

пытывает дальнедействующее влияние поверхности титана, вследствие чего обедняется спектр конформаций макромолекул (энтропийный фактор) и затрудняется химическая реакция отверждения эпоксидной смолы. Наличие пластификатора в системе при высоком наполнении приводит к повышению сегментальной подвижности и к значительному разрушению дефектной сетки макромолекул смолы, что приводит к снижению  $T_c$  композиции. Такие различия в характере зависимости  $T_c=f(V_H)$  исследованных систем позволяют сделать вывод, что свойства наполненных систем определяются состоянием макромолекул полимера в поверхностных слоях на частицах наполнителя. Это связано с химической природой поверхности наполнителя.

Результаты исследований зависимости  $T_c=f(V_H)$  сопоставлены нами с исследованиями диэлектрической релаксации в этих же композициях (рис. 2). Максимум тангенса диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , характеризующий дипольно-групповые потери для отвержденных композиций, наполненных титаном с различным состоянием поверхности, увеличивается по абсолютной величине и смещается в область более высоких температур с увеличением частоты. Однако дипольно-сегментальный процесс в металлонаполненных системах, коррелирующий с  $T_c$  полимера [1], не удалось детально исследовать в связи с резким возрастанием потерь при температурах, превышающих  $80-90^\circ$ , обусловленных экспоненциальным ростом сквозной проводимости. Обнаружено увеличение энергии активации процесса групповых диэлектрических потерь ( $E_a$ ) в ряду систем: отвержденная ненаполненная композиция ( $E_a=11,12$  ккал/моль) < композиция, наполненная титаном с поверхностными слоями ( $E_a=14,3$  ккал/моль) < композиция, наполненная дисперсным титаном с необработанной поверхностью ( $E_a=16,2$  ккал/моль).

Таким образом, релаксационные характеристики полимерной композиции определяются не только степенью ее наполнения дисперсными наполнителями, но и природой поверхностных слоев и методами их формирования на частицах наполнителя.

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 303 с.
2. Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс.— М.: Госхимиздат, 1954.— 211 с.
3. Сагалаев Г. В. Модель наполненной системы.— Пласт. массы, 1976, № 11, с. 17—21.
4. Douglas A. Olsen and A. Han Ostersaas. Modification of metal surfaces with difluorocarbene and heptyl nitrene.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, 32, N 1, p. 12—18.
5. Липатов Ю. С. Поверхностные явления в гетерогенных полимерных системах.— В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 309—317.
6. Механохимическое модифицирование дисперсного титана эпоксидной смолой / Э. Т. Ильина, М. Т. Брык, В. И. Чернова и др.— Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем, 1978, вып. 9, с. 49—54.
7. Симонов-Емельянов И. Д., Чеботарь А. М. Отверждение олигомеров в присутствии наполнителей.— Пласт. массы, 1976, № 11, с. 41—43.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила  
22 марта 1982 г.

УДК 678.664:541.128:547.255.61

## ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО ГЛИКОЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $\beta$ -ДИКЕТАОНАТОВ МЕДИ В РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

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

Исследования каталитической активности  $\beta$ -дикетонатов меди (II) в реакции уретанообразования показали [1—7], что эта реакция в присутствии  $\beta$ -дикетонатов меди проходит по координационному механиз-

му через промежуточные комплексы катализатор — реагенты и в значительной степени определяется строением заместителей в лигандах катализаторов. Нами был найден ряд каталитической активности  $\beta$ -дикетонатов в реакции образования уретанов и полиуретанов [2—4]. При сопоставлении кинетических данных, полученных для системы фенилизоцианат (ФИ) — метанол (MeOH), с данными для системы 4,4'-дифенилметандиизоцианат (ДМИ) — диэтиленгликоль (ДЭГ) обнаружено, что последовательность катализаторов в ряду активностей сохраняется, однако каталитическая активность  $\beta$ -дикетонатов меди в реакции ДМИ—ДЭГ повышается. Это было объяснено особенностями комплексообразования  $\beta$ -дикетонатов меди с ДЭГ [8]. Так, в случае этилацетоацетата меди образуется каталитически активный комплекс [8], влияющий на активность хелата благодаря искажению его структуры, что позволяет ОН-группе гликоля реагировать с ионом меди через  $d_{xy}$ -орбиталь неспаренного электрона. В случае комплексов  $\beta$ -дикетонатов со спиртами [9] координирование последнего происходит в аксиальной плоскости к хелату через орбиталь  $d_z^2$ . Естественно предположить, что комплексообразование  $\beta$ -дикетонатов с олигомерными гликолями будет отличаться от комплексообразования со спиртами. Это уже отмечали при изучении комплексов 3-этилацетилацетоната меди с триэтиленгликолем [10]. С другой стороны, для  $\beta$ -дикетонатов меди (II) в растворах в зависимости от заместителей в хелатном цикле отмечено [11] нарушение компланарности хелатного узла и понижение симметрии комплексов, что также должно отразиться на их способности к координированию гликолей.

Цель настоящего исследования — выяснить влияние природы заместителей в хелатном цикле на каталитическую активность  $\beta$ -дикетонатов меди в реакции образования полиуретанов с участием олигомерного гликоля.

В работе ацетилацетонат меди  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и ряд его производных — дипивалоилметанат  $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ , этилацетоацетат  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ , бензоилацетонат  $\text{Cu}(\text{bzac})_2$ , трифторацетилацетонат  $\text{Cu}(\text{tfacac})_2$  и гексафторацетилацетонат  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  — использовали как катализаторы реакции ФИ, ДМИ с полиоксипропиленгликолем (ППГ) молекулярной массы 700. Реакции проводили в хлорбензоле при температуре 303 К, концентрация катализаторов составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  кмоль/м<sup>3</sup>, [ФИ] = 0,1, [ДМИ] = 0,05, [ППГ] = 0,05 кмоль/м<sup>3</sup>. Исследование кинетики осуществляли методом отбора проб, контролируя концентрацию NCO-групп. Катализаторы синтезировали по методикам, приведенным в литературе, или использовали готовые образцы. Очищали их возгонкой в вакууме. ФИ дважды перегоняли при пониженном давлении, 323 К/1 тор,  $n_D^{20} = 1,5370$ , ДМИ — также дважды в вакууме, 433—435 К/1 тор. ППГ-700 очищали от ионов щелочных металлов нагреванием при перемешивании с Н-катионитом КУ-2-8 при 333—343 К. Затем отгоняли водно-спиртовую смесь, гликоль сушили в вакууме 8—10 ч, 343—353 К/1 тор. Содержание влаги не превышало 0,02 вес. %. Хлорбензол перегоняли, сушили над прокаленным хлористым кальцием, затем дважды перегоняли над гидридом кальция. Содержание влаги составляло менее 0,01 вес. %. Электронные спектры записывали в видимой области на спектрофотометре «Specord UV-Vis» в термостатируемых с точностью 0,5° кюветках.

Константы скорости реакции второго порядка  $k^{\text{II}}$ , рассчитанные из анаморфоз кинетических кривых на начальной стадии реакции (30—35 % превращения), и активность катализаторов, взятая как отношение начальной скорости к концентрации катализатора ( $v_{\text{нач}}/c_{\text{кат}} = A$ ), представлены в таблице. Здесь же показана активность катализаторов в системах ФИ-МеОН [3], ДМИ—ДЭГ [4]. Начальную скорость реакции  $v_{\text{нач}}$  рассчитывали из кинетических кривых аналитически по интерполяционной формуле [12]. Исследуемые хелатные соединения меди по убыванию каталитической активности в системах ДМИ—ППГ, ФИ—ППГ располагаются так же, как и в системах ФИ—МеОН,

ДМИ — ДЭГ:  $\text{Cu}(\text{dpm})_2 > \text{Cu}(\text{eacac})_2 > \text{Cu}(\text{bzac})_2 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Cu}(\text{tfacac})_2 > \text{Cu}(\text{hfacac})_2$ .

Однако по сравнению с системами ФИ—МеОН и ДМИ—ДЭГ в реакции с ППГ активность  $\beta$ -дикетонатов 4—6 возрастает, а 1, 2—падает. Таким образом, для реакции с ППГ наблюдается некоторое выравнивание каталитической активности хелатов меди при сохранении их порядка в ряду активности. Об этом свидетельствуют также корреляции каталитической активности  $\beta$ -дикетонатов меди с параметрами, характеризующими их электронное строение. Зависимость

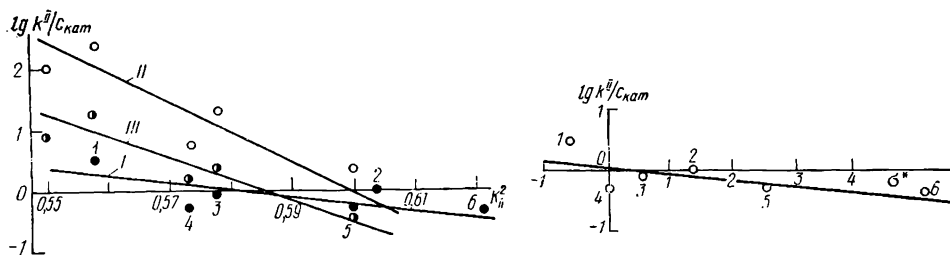


Рис. 1. Зависимость  $\lg k^{\text{II}}/c_{\text{кат}}$  от параметра  $K^2_{\parallel}$  в присутствии  $\beta$ -дикетонатов меди для систем ДМИ—ППГ (I); ДМИ—ДЭГ (II); ФИ—МеОН (III).

Рис. 2. Зависимость  $\lg k^{\text{II}}/c_{\text{кат}}$  от констант Тафта  $\sigma^*$  заместителей в лигандах.

$\lg k^{\text{II}}/c_{\text{кат}}$  от  $K^2_{\parallel}$  (где  $K^2_{\parallel}$  — параметр ковалентности связи металл—лиганд) для системы ДМИ—ППГ имеет тот же характер, что и для систем ФИ—МеОН и ДМИ—ДЭГ, но наклон прямой почти в 2—3 раза меньше (рис. 1).

Сопоставление величин  $\lg k^{\text{II}}/c_{\text{кат}}$  с  $\sigma^*$ -константами Тафта для заместителей (рис. 2) в системе ДМИ—ППГ носит иной характер, чем в [4] для системы ДМИ—ДЭГ. В реакции с ППГ эта зависимость выражается одной прямой, свидетельствующей о том, что в присутствии олигмерного гликоля эффект влияния заместителей на активность хелатов проявляется слабее. Аналогично этому повышение константы скорости каталитической реакции с ростом основности лиганда в  $\beta$ -дикетонатах меди (рис. 3) менее значительно, чем в системах ФИ—МеОН и ДМИ—ДЭГ. Эта взаимосвязь хорошо описывается уравнением типа Бренстеда:  $\lg k^{\text{II}}_{\text{кат}} = a + b pK_a$ , где  $pK_a$  — константа основности  $\beta$ -дикетонатов [13]. В данном случае  $a$  является константой скорости некаталитической реакции и, определенная графически ( $k^{\text{II}}_{\text{некат}} = 0,000116 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ ), удовлетворительно совпадает со значением  $k^{\text{II}}_{\text{некат}} = 0,00015 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ , определенной из кинетических опытов. Величина константы  $b$  0,04 также свидетельствует о слабой зависимости каталитической активности ряда  $\beta$ -дикетонатов от основности лигандов.

#### Кинетические параметры реакций ДМИ—ППГ, ФИ—ППГ, ФИ—МеОН, ДМИ—ДЭГ в присутствии $\beta$ -дикетонатов меди

Номер катализатора	Катализатор	$k^{\text{II}} \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	$A \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$			
			ДМИ—ППГ	ФИ—ППГ	ФИ—МеОН	ДМИ—ДЭГ
1	$\text{Cu}(\text{dpm})_2$	1,46	5,7	6,5	21	88
2	$\text{Cu}(\text{eacac})_2$	0,51	3,3	4,8	10	58
3	$\text{Cu}(\text{bzac})_2$	0,40	2,4	4,0	1,6	4,3
4	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	0,23	2,1	2,8	0,83	1,3
5	$\text{Cu}(\text{tfacac})_2$	0,25	1,7	2,0	0,45	0,46
6	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2$	0,21	1,8	—	0,083	0,13

Примечание. Номера катализаторов соответствуют номерам на рисунках.

Приведенные зависимости позволяют заключить, что реакция уретанообразования в хлорбензоле с участием олигомерного гликоля в присутствии  $\beta$ -дикетонатов меди (II) определяется влиянием ОН-содержащего компонента на структуру катализатора при комплексообразовании с последним. Важное значение имеет также состояние олигомерного гликоля в растворе. В хлорбензоле олигомерные гликоли находятся в виде внутри- и межмолекулярных ассоциатов различных типов, образованных водородными связями между концевыми гидроксильными группами и эфирными атомами кислорода [14]. При пере-

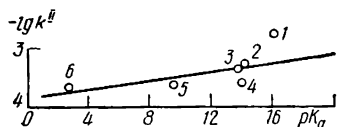


Рис. 3. Зависимость  $\lg k^{II}$  от основности  $\beta$ -дикетонов.

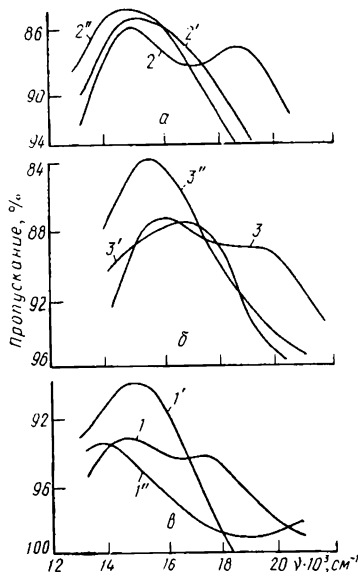


Рис. 4. Электронные спектры поглощения  $\beta$ -дикетонатов меди в хлорбензоле (1, 2, 3), метаноле (1', 2', 3'), в ППГ (1'', 2'', 3''): а —  $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ ; б —  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ; в —  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$ .  $C_{\text{нат}} = 1 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $l = 1$  см,  $T = 298$  К.

ходе от метанола к ДЭГ эффективность каталитического действия  $\beta$ -дикетонатов меди повышается. ДЭГ в хлорбензоле (при концентрации 0,05 кмоль/м<sup>3</sup>) ассоциирован предпочтительно в виде внутримолекулярных пятичленных циклов. Это позволило заключить, что комплексобразование с  $\beta$ -дикетонатами меди в большей степени активирует ОН-группы, связанные в пятичленные циклы с эфирными атомами кислорода. В растворах ППГ по сравнению с MeOH и ДЭГ происходит изменение вклада различных типов водородных связей в молекулярную ассоциацию — снижается количество ассоциатов, образованных межмолекулярными водородными связями типа ОН...ОН и пятичленными циклами, и возрастает содержание больших циклов, образованных связями типа  $\text{>O} \dots \text{ОН}$  [15]. Это должно отразиться на процессах комплексобразования  $\beta$ -дикетонатов с ППГ.

Электронные спектры  $\beta$ -дикетонатов меди, проявляющих различную каталитическую активность в реакциях уретанообразования, в полиоксипропиленгликоле представлены на рис. 4. Здесь же для сравнения даны спектры этих катализаторов в хлорбензоле и метаноле. Полосы поглощения в спектрах связаны с  $d-d$ -переходами в ионе меди [16]. Из рисунка видно, что по сравнению со спектрами в хлорбензоле поглощение  $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  чувствительно к присутствию в растворе метанола и ППГ. Различия, наблюдаемые в электронных спектрах  $\beta$ -дикетонатов меди в ППГ при сопоставлении со спектрами в метаноле, вероятно, связаны со структурой самого растворителя (ППГ и метанола) и способностью  $\beta$ -дикетонатов изменять симметрию хелатного узла под действием комплексобразования с гидроксилсодержащим лигандом, как это имеет место в системе этилацетоацетат меди — диэтиленгликоль [8]. Сдвиг максимума поглощения и изменение интенсивности полосы, наблюдаемые в спектрах

$\text{Cu}(\text{acac})_2$  и  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  в метаноле и ППГ по сравнению с их спектрами в хлорбензоле позволяют допустить, что в случае ППГ структура образующихся комплексов должна отличаться от строения комплексов  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  с метанолом, а это отразится на их каталитической активности. В реакции с участием ППГ активность гексафторацетилацетоната и ацетилацетоната меди возрастает по сравнению с активностью в реакции с метанолом.

В отличие от  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  и  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  в спектрах  $\text{Cu}(\text{dpm})_2$  в метаноле и ППГ поглощение первого максимума и его интенсивность мало изменяются, что может свидетельствовать о подобии строения образующихся комплексов (лиганд присоединяется только в аксиальном направлении). В этом случае активность дивалоилметаната меди в реакции с ППГ снижается по сравнению с его активностью в реакции с метанолом.

Всестороннее изучение стадии взаимодействия  $\beta$ -дикетонатов меди (II) с полиоксипропиленгликолем позволит объяснить обнаруженные изменения каталитической активности  $\beta$ -дикетонатов различного строения в реакциях изоцианатов и диизоцианатов с олигомерными гликолями.

1. *On the mechanism of polyurethane formation catalysed by metal catalysed chelat and tinorganic compounds* / T. E. Lipatova, L. A. Bakalo, Yu. N. Nizelsky, A. L. Sirotninskaja.— J. Macromol. Sci. Chem., 1970, vol. A4(8), p. 1743—1758.
2. *Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Липатова Т. Э.* Исследование каталитической активности координационных соединений меди в реакции образования уретанов.— Докл. АН УССР, Сер. Б, 1973, № 5, с. 431—435.
3. *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, II, вып. 4, с. 491—502.
4. *Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Липатова Т. Э.* Исследование реакции образования полиуретанов, катализируемой  $\beta$ -дикетонатами меди.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, 21, № 3, с. 640—645.
5. *Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э.* Роль самоассоциации спирта в кинетике реакции образования уретанов, катализируемой  $\beta$ -дикетонатами меди.— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 3, с. 495—505.
6. *Исследование каталитической активности некоторых  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов в реакции образования полиуретанов* / Г. М. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев и др.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1971, 13, № 7, с. 1532—1537.
7. *Федосеев М. С., Ширинкина Е. В.* Каталитическая активность фторсодержащих  $\beta$ -дикетонатов металлов в реакции образования полиуретанов.— В кн.: Симпозиум «Синтез, свойства и применение фторсодержащих кетонов и дикетонов»: Тез. докл. Свердловск, 1979, с. 43.
8. *Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э., Ищенко С. С.* Исследование комплексообразования  $\beta$ -дикетонатов меди с диэтиленгликолем.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 181—185.
9. *Влияние комплексообразования с электронодонорными молекулами на спектры ЭПР и на электронное строение ацетилацетонатов меди* / К. И. Замираев, Ю. Н. Низельский, Т. Э. Липатова и др.— Теор. и эксперим. химия, 1971, 7, вып. 6, с. 776—788.
10. *Липатова Т. Э., Бакало Л. А., Рачева Л. В.* Комплексообразование в реакции получения полиуретанов, катализируемой 3-этилацетонатом меди.— Синтез и физико-химия полимеров, 1973, № 11, с. 80—85.
11. *Желтвай И. И., Нехорошков В. П., Митков М. И.* Спектры поглощения и симметрия окружения иона меди (II) в  $\beta$ -дикетонатных комплексах.— В кн.: Химия дикарбонильных соединений: Тез. докл. V Всесоюзной конференции.— Рига: Риж. политехн. ин-т, 1981, с. 88.
12. *Уорсинг А., Гейфнер Д.* Методы обработки экспериментальных данных.— М.: Изд-во Иностран. лит., 1953.— 293 с.
13. *Addison A. W., Graddon D. P.* Nickel (II) complexes of 3-Alkylacetylacetones.— Austral. J. Chem., 1968, 21, N 8, p. 2003—2012.
14. *Новикова Т. И., Бакало Л. А., Липатова Т. Э.* Спектральное исследование водородных связей индивидуальных оксиэтиленгликолей.— В кн.: Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, с. 71—77.
15. *Молекулярная ассоциация полиоксипропиленполиолов* / Б. И. Лирова, Ю. В. Латышев, Н. А. Петров, А. Л. Смолянский, А. А. Тагер.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1973, 15, № 1, с. 142—147.
16. *Липатова Т. Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.— Киев: Наук. думка, 1974.— 206 с.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила  
12 июля 1982 г.