

УДК 541.64:678.664

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Г. Н. Марченко, С. Ф. Голдобин

Среди многочисленных типов металлоорганических катализаторов образования полиуретанов выдающаяся роль принадлежит оловоорганическим соединениям, в частности, производным двухвалентного олова и солям диалкилолова и высших жирных кислот [1]. Однако в последнее время появились работы, свидетельствующие о том, что такой же катализической активностью могут обладать органические производные Pb, Sb, Bi, Th, Cs и других металлов [2—6].

Эта работа посвящена исследованию катализических свойств ряда ртутноорганических соединений в реакции образования полиуретана на основе 2,4-толуилендиизоцианата и полидиэтиленгликольдицианата. Интерес к этому типу соединений обусловлен их сравнительной доступностью, легкостью осуществления обменных реакций, приводящего к получению соединений различной структуры, а также тем, что ртутноорганические катализаторы реакций изоцианатов мало исследованы.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Свойства и условия применения использованных в работе 2,4-толуилендиизоцианата (т. кип. 126°/10 мм) и полидиэтиленгликольдицианата (мол. вес 1600) описаны нами ранее [4]. CH_3HgJ (т. пл. 142—143°), $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$ (т. пл. 182°), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{HgJ}$ (т. пл. 110—112°) и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{HgJ}$ (т. пл. 93—94°) были получены через соответствующие алкилмагнийиодиды и двухходистую ртуть по методике [7]. Соли алкилртути и жирных кислот получены омылением йодистой алкилртути KOH и последующей нейтрализацией гидроокисей алкилртути соответствующими кислотами [7]; температуры плавления гидроокисей этил- и пропилртути равны, соответственно, 39 и 81°. Замену галоида в производных алкилртути осуществляли взаимодействием гидроокиси алкилртути с соответствующими галоидными солями калия [7]. Ацетат фенилртути (т. пл. 147—148°) и пропионат фенилртути (т. пл. 75—76°) получены из фенилгидразина и, соответственно, уксуснокислой и пропионновокислой ртуть в присутствии катализитических количеств ацетата и пропионата меди [7]. Соли фенилртути и жирных кислот получены двойным обменом через ацетат и калиевые соли соответствующих кислот.

Методика эксперимента. Катализическую активность ртутноорганических соединений изучали методом ЯМР и определяли отношением времени достижения постоянства значений T_2 в случае системы без катализатора к времени достижения той же величины T_2 в системе с катализатором при заданной температуре [4].

Результаты и обсуждение

С целью отыскания наибольшего для данных условий уровня катализической активности рассматриваемых ртутноорганических соединений была изучена зависимость скорости полимеризации от содержания катализатора в составе реакционных смесей. Полученные при этом результаты представлены на рис. 1, из данных которого следует, что для малоактивных бутира-

та и бромида пропилртути зависимость скорости процесса пропорциональна концентрации катализатора в диапазоне концентраций 0,01—0,06 моль/моль полизифира. Дальнейшее изменение концентрации катализатора уже не приводит к повышению активности. Напротив, наблюдается некоторое ее понижение.

Аналогичный характер концентрационной зависимости скорости реакции наблюдается и в случае значительно более активных ундеканатов этилов и фенилртути. Однако в данном случае спад активности после достижения определенного оптимума по концентрации выражен более резко, и тем резче, чем выше уровень активности катализатора.

На основании полученных данных изучение катализитических свойств соединений ряда алкил- и арилртути проведено нами при содержании катализатора в реакционных смесях, соответственно, 0,05 и 0,02 моль/моль полизифира.

Результаты измерений каталитической активности различных ртутьоорганических соединений в реакции полидизтиленгликольадипината с 2,4-толуилендиизоцианатом приведены в таблице.

Из таблицы видно, что наибольший уровень активности для солей жирных кислот и алкил- или фенилртути примерно одинаков, и по существу не зависит от типа соединений. Действительно, наибольшая каталитическая активность для производных этил-, пропил- и фенилртути определяется близкими величинами, равными 300—400.

Однако, в отличие от соединений алкилртути, в случае производных фенилртути область проявления высокой активности смешена в сторону соединений большего молекулярного веса.

Характерно, что изменение числа метиленовых групп в кислотных остатках рассматриваемых ртутьных соединений сопровождается весьма существенным изменением активности. Характер этого изменения совершенно подобен наблюдавшемуся нами ранее при изучении каталитических свойств солей щелочных металлов [5], солей жирных кислот и диалкил- и триалкилсвинца, а также солей двухвалентного свинца и

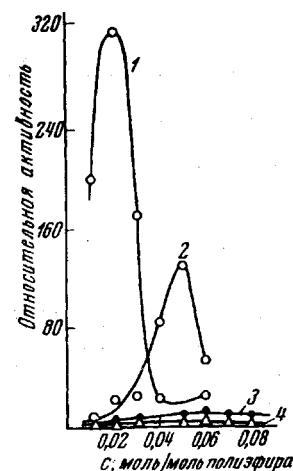


Рис. 1. Влияние концентрации катализаторов (*c*) на скорость взаимодействия полидизтиленгликольадипината с 2,4-толуилендиизоцианатом при 80°:

- 1 — ундеканат фенилртути;
- 2 — ундеканат этилртути;
- 3 — бромистая пропилртути;
- 4 — бутират пропилртути

изменения совершенно подобен наблюдавшемуся нами ранее при изучении каталитических свойств солей щелочных металлов [5], солей жирных кислот и диалкил- и триалкилсвинца, а также солей двухвалентного свинца и

Катализическая активность ртутьоорганических соединений в реакции полидизтиленгликольадипината и 2,4-толуилендиизоцианата при 80°

(Концентрация катализатора моль/моль полизифира: для солей алкилртути — 0,05; для солей фенилртути — 0,02; для галоидных и ацетатных производных — 0,01)

Катализатор	Относительная активность	Катализатор	Относительная активность	Катализатор	Относительная активность
Формиат этилртути	5,4	Валерат пропилртути	92,5	C ₆ H ₅ HgF	3,3
Пропионат этилртути	3,3	Энантат пропилртути	400	C ₆ H ₅ HgCl	1,6
Бутират этилртути	5,0	Лаурат пропилртути	12	C ₆ H ₅ HgBr	3,3
Валерат этилртути	31,6	Цальмитат пропилртути	16,7	C ₆ H ₅ HgJ	2,4
Изовалерат этилртути	15,6	Ацетат фенилртути	70,5	C ₆ H ₅ HgI	10,0
Капронат этилртути	52,5	Пропионат фенилртути	126	C ₆ H ₅ HgCl	3,4
Энантат этилртути	300	Валерат фенилртути	104	C ₆ H ₅ HgBr	6,0
Каприлат этилртути	400	Капронат фенилртути	77,5	C ₆ H ₅ HgJ	3,0
Капринат этилртути	115	Каприлат фенилртути	300	CH ₃ COOHgC ₂ H ₅	2,8
Ундеканат этилртути	133	Капринат фенилртути	380	CH ₃ COOHgC ₃ H ₇	2,5
Лаурат этилртути	32,5	Ундеканат фенилртути	350	CH ₃ COOHgC ₆ H ₅	80
Ацетат пропилртути	2,8	Цальмитат фенилртути	300		
Бутират пропилртути	3,3				

этих же кислот [4]. В то же время активность солей этил- и пропилртути примерно одинакова. Следовательно, незначительное изменение величины органического радикала, связанного с атомом ртути через углерод, оказывает меньшее влияние, чем аналогичное изменение величины ацильного остатка. В связи с этим представляло интерес сопоставить активность соединений с одинаковым ацилом, но существенно отличными заместителями, связанными с ртутью непосредственно через углерод. В качестве примеров подобных соединений рассмотрены ацетаты этил-, пропил, и фенилртути (таблица).

Как следует из таблицы, арилзамещенный ацетат ртути значительно более активен, чем соответствующие алкилзамещенные продукты. Анало-

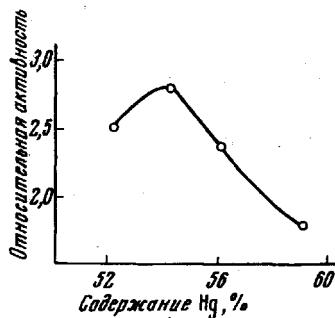


Рис. 2

Рис. 2. Кривая изменения активности катализаторов в ряду иодидов бутил-, пропил-, этил- и метилртути

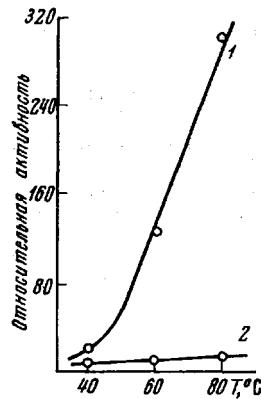


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры полимеризации (T) на активность энантата (1) и бутиратов (2) этилртути в реакции полидиэтиленгликольядипината с 2,4-толуилендиизопианатом

гичные результаты получены (рис. 2) при исследовании активности йодистых метил-, этил-, пропил- и бутилртути.

На соединениях типа AlkHgHal с различным галоидом, отчетливо влияния природы галоида на каталитические свойства соответствующих соединений алкилртути нам установить не удалось. Тенденцию к увеличению активности, проявляют фториды. Некоторое возрастание активности наблюдается также при переходе от галогенидов этилртути к соответствующим соединениям пропилртути.

Характерно, что все отмеченные закономерности наиболее отчетливо проявляются для высокoeffективных групп катализаторов. В случае же малоактивных катализаторов, например, бутирата и бромида пропилртути или йодистых алкилов ртути, установленные зависимости проявляются значительно менее отчетливо. Этот факт был дополнительно проверен нами при изучении влияния на скорость реакции температуры процесса, проведенном на примере бутирата и энантата этилртути (рис. 3). Полученные результаты показывают, что влияние температуры оказывается значительно более существенным в случае энантата этилртути, активность которого (таблица) значительно выше, чем у бутирата этилртути.

Действительно, активность последнего при 80° приблизительно в два раза выше, чем при 40° (5,0 и 2,2 соответственно), тогда как аналогичное изменение температуры реакции в случае энантата этилртути сопровождается более чем десятикратным повышением активности (соответственно 20 и 300).

Таким образом, обнаружение высокой каталитической активности ртутьоорганических соединений открывает еще одну область применения этих веществ, многие из которых весьма доступны и хорошо изучены.

Выводы

1. Исследована катализическая активность различных ртутьоорганических соединений в реакции полидиэтиленгликольадипината с 2,4-толуилиндиизоционатом.

2. Установлено, что многие ртутьоорганические соединения являются эффективными катализаторами образования полиуретанов. Катализическая активность их определяется, главным образом, строением органической части молекулы катализатора и величиной его молекулярного веса.

Поступила в редакцию
28 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hostettler, E. F. Cox, Industr. and Engng Chem., 52, 609, 1960.
2. J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, J. Appl. Polymer Sci., 4, 207, 1960.
3. I. Robins, J. Appl. Polymer Sci., 9, 821, 1965.
4. Г. Н. Марченко, С. Ф. Голдобин, Г. Я. Смертин, Высокомолек. соед., 8, 2087, 1966.
5. Г. Н. Марченко, Н. Г. Рогов, Высокомолек. соед., 7, 1070, 1965.
6. I. H. Saunders, K. C. Frisch, High Polymer Polyurethanes; Chemistry and Technology, Interscience, vol. 16, N. Y., 1962.
7. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Руть, изд-во «Наука», М., 1965.

CATALYTIC ACTIVITY OF SOME ORGANOMERCURY COMPOUNDS IN POLYURETHANE SYNTHESIS

G. N. Marchenko, S. F. Goldobin

Summary

Catalytic activity of 34 carboxylates and halogenderivatives of alkyl- and arylmercury in synthesis of polyurethane on the basis of polyethyleneglycoleadipate and 2,4-toluilienediisocyanate has been studied. In difference with monocarboxylic acids halogenated mercuryalkyls are by two order less catalytically active. There is relation between catalyst activity and molecular weight. The most active catalysts (relative activity 300—400) with molecular weight 300—500. The effect of catalyst concentration and temperature on the reaction rate is more pronounced in the case of the highly effective catalysts.