenolates. The electronic spectrum of monomeric Ni(II) acetylacetonate and infrared spectra of matrixisolated acetylacetonates 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. Cotton F. A., Elder R. C. Crystal structure of tetrameric Co(II) acetylacetonate.— Inorg. Chem., 1965, 4, N 4, p. 1145—1151.
11. Клепикова С. Г., Артюхин В. И. Изучение тример-мономерного равновесия бис-(ацетилацетоната)никеля (II) в хлороформе.— Координац. химия, 1977, 3, вып. 4, с. 545—548.
12. Изучение каталитического действия бисацетилацетоната кобальта (II) в реакции сополимеризации хлораля с фенилизоцианатом / А. П. Филиппов, Ю. Л. Спиринов, 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. Замаев К. И., Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э. Изучение комплексов фенилизоцианата и метилового спирта с бис-3-этилацетилацетонатом 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