

УДК 541.64:678.675

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ
1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА С ДИАМИНАМИ
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА ***

O. Я. Федотова, A. Г. Гроздов, Г. С. Колесников

Известно, что характер взаимодействия растворителей с веществами, находящимися в растворе, определяется влиянием разных факторов. Одним из наиболее существенных факторов является сольватация.

По Ингольду и Хьюзу [1] изменение скорости реакции определяется характером сольватации растворенных веществ и поэтому более полярный растворитель будет ускорять или замедлять реакцию в зависимости от того, являются ли реагенты в переходном состоянии более или менее полярными, чем в первоначальном состоянии. В соответствии с теорией Бернстеда — Лоури по сольватирующем свойствам растворители можно подразделить на четыре различные группы:

- 1) кислотные (электрофильные) растворители, образующие главным образом в растворе водородные связи с нуклеофильными веществами;
- 2) основные (нуклеофильные) растворители, образующие водородные связи с электрофильными веществами;
- 3) аprotические растворители, образующие с растворенными веществами сольваты за счет электростатических сил и не отдающие и не воспринимающие протонов в сколько-нибудь заметной степени;
- 4) амфипротические растворители, с легкостью отдающие и воспринимающие электроны [2].

В соответствии с этим растворители оказывают различное влияние на реакцию.

Изучение влияния природы растворителя при взаимодействии диизоцианатов с диаминами затрудняется тем, что первичные ароматические диамины растворяются в ограниченном числе растворителей.

Мы изучали влияние природы растворителей на модельной реакции анилина с 1,6-гексаметилендиизоцианатом (ГМДЦ), свойства которого отвечали описанным в литературе.

Реакцию проводили в ячейке адиабатического термостата при 25°. Исходные вещества брали в строго эквимолекулярных соотношениях с концентрацией 0,1 г-экв/л. Продукт реакции в большинстве случаев не растворялся в реакционной массе и выпадал из раствора в виде белого порошка.

Обработку полученных кинетических кривых проводили по ранее описанной методике [3], причем степень завершенности реакции P_k определяли в конце химически по концентрации непрореагировавших изоцианатных групп. Время половинной завершенности процесса вычисляли из графика $P = f(t)$. Наиболее распространенный метод для определения порядка реакции — графический, однако результаты, получающиеся при

* 9-е сообщение из серии «Исследование реакции ароматических диаминов с диизоцианатами».

этом, недостаточно точны. Порядок реакции можно также определить из времени половинной завершенности процесса по уравнению

$$t_{\frac{1}{2}} = \left[\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)R} \right] \frac{1}{A_0^{n-1}}.$$

Угол наклона прямой, построенной в координатах $t_{\frac{1}{2}} - A_0$, позволяет определить величину $(1-n)$. Этот метод достаточно надежен, но требует изучения кинетики процесса при нескольких начальных концентрациях реагирующих веществ.

Мы использовали для определения порядка реакции метод выравнивания, который заключается в преобразовании функции $y = f(x)$ в линейную. Достигается это путем замены переменных $x = \psi(x, y)$ и $y = \varphi(x, y)$. Новые переменные выбираются так, чтобы получилось уравнение прямой линии $y = A + x$ [4]. Порядок реакции рассчитывали по формуле:

$$\Sigma \lg(t_i + a) = a\Sigma(1 - P_i)^{1-n},$$

где t_i — время, прошедшее с начала реакции до степени завершенности P_i ; a — преобразующий множитель, введение которого дает возможность преобразовать кинетическую кривую в прямую линию; n — порядок реакции,

$$a = (t_3^2 - t_1 \cdot t_2) / (t_1 + t_2 - 2t_3),$$

где t_1 и t_2 — абсциссы двух произвольно выбранных точек на кинетической кривой; t_3 — абсцисса такой точки, у которой ордината определяется из уравнения $(1 - P_3) = \sqrt{(1 - P_1)(1 - P_2)}$.

Обсуждение результатов. Наиболее просто объясняется поведение аprotических растворителей при реакции, так как они не могут образовывать с растворенными веществами никаких сольватных систем, кроме электростатических, а поэтому активность растворителя должна определяться его полярностью (рис. 1).

Таблица 1

**Кинетические характеристики, полученные при проведении реакции ГМДЦ с анилином в аprotических растворителях
(Концентрация реагентов 0,1 моль/л, 25°)**

Растворитель	Дипольный момент, μ, D	Диэлектрическая постоянная ϵ	Время завершенности реакции на 50%, мин.	Порядок реакции
Бензол	0	2,28	75	1,8
Толуол	0,37	2,39	70	1,93
Хлорбензол	1,56	5,94	67	1,96
<i>o</i> -Дихлорбензол	2,26	7,47	72	1,96
Четыреххлористый углерод	0	2,24	71	1,82
Хлороформ	1,05	5,05	68	2,05
Дихлорэтан	1,34		65	1,92

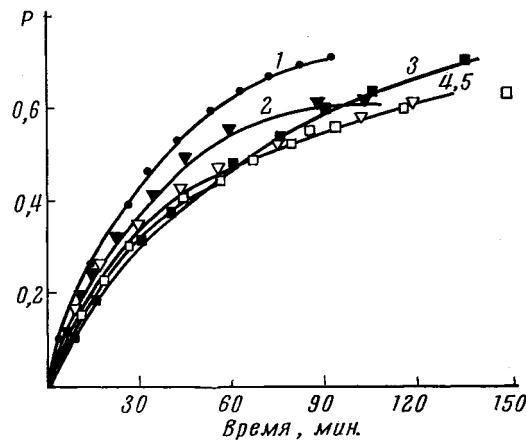


Рис. 1. Кинетические кривые, полученные при проведении реакции анилина с ГМДЦ в аprotических растворителях:

1 — *o*-дихлорбензоле; 2 — бензоле; 3 — хлорбензоле;
4 — хлороформе; 5 — четыреххлористом углероде.
Здесь и далее P — степень завершенности реакции

При изучении кинетики реакции анилина с ГМДЦ в среде аprotических растворителей было установлено, что скорость процесса мало зависит от полярности растворителя. Во всех случаях время половины завершенности реакции равно приблизительно 68—70 мин. и не изменяется при переходе от бензола ($\mu = 0$; $\epsilon = 2,28$) к о-дихлорбензолу ($\mu = 2,26$;

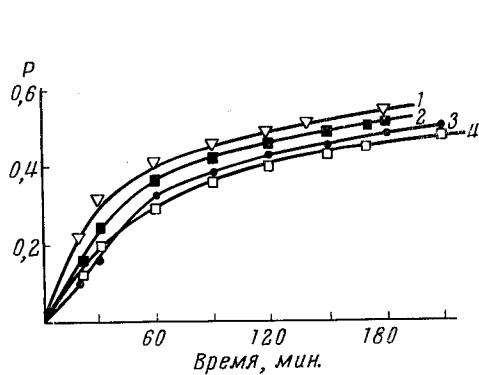


Рис. 2. Кинетические кривые, полученные при проведении реакции анилина с ГМДЦ в карбонилсодержащих растворителях:

1 — ацетон; 2 — этилметилкетон; 3 — циклогексанон; 4 — диметилформамид

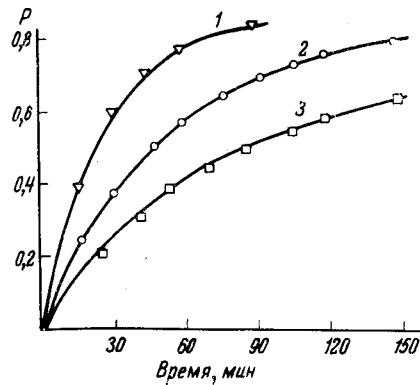


Рис. 3. Кинетические кривые, полученные при проведении реакции анилина с ГМДЦ в третичных аминах:

1 — пиридин; 2 — триэтиламин; 3 — диметиланилин

$\epsilon = 7,47$). Порядок реакции во всех случаях близок ко второму (табл. 1). Очевидно, при проведении реакции в аprotических растворителях определяющей является скорость образования переходного комплекса из амина и изоцианата, а распад его происходит значительно быстрее.

В растворителях, обладающих высокой нуклеофильностью (рис. 2), — кетонах, диметилформамиде, третичных аминах, скорость реакции значительно ниже, чем в аprotических растворителях (см. табл. 2). Наименьшая скорость была при проведении реакции ГМДЦ с анилином в пиридине. Время половины завершенности такой реакции составляло 250 мин. Порядок реакции в этом случае был значительно больше 2. Подобные

Таблица 2

**Кинетические характеристики реакции анилина с ГМДЦ
в различных растворителях**
(Концентрация реагентов 0,1 моль/л, 25°)

Растворитель	Дипольный момент μ , D	Дизелектрическая постоянная ϵ	Время завершенности реакции на 50%, мин.	Порядок реакции
Ацетон	2,84	21,4	140	2,26
Этилметилкетон			170	2,3
Циклогексанон	2,8	18,2	210	2,44
Диметилформамид	3,82	37	220	2,5
Ацетонитрил	3,16	38,8	45	1,61
Диоксан	0,45	2,21	90	1,52
Тетрагидрофuran	1,68	7,4	24	1,52
Пиридин	2,21	12,5	250	2,82
Триэтиламин	1,61	4,48	120	1,83
Диметиланилин	1,68	33,1	5	—1,95
Метанол			6	—2
Октиловый спирт	1,74	7,14	2	—
Уксусная кислота	1,58	5,0	3	—
<i>m</i> -Крезол				

же результаты получены при проведении реакции в кетонах. По торможению взаимодействия анилина с изоцианатом кетоны могут быть расположены в следующий ряд: ацетон > этилметилкетон > циклогексанон. Диметилформамид, имеющий тоже полярную карбонильную группу, еще больше понижал скорость исследуемой реакции. Порядок реакции во всех случаях выше второго.

Очевидно, следует предположить, что в нуклеофильных растворителях энергия активации при образовании промежуточного комплекса значительно выше, чем в аprotотических растворителях, а механизм взаимодействия более сложен. Образование мочевины проходит с участием более чем двух молекул исходных веществ и, возможно, может быть описано схемой, предложенной Бэкером [5].

Однако в таких нуклеофильных растворителях, как ацетонитрил и тетрагидрофуран (рис. 3), скорость реакции больше, чем в аprotотических растворителях. Время половинной завершенности реакции в этих растворителях составило 45 и 24 мин. против ~70 мин. в бензole. Порядок реакции равен соответственно 1,61 и 1,52. Мы полагаем, что в этих растворителях значительно уменьшается энергия активации при образовании промежуточного комплекса.

Интересные результаты получены при использовании в качестве растворителей третичных аминов. В то время как в пиридине и триэтиламине скорость реакции анилина с изоцианатом очень низка, в диметиланилине она приближается к скорости в аprotотических растворителях (рис. 4).

Большая скорость реакции наблюдалась в амфипрототических растворителях: спиртах, уксусной кислоте, крезоле (рис. 5). По мнению Порай-Кошица [6], электрофильные свойства этих растворителей усиливают нуклеофильность аминов и тем самым способствуют протеканию реакций.

Рис. 4. Кинетические кривые, полученные при проведении реакции анилина с ГМДЦ:

1 — в тетрагидрофуране; 2 — ацетонитриле; 3 — диоксане

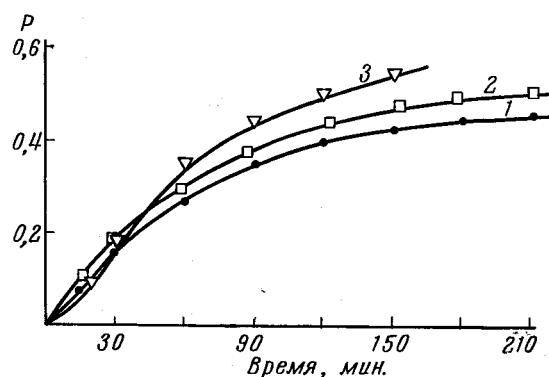


Рис. 4. Кинетические кривые, полученные при проведении реакции анилина с ГМДЦ:

1 — в тетрагидрофуране; 2 — ацетонитриле; 3 — диоксане

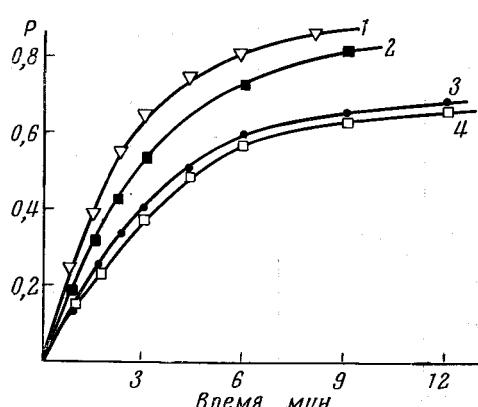


Рис. 5. Кинетические кривые, полученные при проведении реакции анилина с ГМДЦ в амфипрототических растворителях:

1 — уксусной кислоте; 2 — м-крезоле; 3 — метаноле; 4 — октиловом спирте

Зависимость кинетических закономерностей реакции ароматических диаминов (*4,4'*-диаминодифенилметана (ДДМ), *4,4'*-диаминодитолилметана (ДДМ) и их *N,N'*-диэтилзамещенных (ЭДДМ и ЭДДМ), *4,4'*-диаминодифенилсульфида (ДДС), *4,4'*-диаминодифенилсульфоксида (ДДСО), *4,4'*-диаминодифенилсульфона (ДДСУ)) подобна найденной для реакции анилина с тем же изоцианатом (табл. 3) *.

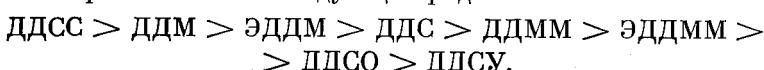
* Свойства ароматических диаминов отвечают описанным в литературе (см. также [7]).

Таблица 3

Кинетическая характеристика реакций ГМДЦ с некоторыми арилалифатическими и ароматическими диаминами
 (Концентрация исходных веществ 0,2 моль/л, 25°)

Растворитель	Дипольный момент μ, D	Диэлектрическая постоянная ϵ	Время завершности реакции на 50%, мин.	Порядок реакции	$k \cdot 10^4$, моль/л·сек
4,4'-Диаминофенилметан					
Этанол	1,68	33	3	—	—
Ацетон	2,84	21,4	60	1,96	13,8
Этилметилкетон	2,77	18,2	90	1,8	9,2
Циклогексанон	2,8	18,2	120	1,93	7,0
Диметилформамид	3,82	37	150	2,3	5,5
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан					
Этанол	1,68	38	63	—	—
Ацетон	2,84	21,4	175	2,1	4,7
Этилметилкетон	2,77	18,2	240	1,98	3,48
Циклогексанон	2,8	18,2	275	2,08	3,0
Диметилформамид	3,28	37	360	2,5	2,32
N,N'-Диэтил-4,4'-диаминофенилметан					
Этанол	1,68	38	2	—	—
Бензол	0	2,28	87	1,87	9,8
Диоксан	0,45	2,21	96	1,95	8,65
Тетрагидрофуран	1,68	7,4	20	2,00	41,7
Хлорбензол	1,56	5,94	85	1,95	9,65
Ацетон	2,84	21,4	135	2,1	6,18
Циклогексанон	2,8	18,2	190	2,15	4,42
Пиридин	2,21	12,5	280	2,1	2,96
Диметилформамид	3,82	37	240	2,3	3,5
N,N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан					
Этанол	1,68	38	6	—	—
Тетрагидрофуран	1,68	7,4	265	1,68	3,1
Бензол	0	2,28	285	1,8	2,8
Циклогексанон	28	18,2	480	1,48	1,75
4,4'-Диаминофенилсульфоксид					
Этанол	1,68	38	3	—	—
Ацетон	2,84	21,4	120	2	4,15
Этилметилкетон	2,77	18,2	165	2,06	6,9
Циклогексанон	2,8	18,2	200	2,1	4,15
Диметилформамид	3,82	37	265	2,4	2,6
4,4'-Диаминофенилсульфид					
Этанол	1,68	38	2	—	—
Ацетон	2,84	21,4	45	1,96	18,7
Циклогексанон	2,8	18,2	63	2,05	13,4
Диметилформамид	3,82	37	100	2,1	8,6
Ацетон	3,82	37	187	2,3	4,5

Обращает внимание характер изменения кинетических характеристик в зависимости от строения исходного диамина. По уменьшению активности их можно расположить в следующий ряд:



Низкая реакционная способность ДДСО обусловлена его слабой нуклеофильностью. Еще менее нуклеофильный ДДСУ вообще не реагирует с ГМДЦ в обычных условиях. Интересно отметить, что скорость реакции

этих двух диаминов очень низка как в электрофильных, так и в нуклеофильных растворителях [7].

Во всех случаях при реакциях ароматических диаминов в ГМДЦ порядок был близок ко второму. Поэтому для сравнения активности диаминов мы использовали не только относительные скорости реакций, но сравнивали и константы скоростей их, вычисленные по уравнению для реакций второго порядка. Лишь с ЭДДМ в сильно нуклеофильных растворителях порядок реакции был первым, в то время как в амфильтрических растворителях порядок и этой реакции близок ко второму.

Понижение порядка в нуклеофильных растворителях происходит, очевидно, вследствие стерических затруднений, проявляющихся при образовании переходного комплекса.

Отсутствие какой-либо зависимости между значениями дипольных моментов растворителя и скоростями изученных реакций служит подтверждением того, что в этих случаях полярность играет второстепенную роль, а на первое место выступают донорные и акцепторные свойства растворителя.

Выводы

1. Изучено влияние на кинетику реакций ароматических диаминов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом природы растворителя. Найдено, что скорость реакций мало зависит от полярности растворителя, но существенно зависит от его нуклеофильности.

2. Установлено, что с наибольшей скоростью подобные реакции протекают в растворителях, обладающих амфотерными свойствами, например в спиртах и фенолах. Наименьшая скорость наблюдалась в растворителях, обладающих нуклеофильными свойствами — в кетонах и третичных аминах.

3. Вычислены кинетические характеристики ряда реакций ароматических диаминов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Определены константы реакций и время половинной их завершенности.

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

Поступила в редакцию
21 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Изд. иностр. лит., 1959, стр. 278.
2. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, Изд. иностр. лит., 1950, стр. 425.
3. О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Высокомолек. соед., 6, 2127, 1964.
4. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1953, стр. 372.
5. J. W. Baker, D. N. Boiley, J. Chem. Soc., 1957, 4646.
6. Б. А. Порай-Кошиц, Тр. VIII Совещания по анилокрасочной химии, 1950, стр. 43.
7. О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б9, 459, 1967.

SOLVENT EFFECT ON THE REACTION OF
1,6-HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE WITH AROMATIC DIAMINES
O. Ya. Fedotova, A. G. Grosdov, H. S. Kolesnikov

Summary

Kinetics of the reaction of 1,6-hexamethylenediisocyanates with some aromatic diamines has been studied by means of thermographic technique. The solvent effect has been studied in detail on model reaction of 1,6-hexamethylenediisocyanate with anilin. The reaction rate is little dependent on polarity of the solvent but strongly on its nucleophilicity. The highest rate is observed in amphoteric solvents such as alcohols and phenols. The lowest one in nucleophilic solvents in ketones and tertiary amines. The obtained results have been corroborated by the study of the reaction of 1,6-hexamethylenediisocyanate with 8 aromatic diamines and their kinetics characteristics have been determined.