

УКД 547. (239.1+26)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
ЦИКЛОГЕКСАНИЗОЦИАНАТА И *цис*-, *транс*-1,3-
И 1,4-ЦИКЛОГЕКСАНДИИЗОЦИАНАТОВ
СО СПИРТАМИ***А. Г. Кожевов, Е. В. Генкина, Я. А. Шмидт*

Несмотря на обширные исследования в области химии ароматических и алифатических изоцианатов, работы, посвященные соответствующим производным циклогексана, в литературе практически отсутствуют.

Вследствие электронодонорных свойств гидроароматического кольца можно было ожидать уменьшения реакционной способности циклогексанизоцианатов по сравнению с ароматическими аналогами. Поэтому представлялось интересным провести оценку активности циклогексанизоцианата (ЦГИЦ) и циклогександиизоцианатов (ЦГДИЦ) и установить ее зависимость от конформационного строения последних в реакции с моно- и бифункциональными спиртами (метанолом, *n*-бутанолом, 1,4-бутандиолом).

Одновременно намечалось по результатам кинетических измерений сделать некоторые выводы о связи механизма образования уретанов и полиуретанов.

В связи с тем, что введение в цепь линейного полимера гидроароматического кольца могло привести к получению полиуретанов с повышенной термостойкостью, предполагалось провести предварительную оценку некоторых физических свойств полученных полимеров и рассмотреть необходимость дальнейших работ с целью поиска путей практического их использования.

Экспериментальная часть

Исходные изоцианаты с содержанием 99,8—99,9% основного вещества были получены, как описано ранее [4].

Спирты абсолютировали и подвергали двукратной дистилляции.

В качестве растворителя использовали предварительно перегнанный над металлическим натрием бензол. Применение последнего обеспечивало растворение образующихся уретанов и давало возможность проведения реакции в гомогенной среде.

Отсутствие специфического взаимодействия реагентов с бензолом [2, 3] способствовало уменьшению возможности искажения результатов кинетических измерений. Значительное количество работ, посвященных изучению реакции ароматических и алифатических изоцианатов со спиртами в среде бензола, давало возможность проводить сравнение полученных нами закономерностей с литературными данными.

Изучение кинетики реакции циклогексанизоцианатов со спиртами проводили методом отбора проб при начальных концентрациях реагентов, указанных в табл. 1.

Реакцию проводили при 40, 50 и 60°, что обуславливалось необходимостью достижения высоких степеней превращения в приемлемые промежутки времени при одновременном уменьшении побочных процессов (димеризация, тримеризация изоцианатов, образование аллофанатов). Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Контроль за ходом реакции осуществляли по количеству непревращенного изоцианата, содержание которого определяли методом ИК-спектроскопии.

Таблица I

Константы скорости, энергии и энтропии активации реакции второго порядка изоцианатов со спиртами в бензоле

Опыт, №	Реагирующие вещества	a, моль/л	b, моль/л	k · 10 ⁴ , л/моль · сек			k ЦГИЦ	k ЦГИЦ	E, ккал/моль	-ΔS‡, в. ед.
				40°	50°	60°				
				1	ЦГИЦ + метанол	0,464				
2	ЦГИЦ + метанол	0,232	4,64	2,80	5,50	10,1	0,9	12,8	32,4	
3	ЦГИЦ + <i>n</i> -бутанол	0,464	4,64	2,40	5,00	7,90	0,8	12,4	35,8	
4	<i>Цис</i> -1,4-ЦГДИЦ + метанол	0,232	4,64	6,00	10,7	20,2	2	12,6	33,1	
5	+ <i>n</i> -бутанол	0,232	4,64	2,40	5,40	9,80	0,9	14,6	28,7	
6	+ 1,4-бутандиол	0,232	0,232	15,6	27,8	44,8	5,0	11,0	36,6	
7	<i>Транс</i> -1,3-ЦГДИЦ + метанол	0,232	4,64	9,10	13,1	20,3	2,4	9,8	44,5	
8	+ <i>n</i> -бутанол	0,232	4,64	3,00	5,90	11,6	1	14,1	29,9	
9	+ 1,4-бутандиол	0,232	0,232	23,0	36,5	57,1	6,6	9,5	40,6	
10	<i>Транс</i> -1,4-ЦГДИЦ + метанол	0,232	4,64	16,5	30,6	58,3	5,5	9,0	43,4	
				9,7*	14,6	27,8	2,8	11,0	37,5	
11	+ <i>n</i> -бутанол	0,232	4,64	7,7	12,1	20,8	2,2	10,4	39,8	
12	+ 1,4-бутандиол	0,232	0,232	33,1	63,1	85,3	10	9,8	38,7	
				27,8*	48,1	95,7	9,0	12,9	29,4	
13	<i>Цис</i> -1,3-ЦГДИЦ + метанол	0,232	4,64	17,6	23,8	35,7	4,5	7,4	47,7	
14	+ <i>n</i> -бутанол	0,232	4,64	19,6	26,4	45,5	5,2	8,8	43,3	
15	+ 1,4-бутандиол	0,232	0,232	59,5	125	230	21,2	14,6	22,3	

* В числителе — константы скорости первой изоцианатной группы k_1 , в знаменателе — k_2 .

Полиуретаны, полученные на основе индивидуальных *цис*- и *транс*-изомеров 1,3- и 1,4-циклогексанизоцианатов и 1,4-бутандиола, очищали перекристаллизацией из кипящего ацетона. Молекулярный вес полимеров определяли измерением вязкости 0,5%-ных растворов их в *m*-крезоле при 25° в вискозиметре с диаметром капилляра 1,2 мм системы Пинкевича [3].

Результаты и их обсуждение

Механизм реакции циклогексанизоцианатов со спиртами. Анализ одновременных представлений о взаимодействии изоцианатов со спиртами не позволяет сделать однозначный вывод о механизме этого процесса. В зависимости от природы реагирующих веществ скорость реакции описывается кинетическими уравнениями второго или третьего порядка [2—10].

При обработке полученных нами экспериментальных данных в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка было показано, что правая часть интегрального выражения этого уравнения линейно зависит от времени только для начальной стадии процесса, соответствующей степени превращения изоцианата 10—20% (рис. 1, а). С увеличением степени конверсии скорость реакции не следует уравнению второго порядка, что свидетельствует об изменении механизма процесса.

Подобное отклонение наблюдалось при изучении взаимодействия алифатических изоцианатов со спиртами и объяснено явлением автокатализа [6—10].

Для описания таких реакций были предложены два уравнения [6—10]:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) + k_2x(a-x)(b-x), \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x)^2 + k_2x(a-x)(b-x), \quad (2)$$

где a , b — начальные концентрации изоцианата и спирта соответственно, x — концентрация уретана, k , k_1 — константы скорости реакции второго и третьего порядков для начальной стадии реакции, k_2 — константа скорости реакции автокатализа.

Эти уравнения были применены для обработки полученных нами экспериментальных данных. Соответствие начальной стадии процесса первому члену уравнения (1) обуславливалось первыми частными порядками реакций по каждому реагирующему компоненту (табл. 1). Дополнительным подтверждением являлись низкие энергии активации и боль-

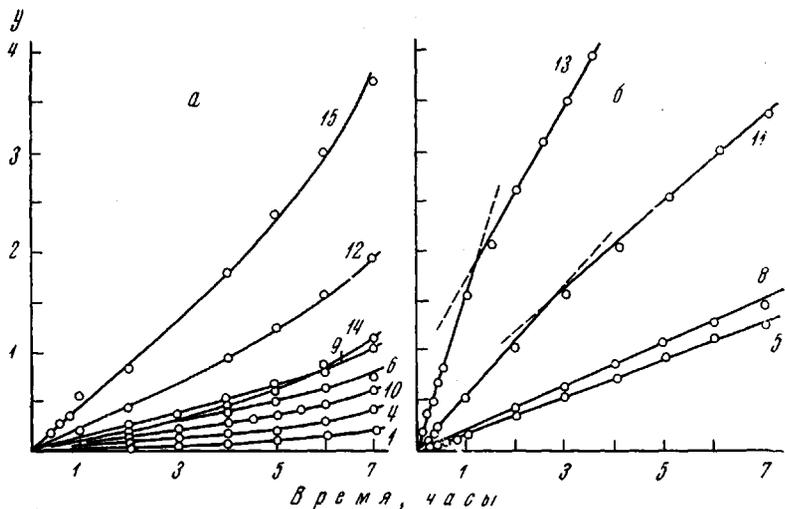


Рис. 1. Зависимость правой части y интегрального выражения кинетического уравнения реакции второго порядка циклогексанизоцианатов со спиртами от времени при 50° :

a — для степени превращения 10—20%; b — 60—70%;

$$y = \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{при } a = b; \quad y = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \text{при } a \neq b;$$

номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1

шие отрицательные энтропии активации, которые позволяют предположить механизм образования уретана через четырехчленный активированный комплекс изоцианат — спирт [5].

Если начальная стадия процесса осуществляется бимолекулярным взаимодействием комплекса изоцианат — спирт с молекулой спирта [2, 3] или изоцианата с димерным спиртовым комплексом [6], то эта стадия описывается первым членом кинетического уравнения (2).

Интегрированием этого члена нами получены выражения

$$k_1 t = \frac{1}{(a-b)^2} \ln \frac{a-x}{b-x} - \frac{1}{(a-x)(b-x)} + \text{const} \quad \text{при } a \neq b \quad (3)$$

$$\text{и} \quad k_1 t = \frac{1}{2(a-x)^2} + \text{const} \quad \text{при } a = b \quad (4)$$

Правая часть уравнений (3) и (4) во всех случаях линейно зависит от времени (рис. 2).

Значения k_1 , найденные из этих зависимостей, совпадают с вычисленными по методу Сато [7] в пределах точности последнего.

Энергии и энтропии активации, рассчитанные с использованием констант k и k_1 (табл. 1 и 2), близки по своим значениям, что позволяет пред-

положить осуществление начальной стадии процесса по конкурирующим реакциям второго и третьего порядка.

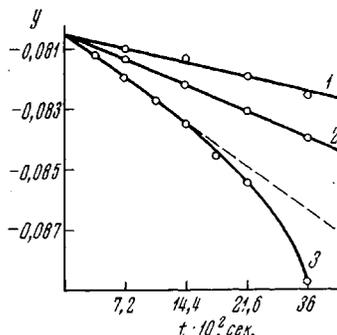
Кинетическая зависимость конечной стадии реакции изоцианатов со спиртами описывается вторым членом уравнений (1) и (2), что подтверждается линейной зависимостью его интегрального выражения от времени. Третий порядок реакции, а также большие, чем в начальной стадии значения констант скоростей и меньшие величины энергии и энтропии активации указывают на явление автокатализа (табл. 2).

Следует отметить, что энергии активации конечной стадии реакции 1,4-цис-, 1,3- и 1,4-транс-ЦГДИЦ с метанолом и цис-1,3-ЦГДИЦ с *n*-бу-

Рис. 2. Зависимость правой части уравнения (3) от времени t для начальной стадии реакции ЦГИЦ с метанолом:

$$y = \frac{1}{(a-b)^2} \ln \frac{a-x}{b-x} - \frac{1}{(a-x)(b-x)} + \text{const}$$

$a = 0,464; b = 4,64 \text{ моль/л}; 1 - 40, 2 - 50, 3 - 60^\circ$



танолом выше, чем соответствующие величины для начальной стадии. Подобное явление на примере некоторых ароматических и алифатических изоцианатов описано в [9, 10].

Тем не менее, предпочтительное протекание конечной стадии этих реакций по автокаталитическому механизму объясняется, вероятно, менее строгими требованиями к структуре переходного комплекса, о чем свидетельствуют большие значения энтропии активации.

Реакции 1,4-транс-, 1,3-цис-ЦГДИЦ с метанолом и 1,4-цис-, 1,3-транс-ЦГДИЦ с *n*-бутанолом подчиняются второму порядку вплоть до степени превращения диизоцианатов 60—70% (рис. 1, б).

Взаимодействие 1,3-цис-ЦГДИЦ с метанолом и 1,4-транс-ЦГДИЦ с *n*-бутанолом сопровождается уменьшением константы скорости реакции по достижении степени превращения диизоцианата около 50%.

Таблица 2

Константы скорости, энергии и энтропии активации реакции третьего порядка изоцианатов со спиртами

Опыт, №	$k_1 \cdot 10^6, \text{ л}^2/\text{моль}^2\text{сек}$			$E_1, \text{ ккал/моль}$	$-\Delta S_1^\ddagger, \text{ з. ед.}$	$k_2 \cdot 10^6, \text{ л}^2/\text{моль}^2\text{сек}$			$E_2, \text{ ккал/моль}$	$-\Delta S_2^\ddagger, \text{ з. ед.}$
	40°	50°	60°			40°	50°	60°		
1	0,72	1,26	2,28	12,0	39,4	35,4	46,3	87,2	9,4	40,1
2	0,70	1,20	2,20	15,8	39,0	35,0	45,8	86,7	9,7	39,7
3	0,53	1,06	1,71	12,4	38,8	25,3	38,1	63,5	9,6	40,0
4	1,29	2,31	4,35	12,6	35,8	—	80,5	222	21,9	0,6
5	0,52	1,14	2,1	14,6	31,7	—	—	—	—	—
6	67,3	120	193	10,8	34,2	—	1250	1543	4,54	48,8
7	1,96	2,82	4,4	8,4	49,0	—	77,9	162	15,8	19,4
8	0,65	12,7	2,5	14,4	30,4	—	—	—	—	—
9	99,1	157,2	246,1	9,5	39,5	—	1543	2339	9,0	34,5
10	3,56	6,7	12,6	9,6	44,4	63,5	139	259	14,6	22,2
11	2,1	3,14	6,0	10,9	40,7	—	—	—	—	—
12	143	272	368	9,8	35,8	1130	1234	2340	3,13	52,3
13	6,58	9,92	18,2	10,6	39,5	—	—	—	—	—
14	4,23	5,68	9,8	8,7	46,3	126,2	222	557,2	15,4	18,2
15	256	539	991	13,5	22,9	1230	2085	3267	10,2	30,4

Изменение величины константы скорости может быть объяснено различной активностью первой изоцианатной группы, характеризующейся обычно константой k_1 , и второй группы, характеризующейся k_2 .

Константы скорости реакции второго порядка k_1 и k_2 приведены в табл. 1 (опыты 11 и 13).

Как видно из таблицы, величины k_1 превышают значения k_2 , что свидетельствует о большем активирующем влиянии второй изоцианатной группы, чем уретановой.

Вследствие сложностей, которые возникают при количественной оценке скорости конечной стадии реакции, сравнение реакционной способно-

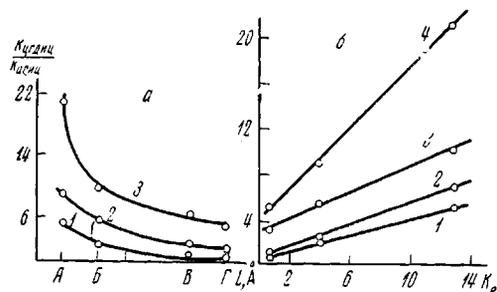


Рис. 3. Зависимость относительной реакционной способности ЦГДИЦ от расстояния между углеродными атомами L изоцианатных групп в диизоцианатах (а) и от кислотности спиртов K_a (б)

а: 1 — *n*-бутанол, 2 — метанол, 3 — 1,4-бутандиол. Значения точек на абсциссе: А — 1,3-*цис*-, В — 1,4-*транс*-, Г — 1,3-*транс*-, Г — 1,4-*цис*-ЦГДИЦ; б: 1 — *цис*-1,4-, 2 — *транс*-1,3-, 3 — *транс*-1,4-, 4 — *цис*-1,3-ЦГДИЦ

сти изучаемых соединений проводили по результатам кинетических измерений при невысоких степенях превращения диизоцианатов.

Реакционная способность изоцианатов со спиртами. В соответствии с известным механизмом нуклеофильного присоединения спирта к изоцианату [2—10] можно было ожидать понижения реакционной способности исследуемых соединений по сравнению с ароматическими аналогами вследствие электронодонорных свойств циклогексанового кольца.

Сопоставление полученных нами констант скорости реакции циклогексанизоцианата с метанолом, *n*-бутанолом и литературных данных для фенилизотиоцианата подтвердило это предположение и показало, что последний активнее в 30—40 раз.

Введение второй изоцианатной группы в циклогексановое кольцо сопровождается увеличением активности диизоцианатов в реакции со спиртами, что согласуется с литературными данными для соответствующих производных ароматического ряда.

Кинетические измерения позволили установить, что активность исследуемых диизоцианатов увеличивается в ряду *цис*-1,4 < *транс*-1,3 < *транс*-1,4 < *цис*-1,3-ЦГДИЦ и занимает промежуточное положение между активностью соответствующих алифатических и ароматических соединений. При этом первый член этого ряда по своей реакционной способности мало отличается от 1,6-гексаметилендиизоцианата [10], в то время как *цис*-1,3-изомер в 20—30 раз активнее последнего.

Количественную зависимость активности диизоцианатов от их строения в реакции с *n*-бутанолом, метанолом и 1,4-бутандиолом устанавливали корреляцией относительной реакционной способности $k_{\text{цгдиц}}/k_{\text{цгид}}$ с расстоянием между углеродными атомами изоцианатных групп L , Å в устойчивой конформации (рис. 3, а).

Последние были рассчитаны нами с использованием известных значений длин связей и углов между ними [12].

Полученные зависимости подчиняются уравнению гиперболы вида $y = mx^n$ (рис. 3, а), где $y = k_{\text{цгдиц}}/k_{\text{цгид}}$, $x = L$, m и n — эмпирические коэффициенты.

Анализ этого уравнения позволяет установить зависимость реакционной способности диизоцианатов как от положения 1,3- и 1,4-изоцианатных групп, так и от конформации молекул.

Увеличение активности *цис*-, *транс*-1,3-изомеров по сравнению с *транс*-, *цис*-1,4-изомерами может быть объяснено увеличением положительного заряда на атоме углерода и отрицательного на атоме азота в изоцианатных группах вследствие уменьшения положительного индукционного эффекта циклогексанового кольца.

Из сравнения реакционной способности *цис*-1,3- и *транс*-1,4-ЦГДИЦ с *транс*-1,3 и *цис*-1,4-ЦГДИЦ можно сделать вывод о том, что изменение положения одной изоцианатной группы с экваториального на аксиальное приводит к значительному повышению активности.

Реакционная способность спиртов изменяется в ряду *n*-бутанол < метанол < 1,4-бутандиол.

n-Бутанол проявляет несколько меньшую реакционную способность, чем метанол, что не согласуется с литературными сведениями об активности этих спиртов в реакции с ароматическими изоцианатами [6].

Вероятно, этот факт можно объяснить амфотерностью спиртов, которые в большей степени проявляют кислые свойства при взаимодействии с менее электрофильным углеродом изоцианатных групп в циклогександиизоцианатах. Это положение подтверждается линейной зависимостью относительной реакционной способности диизоцианатов от кислотности спиртов (рис. 3, б).

Физические свойства полиуретанов. Полученные нами реакцией геометрических изомеров ЦГДИЦ с 1,4-бутандиолом полиуретаны являются продуктами с молекулярным весом 3400—3700 и представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в ацетоне, метаноле и *m*-крезоле. Относительно небольшой молекулярный вес полиуретанов может быть объяснен низкими температурами полимеризации, при которых осуществляли изучение кинетики этого процесса.

Таблица 3

Влияние строения ЦГДИЦ на температуру плавления полиуретанов

Изомеры ЦГДИЦ	Молекулярный вес	Т. пл., °С	Изомеры ЦГДИЦ	Молекулярный вес	Т. пл., °С
<i>Цис</i> -1,4	3400	130—150	<i>Цис</i> -1,3	3500	220—240
<i>Транс</i> -1,3	3450	160—180	<i>Транс</i> -1,4	3750	> 400

Приведенные в табл. 3 данные позволяют установить, что температуры плавления полиуретанов на основе неустойчивых изомеров (*цис*-1,4 и *транс*-1,3) ЦГДИЦ ниже, чем на основе устойчивых. Вероятно, это явление можно объяснить большей стереорегулярностью последних вследствие специфики конформационного строения *цис*-1,3 и *транс*-1,4-дизамещенных циклогексанов.

Полученные результаты свидетельствуют о более высокой термостойкости полимеров на основе устойчивых изомеров по сравнению с соответствующими полиуретанами на основе алифатических и ароматических диизоцианатов, вероятно, вследствие большей жесткости элементов цепи и больших сил межмолекулярного взаимодействия, обусловленных введением в цепь полимера гидроароматического кольца.

Эти предварительные данные свидетельствуют о целесообразности синтеза подобных полиуретанов с более высоким молекулярным весом и изучения их термомеханических показателей с целью определения границ использования.

Выводы

1. Изучена кинетика реакций моно- и диизоцианатов циклогексана с метанолом, *n*-бутанолом, 1,4-бутандиолом в бензоле при 40, 50 и 60°. Установлено, что начальная стадия реакции протекает в основном по второму порядку; конечная — является автокаталитической.

2. Найдены константы скорости реакции второго и третьего порядков, энергии и энтропии активации. Установлено, что реакционная способность исследованных изоцианатов увеличивается в ряду: циклогексанизоцианат < *цис*-1,4- < *транс*-1,3- < *транс*-1,4- < *цис*-1,3-циклогександиизоцианаты. Найдено уравнение зависимости их активности от расстояния между углеродными атомами изоцианатных групп.

Реакционная способность спиртов увеличивается в ряду *n*-бутанол < метанол < 1,4-бутандиол и линейно зависит от их кислотности.

4. Полиуретаны, полученные на основе устойчивых геометрических изомеров 1,3- и 1,4-циклогександиизоцианатов и 1,4-бутандиола, обладают высокой температурой плавления, что открывает возможность для их дальнейшего изучения в практических целях.

Государственный институт азотной
промышленности и продуктов
органического синтеза

Поступила в редакцию
5 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Кожевов, Е. В. Генкина, Я. А. Шмидт, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 460, 1970.
2. I. W. Baker, M. M. Davies, J. Gaunt, J. Chem. Soc., 1949, 9.
3. I. W. Baker, I. B. Holdsworth, J. Chem. Soc., 1947, 713.
4. Ю. А. Стрепихеев, Пласт. массы, 1961, № 7, 13.
5. E. G. Lovering, K. I. Laidler, Canad. J. Chem., 40, 31, 1960.
6. B. Ephraim, A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1326, 1958.
7. M. Sato, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3893, 1960.
8. T. N. Greenshields, R. H. Peters, R. E. Stepto, J. Chem. Soc., 1964, 5101.
9. H. Okada, Y. Ywakura, Makromolek. Chem., 66, 91, 1963.
10. Л. А. Бакало, С. Д. Люкас, С. С. Ищенко, Т. Э. Липатова, Высокомолек. соед., А12, 901, 1970.
11. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, В. С. Лопатина, Высокомолек. соед., А12, 911, 1970.
12. L. Sutton (Ed.), Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, 1958, p. 129, 205.
13. J. Hine, M. Hine, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5266, 1952.

KINETIC STUDY OF THE REACTIONS OF CYCLOHEXANE MONOISOCYANATE AND *cis*-, *trans*-1,3 AND 1,4- CYCLOHEXANE DIISOCYANATES WITH ALCOHOLS

A. G. Kozhevov, E. V. Genkina, Ya. A. Schmidt

Summary

The kinetics of the reactions of cyclohexane mono- and diisocyanates with methanol, *n*-butanol and 1,4-butanediol in benzene have been studied at 40, 50 and 60°. It has been found that the initial reaction step is mainly a second order reaction, the final step being an autocatalytic one. The reactivity of isocyanates rises in the sequence: cyclohexane isocyanate < *cis*-1,4- < *trans*-1,4 < *cis*-1,3-cyclohexane diisocyanate. An equation has been derived for the dependence of the activity of these diisocyanates on the distance between the carbon atoms of the NCO-groups. The reactivity of alcohols rises in the sequence: *n*-butanol < methanol < 1,4-butanediol and depends linearly on their acidity. Polyurethanes based on the geometric isomers of cyclohexane diisocyanates and 1,4-butanediol of molecular weight 3400—3700 and m.p. from 130 to 400° have been prepared.