

- of regulator from the homologous series of aliphatic mercaptans.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, N 10, p. 1903—1914.
3. *Henrici-Olive G., Olive S.* Kettenuber tragung bei der radikalischen Polymerisation.— *Fortschr. Hochpolym.*— *Forsch.*, 1961, **2**, N 4, S. 496—577.
4. *Енальев В. Д., Мельниченко В. И.* Расчет кинетики инициированной полимеризации стирола на глубоких стадиях.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 9, с. 816—820.
5. *Kolthoff J. M., Harris W. E.* Amperometric determination of primary and tertiary mercaptans in their mixtures. By iodometric combined with argentometric titrations.— *Analyst. Chem.*, 1949, **21**, N 8, p. 963—965.
6. *Беленький Б. Г., Виленчик Л. З.* Хроматография полимеров.— М. : Химия, 1978.— 344 с.
7. *Метод обработки гель-хроматограмм с учетом размывания: аппроксимационный способ решения уравнения Фредгольма первого рода / Е. Н. Кислов, Е. Г. Зотиков, Н. Г. Подосенова и др.*— Высокомолекуляр. соединения. А, 1978, **20**, № 8, с. 1910—1913.
8. *Hui W., Hamielec A. E.* Thermal polymerization of styrene at high temperatures and conversions.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, **16**, N 3, p. 749—769.
9. *Бутузов В. П., Подосенова Н. Г.* Разностный метод обработки хроматограмм при анализе кинетики полимеризации.— Высокомолекуляр. соединения. А, 1977, **19**, № 7, с. 1643—1646.
10. *Soh S. K., Sunberg D. C.* Diffusion—controlled vinyl polymerization. 2. Limitations on the gel effect.— *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1982, **20**, N 5, p. 1315—1329.

Донец. ун-т

Поступила 11.06.84

УДК 678.664:541.128:547.255.61

КАТАЛИЗ β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕДИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

С. С. Ищенко, А. А. Файннерман, Ю. Н. Низельский

В реакциях с участием олигомерных гликолов и изоцианатов наблюдается зависимость скорости реакции от молекулярной массы взятого олигомера [1—4]. Это связано с тем, что с изменением молекулярной массы меняется соотношение различных форм ассоциатов гликолов [1, 2, 5]. Каталитические процессы уретанообразования с участием олигомерных гликолов исследуют сравнительно недавно [1, 6, 7].

В настоящей работе изучена реакция полиоксипропиленгликолов с 4,4'-дифенилметандизоцианатом, катализируемая β -дикетонатами меди (II) различного строения. Цель работы — выяснить влияние природы заместителей в хелатном цикле на каталитическую активность β -дикетонатов в реакции образования полиуретанов с участием олигомерных гликолов и влияние олигомерного гликоля на активность катализаторов.

Исследования проводили на примере реакции 4,4'-дифенилметандизоцианата и полиоксипропиленгликолов разной молекулярной массы (200, 600, 1050, 2100) в хлорбензоле. Концентрация реагентов составляла 0,05 кмоль/м³. Ацетилацетонат меди Cu(acac)₂ и ряд его производных с различными заместителями в хелатном кольце — дипивалоилметанат Cu(dpm)₂, этилацетоацетат Cu(eacac)₂, бензоилацетонат Cu(bzac)₂, трифторацетилацетонат Cu(tfacac)₂, гексафторацетилацетонат Cu(hfacac)₂ — использованы как катализаторы исследуемых реакций. Концентрация катализаторов составляла 5·10⁻⁴ кмоль/м³. Реакции проводили в интервале температур 303—323 К. Кинетику исследовали методом отбора проб, контролируя концентрацию NCO-групп по методу Стагга [8]. Исходные вещества тщательно очищали.

4,4'-Дифенилметандизоцианат (ДФМДИ) дважды перегоняли при пониженном давлении (433—435 К/1 Тор), для реакций использовали свежеперегнанный.

Полиоксипропиленгликоли (ППГ) очищали от ионов щелочных металлов нагреванием при перемешивании с Н-катионитом КУ-2-8 при 333 К в водно-спиртовом растворе. Затем водно-спиртовую смесь отго-

няли, гликоль сушили в вакууме 8—10 ч при 373 К/1 Тор. Содержание влаги по Фишеру не превышало 0,03 вес. %. Молекулярно-массовое распределение (ММР) для низкомолекулярных ППГ 1,03—1,07 (ММР = \bar{M}_w/\bar{M}_n). В ППГ молекулярной массы 2100 содержится до 3 вес. % низкомолекулярной фракции. Функциональность олигомеров близка к 2.

Хлорбензол сушили свежепрокаленным хлористым кальцием, затем гидридом кальция в течение 3—5 сут и перегоняли над свежим гидридом кальция. Содержание влаги по Фишеру составляло не более 0,02 вес. %. Катализаторы синтезировали по методикам, приведенным в литературе, или использовали готовые образцы, предоставленные другими исследователями. Очищали β -дикетонаты меди (II) возгонкой в вакууме.

Кинетические параметры реакций ДФМДИ с ППГ — константы скорости реакции второго порядка k^{II} , рассчитанные из анаморфоз кинетических кривых на начальной стадии реакции (30—40 % превращения) и активность катализаторов A , взятая как отношение начальной скорости v_n к концентрации катализатора $C_{\text{кат}}$, представлены в таблице. Активность определена без учета скорости некatalитической реакции, которая при исследуемых концентрациях реагентов практически не наблюдается даже при температуре 363 К в течение 14—16 ч. В таблице для сравнения приведена активность катализаторов для системы ДФМДИ — диэтиленгликоль (ДЭГ) [9]. Сравнение величин таблицы позволяет расположить катализаторы по убыванию каталитической активности в ряд, аналогичный для системы ДФМДИ—ДЭГ. $\text{Cu}(\text{dpm})_2 > \text{Cu}(\text{eacac})_2 > \text{Cu}(\text{bzac})_2 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Cu}(\text{tfacac})_2 > \text{Cu}(\text{hfacac})_2$. Ранее было установлено [10], что разная каталитическая активность β -дикетонатов меди определяется строением и природой заместителей в хелатном кольце, которые определяют распределение электронной плотности по координационной связи металл — лиганд (Me—L), а также величины зарядов на Cu и O.

Корреляции каталитической активности β -дикетонатов меди в реакциях ДФМДИ — ППГ с параметрами, характеризующими их электронное строение, позволяют понять причины различия в их активности. Оказалось, что зависимость $\lg k^{II}$ от величины k^2_{\parallel} , характеризующей степень ковалентности σ - и π -связей между центральным атомом и лигандом, для гликолей всех молекулярных масс аналогична полученной на системе фенилизоцианат — метиловый спирт [10].

Сложный характер влияния заместителей в лигандах на каталитическую активность исследованных β -дикетонатов в реакциях ППГ—ДФМДИ особенно отчетливо проявляется при сопоставлении величин $\lg k^{II}$ с σ^* -константами Тафта для заместителей [11] (рис. 1, a). Разный наклон прямых 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 Me—L. Зависимость $\lg k^{II}$ — σ^* хорошо коррелирует с зависимо-

Кинетические параметры реакций ДФМДИ — ППГ, ДФМДИ — ДЭГ в присутствии β -дикетонатов меди

Номер катализатора	Катализатор	$k^{II} \cdot 10^4, \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с} (T=303 \text{ К})$ ДФМДИ — ППГ				ДФМДИ — ППГ				ДФМДИ — ДЭГ	
		ДФМДИ — ППГ				ДФМДИ — ДЭГ					
		200	600	1050	2100	200	600	1050	2100		
1	$\text{Cu}(\text{dpm})_2$	25,5	15,0	13,0	10,0	3,4	1,6	1,7	1,2	88	
2	$\text{Cu}(\text{eacac})_2$	13,3	6,6	5,5	5,0	2,0	0,6	0,7	1,1	58	
3	$\text{Cu}(\text{bzac})_2$	7,2	5,0	3,8	3,3	0,7	0,5	0,5	0,3	4,3	
4	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	4,2	3,6	2,2	1,7	0,3	0,3	0,2	0,2	1,3	
5	$\text{Cu}(\text{tfacac})_2$	1,7	1,6	1,6	0,8	0,2	0,16	0,16	0,08	0,46	
6	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2$	1,1	0,8	0,55	0,4	0,1	0,08	0,05	0,04	0,12	

стью q_{Cu} — σ^* (q_{Cu} — заряд на атоме меди [12], рис. 1, б). Это позволило заключить, что между катализитической активностью и величиной заряда на меди существует взаимосвязь (рис. 2).

Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что кинетика реакции образования полиуретанов с участием олигомерных гликолей в присутствии β -дикетонатов так же, как и реакции образования уретана, определяется структурой используемого катализатора — строением и природой заместителей в лигандах.

Наряду с этим в реакциях ДФМДИ — ППГ обнаружены свои особенности. С ростом молекулярной массы ППГ (см. таблицу) наблю-

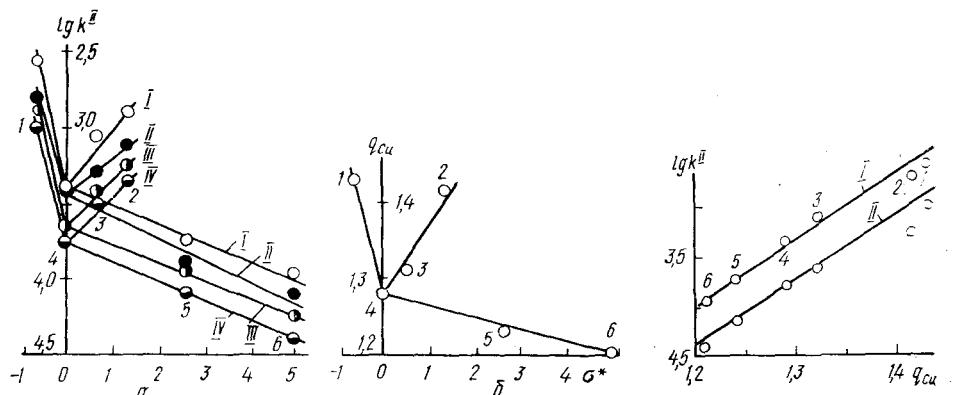


Рис. 1. Зависимость $\lg k^{\text{II}}$ реакции ДФМДИ — ППГ разных молекулярных масс в присутствии β -дикетонатов меди (а) и q_{Cu} (б) от σ -констант Тафта для заместителей: I — ППГ-200; II — ППГ-600; III — ППГ-1050; IV — ППГ-2100. Здесь и на рис. 2 номера точек соответствуют номерам катализаторов, приведенным в таблице.

Рис. 2. Зависимость $\lg k^{\text{II}}$ от q_{Cu} для реакции ДФМДИ — ППГ в присутствии β -дикетонатов меди: I — ППГ-200; II — ППГ-2100.

дается выравнивание катализитической активности β -дикетонатов меди (II). Другая особенность — независимо от катализатора соотношение констант второго порядка для молекулярной массы 200 и 2100 $\left(\frac{k_{200}^{\text{II}}}{k_{2100}^{\text{II}}} \right)$

мало меняется, оставаясь в пределах 2,1—2,7. В то же время для ряда катализаторов наблюдается компенсационный эффект — линейная зависимость между активационными параметрами реакции. Все это свидетельствует о влиянии на катализитическую активность β -дикетонатов олигомерных гликолей и особенности их состояния в растворе.

Выбранные нами в качестве объектов исследования олигомерные гликоли склонны к самоассоциации за счет образования водородных связей. Методом ИК-спектроскопии было изучено состояние гликолей в растворах хлорбензола в интервале концентраций 0,025—0,5 кмоль/м³. После разложения (проведено по методу [13]) ИК-спектров на составляющие компоненты выделяются три основные полосы поглощения, которые соответствуют колебаниям OH-групп, связанных водород-

ными связями межмолекулярного типа —OH ... OH (3420 см⁻¹), внутримолекулярно с эфирными атомами кислорода в большие циклы и межмолекулярно с эфирными атомами кислорода —OH ... O (3480 см⁻¹), а также внутримолекулярно в пятичленные циклы (3580 см⁻¹). Обнаружено, что наиболее чувствительной к разбавлению и изменению молекулярной массы является полоса 3420 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям OH-групп, связанных межмолекулярными H-связями типа —OH ... OH. Так, величины интеграла вида $\int \ln \frac{I_0}{I} dv$ для этой полосы ППГ молекулярной массы 200, 600, 1050, 2100 при 303 К и концентрации ППГ 0,05 кмоль/м³ равны соответственно 54,3; 40,7;

28,2; 23,9. С ростом молекулярной массы гликолов увеличивается концентрация эфирных атомов кислорода, которые образуют с β -дикетонатами неактивные в катализе комплексы [14]. Это хорошо видно из зависимости k^{II} от количества эфирных атомов n (рис. 3).

Таким образом, полученные результаты показывают, что кинетика образования полиуретанов с участием олигомерных гликолов в присутствии координационных соединений меди определяется, с одной стороны, структурой используемого катализатора — строением и природой заместителей в лигандах; с другой — состоянием в растворе и строением OH-содержащего компонента. Так, снижение k^{II} с ростом молекулярной массы гликолов вызвано двумя основными факторами: уменьшением концентрации наиболее

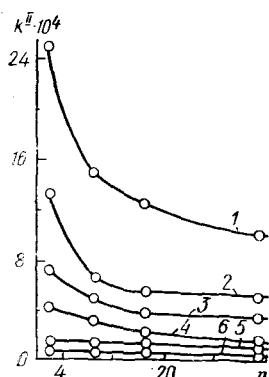


Рис. 3. Зависимость константы скорости второго порядка реакции ДФМДИ-ППГ разной молекулярной массы от n -концентрации эфирных атомов кислорода в ППГ в присутствии ряда β -дикетонатов меди (номера кривых соответствуют номерам катализаторов, приведенным в таблице).

активной формы гликолов в реакции уретанообразования — OH-ассоциатов, связанных межмолекулярными связями типа — OH ... OH, и увеличением концентрации эфирных атомов кислорода, которые с β -дикетонатами [14] дают катализически не активные формы комплексов.

- Липатова Т. Э., Бакало Л. А. Роль водородных связей при образовании уретанов.— В кн.: Кинетика и механизм реакций образования полимеров. Киев : Наук. думка, 1977, с. 76—96.
- Нуфури А. Д., Новикова Т. И., Липатова Т. Э. Спектральное исследование ассоциации олигоэфирдиолов и их реакционная способность при взаимодействии с динозианатами.— Минск, 1974.—12 с.— Рукопись деп. в ВИНИТИ 12.03.74, № 601-74 Деп.
- Кинетика реакций изоцианатов с полиоксипропиленгликолями / В. В. Комратова, В. А. Григорьева, Ю. А. Ольхов, Г. А. Горбушина, С. М. Батурина.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1983, 25, № 6, с. 1169—1172.
- Изучение процесса образования линейных полиуретанов на основе полиоксипропиленгликолей / В. А. Григорьева, В. В. Комратова, А. И. Кузав, С. М. Батурина.— Там же, № 10, с. 2182—2187.
- Молекулярная ассоциация полиоксипропиленполиолов / Б. И. Лирова, Ю. В. Латышев, Н. А. Петров, А. Л. Смолянский, А. А. Тагер.— Там же, 1973, 15, № 1, с. 142.
- Влияние олигомерного гликоля на каталитическую активность β -дикетонатов меди в реакции уретанообразования / Ю. Н. Низельский, С. С. Ищенко, А. А. Файнерман, Т. Э. Липатова.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 5, с. 542—546.
- Влияние длины цепи олигомеров на кинетику и механизм уретанообразования при участии этилацетоацетата меди / Ю. Н. Низельский, Т. Э. Липатова, Н. Л. Воропаева, Т. И. Новикова.— Киев, 1983.—31 с.— Рукопись деп. в ВИНИТИ 11.03.83, № 1310-83 Деп.
- Stagg H. F. A method for the determination of isocyanates.— Analyst, 1946, 71, N 849, p. 557—559.
- Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Липатова Т. Э. Исследование реакции образования полиуретанов, катализируемой β -дикетонатами меди.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, 21, № 3, с. 640—645.
- Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э., Ищенко С. С. Исследование влияния лигандов в координационных соединениях меди на их каталитическую активность в реакции образования уретанов.— Теорет. и эксперим. химия, 1975, 11, вып. 4, с. 491—502.
- Пальм В. А. Строение и реакционная способность органических соединений.— Успехи химии, 1961, 30, № 9, с. 1069—1123.
- Некорюшков В. П. Исследование взаимосвязи между строением лигандов и свойствами β -дикетонатов ряда 3d-металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Одесса, 1983.—23 с.
- Яцимирский К. Б., Малькова Т. В. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений.— М.; Л.: Химия, 1964, с. 102—116.
- Влияние парамагнитных сдвигующих реактивов на спектры ЯМР олигомеров с простыми эфирными связями / А. Х. Булай, А. Г. Грузнов, Я. Г. Урман, Л. М. Романов, И. Я. Слоним.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1974, 16, № 10, с. 2203—2206.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 21.06.84