

О ПРИРОДЕ НЕКОТОРЫХ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ

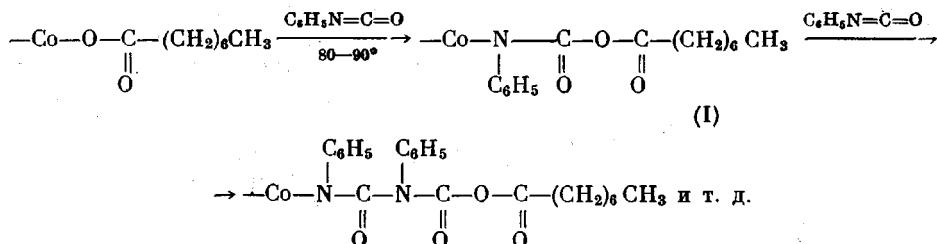
Глубокоуважаемый редактор!

Катализитическое действие каприловокислого Co^{2+} на реакцию фенилизоцианата со спиртом зависит от состава реагирующей системы и условий проведения реакции. Наибольшая активность соли Co^{2+} достигается в случае предварительной обработки ее фенилизоцианатом в среде толуола при повышенных температурах. Высказано предположение о зависимости активности образующихся комплексных соединений кобальта от их состава и строения [1]. Для выяснения природы наиболее активно действующего соединения Co^{2+} был выделен продукт реакции каприлата Co^{2+} с фенилизоцианатом. Для этого каприлат кобальта ($\sim 0,02$ моль/л) нагревали с фенилизоцианатом (~ 3 моль/л) в толуоле при $80-90^\circ$ в течение 30 мин. После удаления (переконденсации) растворителя и непрореагировавшего фенилизоцианата в условиях вакуума (0,001 мм рт. ст.), оставшееся кристаллическое вещество многократно промывали при комнатной температуре толуолом для удаления оставшегося каприлата Co^{2+} и возможных продуктов циклизации фенилизоцианата. Все операции проводили в вакууме, поскольку полученное соединение при контакте с воздухом разлагается.

Кинетические измерения показали, что выделенное соединение обладает весьма высокой катализитической активностью в реакции образования бутилфенилуретана. В электронном спектре этого соединения имеются полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 530, 560$ и 1170 мкм , причем коэффициент экстинкции наибольший в области $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ мкм}$. (Каприлат кобальта имеет полосы поглощения $\lambda_{\text{max}} = 570$ и 1170 мкм [1]).

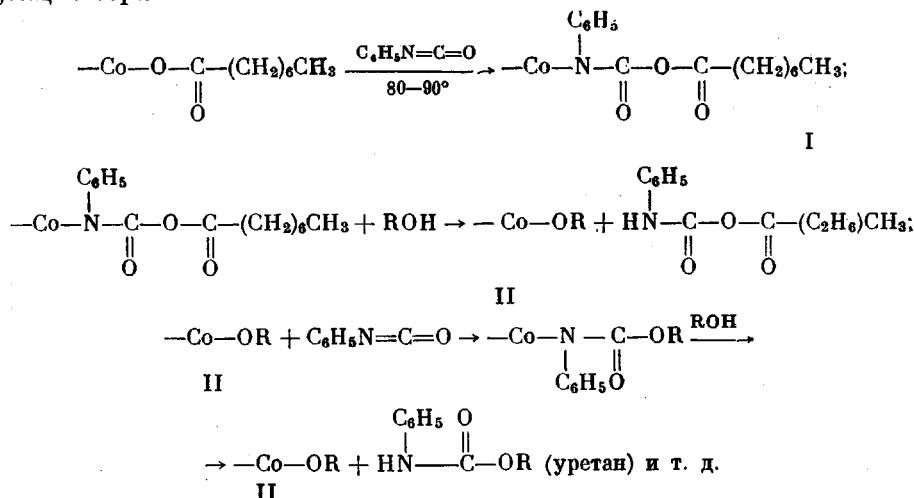
При взаимодействии катализитических количеств полученного соединения кобальта ($\sim 0,15$ моль/л) с фенилизоцианатом в толуоле при комнатной температуре в течение нескольких дней происходит выпадение низкомолекулярных продуктов циклизации фенилизоцианата, по температурам плавления и молекулярным весам соответствующих смеси димеров и тримеров фенилизоцианата. Аналогичные соединения образуются в среде тетрагидрофурана.

Полученные данные свидетельствуют о реакции фенилизоцианата с каприлатом кобальта, протекающей с раскрытием связи $N=C$. Возможный механизм можно представить следующим образом:



Исследование кинетики образования бутилфенилуретана при катализе каприлатом Co^{2+} привело нас к выводу, что наблюдаемые в этой реакции зависимости, частично приведенные ранее [1], могут быть поняты, если предположить, что катализитическая роль кобальта в этом случае сводится к образованию соединения типа I, в присутствии которого реакция образования уретана при катализе солями Co^{2+} может быть изображена сле-

дующим образом:



При этом как исходные вещества, так и уретан образуют комплексы с катализатором, что влияет на его активность.

*Ю. Л. Спирин, И. А. Пронина, А. А. Благонравова,
А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*

Поступило в редакцию
3 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Пронина, Ю. Л. Спирин, А. А. Благонравова, С. М. Арефьева, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. Докл. АН СССР, 161, 362, 1965.

УДК 678.664:678.01:54

ВЛИЯНИЕ ДИОКТОАТА ОЛОВА НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Для получения пенополиуретанов (ППУ) на основе толуилендиизоцианатов и полиоксипропиленполиолов в качестве катализаторов используют двух- или четырехвалентные оловоорганические соединения. Было замечено, что при использовании соединений двухвалентного олова (например, диоктоата олова (ДОО)) ППУ более устойчивы по отношению к термоокислительной деструкции, чем пенополиуретаны, полученные на основе соединений четырехвалентного олова (например, диэтилдикаприлата олова). Подробное изучение этих процессов показало, что большая стабильность пенополиуретанов, полученных при использовании в качестве катализатора ДОО, объясняется тем, что в полиуретане ДОО является эффективным стабилизатором полимера от термоокислительной деструкции. Проверка стабилизирующего эффекта ДОО на полиэфир (доля которого в ППУ составляет 70—75% и является легко окисляющейся частью его) показала, что в этом случае стабилизации почти не наблюдается. При введении в полиэфир диуретана или дифенилмочевины, или обоих вместе, наблюдается очень слабый эффект стабилизации. Если же их вводить в по-