

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1972

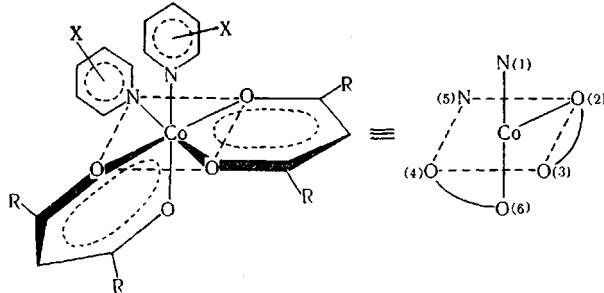
УДК 541.49 : 542.973 : 678.664

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АДДУКТОВ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ К *бис-(β-ДИКЕТОНАТО)-КОБАЛЬТУ* В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев,  
В. Т. Балан*

Катализически активными в реакции образования полиуретанов оказались многочисленные соединения самой различной природы (оксиды и соли различных металлов, алифатические и ароматические амины, металлоорганические и координационные соединения [1]). В последнее время появились указания на высокую эффективность в этой реакции комбинированных катализаторов, состоящих из какой-либо соли металла (карбоксилаты диалкилолова [2—4], ацетилапетонаты некоторых металлов [5—7]) и одного из третичных аминов (триэтиламин, трициклогексиламин и т. п.). Последние выступают в качестве сокатализаторов. Существенно, что катализическая активность такой комбинированной системы оказывается более высокой, чем сумма активностей отдельных компонентов комбинированного катализатора. Однако практическое применение катализаторов данного типа не всегда возможно в связи с рядом неблагоприятных качеств, присущих третичным аминам (высокая летучесть, неприятный запах, деструктирующее воздействие на готовый полимер). В то же время сам факт резкого повышения катализической активности различных производных металлов в присутствии добавок третичных аминов представляет несомненный интерес. Последнее тем более существенно, что в процессах полимеризации диеновых и некоторых других типов полимеров модификация металлоорганических катализаторов донорно-акцепторными соединениями оказывается чрезвычайно эффективной [8, 9]. Применительно к полиуретанам систематические работы подобного типа практически отсутствуют. В то же время упомянутые выше источники, а также данные работы [10] позволяют считать, что модификация металлоорганических или координационных катализаторов уретанообразования различными соединениями электронодонорного типа может рассматриваться как эффективный метод повышения их катализической активности.

Настоящая работа посвящена исследованию катализической активности широкого круга аддуктов гетероциклических и ароматических аминов к *бис-(β-дикетонато)-cobальту* (II) в реакции



образования полидизиленгликольадипинатуретана.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Свойства применявшихся в работе полидизиленгликольадипината (П-1) и 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) подробно описаны в [11]. Метод приготовления и основные характеристики аддуктов ароматических и гетероциклических аминов с *бис-(β-дикетонато)-cobальтом* приведены в [12].

**Методика эксперимента.** Условия проведения экспериментов и метод исследования кинетики описаны в [11]. Так же, как и в [11], в качестве меры катализитической активности наряду со значениями кинетических параметров использована относительная активность, представляющая собой отношение константы скорости катализируемой реакции к произведению константы скорости реакции в отсутствие катализатора на абсолютную величину концентрации катализатора. Концентрация рассматриваемых аддуктов в реакционных смесях составляла 0,01 моль/моль П-1.

### Обсуждение результатов

Результаты исследования кинетики взаимодействия П-1 с 2,4-ТДИ в присутствии аддуктов ароматических и гетероциклических аминов с бис-( $\beta$ -дикетонато) кобальтом представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Кинетические параметры реакции П-1 с 2,4-ТДИ в хлорбензоле в присутствии соединений  $\text{CoA}_2 \cdot 2\text{L}$  ( $c = 0,3$  моль/л)

$\beta$ -дикетоны	Амины	$k \cdot 10^4$ (л/моль·сек) при температуре, °С		$E_a$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , ккал/моль·град	Относительная активность при 60°
		40	60			
Без катализатора	—	3,8	8,0	10,0	44,8	1
$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	848,0	1400,0	5,1	49,0	17500
	$\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	987,0	1600,0	4,9	49,6	20000
	$\gamma\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	1125,0	1800,0	4,8	49,8	22500
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	628,0	1100,0	5,7	48,0	13750
	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	833,0	1400,0	5,4	48,5	17500
	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	933,0	1550,0	5,2	48,7	19375
	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	500,0	850,0	5,5	49,2	10625
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	360,0	720,0	7,1	44,5	9000
	$\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	535,0	963,0	6,1	47,0	12037
	$\gamma\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	650,0	1137,0	5,8	47,7	14212
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2$	740,0	1400,0	6,4	45,3	17500
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	178,0	381,0	7,9	43,6	4762
	$\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	302,0	630,0	7,2	44,8	7875
	$\gamma\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	426,0	810,0	6,7	45,7	10125
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	13,8	32,0	8,6	46,4	400
	$\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	20,0	45,0	8,3	46,4	560
	$\gamma\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	28,9	64,0	8,1	46,4	800
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CCOC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	7,2	20,0	10,5	41,5	250
	$\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	10,0	27,0	10,3	41,7	340
	$\gamma\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	13,1	35,0	10,2	41,4	437

Как видно из таблицы, почти все рассмотренные аддукты являются весьма эффективными катализаторами уретанообразования. Последнее тем более интересно, что как бис-(ацетилацетонато) кобальт, так и рассмотренные амины значительно уступают им по своей катализитической активности. Достаточно сказать, что величины констант скорости  $k_{60} \cdot 10^4$  отдельно для бис-(ацетилацетонато) кобальта и, например, пиридина при тех же соотношениях оказались равными 640 и 9,15 л/моль·сек соответственно, что соответствует ускорению процесса в единицах относительной активности при данной температуре в 8000 и 114 раз. При применении бис-(ацетилацетонато) кобальт-2-пиридинина, как катализатора скорость уретанообразования возрастает в 17 500 раз. Использование в качестве электронодоноров метилзамещенных пиридинов привело к еще большему возрастанию активности, причем *пара*-положение метильной группы оказывается более предпочтительным (относительная активность  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинов 20 000 и 22 500 соответственно).

Совершенно аналогичные результаты получены при использовании в качестве электронодоноров анилина и его замещенных. Характерно, что усиление электронодонорных свойств амина за счет соответствующего подбора заместителя сопровождается дальнейшим повышением активности аддукта. Напротив, электроотрицательные заместители понижают эффективность соответствующих аддуктов.

Представляют интерес значения энергии и энтропии активации процесса уретанообразования. Если в случае катализа  $\beta$ -дикетонатами переходных металлов наблюдается лишь незначительное влияние на перечисленные параметры [11], то в случае применения аддуктов ароматических и гетероциклических аминов с бис-(ацетилацетонато)кобальтом

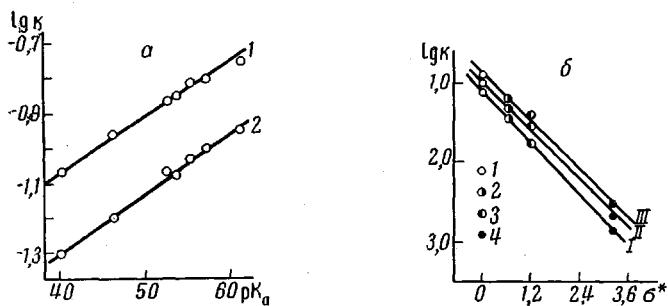


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости реакции II-4 и 2,4-ТДИ в хлорбензоле от основности  $pK_a$  амина в аддуктах аминов с бис-( $\beta$ -дикетонато)кобальтом (а) и от суммарной константы  $\sigma^*$  Тафта заместителей  $\beta$ -дикетонов в аддуктах (б):

а: 1 — 60; 2 — 40°; б: I —  $\text{Co}(\text{R}'\text{COCHCOR}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ; II —  $\text{Co}(\text{R}'\text{COCHCOR}_2)_2 \cdot 2\beta\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ ; III —  $\text{Co}(\text{R}'\text{COCHCOR}_2)_2 \cdot 2\gamma\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ ; I —  $\text{R}' = \text{R} = \text{CH}_3$ ; 2 —  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; 3 —  $\text{R}' = \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; 4 —  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{CF}_3$ .

наблюдается резкое (в два раза и более) понижение энергии активации процесса при одновременном возрастании абсолютной величины отрицательной энтропии активации. Таким образом, в данном случае эффект повышения скорости реакции  $-\Delta S$  обусловлен, главным образом, резким понижением энергии активации. В то же время значения  $-\Delta S$  показывают, что при катализе исследованными аддуктами структурные ограничения, накладываемые на взаиморасположение реагирующих молекул в переходном состоянии, остаются, по крайней мере, столь же жесткими, как и в случае некatalитической реакции.

Исследование каталитической активности аналогичных по структуре аддуктов аминов с бис-( $\beta$ -дикетонато)кобальтом на основе более сложных, чем ацетилацетон, дикетонов (табл. 1) показало, что независимо от природы исходного  $\beta$ -дикетоната каталитическая активность аддуктов его с электронодонорами аминного типа оказывается существенно более высокой.

В полном соответствии с данными работы [11] наиболее каталитически активными оказываются аддукты с бис-(ацетилацетонато)кобальтом. По характеру влияния на энергию активации все рассмотренные аддукты оказываются совершенно аналогичными друг другу.

Достаточно широкий набор аминов в исследованных аддуктах обусловил возможность рассмотрения вопроса о взаимосвязи каталитической активности соответствующих аддуктов с основностью входящих в их состав аминов [13]. Из рис. 1, а следует, что повышение основности амина приводит к возрастанию каталитической активности соответствующих аддуктов. Полученная зависимость  $lg k$  от  $pK_a$  подчиняется уравнению Бренстеда и имеет вид

$$lg k = 0,167 pK_a - 1,735$$

Большой интерес представляет уже упоминавшийся факт резкого понижения энергии активации реакции уретанообразования, характерный для всех рассмотренных катализаторов. Последнее предопределило интерес к исследованию аналогичных по структуре аддуктов на основе 2-бензоил-1,3-индандиона. Изучение каталитической активности 2-бензоил-1,3-индандионатов ряда переходных металлов показывает [11], что координационные соединения с некoplanарными лигандами, выступающие в роли катализаторов уретанообразования, приводят к значительному понижению абсолютной величины отрицательной энтропии активации и некоторому повышению энергии активации. Сравнивая каталитическую

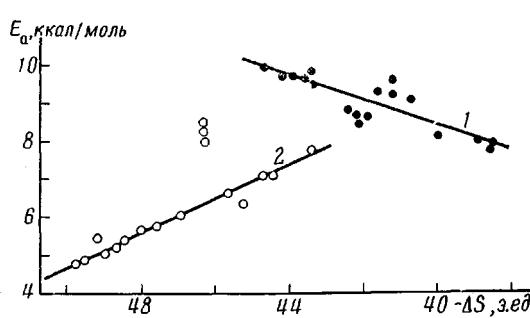


Рис. 2

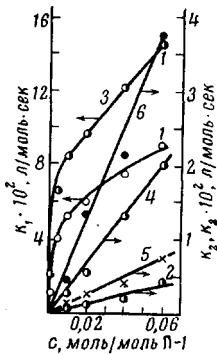


Рис. 3

Рис. 2. Изокинетические кривые процесса взаимодействия П-1 с 2,4-ТДИ в хлорбензоле в присутствии координационных соединений переходных металлов:  
1 — катализ  $\beta$ -дикетонатами (по данным [11]); 2 — катализ аддуктами ароматических и гетероциклических аминов с бис-( $\beta$ -дикетонато)кобальтом

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от концентрации с аддуктами пиридинина ( $k_1$ ),  $a, a'$ -дипиридила ( $k_2$ ) и о-фенантролина ( $k_3$ ) с бис-(ацетилацетато)кобальтом при 20 (1), 40 (2, 3, 4) и 60° (5, 6); 1, 3 —  $k_1$ , 2, 5 —  $k_2$ , 4, 6 —  $k_3$

активность аддуктов пиридинина и некоторых его замещенных в ядре с бис-(2-бензоил-1,3-индандионато)кобальтом и данные [11] ( $E_a = 13,1$  ккал/моль,  $-\Delta S = 31,9$  кал/град·моль) и относительная активность при 60° — 625), мы приходим к выводу, что модификация дикетоната не только не приводит к повышению эффективности, но, напротив, существенно уменьшает ее. Характерно, что уменьшение основности амина сопровождается понижением каталитической активности.

По-видимому, каталитическая активность 2-бензоил-1,3-индандионатов оказывается близкой к предельной для данного типа соединений, поэтому методы повышения каталитической активности, оказавшиеся эффективными применительно к рассмотренным выше  $\beta$ -дикетонатам, не привели к ожидаемым результатам. Интересно, что по уровню значений кинетических параметров система с аддуктами бензоилиндандионатов приближается к некатализируемой реакции.

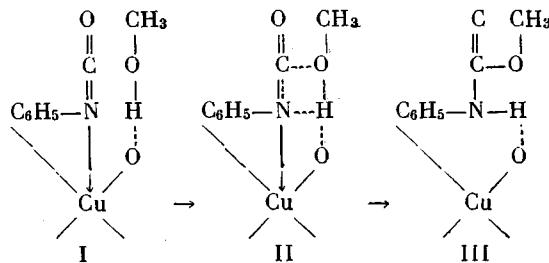
Зависимость логарифма константы скорости процесса от величины суммарной индукционной константы  $\sigma^*$  заместителей в дикетоне (рис. 1, б) аналогична найденной ранее [11] для исходных  $\beta$ -дикетонатов.

Отмеченные выше различия во влиянии исследованных в настоящей работе аддуктов на величину кинетических параметров процесса взаимодействия П-1 с 2,4-ТДИ делали целесообразным построение изокинетических зависимостей и сопоставление их с аналогичными зависимостями для исходных  $\beta$ -дикетонатов по данным [11] (рис. 2).

Имея в виду известную условность полученных данных, поскольку в основе их определения лежат экспериментально найденные значения  $E_a$  и  $-\Delta S$  [14], можно, однако, констатировать, что переход от  $\beta$ -дикетонатов к аддуктам последних с аминами сопровождается резким изме-

нением наклона соответствующих изокинетических кривых. С учетом данных [14] этот факт можно рассматривать, как свидетельство участия в образовании промежуточного реакционно-активного комплекса водородной связи, причем вклад ее оказывается существенно зависящим от природы катализатора.

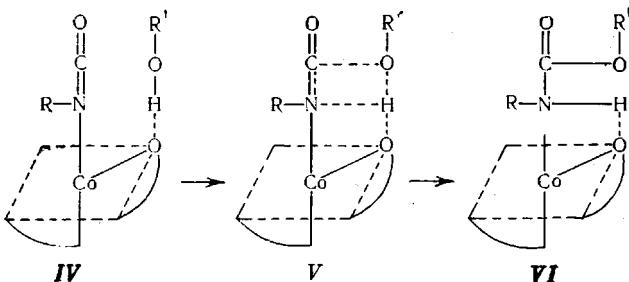
Механизм катализа реакции уретанообразования  $\beta$ -дикетонатами переходных металлов был рассмотрен в работах [15–18]. Вайсфельд [15] предполагает, что катализический эффект ацетилацетонатов связан с образованием комплекса катализатор — изоцианат. В отличие от этого в [16] показано, что катализически активный комплекс возникает при взаимодействии катализатора со спиртом. Некоторые доводы в пользу последнего предположения содержатся в работе [19] и используются для объяснения катализической активности оловоорганических соединений ( $\text{Sn}^{i+}$ ). Существенные результаты по механизму катализа  $\beta$ -дикарбонильными соединениями переходных металлов получены в [17, 18], где на основании кинетического и спектрофотометрического исследований реакции фенилизоцианата с метиловым спиртом высказано предположение о том, что на промежуточном этапе катализического акта образуется тройной комплекс катализатор — изоцианат — спирт, связи в котором возникают, с одной стороны, за счет координирования центральным ионом металла атома азота в изоцианате и, с другой стороны — между кислородом хелатного кольца и атомом водорода гидроксильной группы спирта по схеме



Данная схема катализа представляется нам обоснованной и может быть с некоторыми видоизменениями перенесена на изучаемый нами класс катализаторов. В отличие от рассмотренных в [17], исследуемые соединения являются координационно-насыщенными октаэдрическими. Поэтому актом, предшествующим катализу, является отрыв лигандов (одного или двух) с образованием катализически активного комплекса. По-видимому, следует считать, что легче всего подвержена отрыву молекула амина, на что указывают проведенные ранее [12] термогравиметрические исследования. Полученные в [12] данные указывают также на то, что отрыв одной молекулы амина резко упрочняет связь металла с другой. Поэтому для дальнейшего рассуждения мы примем модель катализически активного комплекса, в котором отсутствует одна молекула амина, и, таким образом, имеется одно свободное координационное место. Обоснованность этого предположения также следует из данных работы [11], в которой показана взаимосвязь каталитической активности координационных соединений с устойчивостью их по отношению к последовательному отщеплению лигандов.

Можно предположить следующую схему катализического акта полимеризации. На первом этапе происходит образование шестикоординированного комплекса, в котором молекула изоцианата присоединяется к кобальту через атом азота, в то время как спирт через гидроксильный водород образует связь с кислородом  $\beta$ -дикетона, лежащим в экваториальной плоскости (схема IV).

Непосредственно акт катализа происходит при образовании тройного промежуточного комплекса, и его электронная природа заключается в перераспределении заряда, создающем возможность полимеризации. Поскольку кислород является более электроотрицательным, чем азот, следует полагать, что перераспределение заряда сопровождается переносом электронной плотности от атома азота изоцианата к кислороду  $\beta$ -дикетонатной группы, связанного посредством водородной связи со спиртом. При этом создается возможность миграции атома водорода и образование полимерного звена, благодаря связи  $\text{C}\cdots\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ .



Заключительная стадия состоит в отрыве конечного продукта от молекулы катализатора, которая, таким образом, оказывается подготовленной к следующему акту катализа (продукт VI).

В соответствии с предложенным механизмом эффективность катализатора существенно определяется величиной исходного заряда на атоме Со. Увеличение положительного заряда на Со приводит к оттягиванию заряда с кислорода и азота и приводит к увеличению каталитической активности комплекса. Эффективный положительный заряд Со определяется индукционными свойствами заместителей R, R' хелатных колец, для которых известны константы Тафта [14]. Таким образом, создается возможность независимой проверки предложенного механизма элементарного каталитического акта путем сопоставления относительных каталитических активностей в ряду молекул с различными заместителями  $\beta$ -дикетонатных групп. Соответствующие данные приведены в табл. 1 и на рис. 1, *ε* и свидетельствуют о правильности выбранной модели.

Представляется маловероятным, что в акте катализа участвуют комплексы с двумя свободными координационными местами, образующиеся в результате отрыва двух молекул амина или части дикетона. В этом случае понижение каталитической емкости [20] может послужить причиной уменьшения каталитической активности. Кроме того, как это следует из термогравиметрических данных [12], отрыв первой молекулы амина упрочняет связь со второй. В соответствии с этим образование промежуточного тройного комплекса в условиях отрыва двух молекул амина привело бы к упрочнению связи с изоцианатом и затруднило бы отрыв окончательного продукта реакции от молекулы катализатора. В результате этого третья стадия процесса могла бы лимитировать скорость катализа и затрудняла бы регенерацию катализатора.

С целью проверки этого положения нами была оценена каталитическая активность аналогичных по структуре аддуктов бис-(ацетилацетонато) кобальта с бидентатными азотсодержащими лигандами (табл. 2).

Как следует из полученных данных, активность аддуктов  $\alpha, \alpha'$ -дицирида и *o*-фенантролина действительно оказалась существенно меньшей, причем скорость реакции в их присутствии (см. табл. 1) лишь незначительно превышает скорость некatalитического процесса. Характерно, что при этом претерпевают значительные изменения такие параметры процесса, как энергия и энтропия активации, что также свидетельствует об изменении характера промежуточных продуктов. Более детальный анализ этого явления требует специального рассмотрения.

Полученные результаты подтверждают сделанное предположение и находятся в соответствии с данными [21], из которых яствует экстремальная зависимость константы скорости уретанообразования от константы устойчивости промежуточного комплекса в катализированной соединениями четырехвалентного олова реакции фенилизоцианат — метанол.

Мы хотели бы подчеркнуть еще одно важное, на наш взгляд, обстоятельство. Поскольку реакция полимеризации проводится в условиях

Таблица 2

**Влияние природы азотсодержащих лигандов на катализитическую активность их аддуктов с бис-(ацетилацетонато)кобальтом ( $2^+$ )  
(Концентрация аддукта 0,01 моль/моль П-1)**

Амин	$k \cdot 10^4$ , л/моль·сек		$E_a$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , кал/моль·град
	40°	60°		
Пиридин	848	1400	4,5	50,5
$\alpha, \alpha'$ -Дипиридин	5,1	30,0	18,6	18,5
$\alpha$ -Фенантролин	9,0	45,0	16,6	21

избыточной концентрации катализатора (в области насыщения), нестойкость последнего не оказывает влияния на кинетическую характеристику.

В этих условиях лимитирующей стадией для скорости реакции может являться скорость элементарного катализитического акта. По этой причине, в частности, в условиях насыщения возможна антибатная зависимость катализитической активности от устойчивости комплекса. Рис. 3, на котором показана зависимость скорости реакции от концентрации катализатора в условиях, далеких от насыщения, подтверждает высказанное предположение. В самом деле, более стойкие соединения катализируют в условиях недостаточной концентрации слабее. Поэтому лимитирующей скорость катализа является первая стадия, а именно,— образование свободного координационного места, а не последняя стадия реакции — отрыв окончательных продуктов и регенерация катализатора.

### Выводы

1. Исследована катализитическая активность аддуктов ароматических и гетероциклических аминов с  $\beta$ -дикетонатами двухвалентного кобальта в реакции образования полидиэтиленгликольдицинатуретана.

2. Установлено, что модификация координационных соединений электронодонорными лигандами является эффективным методом повышения их катализитической активности, которая коррелирует с основностью амина и возрастает по мере увеличения последней.

3. Высказано предположение о механизме катализа координационными соединениями переходных металлов. В этом механизме катализитический акт связан с перераспределением заряда в тройном промежуточном комплексе и переносом электронной плотности от атома азота изоцианата к кислороду хелатного кольца, в результате чего атом водорода мигрирует и образуется полимерное звено  $R - N - C - O - R'$ . Обсужда-



ется связь между катализитической активностью и электронодонорными свойствами заместителей хелатных колец.

Институт химии АН МолдССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Farkas, G. A. Mills, Advances of Catalys., 13, 1, 1962.
2. E. F. Cox, F. Hostettler, Paper presented at the Amer. Chem. Soc. Meeting, Boston, 1959.
3. H. W. Wolf, Foam Bulletin, Catalyst Activity in One-Shot Urethan, Foam, E. I. du Pont de Nemours and Co., 1960.
4. Дж. Х. Сайдерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968, стр. 209.
5. Яп. пат. 26718, 1967; РЖХим., 1969, 6C419П.
6. Бельг. пат. 577999 (цит. по ссылке [141] в [7]).
7. Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, изд-во «Мир», 1969, стр. 239.

8. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тиякова, О. К. Шаров, Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968, стр. 46, 54.
  9. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Крепцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, изд-во «Химия», 1969, стр. 159.
  10. Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев, Н. С. Мицул, II Conferință Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată, București, 1970, vol. II, р. 62.
  11. Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев, Н. С. Мицул, Х. Ш. Харитон, Высокомолек. соед., A13, 1532, 1971.
  12. Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, В. Т. Балан, А. А. Десятник, Изв. АН МолдССР, серия биол. и хим. н., 1970, № 6, 69.
  13. А. Альберт, В. Сержен, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 139.
  14. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.
  15. L. B. Weisfeld, J. Appl. Polymer Sci., 5, 424, 1961.
  16. R. Bguenneg, A. Oberth, J. Organ. Chem., 31, 887, 1966.
  17. Т. Э. Липатова, Ю. Н. Низельский, Теорет. и экспер. химия, 4, 622, 1968.
  18. Т. Э. Липатова, Ю. Н. Низельский, Докл. АН СССР, 190, 880, 1970.
  19. О. В. Несторов, Диссертация, 1966.
  20. И. Б. Берсукер, С. С. Будников, Изв. СО АН СССР, серия химич., 3, 140, 1968.
  21. О. В. Несторов, В. Б. Забродин, Ю. Н. Чирков, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, 7, 805, 1966.
- 

**CATALYTIC ACTIVITY OF THE ADDUCTS OF AROMATIC  
AND HETEROCYCLIC AMINES WITH COBALT (II) β-DIKETONATE  
IN POLYURETHANE FORMATION**

**G. N. Marchenko, D. G. Batyr, M. S. Fedoseev, V. T. Balan**

**Summary**

The influence of the adducts of aromatic and heterocyclic amines with cobalt (II) β-diketonate of the type  $\text{CoA}_2 \cdot 2\text{L}$  (where  $\text{A} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{CCOC}_6\text{H}_5$ ;  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ,  $\beta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ,  $\gamma\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2$ ) has been investigated in the reaction of poly(diethylene glycol adipate urethane) formation in chlorobenzene. The effect of the initial β-diketone structure and of the basicity of amines on the values of the kinetic parameters of poly(diethylene glycol adipate urethane) formation has been established. It is supposed that the intermediary hexacoordinated complex catalyst — alcohol — isocyanate participates in the catalytic act. The catalytic activity of the compounds studied is higher than that of dicarbonylic catalysts such as ferric acetylacetone generally used in polyurethane preparation.

---