

УДК 541.64:678.664:678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ  
ПОГЛОЩЕНИЯ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ  
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА***И. А. Пронина, Ю. Л. Спирип, А. А. Благодравова,  
А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*

Механизм процесса образования полиуретанов с применением в качестве катализаторов соединений металлов переменной валентности сравнительно мало изучен. Проведенные до настоящего времени исследования в этом направлении [1—4] привели к заключению об образовании комплексов органических соединений металлов (Me) с компонентами реакции и каталитическом действии комплексов Me — изоцианат [1] и изоцианат — Me — спирт на указанный процесс.

В случае многоатомных спиртов или спиртов, содержащих гетероатомы в цепи, высказано предположение, что реакция протекает между изоцианатом и хелатным соединением металла со спиртом [3].

Ранее, при изучении кинетики процесса получения бутилфенилуретана (БФУ) в присутствии соединений кобальта в качестве катализаторов было установлено [4], что скорость реакции существенно зависит от порядка введения компонентов реакции в систему, причем наблюдалось возрастание скорости с глубиной процесса. Для объяснения этих данных было высказано предположение, что ускорение реакции обусловлено изменением состава лигандов в комплексах кобальта с компонентами системы и повышением их каталитической активности.

Для выявления природы каталитических центров в различных условиях в настоящей работе исследовались электронные спектры поглощения (ЭСП) соли каприлата кобальта в углеводородной среде и проводилось сопоставление кинетики реакции образования уретана с изменением указанных спектров в ходе процесса.

С этой целью была разработана специальная методика, позволяющая проводить реакцию в цельнопаянных кварцевых кюветах-дилатометрах и одновременно измерять скорость реакции и регистрировать электронный спектр.

Кювету-дилатометр заполняли реагентами на вакуумной установке переконденсацией из соответствующих мерников. Исходные вещества: толуол, фенилизотиоцианат (ФИ) и *n*-бутиловый спирт (БС) подвергали тщательной очистке [4].

Изменение ЭСП в ходе реакции образования БФУ изучали при 20° при различном способе введения катализатора (одновременное смешение компонентов реакции, предварительное растворение катализатора в смеси ФИ или БС с толуолом). Предварительное растворение каприлата кобальта в смеси ФИ с толуолом проводили при нагревании до 80—90° в вакууме. Исследования проводили при следующих значениях соотношений реагентов  $c_{\text{ФИ}}: c_{\text{БС}} = 3; 1; 0,33$  ( $c_{\text{ФИ}}$  — концентрация изоцианата, моль/л;  $c_{\text{БС}}$  — концентрация спирта, моль/л). Все опыты проводили при концентрации

каприлата кобальта ( $c_0$ ), равной  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л и сумме ( $c$ ) начальных концентраций ФИ и БС, равной 2 моль/л.

Кроме кинетических опытов, которые проводили для сравнения с изменением ЭСП в ходе реакции образования уретана, исследовали также зависимость скорости процесса от суммарной концентрации реагентов и температуры (в интервале от 12 до  $50^\circ$ ).

### Результаты исследования и обсуждение

При изучении кинетики реакции образования БФУ, катализируемой каприлатом кобальта, было найдено, что при низкой суммарной концентрации компонентов и соотношении  $c_{\text{ФИ}}:c_{\text{БС}} = 1$ , начальная скорость процес-

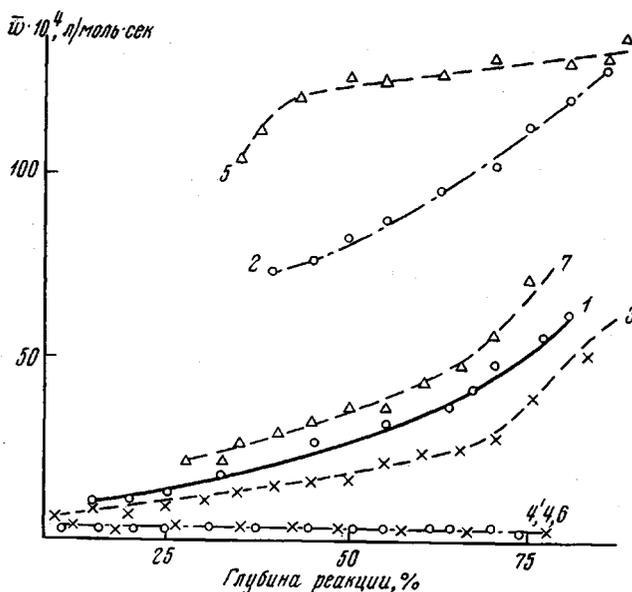


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости реакции образования уретана от глубины при различном способе смешения компонентов и различных значениях  $c_{\text{ФИ}}$  и  $c_{\text{БС}}$

Концентрация каприлата кобальта  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $12^\circ$ . 1 — все компоненты смешаны сразу;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 1$ , суммарная концентрация БС и ФИ ( $c$ ) = 2 моль/л; 2 — каприлат кобальта предварительно растворен при нагревании в ФИ;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 1$ ;  $c = 2$  моль/л; 3 — каприлат кобальта предварительно растворен в БС;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 1$ ,  $c = 2$  моль/л; 4 — каприлат кобальта предварительно растворен в БС;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 0,33$ ,  $c = 2$  моль/л; 4' — некатализируемая реакция; 5 — каприлат кобальта предварительно растворен в ФИ;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 1$ ,  $c = 0,5$  моль/л (перед началом опыта введен БФУ:  $[\text{БФУ}] = 1,5$  моль/л); 6 — все компоненты смешаны сразу;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 3$ ,  $c = 2$  моль/л; 7 — каприлат кобальта предварительно растворен при нагревании в ФИ;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 3$ ,  $c = 2$  моль/л

са пропорциональна концентрации изоцианата и спирта. С дальнейшим увеличением суммарной концентрации реагентов скорость образования уретана возрастала медленнее, чем концентрация реагентов.

Полученные нами кинетические данные (при одинаковых концентрациях катализатора) приведены на рис. 1 в координатах  $\bar{w} = \frac{w}{c_{\text{ФИ}} \cdot c_{\text{БС}}}$  — степень конверсии (где  $w$  — скорость процесса в данный момент времени,  $\bar{w}$  — приведенная скорость). Кинетические кривые 1, 2, 3, 7 характеризуют значительное отклонение скорости процесса от пропорциональной зависимости от концентрации реагентов.

Чтобы проследить за изменением состава комплексов в ходе реакции образования уретана, предварительно были сняты ЭСП каприлата кобальта с отдельными компонентами реакции в углеводородном растворителе (см. табл. 1).

В опытах, проведенных при соотношении  $c_{\text{ФИ}}:c_{\text{БС}} = 1$ , наблюдалось резкое изменение ЭСП при смешивании толуольного раствора каприлата

кобальта с изоцианатом и спиртом (рис. 2, кривые 1 и 1', 2 и 2'). Как видно из кривых рис. 2, характерная для раствора каприлата кобальта в толуоле полоса поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 570 \text{ мкм}$  (табл. 1, опыт 1) исчезает и появляется полоса поглощения в области  $520 \text{ мкм}$  с относительно низкой оптической плотностью, специфичная для комплексов кобальта с ФИ (табл. 1, опыт II). Появляются также дополнительные полосы поглощения

Таблица 1

ЭСП растворов комплексов каприлата кобальта ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ) с компонентами реакции образования БФУ, а также БФУ в среде толуола

Опыт, №	Исследуемая система	Концентрация лигандов, моль/л	$\lambda_1$ , мкм	$\lambda_2$ , мкм	$\lambda_3$ , мкм	Отношение оптических плотностей для:		
						$\lambda_1/\lambda_2$	$\lambda_2/\lambda_3$	$\lambda_1/\lambda_3$
I	Каприлат $\text{Co}^{2+}$ + толуол *		570	1170		0,65	—	—
II	Каприлат $\text{Co}^{2+}$ + толуол + ФИ **	$c_{\text{ФИ}}=2,5$	520	570	1165	1	1,1	1
III	Каприлат $\text{Co}^{2+}$ + толуол + БС	$c_{\text{БС}}=2,5$	550	1170	1195	0,36	0,93	0,33
IV	Каприлат $\text{Co}^{2+}$ + толуол + БФУ	$c_{\text{БФУ}}=1,5$	560	1170	—	1	—	—
V	Каприлат $\text{Co}^{2+}$ + толуол + БФУ + ФИ ***	$c_{\text{ФИ}}=0,5$ $c_{\text{БФУ}}=1,5$	540	1160	—	1	—	—
VI	Каприлат $\text{Co}^{2+}$ + толуол + БФУ + БС	$c_{\text{БС}}=0,5$ $c_{\text{БФУ}}=1,5$	550	1180	—	1	—	—

\* Спектр каприлата кобальта в растворе в толуоле, вероятно, характеризует внутренний комплекс  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{Co}}-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

\*\* Каприлат кобальта проигрет в смеси ФИ с толуолом (1 : 1) при  $80-90^\circ$  до полного растворения.

\*\*\* с БФУ — концентрация БФУ, моль/л.

с  $\lambda_{\text{макс}}$  в области  $1195$  и  $550 \text{ мкм}$ , характерные для комплексов кобальта со спиртом (табл. 1, опыт III). Высокая оптическая плотность соответствующих полос поглощения спиртовых комплексов указывает на существенное участие молекул спирта в образовании комплексов с каприлатом кобальта в этих условиях. В ходе реакции образования уретана оптическая плотность в области  $\lambda_{\text{макс}} = 1175 \text{ мкм}$  и  $\lambda_{\text{макс}} = 1195 \text{ мкм}$  понижается. Исчезновение полосы поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 1195 \text{ мкм}$  (наиболее характерной в случае образования комплексов БС с кобальтом), а следовательно, и исчезновение комплексов кобальта со спиртом, практически наступает после глубины превращения  $\sim 60\%$ . В то же время возрастание оптической плотности в области  $520-540-560 \text{ мкм}$  позволяет предположить увеличение концентрации комплексов кобальта с ФИ и с БФУ (рис. 2, кривые 3, 4, 5). (Характеристика электронного спектра комплекса кобальта с уретаном дана в табл. 1, опыт IV.)

Из сопоставления ЭСП и изменения приведенной скорости процесса ( $\bar{w}$ ) в ходе реакции образования уретана (рис. 1, кривая 1, рис. 2) следует, что увеличение концентрации комплексов каприлата кобальта с изоцианатом и уретаном, а также уменьшение концентрации спиртовых комплексов приводит к росту значений  $\bar{w}$ . Полное исчезновение спиртовых комплексов каприлата кобальта (рис. 2, кривые 5 и 5') соответствует более резкому увеличению значений  $\bar{w}$  после  $\sim 70\%$ -ной конверсии.

Предварительное растворение катализатора при прогреве в ФИ с ФИ:  $c_{\text{БС}} = 1$  обуславливает некоторое изменение ЭСП (рис. 3, а). В на-

чале процесса, после смешения реагентов, оптическая плотность  $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ мкм}$ , характерная для изоцианатных комплексов каприлата кобальта, значительно выше, а оптическая плотность, соответствующая полосе поглощения спиртовых комплексов каприлата кобальта  $\lambda_{\text{макс}} = 1195 \text{ мкм}$ , ниже, чем при одновременном смешении компонентов реак-

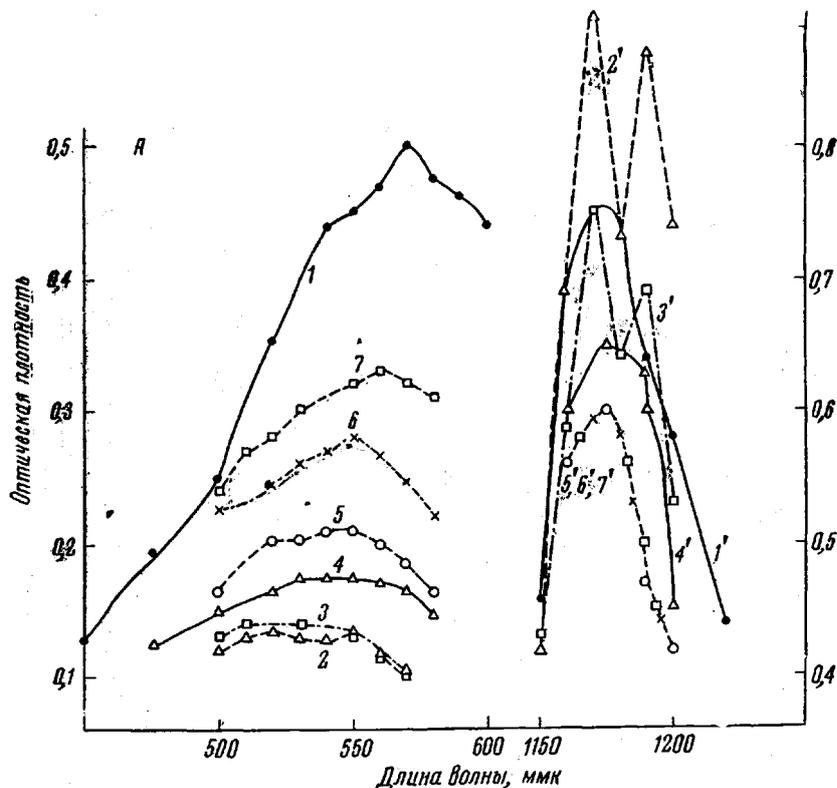


Рис. 2. Электронные спектры системы в процессе каталитического синтеза БФУ при различной глубине превращения (все компоненты смешаны сразу, 20°)

Концентрация каприлата кобальта ( $c_0$ ) =  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, суммарная концентрация БС и ФИ 2 моль/л,  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 1$ . 1 и 1' — Исходный спектр арствора каприлата кобальта в толуоле; 2 и 2' — спектр системы в период от смешения компонентов реакции до 20%-ной глубины реакции; 3 и 3' — спектр до 40%-ной; 4 и 4' — спектр при 55%-ной; 5 и 5' — спектр при 70%-ной; 6 и 6' — спектр при 80%-ной; 7 и 7' — спектр при 100%-ной глубинах реакции  
А — для 1—7, Б — для 1'—7'

ции (рис. 2 и 3, а, кривые 1 и 1', 2 и 2'). Резкое понижение концентрации спиртовых комплексов наблюдается уже при 30%-ной глубине реакции (рис. 3, а, кривая 3').

При сравнении ЭСП с соответствующей кинетической кривой видно, что увеличение концентрации комплексов каприлата кобальта, содержащих изоцианат и уретан, приводит к значительному повышению приведенной скорости реакции образования уретанов (рис. 1, кривая 2 и рис. 3, а).

При предварительной выдержке каприлата кобальта со спиртом ( $c_{\text{ФИ}}:c_{\text{БС}} = 1$ ) электронный спектр после смешения реагентов мало отличается от спектра, полученного в условиях одновременного введения всех реагентов. Однако скорость реакции в этих условиях несколько ниже (ср. рис. 1, кривые 1 и 3). Понижение скорости реакции, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации неактивных спиртовых комплексов каприлата кобальта. Ингибирующее действие спиртовых комплексов каприлата кобальта в данной реакции проявляется особенно резко в условиях

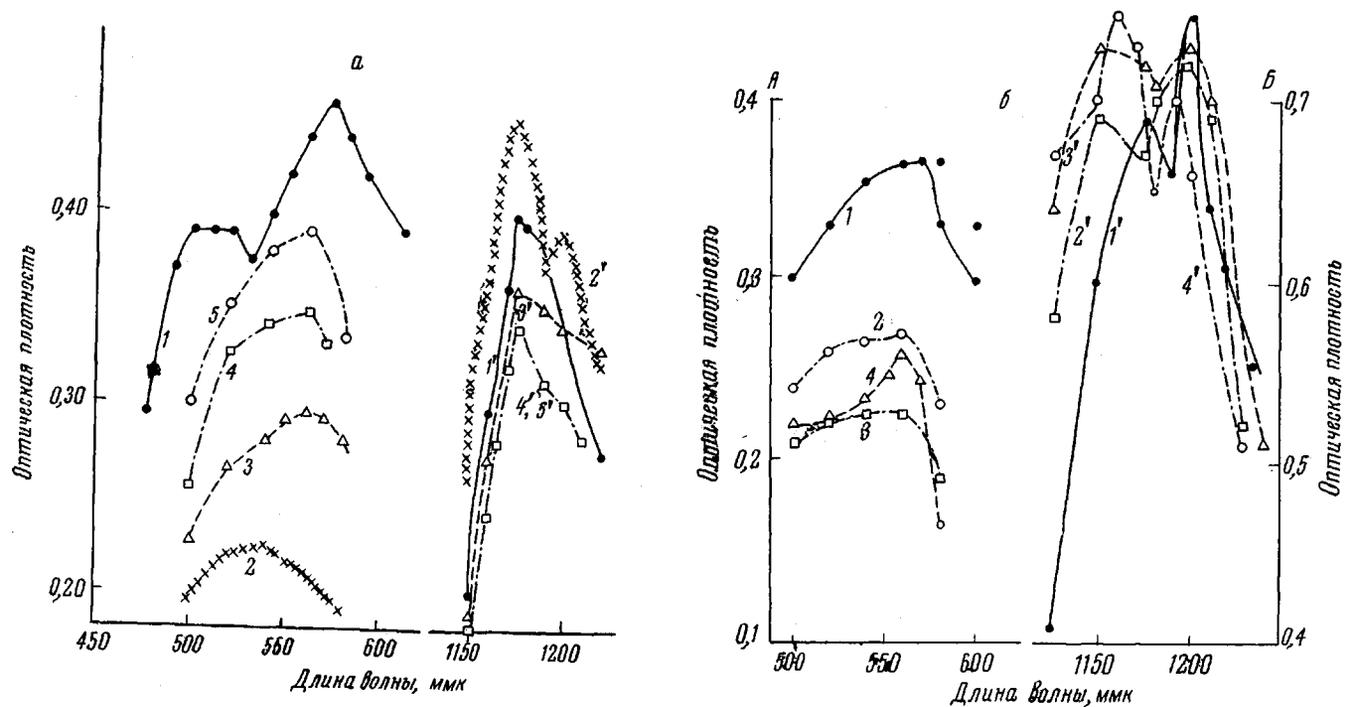


Рис. 3. Изменение спектров по ходу процесса синтеза БФУ

а: Каприлат кобальта предварительно растворен при нагревании в ФИ;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 1$ ,  $c = 2 \text{ моль/л}$ ,  $c_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $20^\circ$ ; 1 и 1' — ЭСП раствора каприлата кобальта в смеси ФИ и толуола; 2 и 2' — спектр в период от смешения компонентов реакции до 25%-ной глубины реакции; 3 и 3' — спектр при 50%-ной; 4 и 4' — спектр при 75%-ной; 5 и 5' — спектр при 100%-ной глубинах реакции.  
 б: Каприлат кобальта предварительно растворен в БС;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 0,33$ ,  $c = 2 \text{ моль/л}$ ,  $c_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $20^\circ$ ; 1 и 1' — спектр раствора каприлата кобальта в смеси БС и толуола; 2 и 2' — спектр в период от смешения компонентов реакции до 25%-ной глубины реакции; 3 и 3' — спектр при 75%-ной; 4 и 4' — спектр при 100%-ной глубинах реакции. А — для 1-4, Б — для 1'-4'

избытка спирта по отношению к изоцианату ( $c_{\text{ФИ}} : c_{\text{БС}} = 0,33$ ) при предварительном контакте каприлата кобальта со спиртом. В этом случае ЭСП (рис. 3, б) подтверждает, в основном, наличие комплексов каприлата кобальта со спиртом, что и обуславливает практически полное отсутствие катализа — приведенная скорость реакции близка к значению скорости для некатализируемой реакции (рис. 1, кривые 4 и 4').

Было найдено, что в случае одновременного смешения всех компонентов реакции в условиях избытка ФИ ( $c_{\text{ФИ}} : c_{\text{БС}} = 3$ ) каталитическое действие каприлата кобальта очень невелико: скорость реакции становится близкой к значению для соответствующей некатализируемой реакции ( $\sim$  в 1,5 раза больше) и значительно ниже, чем при эквимолекулярном соотношении компонентов.

На основании данных ЭСП можно видеть, что растворимость активных комплексов каприлата кобальта с ФИ в среде толуола (рис. 4, а) с глубиной процесса понижается. При одновременном смешении всех компонентов реакции в условиях избытка изоцианата (рис. 4, а) в ходе реакции наблюдается падение оптической плотности в области  $\lambda_{\text{макс}} = 520-540$  мкм за счет уменьшения, по мере исчерпывания спирта, концентрации комплексов каприлата кобальта с ФИ (из-за их пониженной растворимости в этих условиях\*), что приводит к слабому каталитическому действию кобальта. В случае предварительного растворения в условиях прогрева в ФИ ( $c_{\text{ФИ}} : c_{\text{БС}} = 3$ ) (рис. 4, б) в системе образуются комплексы  $\text{Co}^{2+}$  с ФИ, обладающие повышенной растворимостью, и в данном случае не наблюдается падения оптической плотности в областях длин волн, характерных для комплексов каприлата кобальта с ФИ. Вследствие этого, а также из-за изменения структуры катализатора при прогреве в присутствии ФИ (см. ниже) наблюдается повышение скорости реакции (рис. 1, кривые 6 и 7). Однако и в этих условиях, при наличии избытка ФИ приведенная скорость ниже, чем при соотношении  $c_{\text{ФИ}} : c_{\text{БС}} = 1$ . Выпадение осадка комплекса кобальта в случае избытка изоцианата при предварительном растворении каприлата кобальта в ФИ наблюдается только через несколько суток (рис. 4, б).

Рост активности с глубиной процесса указывает на активирующее влияние образующегося уретана, причем обнаружено, что состав комплексов кобальта при введении в раствор больших количеств уретана ( $c_{\text{БФУ}} : c_{\text{БС}} \geq 3$ ) в условиях низких концентраций спирта изменяется (табл. 1, опыты III, IV, VI). Соответствующая спиртовым комплексам каприлата кобальта полоса поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 1195$  мкм расширяется в сторону более коротких волн, а также появляется полоса в области 560 мкм (табл. 1, опыт IV), характерная для уретановых комплексов. В этом случае, видимо, образуются смешанные спиртоуретановые комплексы каприлата кобальта, более активные в данной реакции.

В соответствии с этим, согласно кинетическим данным, при предварительном растворении катализатора при прогреве в смеси ФИ с толуолом, в области низких исходных концентраций реагентов, введение больших количеств уретана приводит к высокому значению приведенной скорости и стационарному протеканию процесса.

Из полученных нами кинетических и спектроскопических данных следует, что в процессе синтеза уретана в присутствии каприлата кобальта в качестве катализатора в зависимости от условия проведения опытов происходит образование комплексов кобальта различного состава, обладающих различной каталитической активностью. Наблюдаемое ускорение реакции с глубиной указывает на изменение состава лигандов, входящих в комплексы кобальта под влиянием образующегося уретана, что подтверждается данными об изменении ЭСП в ходе реакции (рис. 2, 3, а и б).

Тот факт, что ускоряющее действие уретана особенно существенно

\* Наблюдалось постепенное выпадение осадка соли кобальта.

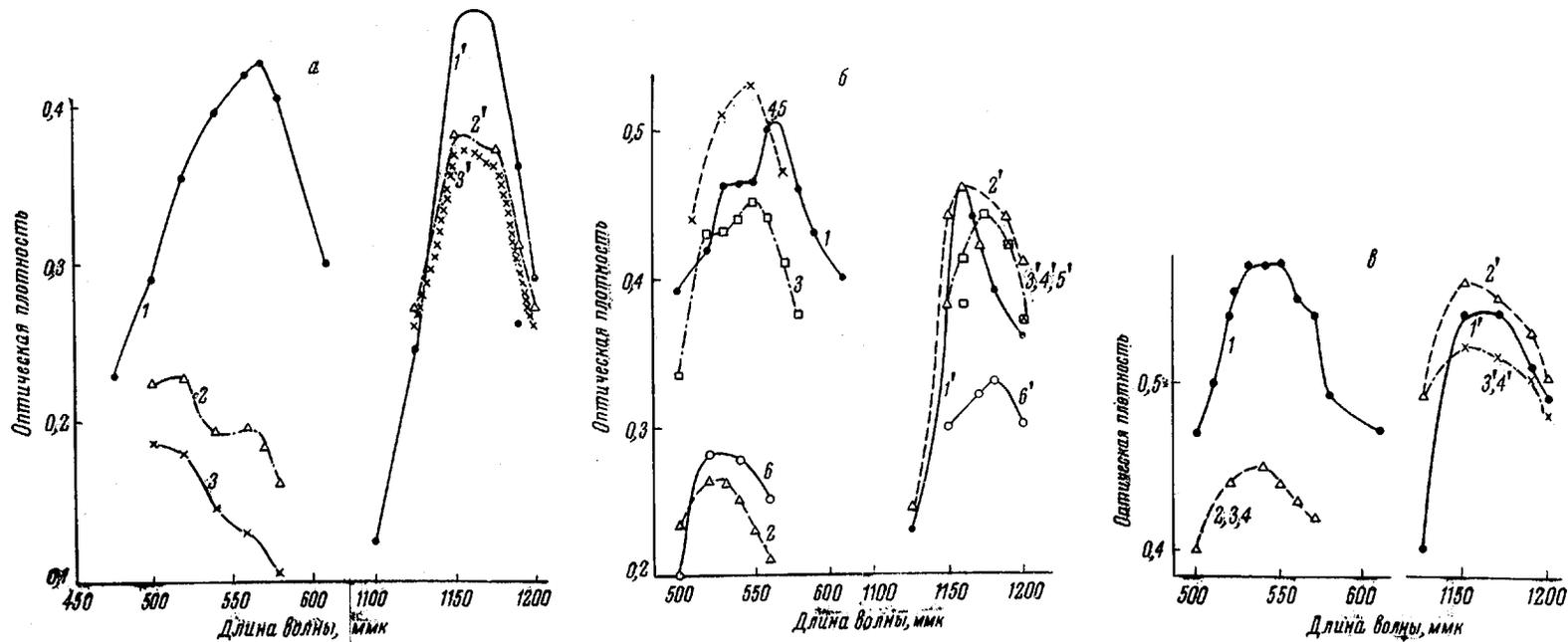


Рис. 4. Изменение ЭСП по ходу процесса синтеза БФУ

а: Все компоненты смешаны сразу;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 3$ ,  $c = 2$  моль/л,  $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $20^\circ$ ; 1 и 1' — спектр раствора каприлата кобальта в толуоле; 2 и 2' — спектр в период от смешения компонентов реакции до 25%-ной; 3 и 3' — спектр при 50%-ной глубинах реакции.

б: Каприлат кобальта предварительно растворен при нагревании в ФИ;  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 3$ ,  $c = 2$  моль/л,  $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $20^\circ$ ; 1 и 1' — спектр раствора каприлата кобальта в смеси ФИ и толуола (после прогрева); 2 и 2' — спектр в период от смешения компонентов реакции до 25%-ной глубины реакции; 3 и 3' — спектр при 50%-ной; 4 и 4' — спектр при 75%-ной; 5 и 5' — спектр при 100%-ной глубинах реакции; 6 и 6' — спектр через двое суток после окончания реакции.

в: Каприлат кобальта предварительно растворен при нагревании в ФИ; перед началом опыта введен БФУ, концентрация БФУ 1,5 моль/л,  $c_{\text{ФИ}}/c_{\text{БС}} = 1$ ,  $c = 0,5$  моль/л,  $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $20^\circ$ ; 1 и 1' — спектр раствора каприлата кобальта в смеси ФИ с толуолом в присутствии БФУ; 2 и 2' — спектр в период от смешения компонентов реакции до 25%-ной глубины реакции; 3 и 3' — спектр при 50%-ной; 4 и 4' — спектр при 80%-ной глубинах реакции

проявляется в условиях, когда соотношение уретан : спирт велико, указывает на то, что уретан образует менее прочные комплексы, чем спирт.

Большинство комплексов кобальта, о существовании которых свидетельствует наличие соответствующих полос в ЭСП, образуется при простом смешении компонентов. Исключение составляет комплекс кобальта, характеризующийся поглощением при 520 и 1170 мкм (табл. 1, опыт II). Его образование наблюдается только при нагревании до 80—90° раствора каприлата кобальта с ФИ и толуолом. Этот комплекс растворим в смеси толуола с изоцианатом, в то время как без нагревания образуется иной комплекс, нерастворимый в этой смеси.

Сопоставление кинетических (рис. 1, кривые 1, 2, 3) и спектроскопических (рис. 2, 3, а и б) данных показывает, что комплекс кобальта, получаемый после прогрева каприлата кобальта в изоцианате, обладает высокой каталитической активностью в реакции образования уретанов.

Для выяснения природы наиболее активно действующего комплекса был выделен продукт реакции каприлата кобальта с ФИ. Для этого каприлат кобальта (0,02 моль/л) нагревали с ФИ (3 моль/л) в толуоле при 80—90° в течение 30 мин. После удаления растворителя и непрореагировавшего ФИ в вакууме (0,001 мм) оставшееся кристаллическое вещество многократно промывали при комнатной температуре толуолом для удаления оставшегося каприлата кобальта и возможных продуктов циклизации ФИ. Все операции проводили в вакууме, поскольку полученное соединение при контакте с воздухом разлагается.

Кинетические измерения показали, что выделенное соединение\*, которое, как и каприлат кобальта, вероятно, представляет собой внутренний комплекс, обладает весьма высокой каталитической активностью в реакции образования БФУ. В электронном спектре этого соединения имеются полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 530, 560$  и  $1170$  мкм, причем коэффициент экстинкции наибольший в области  $\lambda_{\text{макс}} = 530$  мкм; каприлат кобальта имеет полосы поглощения  $\lambda_{\text{макс}} = 570$  и  $1170$  мкм (см. табл. 1, опыт I).

Согласно данным ЭСП, молекулы БС, при отсутствии предварительного нагревания изоцианата с каприлатом кобальта, образуют более прочные комплексы с катализатором, чем изоцианат. Это следует из того, что в начале реакции, независимо от способа смешения компонентов реакции, при отсутствии предварительного прогрева каприлата кобальта с изоцианатом образуются, в основном, спиртовые комплексы кобальта, о чем свидетельствует наличие соответствующих полос поглощения с высокой оптической плотностью (табл. 1, опыт III, рис. 2, 3, а и б). Указанные комплексы кобальта не обладают каталитической активностью в данной реакции; в случае избытка спирта ( $c_{\text{ФИ}}:c_{\text{БС}} \leq 0,33$ ) скорость реакции в присутствии каприлата кобальта равна скорости некатализируемой реакции (рис. 1, кривая 4 и 4', рис. 4). Отсутствие каталитического действия спиртовых комплексов каприлата кобальта в указанной реакции, вероятно, обусловлено экранированием поля  $\text{Co}^{2+}$  молекулами спирта.

Легкость образования спиртовых комплексов можно наблюдать даже в условиях предварительного прогрева ФИ с каприлатом кобальта в растворе толуола. После введения спирта (рис. 3, а, кривые 2 и 2') оптическая плотность в области  $\lambda_{\text{макс}} = 520$  мкм уменьшается и появляется соответствующая полоса поглощения для спиртовых комплексов каприлата кобальта (1195 мкм). Происходящее при этом разбавление за счет спирта должно вызывать уменьшение оптической плотности не более, чем в 1,1 раза (рис. 3, а).

\* Элементарный анализ выделенного соединения (С 59,9%, Н 8,03%, N 3%, Со 12,2%) соответствует формуле:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{Co} - \text{N} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$

(ИК-спектры показали отсутствие N=C=O-группы).

По мере протекания реакции возрастает интенсивность в области 520 — 560 мкм и падает в области 1195 мкм, что сопровождается одновременным возрастанием скорости реакции.

Как отмечалось, увеличение скорости по мере протекания реакции обусловлено не только уменьшением концентрации неактивных спиртовых комплексов каприлата кобальта и образованием каталитически активных смешанных комплексов каприлата кобальта с ФИ и БС, но и участием БФУ в образовании каталитически активных комплексов (рис. 1). Вхождение уретана в каталитический комплекс подтверждается более быстрым ростом оптической плотности полосы поглощения при 560 мкм, характерной для комплекса каприлата кобальта с уретаном, по сравне-

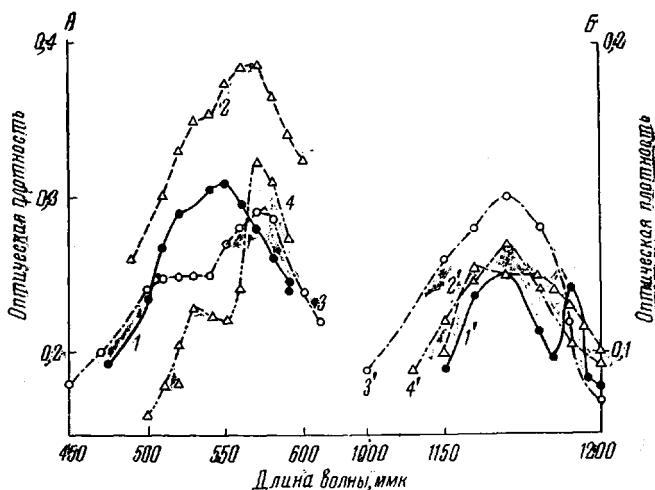


Рис. 5. ЭСП растворов каприлата кобальта в толуоле в присутствии изоцианата или спирта при различных температурах;  $c_0 = 0,015$  моль/л: 1 и 1' — каприлат кобальта + БС + толуол, 20°,  $c_{БС} = 2,5$  моль/л; 2 и 2' — каприлат кобальта + БС + толуол, 60°; 3 и 3' — каприлат кобальта + ФИ + толуол (предварительно прогретый),  $c_{ФИ} = 2,5$  моль/л, 20°; 4 и 4' — то же, 60°  
А — для 1—4, Б — для 1'—4'

нию с полосой при 520 мкм (рис. 2, 3, а и б, кривые 3, 4, 5, 6, табл. 1, опыт IV).

Комплексы модифицированного прогревом с изоцианатом кобальтового катализатора, в состав которых входит в качестве лиганда уретан, обладают в системе наибольшей каталитической активностью, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 1, кривая 5 и рис. 4, в).

Согласно полученным результатам (рис. 1, кривая 5), при трехкратном избытке БФУ по отношению к реагирующим компонентам и наличии модифицированного прогревом с ФИ каприлата кобальта приведенная скорость реакции сразу приобретает почти максимальное значение и слабо возрастает во времени, что объясняется постоянством состава комплексов каприлата кобальта с ФИ и уретаном (рис. 4, в, кривые 2, 3, 4). Можно думать, что более высокая скорость образования уретана в присутствии комплексов с участием изоцианата, особенно уретана, и соответственно эффекты автокатализа уретаном, связаны с тем, что эти молекулы образуют менее прочные комплексы с каприлатом кобальта, чем БС. Вследствие этого, они меньше экранируют поле кобальта, что обуславливает большую его реакционную способность в процессах активации молекулы изоцианата.

Существенно отметить, что влияние температуры на приведенную скорость каталитической реакции подтверждает выводы о различной каталитической активности комплексов каприлата кобальта.

Как следует из рис. 5 (кривые 1, 1' и 2, 2') повышение температуры от 20 до 60° приводит к довольно резкому изменению спектров комплек-

сов каприлата кобальта со спиртом (согласно этим данным концентрация таких комплексов с ростом температуры понижается и в меньшей степени влияет на спектры соединений кобальта в присутствии изоцианата (кривые 3, 3' и 4, 4')). В соответствии с этим, согласно данным табл. 2 (опыты 2 и 2') при 30° в условиях избытка спирта наблюдается значительный катализ реакции в присутствии каприлата кобальта, практически отсутствующей при 12° (табл. 2, опыт 1 и 1').

Температурный коэффициент реакции синтеза уретана, оцененный по приведенным скоростям процесса при различных температурах и 25—30%-ной глубине превращения в результате изменения состава комплексов и увеличения их каталитической активности, с ростом температуры также изменяется. Как следует из табл. 2 (опыты 3, 4, 5), при переходе от низких температур к высоким температурный коэффициент возрастает.

Таблица 2

Влияние температуры на энергию активации и приведенную скорость реакции образования бутилфенилуретана

Опыт, №	Мольное соотношение ФИ : СБС	Условия проведения реакции	Температура, °С	$k \cdot 10^4$ , л/моль·сек	$E_{акт}$ , ккал/моль	
1	0,33	Спирт выдержан с $Co^{2+}$	12	2,6	11,7	
2			30	15,4		
1'	0,33	Некатализируемая реакция	12	2,4	5,6	
2'			30	4,3		
3	1	Все компоненты смешаны сразу	2,5	5,3		
4	1		То же	12,3		7,75
5	1		» »	29,9		31,8
6	1		» »	50		200

\* При конверсии 25—30%.

\*\* Из-за изменения приведенной скорости реакции в ходе процесса приведенные значения энергии активации характеризуют температурный коэффициент скорости процесса при конверсии от 25 до 30%.

Таким образом, при сопоставлении ЭСП, снятых в течение реакции, с кинетикой процесса обнаружено наличие комплексов  $Co^{2+}$  различного состава, обладающих разной каталитической активностью. Этот эффект особенно резко проявляется в присутствии модифицированного катализатора, получаемого путем прогрева каприлата кобальта с изоцианатом. Максимальную каталитическую активность проявляют смешанные комплексы кобальта с ФИ и уретаном. Вхождение уретана в состав комплекса вызывает ускорение реакции по мере протекания процесса.

### Выводы

1. Путем одновременного изучения кинетики процесса и электронных спектров поглощения выявлен ряд особенностей каталитического синтеза бутилфенилуретана в присутствии соединений  $Co^{2+}$ .

2. Спектрофотометрическим методом показано, что компоненты реакции синтеза бутилфенилуретана образуют комплексы с каприлатом  $Co^{2+}$ , причем порядок и способ смешения катализатора с реагентом определяют тип и активность образующегося комплекса.

3. Установлено, что наиболее прочные и наименее активные комплексы с катализатором образуют молекулы спирта, которые, экранируя поле  $Co^{2+}$ , затрудняют активацию молекул изоцианата.

4. Найдено, что предварительный прогрев каприлата кобальта с фенолизотиоцианатом приводит к образованию модифицированного, более активного катализатора; наибольшая активность такого катализатора наблюдается, если в состав его комплексов входит продукт реакции — уретан.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности  
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
10 V 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Britain, P. J. Gemeinhardt, J. Appl. Polymer Sci., 4, 207, 1960.
2. H. A. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 7, 85, 1963.
3. J. Robins, J. Appl. Polymer Sci., 9, 821, 1965.
4. И. А. Пронина, Ю. Л. Спирин, А. А. Благодирова, С. М. Арефьева, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 161, 362, 1965.

---

#### KINETICS AND ELECTRON SPECTRA OF REACTION OF URETHANE FORMATION IN PRESENCE OF COBALT COMPOUNDS

*I. A. Pronina, Yu. L. Spirin, A. A. Blagodarova,  
A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev*

#### Summary

Reaction of urethane synthesis on example of phenylisocyanate and *n*-butylalcohol in hydrocarbon medium in presence of  $\text{Co}^{+2}$ -caprilate has been studied with dilatometric and spectrophotometric methods. Reaction rate is increased in course of the reaction due to change of composition of  $\text{Co}^{+2}$ -complexes with the reaction components and increase of their activity that has been proved with spectral study. Order and way of mixing of catalyst with the components of the system determines the type of the complex and effects catalytic activity. At reaction of cobalt caprilate with alcohol ligand molecules shield the field of  $\text{Co}^{+2}$  and hinder activation of isocyanate molecules. Prior heating of the catalyst with phenylisocyanate results in modified, more active catalyst. The rate increase in course of the reaction is conditioned by participation of reaction product (urethane) in formation of active complexes of  $\text{Co}^{+2}$  with ligands.

---