

Т. Э. ЛИПАТОВА, Ю. Н. НИЗЕЛЬСКИЙ

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ β -ДИКЕТОНАТОВ МЕДИ
В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 21 X 1974)

Среди катализаторов, ускоряющих реакцию образования уретанов (1), в последние годы внимание исследователей привлекают металлоорганические координационные соединения и, в частности, β -дикетонаты металлов, каталитическая активность которых вызвала их широкое изучение (2-9) и использование (10). Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности в реакции образования уретанов ряда β -дикетонатов меди, имеющих различные заместители (табл. 1). Целью работы было выявление взаимосвязи каталитической активности соединений меди с их электронным строением.

Исследование проведено на модельной реакции фенилизоцианата с метиловым спиртом в толуоле при стехиометрическом соотношении реагентов ($a=0,1$ мол/л) и температуре $30 \pm 0,05^\circ \text{C}$. Концентрация катализаторов C_0 составляла $1 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ мол/л. Ранее (7) нами было установлено, что каталитический процесс образования уретанов в присутствии β -дикетонатов меди включает два этапа: координирование обоих реагентов катализатором в тройном комплексе с характеристической константой устой-

Таблица 1

Кинетические параметры реакции

№№ п.п.	Катализатор	Лиганд				Константа скорости реакции $k \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	Константа устойчивости комплексов $\beta \cdot 10^{-2}, \text{л}^2/\text{моль}^2$	Активность катализатора $W \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$
		Название	$(R_1-CO=CR_2-CO-R_3)-$					
			R_1	R_2	R_3			
1	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	Ацетилацетон	CH_3	H	CH_3	$19,0 \pm 4,0$	$1,0 \pm 0,2$	8,3
2	$\text{Cu}(\text{tfacac})_2$	Трифторацетилацетон	CF_3	H	CH_3	$4,5 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	4,5
3	$\text{Cu}(\text{hfacac})_2$	Гексафторацетилацетон	CF_3	H	CF_3	$0,9 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$	0,83
4	$\text{Cu}(\text{eacac})_2$	Ацетоуксусный эфир	OC_2H_5	H	CH_3	250 ± 10	$0,5 \pm 0,2$	100
5	$\text{Cu}(\text{tfeacac})_2$	Трифторацетоуксусный эфир	OC_2H_5	H	CF_3	35 ± 3	$1,5 \pm 0,2$	20
6	$\text{Cu}(\text{mpm})_2$	Метилпивалоилметан	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	CH_3	158 ± 11	$0,76 \pm 0,2$	100
7	$\text{Cu}(\text{dpm})_2$	Дипивалоилметан	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	366 ± 12	$0,56 \pm 0,06$	212,5
8	$\text{Cu}(\text{bzacac})_2$	Бензоилацетон	C_6H_5	H	CH_3	51 ± 13	$1,26 \pm 0,15$	17
9	$\text{Cu}(\text{bzbz})_2$	Дибензоилметан	C_6H_5	H	C_6H_5	47 ± 2	$0,65 \pm 0,03$	18
10	$\text{Cu}(\text{3e-acac})_2$	3-Этилацетилацетон	CH_3	C_2H_5	CH_3	130 ± 10	$1,0 \pm 0,2$	50
11	$\text{Cu}(\text{sal})_2$	Салициловый альдегид	H		C_6H_4	$8,3 \pm 0,11$	$2,6 \pm 0,1$	5,83

чивости β и распад этого комплекса, характеризующийся константой скорости k , с образованием уретана и описывается кинетическим уравнением

$$k = \frac{1}{\beta C_0 t} \frac{x}{a(a-x)} + \frac{1}{C_0 t} x, \quad (1)$$

полученным интегрированием выражения для скорости реакции V :

$$V = dx/dt = k\beta(a-x)_2 C_0 / \{1 + \beta(a-x)\}^2. \quad (2)$$

Кинетические параметры реакции, рассчитанные по уравнению (1), суммированы в табл. 1. Каталитическая активность W , равная скорости реакции, поделенной на концентрацию катализатора, согласно выражению

(2) зависит от константы k , лимитирующей стадии и константы β предшествующего равновесия. Величины W приведены в табл. 1, из данных которой видно, что каталитическая активность β -дикетонатов зависит от строения заместителей в лигандах.

Для выяснения причин влияния заместителей в лигандах на каталитическую активность β -дикетонатов нами методом э.п.р. изучено их электронное строение. По параметрам спектров э.п.р. (табл. 2) рассчитывали коэффициенты ковалентности связи металл-лиганд. Коэффициент α^2 , характеризующий степень ковалентности плоскостной σ -связи металл-лиганд, вычисляли по формуле, приведенной в работе (11). Параметры γ^2 и δ^2 , характеризующие степень ковалентности плоскостной и внеплоскостной π -связей между центральным атомом и лигандами, оценены нами по приближенным формулам:

$$g_{\parallel} = 2 - 8\lambda k_{\parallel}^2 / \Delta E_{x^2-y^2}, \quad g_{\perp} = 2 - 2\lambda k_{\perp}^2 / \Delta E_{xz},$$

где $\lambda = -828 \text{ см}^{-1}$, $k_{\parallel}^2 \approx \alpha^2 \gamma^2$, $k_{\perp}^2 \approx \alpha^2 \delta^2$. Энергии электронных переходов $\Delta E_{x^2-y^2}$ и ΔE_{xz} определены из спектров поглощения β -дикетонатов в видимой области. Спектры разлагали на две гауссовы компоненты в предположении, что $\Delta E_1 \approx 0,5 (\Delta E_{xz} + \Delta E_{x^2-y^2})$ и $\Delta E_2 \approx E_{xz}$ (11, 12). Энергии электронных переходов, параметры k_{\parallel}^2 и k_{\perp}^2 , коэффициенты α^2 , γ^2 и δ^2 суммированы в табл. 2. Величины коэффициентов, приведенные в табл. 2, свидетель-

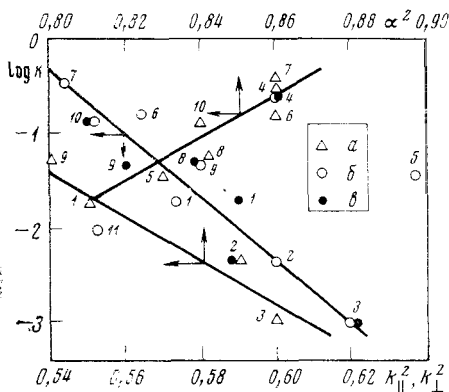


Рис. 1. Сопоставление констант каталитической реакции с величинами α^2 (а) и k_{\parallel}^2 (б) и k_{\perp}^2 (в)

Таблица 2

Параметры спектров э.п.р., энергии электронных переходов и величины коэффициентов α^2 , γ^2 , δ^2 β -дикетонатов меди

№№ п.п.	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_0	$\Delta E_1 \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$\Delta E_2 \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	k_{\parallel}^2	$[k_{\perp}^2]$	α^2	γ^2	δ^2
1	2,250	2,052	2,119	15,2	18,8	0,573	0,590	0,81	0,707	0,728
2	2,271	2,055	2,128	14,7	17,7	0,600	0,587	0,85	0,705	0,690
3	2,284	2,057	2,132	14,5	18,0	0,621	0,619	0,86	0,723	0,719
4	2,276	2,055	2,128	14,5	18,0	0,604	0,598	0,86	0,702	0,695
5	2,287	2,069	2,146	14,7	17,0	0,637	0,708	0,83	0,767	0,850
6	2,246	2,060	2,122	15,2	18,4	0,565	0,666	0,86	0,656	0,775
7	2,244	2,061	2,122	15,15	18,5	0,558	0,680	0,86	0,648	0,790
8	2,259	2,051	2,124	14,8	18,6	0,578	0,573	0,84	0,688	0,682
9	2,258	2,051	2,124	14,9	18,2	0,580	0,560	0,80	0,725	0,700
10	2,243	2,048	2,118	15,0	19,0	0,550	0,550	0,84	0,655	0,655
11	2,254	2,066	2,127	14,4	17,3	0,552	0,689	0,77	0,717	0,895

ствуют о ковалентном характере σ -, π -плоскостной и π -внеплоскостной связей между медью и лигандами. Обращает на себя внимание, что величины коэффициентов зависят от заместителей в лигандах. Можно думать, что различия в степени ковалентности σ - и π -связей приводят к различиям в величинах эффективных зарядов на центральном атоме и атомах кислорода хелатного узла и обуславливают разную каталитическую активность β -дикетонатов.

Сопоставление констант скорости реакции с коэффициентом α^2 и параметрами k_{\parallel}^2 , k_{\perp}^2 (рис. 1) позволяет оценить степень влияния σ - и π -составляющих связи Cu—L на каталитические свойства β -дикетонатов.

В литературе каталитические свойства соединений металлов связывают со степенью ковалентности σ -связи Me—L (¹³). В нашем случае зависимость $\log k - \alpha^2$ носит непростой характер. Нетрудно видеть, что, на-

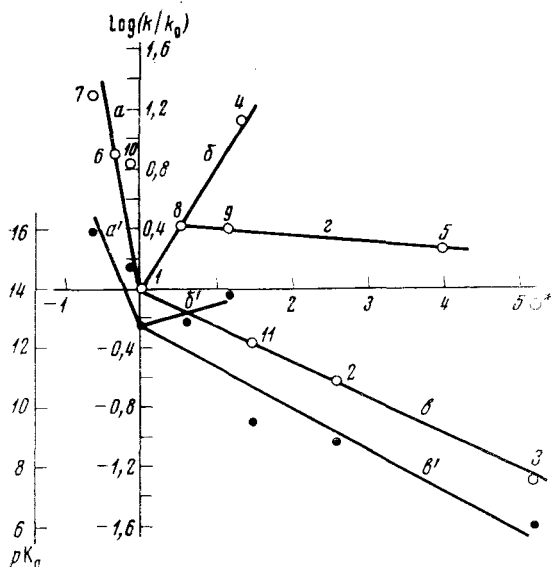


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\log k/k_0$ (a, б, в, г) и ρK_a (a', б', в') от полярных констант Тафта σ^* заместителей в β -дикетонатах меди

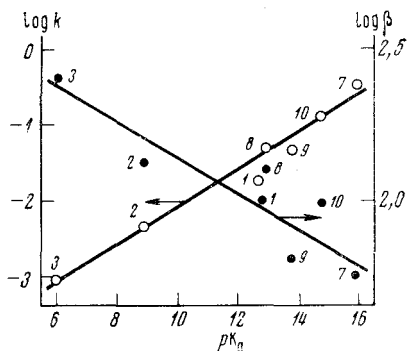


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость между константами каталитической реакции, константами устойчивости комплексов и величинами ρK_a лигандов

пример, при равных значениях α^2 Cu(eacac)₂, Cu(tfacac)₂, Cu(hfacac)₂ обладают различной каталитической активностью. В то же время соблюдается удовлетворительная линейность между параметрами k_{\parallel}^2 и k_{\perp}^2 (совокупность коэффициентов α^2 с γ^2 и δ^2) и константами скорости реакции. Линейность зависимости $\log k - k_{\parallel}^2$ позволила нам получить эмпирическое уравнение, связывающее кинетический параметр и параметр, характеризующий электронное строение катализатора: $\log k = 1 - 33(k_{\parallel}^2 - 0,5)$. Все это позволяет заключить, что наиболее существенно для каталитической активности β -дикетонатов меди влияние заместителей в лигандах на π -составляющие координационной связи Cu—L.

Этот вывод хорошо согласуется с полученными нами ранее (¹¹) данными об участии π -орбиталей катализатора в образовании тройного комплекса с реагентами. Разный наклон прямых зависимости $\log k/k_0$ (k_0 — константа скорости реакции в присутствии Cu(acac)₂) от σ^* -констант Тафта для заместителей (¹⁴) (рис. 2) свидетельствует о том, что заместители в хелатных кольцах, проявляя как σ -индукционный эффект, так и эффект сопряжения, оказывают сложное влияние на σ - и π -составляющие связи Cu—L. Нетрудно видеть, что зависимости $\log k - \alpha^2$ и $\log k/k_0 - \sigma^*$ на рис. 1 и 2 имеют близкий характер; это позволяет считать справедливыми высказанные нами соображения. Как видно из рис. 2, зависимость $\log k/k_0 - \sigma^*$ также хорошо коррелирует с зависимостью $\rho K_a - \sigma^*$ (ρK_a —

константа кислотной диссоциации β -дикетонатов (¹⁵). Это позволило предложить наличие взаимосвязи между основностью лиганда и каталитической активностью его комплекса с медью. Такая зависимость в самом деле наблюдается (рис. 3).

Таким образом, в связи с «двойственным» характером каталитического действия β -дикетонатов Cu — координация в тройном комплексе NCO-группы атомом меди и OH-группы атомом кислорода хелатного узла связь между их каталитической активностью и электронным строем носит сложный характер. Причина, по-видимому, заключается в том, что заместители в лигандах, влияя на π -составляющие связи Cu—L, по-разному изменяют эффективные заряды на атоме меди и атомах кислорода хелатного узла. Изучение влияния лигандов на каталитическую активность координационных соединений металлов потребует дальнейших исследований, и успех здесь во многом будет зависеть от знаний в области структурной химии координационных соединений.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
16-X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, М., 1968. ² L. Weisfeld, J. Chem. Education, v. 38, № 1, 88 (1961); J. Appl. Polymer Sci., v. 5, № 16, 424 (1961). ³ J. R. Fischer, Tetrahedron, v. 19, Suppl. 1, 97 (1963). ⁴ R. S. Bruenner, A. E. Oberth, J. Org. Chem., v. 31, № 3, 887 (1966). ⁵ В. В. Комратова, В. А. Григорьева и др., Кинетика и катализ, т. 11, № 6, 1406 (1970). ⁶ Г. Н. Марченко, Д. Г. Багыр и др., Высокомолек. соед., т. А13, № 7, 1532 (1971). ⁷ Ю. Н. Низельский, Канд. дисс., Инст. хим. высокомолек. соед. АН УССР, Киев, 1971. ⁸ Ю. М. Низельский, С. С. Луценко, Т. Е. Линарова, Док. АН УРСР, № 5, 431 (1973). ⁹ Т. Е. Lipatova, Yu. N. Nizel'sky, S. S. Ischenko, Proc. XV Intern. Conf. on Coordination Chemistry, v. 2, 1973, p. 602. ¹⁰ Дж. Харвуд, Промышленное применение металлоорганических соединений, Л., 1970. ¹¹ К. И. Замараев, Ю. Н. Низельский и др., Теоретич. и экспер. хим., т. 7, № 6, 776, 789 (1971). ¹² M. A. Hitchman, J. Chem. Soc., Farad. Transaction, II, v. 68, № 5, 846 (1972). ¹³ Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 5, 1056. ¹⁴ В. А. Пальм, Усп. хим., т. 30, в. 9, 1069 (1961). ¹⁵ A. W. Addison, D. P. Graddon, Austr. J. Chem., v. 21, № 10, 2003 (1968).