

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ С ДИЗОЦИАНАТАМИ

II. О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко

В развитие работ по исследованию реакции ароматических диаминов с дизоцианатами [1], приводящей к получению полимочевин, представляло интерес выяснить влияние заместителей в ядре ароматического диамина, N-алкилирования, а также величины алкильного радикала на скорость реакции таких диаминов с дизоцианатами.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения сравнительной реакционной способности 4,4'-диаминодифенилметана, 4,4'-диамино-3,3'-диэтилдифенилметана и их N-алкилзамещенных.

Реакционную способность ароматических диаминов характеризовали скоростью их взаимодействия с дизоцианатом. Изучение скоростей реакций проводили химическим методом, путем количественного определения непрореагировавших диамина и дизоцианата.

Экспериментальная часть

1,6-Гексаметилендиизоцианат, *m*-толуилендиизоцианат и 1,5-нафтилендиизоцианат перед применением перегоняли в вакууме.

4,4'-Дизоцианат-3,3'-диметилдифенилметана получали фосгенированием 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана [2, 3] с последующей перегонкой дизоцианата в вакууме.

Диамины синтезировали конденсацией соответствующих анилинов и толуидинов с формальдегидом [4, 5]. 4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан и N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан очищали двукратной перекристаллизацией из метилового спирта. N,N'-Диэтил- и N,N'-дипропил-4,4'-диаминодифенилметан дважды перегоняли в вакууме. 4,4'-Диаминодифенилметан и его N,N'-диметил- и N,N'-дигидрилзамещенные очищали перегонкой в вакууме и последующей перекристаллизацией из гептана. Константы синтезированных диаминов приведены в табл. 1.

Циклогексанон сушили над безводным сульфатом натрия и перегоняли. Реакции проводили в среде циклогексанона при эквимолекулярном соотношении исходных веществ и концентрации раствора 0,2 моль/л. Температуру реакции поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Методика проведения реакции и определения содержания изоцианатных и аминных групп путем потенциометрического титрования в неводной среде, состоящей из смеси этиленгликоля и *n*-бутилового спирта, описана нами ранее [1].

Скорость реакции характеризовали по степени завершенности реакции *P*, которую определяли, исходя из количества непрореагировавшего дизоцианата и диамина. Поскольку в данной работе все опыты были проведены при строго эквимолекулярном соотношении исходных веществ, количество непрореагировавшего дизоцианата и диамина в ходе реакции оставалось почти одинаковым.

Проведение реакций в циклогексаноне обусловлено тем, что он обладает хорошей растворяющей способностью, имеет высокую диэлектрическую проницаемость, равную 18,3 при 20° , малую упругость паров и достаточно высокую температуру кипения

(156°), что позволяет проводить реакции в широком интервале температур. Применение циклогексанона позволило проводить все изученные нами реакции в растворе, за исключением реакций первичных диаминов, а именно, 4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом, в результате которых образуются полимочевины, растворимые лишь в крезоле и концентрированной серной кислоте. 1,5-Нафтилендиизоцианат также не растворяется

Таблица 1

Физические свойства диаминов

Диамин	Структурная формула	Т. пл.	Т. кип., °C (мм)
4,4'-Диаминодифенилметан		89	216—222 (2—3)
N,N'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан		55	213—216 (1)
N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан		—	225—228 (1)
N,N'-Дипропил-4,4'-диаминодифенилметан		—	253—257 (3—4)
N,N'-Дибутил-4,4'-диаминодифенилметан		44	255—256 (2)
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан		156	—
N,N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан		93,5	—

в циклогексаноне, но с N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметаном и N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном он дает полимочевины, растворимые в циклогексаноне.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения влияния N-алкилирования, а также величины замещающего радикала на реакционную способность диаминов в реакции с диизоцианатами были исследованы реакции 4,4'-диаминодифенилметана, его N,N'-диметил-, N,N'-диэтил-, N,N'-дипропил и N,N'-дибутилзамещенных с 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Реакции проводили при $20 \pm 0,1^\circ$.

Как уже отмечалось, при реакции первичных диаминов, в частности 4,4'-диаминодифенилметана, с диизоцианатами уже через несколько минут после начала реакции происходит выпадение полимочевины из раствора, и реакционная масса превращается в набухший гель, что сильно затрудняет отбор проб. Наряду с этим образование геля приводит, по-видимому, к замедлению реакции в результате так называемого «гель-эффекта». Поэтому сравнение скоростей реакций первичных диаминов со скоростями реакций N-алкилированных диаминов, полимочевины на основе которых хорошо растворяются в органических растворителях, в частности, в циклогексаноне, может быть лишь приблизительным.

На рис. 1,а показаны зависимости степени завершенности реакции от времени для реакций диаминов ряда 4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом.

Из приведенных кривых видно, что N-алкилирование значительно уменьшает скорость реакции диаминов с диизоцианатами, а увеличение замещающего радикала от CH_3 до C_4H_9 мало влияет на скорость этой реакции.

При сравнении реакций 4,4'-диаминодифенилметана и его N,N'-диметил- и N,N'-диэтилзамещенных с 1,6-гексаметилендиизоцианатом в циклогексаноне и хлорбензоле оказалось, что соотношение скоростей реакций в этих растворителях остается одинаковым.

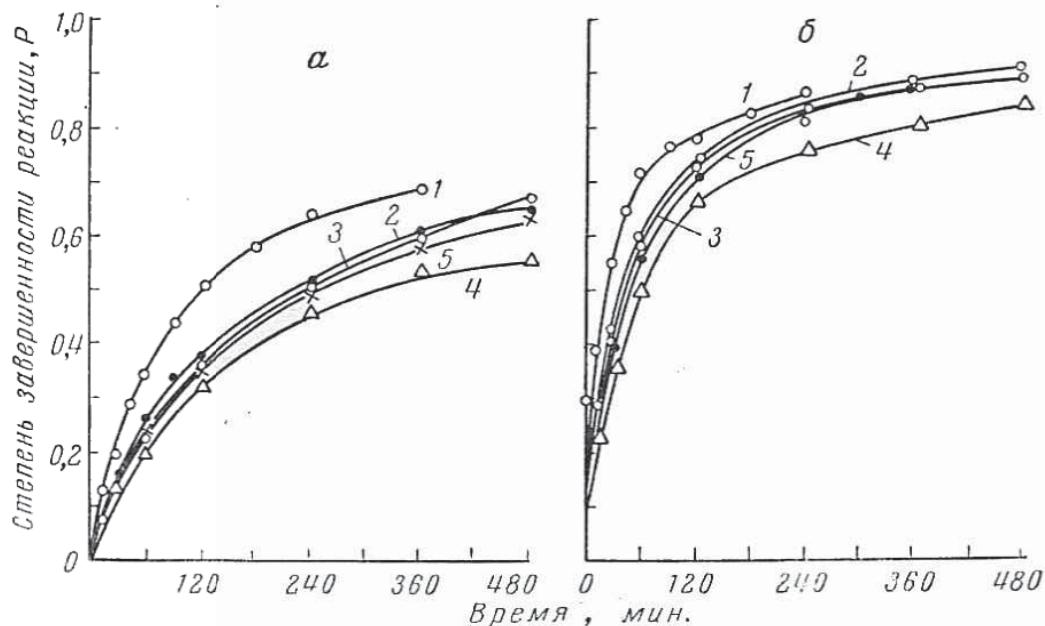


Рис. 1. Влияние N-алкилирования на степень завершенности реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с диаминами ряда дифенилметана: *a* — при 20°, *б* — при 60°.

1 — 4,4'-диаминодифенилметан; 2 — N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан; 3 — N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан; 4 — N,N'-диизопропил-4,4'-диаминодифенилметан; 5 — N,N'-дибутил-4,4'-диаминодифенилметан

Исследование реакций указанных выше веществ при повышенной температуре, результаты которого представлены на рис. 1, *б*, показало, что повышение температуры реакции до 60° приводит к значительному увеличению скорости реакций диаминов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом.

При этом скорости реакций N,N'-диметил-, N,N'-диэтил- и N,N'-дибутил-4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом становятся почти одинаковыми.

Это обусловлено, по-видимому, тем, что повышение температуры реакции уменьшает влияние стерического фактора, связанного с различной величиной алкильного заместителя.

Из приведенных данных следует, что реакции различных диаминов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом имеют различный температурный коэффициент реакции.

Наряду с этим было исследовано влияние замещения в ядре ароматического диамина на его реакционную способность. Для этого проводили реакции 4,4'-диаминодифенилметана, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и их N,N'-диэтилзамещенных с 1,6-гексаметилендиизоцианатом при тех же температурах (20 и 60°).

Следует отметить, что полимочевина из 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и 1,6-гексаметилендиизоцианата, как и в случае 4,4'-диаминодифенилметана, выпадала из раствора уже через 30 мин. после начала реакции при 20° и через 10 мин. при 60°, причем характерно, что в обоих случаях это происходило, когда степень завершенности реакции составляла примерно 0,115.

Из рассмотрения кривых, представленных на рис. 2, *а*, следует, что скорость реакции 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом значительно меньше скорости реакции 4,4'-диаминодифенилметана. Так, если для реакции 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифе-

нилметана при 20° степень завершенности реакции 0,5 достигается через 270 мин. после начала реакции, а при 60° — через 45 мин., то для 4,4'-диаминодифенилметана это происходит через 120 и 24 мин. соответственно, т.е. скорость реакции 4,4'-диаминодифенилметана с 1,6-гексаметилендиизо-

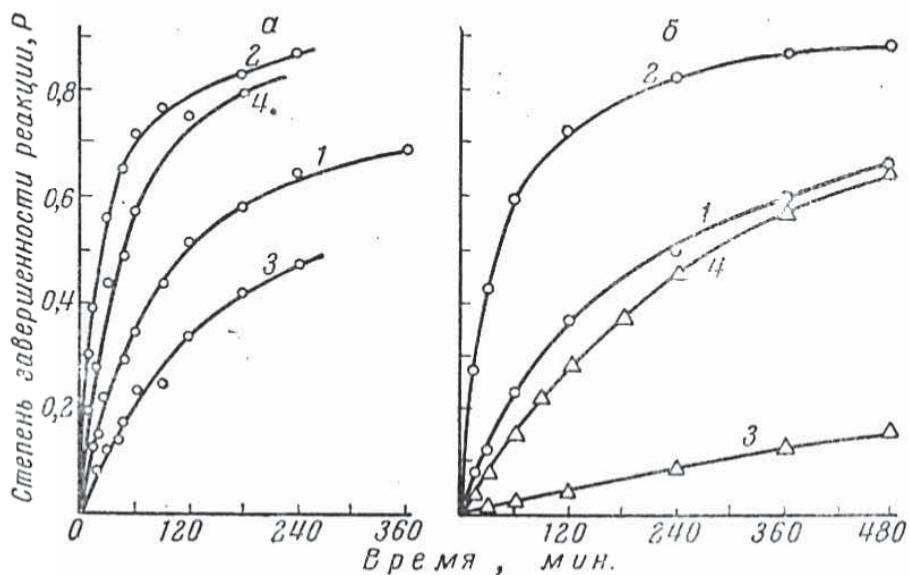


Рис. 2. Влияние замещения в ядре ароматических диаминов на степень завершенности реакции с 1,6-гексаметилендиизоцианатом при различных температурах: *a* — первичных, *b* — вторичных N,N' -диэтилизамещенных.

1—4,4'-диаминодифенилметан при 20° , 2 — то же, при 60° , 3—4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан при 20° , 4 — то же, при 60°

цианатом больше скорости реакции 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана примерно в 2 раза. Интересно заметить, что для обоих диаминов при повышении температуры с 20 до 60° скорость реакции возрастает почти в 6 раз.

Таблица 2

Константы скорости и энергия активации реакций некоторых ароматических диаминов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом

Диамин	Константа скорости $\cdot 10^3$ л. моль $^{-1}$ мин $^{-1}$		Энергия активации E , кал/моль
	20°	60°	
4,4'-Диаминодифенилметан	3,85	17,20	9100
N,N' -Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	2,33	11,80	7800
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	1,88	10,90	14000
N,N' -Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	0,18	1,55	10700

Сравнительное изучение скоростей реакций N,N' -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и N,N' -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом (рис. 2, б) показало, что первый диамин обладает значительно большей реакционной способностью, чем второй. Так, при 20° скорость реакции N,N' -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с 1,6-гексаметилендиизоцианатом очень мала:

степень завершенности реакции 0,16 достигается лишь через 480 мин. после начала реакции. Повышение температуры до 60° приводит к увеличению скорости реакции в 8 раз, и степень завершенности реакции 0,16 достигается через 60 минут.

Были подсчитаны константы скорости реакций по уравнению второго порядка и энергия активации по уравнению Аррениуса, значения которых приведены в табл. 2.

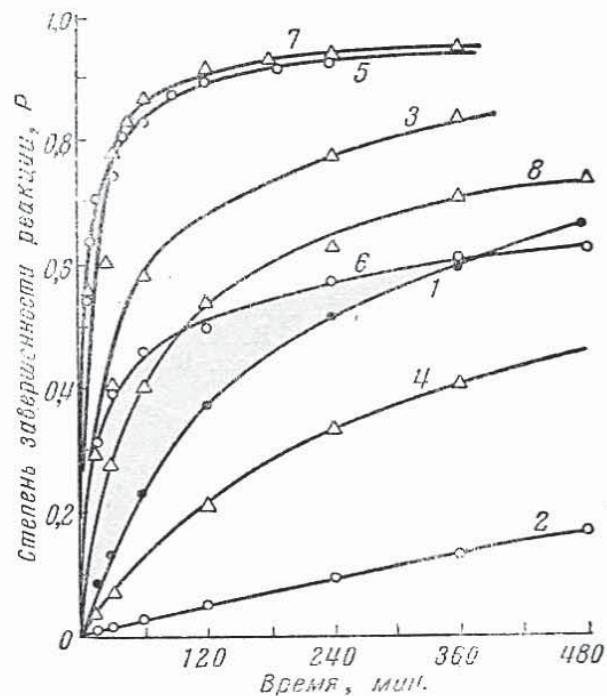
Из приведенных данных следует, что введение заместителей в ядро ароматического диамина (первичного или вторичного), в частности введение CH_3 -группы в орто-положение по отношению к аминогруппе, резко сказывается на его реакционной способности, что приводит к значительному уменьшению скорости реакции с 1,6-гексаметилендиизоцианатом.

Более глубокое изучение влияния заместителей в ядре диаминов на их реакционную способность было проведено путем изучения скоростей реакций $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диаминодифенилметана и $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с диизоцианатами различного характера: 1,6-гексаметилендиизоцианатом, *m*-толуилендиизоцианатом, 4,4'-диизоцианатом 3,3'-диметилдифенилметана и 1,5-нафтилендиизоцианатом при 20°.

Из кривых, приведенных на рис. 3, видно, что скорость реакции $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диаминодифенилметана со всеми рассмотренными диизоцианатами значительно превышает скорость реакции $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана. Скорости реакций $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с *m*-толуилендиизоцианатом и 1,5-нафтилендиизоцианатом очень высоки и почти не отличаются друг от друга. Изучение ско-

Рис. 3. Влияние замещения в ядре ароматических диаминов на степень завершенности реакции с диизоцианатами различного строения при 20°:

1, 2 — 1,6-гексаметилендиизоцианат; 3, 4 — 4,4'-диизоцианат 3,3'-диметилдифенилметана; 5, 6 — *m*-толуилендиизоцианат; 7, 8 — 1,5-нафтилендиизоцианат (нечетные номера — при реакции с $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диаминодифенилметаном, четные — при реакции с $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном)



ростей реакций $\text{N,N}'$ -диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с теми же диизоцианатами показало, что скорость реакции с *m*-толуилендиизоцианатом на первой стадии процесса больше, чем с 1,5-нафтилендиизоцианатом, но после перегиба, соответствующего степени завершенности реакции 0,6, скорость реакции с первым резко уменьшается.

Этот характерный перегиб обусловлен наличием в *m*-толуилендиизоцианате 2,6-изомера, реакционная способность которого ниже, чем 2,4-изомера. Кроме того, две изоцианатные группы в 2,4-изомере имеют различную реакционную способность, так как алкильная группа в орто-положении к изоцианатной уменьшает реакционную способность последней [2, 6]. Аналогичный характер кривой был получен некоторыми исследователями [7, 8] при изучении реакций толуилендиизоцианата с этиловым спиртом и с полиэфиром на основе дистиленгликольадипината. Скорости реакций обоих рассматриваемых диаминов с 4,4'-диизоцианатом 3,3'-

диметилдифенилметана занимают промежуточное положение между скоростями реакций с *m*-толуилендиизоцианатом и 1,6'-гексаметилендиизоцианатом.

Из сравнения полученных данных следует, что в реакциях с различными диизоцианатами характер реакции и соотношение скоростей остается одинаковым, подтверждая существенное влияние замещения в ядре на реакционную способность диаминов.

Выводы

1. Исследована реакция некоторых первичных и вторичных ароматических диаминов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом при 20 и 60° в циклогексаноне.

2. Установлено, что N-алкилирование ароматических диаминов уменьшает их реакционную способность; при этом увеличение алкильного заместителя от CH_3 до C_4H_9 влияет на реакционную способность в меньшей степени.

3. Показано, что введение CH_3 -группы в ядро ароматического диамина в орто-положение к аминогруппе приводит к значительному снижению скорости реакции диаминов с диизоцианатами.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
14 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
2. W. Siefken, Liebigs Ann. Chem., 562, 75, 1949.
3. У Бао-чжу, Кандидатская диссертация, МХТИ, 1957.
4. E. C. Wagner, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1944, 1934.
5. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. общей химии, 27, 775, 1957.
6. G. Bayer, Angew. Chemie, 59, 257, 1947.
7. L. L. Ferstandig, R. A. Scherrer, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4838, 1959.
8. M. E. Bailey, V. Kirss, R. G. Spaenburg, Industr. and Engng. Chem., 48, 794, 1956.

REACTION OF AROMATIC DIAMINES WITH DIISOCYANATES. II. REACTIVITY OF SOME AROMATIC DIAMINES

O. Ya. Fedotova, I. P. Losev, N. I. Skripchenko

Summary

The reaction of some primary and secondary aromatic diamines with 1,6-hexamethylene-diisocyanate in cyclohexanone at 20 and 60° has been investigated. The effect of N-alkylation and of the substituent size, as well as CH_3 incorporation in the ring in ortho position to the amino group, upon the reactivity of the diamines has been determined. N-Alkylation of aromatic diamines has been found to lower the rate of their reaction with diisocyanates, the effect being weaker on increasing the size of the alkyl radical from CH_3 to C_4H_9 . It has been shown on the example of 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane and their N,N'-diethyl derivatives that incorporation of a CH_3 group in the diamine ring greatly lowers the reactivity.