

УДК 66.095.26:678.664

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
КАПРИЛАТА КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ УРЕТАНОВ

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

Кинетические исследования реакции изоцианатов со спиртами, лежащей в основе синтеза ценных полимерных материалов — полиуретанов, главным образом проводились на модельных системах с монофункциональными компонентами. Вопрос о влиянии среды на скорость реакции образования уретанов исследован рядом авторов [1—4].

Однако все эти работы посвящены в основном изучению некатализуемой или катализуемой третичными аминами реакции образования уретанов.

В работах [1, 2] было найдено, что замена углеводородного растворителя на электронодонорный (эфиры) понижает скорость некатализуемой реакции образования уретана. Эти данные были объяснены понижением активности водорода спирта вследствие образования комплексов спирт — эфир за счет водородных связей. В присутствии оловоорганических катализаторов также наблюдалось понижение скорости реакции образования уретанов в среде нециклических эфиров [5].

Ранее [6], при изучении кинетики процесса каталитического синтеза уретана в углеводородной среде, нами было обнаружено, что активирующее действие каприлата Co^{2+} зависит от соотношения реагентов и условий проведения реакции. Методом спектрофотометрии было установлено, что катализатор (каприловокислый кобальт) образует комплексы с компонентами реакции (изоцианатом, спиртом, уретаном), обладающие, согласно кинетическим данным [7], различной каталитической активностью. Были обнаружены также комплексы кобальта с растворителем — тетрагидрофураном (ТГФ) [6].

Наибольшая активность катализатора достигается при образовании нового соединения кобальта при предварительной обработке каприлата кобальта фенилизоцианатом [8].

Настоящее исследование посвящено изучению влияния электронодонорного растворителя (ТГФ) на кинетику реакции образования уретана, катализируемую каприлатом кобальта. В качестве исходных компонентов реакции были выбраны фенилизоцианат и *n*-бутиловый спирт. Растворителями служили толуол, ТГФ и смесь растворителей, состоящая из толуола с добавкой ТГФ (концентрация 1 моль/л в толуоле).

Скорость реакции определяли дилатометрическим методом. Исходные вещества и катализатор очищали по методике, описанной ранее [2, 6]. Заполнение дилатометра, дозировку исходных компонентов и катализатора и кинетические измерения осуществляли в условиях вакуума [6].

Исследовалось влияние изменения отношения фенилизоцианат (ФИ) — спирт* ($c_{\text{И}} / c_{\text{сп}}$) и порядка смешения компонентов на скорость реакции в различных средах. Так, введение катализатора варьировали следующим образом: а) все компоненты смешивали одновременно; б) катализатор предварительно растворяли в спирте; в) катализатор предварительно растворяли в ФИ при 80—90°. Суммарную концентрацию реагентов (c) при синтезе уретана варьировали от 0,5 до 2 моль/л. Скорость реакции определяли при 12° и постоянной концентрации каприлата кобальта, равной $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

* Здесь и далее $c_{\text{И}}$ и $c_{\text{сп}}$ — концентрации ФИ и *n*-бутилового спирта соответственно.

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что процесс синтеза бутилфенилуретана в присутствии каприлата Co^{2+} протекает нестационарно во всех изученных нами средах, количественные зависимости скорости от концентрации спирта или изоцианата трудно было оценить. Качественное сопоставление данных о влиянии среды проводили при одинаковой концентрации реагентов и катализатора по приведенным скоростям (\bar{v}), т. е. по скоростям, отнесенным к единице концентрации *n*-бутилового спирта ($c_{\text{сп}}$) и фенилизоцианата ($c_{\text{и}}$). Кинетические зависимости приведены на рис. 1—4 в виде кривых, построенных в координатах $\bar{v} = v/c_{\text{и}} \cdot c_{\text{сп}}$ — конверсия (%), где v — скорость процесса в данный момент времени.

Согласно кинетическим кривым (рис. 1, 2), при одновременном смешении компонентов реакции приве-

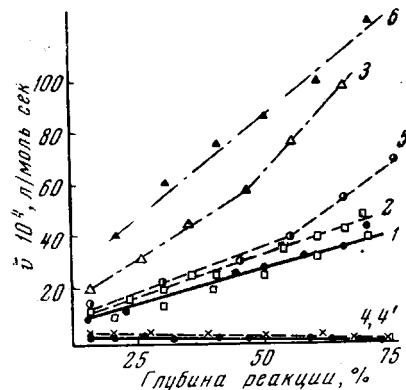


Рис. 1

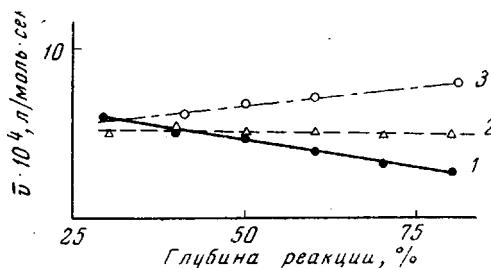


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости реакции от глубины при одновременном смешении компонентов реакции в различных средах; концентрация $\text{Co}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 12° :

1 — в толуоле, $c = 2$ моль/л, $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} = 1$; 2 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c = 2$ моль/л, $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} = 1$; 3 — в ТГФ, $c = 2$ моль/л, $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} = 1$; 4 — в толуоле, $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} = 3$, $c_{\text{i}} = 1,5$ моль/л, $c_{\text{сп}} = 0,5$ моль/л; 5 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} = 3$, $c_{\text{i}} = 1,5$ моль/л, $c_{\text{сп}} = 0,5$ моль/л; 6 — в ТГФ, $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} = 3$, $c_{\text{i}} = 1,5$ моль/л, $c_{\text{сп}} = 0,5$ моль/л; 4' — некаталлизируемая реакция в толуоле, $c = 2$ моль/л, 15°

Рис. 2. Влияние избытка спирта на приведенную скорость реакции образования уретана в различных средах $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} = 0,33$ при 12° :

1 — в толуоле, $c_{\text{сп}} = 1,5$ моль/л, $c_{\text{i}} = 0,5$ моль/л; 2 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c_{\text{i}} = 0,5$ моль/л, $c_{\text{сп}} = 1,5$ моль/л; 3 — в ТГФ, $c_{\text{i}} = 0,5$ моль/л, $c_{\text{сп}} = 1,5$ моль/л

денная скорость и, следовательно, активность катализатора возрастает при введении в систему ТГФ.

Из рис. 1 также видно, что активность катализатора увеличивается во всех средах с увеличением конверсии. При наличии избытка спирта наблюдается отклонение от этой зависимости (рис. 2).

Как следует из рис. 1, активность катализатора зависит также от значений отношения $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}}$ (кривые 1, 4) и рис. 2 (кривая 1); катализатор наиболее активен в среде толуола при эквимолекулярном соотношении реагентов, а в среде ТГФ или в смеси толуола с ТГФ — при наличии избытка изоцианата ($c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} > 1$) (рис. 1, кривые 2, 5 и 3, 6).

При этом в среде толуола при $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} \approx 3$ происходит выпадение в осадок образующихся комплексов кобальта с исходными компонентами вследствие слабой растворимости их в толуоле [7], что, видимо, и обуславливает низкую скорость реакции (рис. 1, кривая 4). В условиях проведения реакции в ТГФ или в толуоле с ТГФ (1 моль/л) образование нерастворимого осадка не имеет места.

При проведении процесса в избытке спирта по отношению к изоцианату ($c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} \approx 0,33$) (рис. 1 и 2) активность катализатора уменьшалась по сравнению с эквимолекулярной смесью и избытком изоцианата, причем в среде толуола (рис. 2, кривая 1) в этих условиях наблюдается понижение приведенной скорости с глубиной процесса. В присутствии ТГФ

(1 моль/л) и в среде ТГФ понижения скорости с глубиной превращения не происходит (в среде ТГФ даже имеет место некоторое возрастание скорости (см. рис. 2, кривые 2, 3).

Существенное влияние на активность катализатора оказывает способ его введения в систему. Ранее было показано, что в среде толуола предварительный контакт катализатора со смесью ФИ с толуолом (при соотношении последних 1:1) при 80—90° вызывал значительное увеличение катализитической активности каприлата кобальта вследствие образования нового соединения кобальта в этих условиях [8]. При проведении реакции в среде ТГФ предварительный контакт катализатора с ФИ* при 80—90°

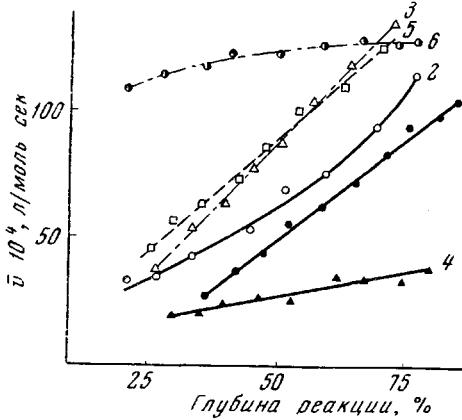


Рис. 3

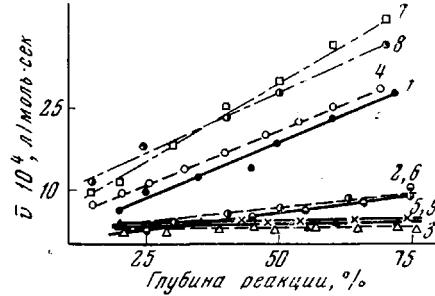


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости реакции от глубины превращения при предварительном контакте каприлата кобальта с ФИ в различных средах при 12°:

1 — в толуоле, $c_i = 2$ моль/л, $c_{sp}/c_{sp} = 1$; 2 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c_i = 2$ моль/л, $c_{sp}/c_{sp} = 1$; 3 — в ТГФ, $c_i = 2$ моль/л, $c_{sp}/c_{sp} = 1$; 4 — в толуоле, $c_i = 1,5$ моль/л, $c_{sp} = 0,5$ моль/л, $c_i/c_{sp} = 3$; 5 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c_i = 1,5$ моль/л, $c_{sp} = 0,5$ моль/л, $c_i/c_{sp} = 3$; 6 — в ТГФ, $c_i = 1,5$ моль/л, $c_{sp} = 0,5$ моль/л, $c_i/c_{sp} = 3$.

Рис. 4. Влияние предварительного контакта каприлата Co^{2+} со спиртом на приведенную скорость реакции образования уретана в различных средах, при 12°:

1 — в толуоле, $c_{sp}/c_{sp} = 1$, $c_i = 1$ моль/л, $c_{sp} = 1$ моль/л; 2 — в толуоле, $c_{sp}/c_{sp} = 3$, $c_i = 1,5$ моль/л, $c_{sp} = 0,5$ моль/л; 3 — в толуоле, $c_{sp}/c_{sp} = 0,33$, $c_i = 0,5$ моль/л, $c_{sp} = 1,5$ моль/л; 4 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c_{sp}/c_{sp} = 1$, $c_i = 1$ моль/л, $c_{sp} = 1$ моль/л; 5 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c_{sp}/c_{sp} = 3$, $c_i = 1,5$ моль/л, $c_{sp} = 0,5$ моль/л; 6 — в толуоле, 1 моль/л ТГФ, $c_{sp}/c_{sp} = 0,33$, $c_i = 0,5$ моль/л, $c_{sp} = 1,5$ моль/л; 7 — в ТГФ, $c_{sp}/c_{sp} = 1$, $c_i = 1$ моль/л, $c_{sp} = 1$ моль/л; 8 — в ТГФ, $c_{sp}/c_{sp} = 3$, $c_i = 1,5$ моль/л, $c_{sp} = 0,5$ моль/л; 9 — в ТГФ, $c_{sp}/c_{sp} = 0,33$, $c_i = 0,5$ моль/л, $c_{sp} = 1,5$ моль/л.

вызывает незначительное увеличение активности катализатора (рис. 1, 3, кривые 3).

Только в условиях избытка ФИ по отношению к спирту ($c_i/c_{sp} = 3$) модификация катализатора путем его прогрева с ФИ при 80—90° вызывала увеличение скорости процесса в присутствии ТГФ (рис. 3, кривые 4, 5, 6).

В случае предварительного контакта катализатора с *n*-бутиловым спиртом наблюдается значительное понижение приведенной скорости реакции образования бутилфенилуретана в исследованных средах (рис. 4). Наибольшее значение приведенной скорости в этих условиях было получено при проведении реакции в ТГФ при $c_i/c_{sp} = 1$ или 3 (рис. 4, кривые 7, 8).

Рассмотрение полученных результатов показывает, что активность ка-

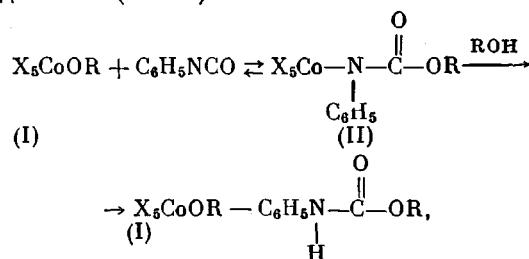
* Было обнаружено, что при концентрации каприлата кобальта $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в присутствии ТГФ протекает олигомеризация ФИ (был выделен триизоцианурат); вследствие этого для исключения процесса полимеризации предварительный контакт катализатора с изоцианатом проводили только в среде толуола. В среде ТГФ в условиях рабочей концентрации катализатора ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и 12° олигомеризация ФИ не имела места.

тализатора при синтезе бутилфенилуретана зависит от многих факторов: от способа введения каприлата кобальта в систему, состава реакционной смеси, конверсии. Из результатов проведенного исследования также видно, что замена толуола на ТГФ увеличивает скорость реакции. В некатализируемой реакции такое изменение среды приводит к снижению скорости из-за образующихся комплексов тетрагидрофуран — спирт [1, 2].

В работах [9—11], где недостаточно варьировались условия проведения процесса, найденные нами зависимости не были обнаружены и рассматривались только комплексы катализатора с реагентами постоянного состава.

Полученные результаты хорошо согласуются со схемой процесса, предложенной для случая катализа в углеводородной среде [7, 8].

В работах [7, 8] на основании кинетических и спектрофотометрических исследований реакции, а также анализа выделенного катализически активного комплекса кобальта был сделан вывод о протекании реакции путем внутрекомплексного присоединения ФИ к алкоголятному (в начальной стадии — к каприлатному) аниону с последующим алкоголизом полученного соединения (схема).



где X — различные лиганды, состоящие из спирта, ТГФ (в случае проведения реакции в ТГФ), каприлатного аниона.

Спектрофотометрические данные свидетельствуют, что в изучаемой системе комплексные соединения кобальта имеют октаэдрическую конфигурацию, т. е. кобальт соединен с шестью лиганндами [12].

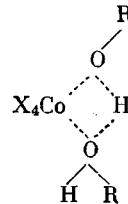
Реакция инициирования, т. е. присоединение изоцианата к каприлату кобальта, требует относительно жестких условий [8].

Концентрация комплексов (II) и природа лигандов существенно зависят от свойств среды и реагентов.

Полученные результаты приводят к выводу, что спирт имеет наибольшую способность к комплексообразованию по сравнению с ТГФ, изоцианатом и уретаном; в избытке спирта по отношению к изоцианату катализ практически отсутствует (рис. 4, кривые 7, 8).

Одной из причин высокой активности спирта в образовании комплексов, вероятно, является наличие относительно благоприятных стерических факторов при взаимодействии спирт — кобальт.

Не исключено также, что высокая стабильность комплексов кобальта со спиртом связана с возможным образованием внутрекомплексных водородных связей типа



Наличие внутрекомплексной водородной связи приводит также и к снижению активности алкоголятного аниона.

В противоположность спирту введение ТГФ (особенно при $c_{\text{и}}/c_{\text{сп}} > 1$) приводит к значительной активации кобальтового катализатора.

В соответствии с этим в присутствии ТГФ наблюдается несколько более слабая зависимость кинетического поведения системы от способа подготовки катализатора и порядка смешения компонентов. Последнее свидетельствует о том, что в полярной среде стадия инициирования протекает с более высокой скоростью. Дополнительным доказательством активирующей роли ТГФ в реакции синтеза уретана является протекание в этом случае реакции образования циклических тримеров ФИ в присутствии каприлата кобальта при комнатной температуре, в то время как в углеводородной среде эта реакция протекает при повышенных температурах [8].

Механизм активации, вероятно, в основном сводится к понижению равновесной концентрации спиртовых комплексов и индуктивному влиянию ТГФ через кобальт на соответствующий анион (карбоксильный, алкоголятный, уретановый), к которому присоединяется ФИ.

Одной из причин повышенной активности соединений кобальта при высоких, по сравнению со спиртом, концентрациях изоцианата ($c_{\text{и}} / c_{\text{сп}} = 3$) в присутствии ТГФ, по-видимому, является значительно более высокая растворимость образующихся в этих условиях комплексов катализатора в ТГФ, по сравнению с углеводородной средой.

Таким образом, следует отметить, что механизм катализа солями кобальта является, по крайней мере, двухстадийным процессом, включающим стадию присоединения изоцианата к алкоголятному аниону — лиганду и стадию алкоголиза полученного комплекса. Имеющиеся литературные данные дают некоторые основания полагать, что предлагаемый механизм характерен не только для кобальта. Аналогичный механизм предложен для случая катализа процесса синтеза уретана оловоорганическими соединениями [13].

В заключение отметим, что особенностью катализитического синтеза уретана в присутствии соединений кобальта является образование комплексов с реагентами, продуктом реакции — уретаном и растворителем (в полярных средах) различного состава и различной каталической активности. При этом, в зависимости от электронной способности лигандов, образующиеся комплексы либо дезактивируют катализатор, полностью экранируя его поля (спирт), либо активируют катализическую систему (ТГФ, уретан), что объясняет наблюдавшийся («синергический») эффект растворителя и катализатора.

Отмечавшаяся в [10, 14, 15] неаддитивность влияния на процесс смешанных катализаторов — третичных аминов и органических соединений металлов переменной валентности говорит в пользу предполагаемой схемы элементарных реакций.

Выводы

1. Исследована кинетика реакции синтеза бутилфенолуретана, катализируемая каприлатом кобальта в различных средах.
2. Найдено, что активность катализитических комплексов кобальта зависит от среды, соотношения реагентов и условий проведения реакций.
3. В противоположность некатализируемой реакции замена углеводородной среды на тетрагидрофуран обусловливает возрастание скорости реакции катализитического синтеза уретана.
4. На основании полученных результатов предложен двухстадийный механизм реакции синтеза уретана в присутствии каприлата кобальта, включающий стадию присоединения изоцианата к алкоголятному аниону — лиганду комплекса кобальта и стадию алкоголиза полученного комплекса с образованием алкоголята кобальта и уретана.

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

Поступила в редакцию
27 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Baker, M. M. Davies, J. Gaunt, J. Chem. Soc., 1949, 24.
2. И. А. Пронина, Ю. Л. Спирин, А. А. Благонравова, С. М. Арефьевая, А. Р. Гантмакер, Кинетика и катализ, 7, 439, 1966.
3. S. Erhaim, A. E. Woodward, R. R. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1326, 1958.
4. Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, Кинетика и катализ, 6, 544, 1965; 8, 54, 1967.
5. K. C. Frish, S. L. Reegen, B. Thir, International Symposium on Makromolecular Chemistry, Prague, 1965, preprint 263.
6. И. А. Пронина, Ю. Л. Спирин, А. А. Благонравова, С. М. Арефьевая, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 161, 362, 1965.
7. И. А. Пронина, Ю. Л. Спирин, А. А. Благонравова, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А10, 692, 1968.
8. Ю. Л. Спирин, И. Н. Пронина, А. А. Благонравова, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б9, 564, 1967.
9. J. W. Britain, P. G. Gemehardt, J. Appl. Polymer Sci., 4, 207, 1960.
10. H. A. Smith, ibid., 7, 85, 1963.
11. J. Robins, ibid., 9, 821, 1965.
12. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, изд-во «Мир», 1964, стр. 312.
13. J. Bloodworth, A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1965, 5238; Proc. Chem. Soc., 1963, 264; Chem. Commun., 1963, 24.
14. F. G. Willeboorde, F. F. Gritchfield, R. L. Mecker, J. Cellular Plast., 1, 76, 1965.
15. G. P. Mack, Fiber Plast., 21, 342, 1960.

EFFECT OF MEDIUM ON CATALYTIC ACTIVITY OF COBALT CAPRYLATE IN URETHANE SYNTHESIS

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

Summary

Kinetics of butylphenylurethane synthesis in presence of cobalt caprilate in toluene and in electrodonor solvent (tetrahydrofuran) have been studied dilatometrically. The reaction is shown to be nonstationary. Activity of catalytic complexes depends on concentration and ratio of the reactants. Tetrahydrofuran promotes the reaction. Two-stage mechanism of urethane catalytic synthesis including addition of isocyanate to alcoxide anion which is ligand of cobalt complex with following alcoholysis of the compound obtained to cobalt alcoxide and urethane has been proposed.
