

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА
С ВОДОЙЛ. М. ПРИТЫКИН, В. Г. ШУМЕТОВ, М. С. БАБАЯН,
Т. Н. НАВАСАРДЯН и К. Н. КАРАДЖЯНКирово-Авганский государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступило 1 XII 1969

Изучена реакция 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой, приводящая к образованию 1,3,5-трис-(6-изоцианатогексил)биурета и *N,N'*-бис-(6-аминогексил)мочевины. Предложенная схема реакции подтверждается кинетической кривой выделения CO_2 и ИК спектроскопическим изучением полученных веществ.

Рис. 2, библ. ссылок 16.

Кинетика и механизм взаимодействия соединений, содержащих одну изоцианатную группу, с водой изучены достаточно полно [1—4] по сравнению с диизоцианатами. В то же время продукты реакции последних с водой позволяют перейти от токсичных диизоцианатов к малотоксичным и высокореакционноспособным производным биурета [5—8]. С целью выяснения механизма реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой нами изучены кинетика сопровождающего реакцию выделения CO_2 и строение конечных продуктов.

Поскольку взаимодействие изоцианатной группы с молекулой воды протекает с наибольшей скоростью [4], можно предположить, что за счет реакции образовавшейся аминогруппы со следующей молекулой диизоцианата образуется нестабильная *N,N'*-бис-(6-изоцианатогексил)-мочевина (I). Это соединение, взаимодействуя с третьей молекулой диизоцианата, образует 1,3,5-трис-(6-изоцианатогексил)биурет (II) и, последовательно гидратируясь по каждой из OCN-групп, — *N,N'*-бис-(6-аминогексил)мочевину (III). В пользу такого предположения говорят данные Нагели и сотрудников [1], свидетельствующие о том, что аминогруппа, образующаяся при гидролизе одной из OCN-групп в полиизоцианате, успевает прореагировать со следующей изоцианатной группой до гидролиза второй группы NCO.

Таким образом, доказать справедливость предлагаемой схемы реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой можно по строению конеч-

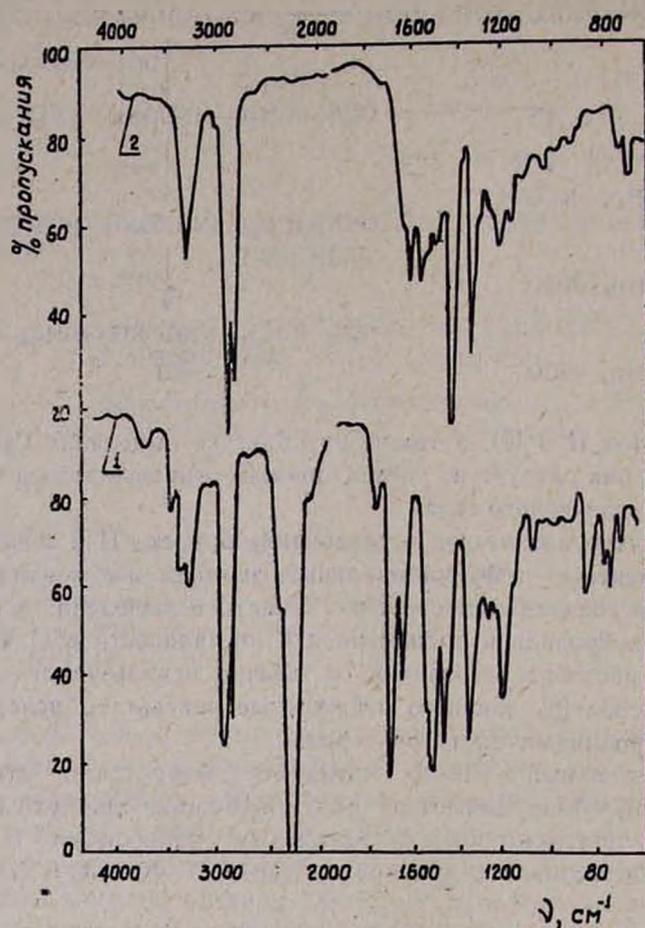


Рис. 1. ИК спектры: 1 — биурета II, жидкая пленка; 2 — мочевины III в вазелиновом масле.

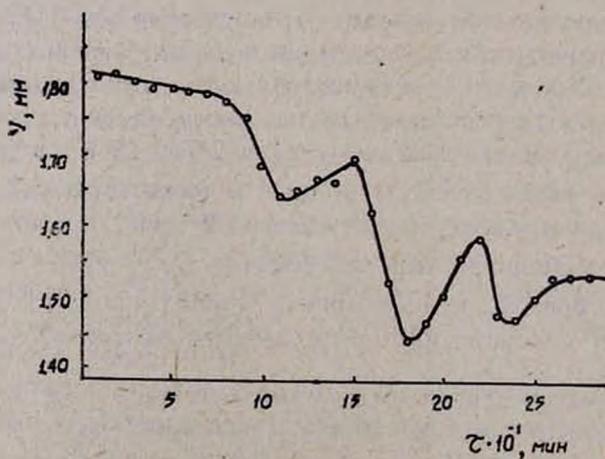


Рис. 2. Кинетика выделения CO_2 при $125 \pm 0,5^\circ$.

Продукт III, выпадающий в осадок, характеризуется поглощением в колебательном спектре (рис. 1, кр. 2), отвечающем наличию структуры мочевины —NHCONH— : поглощение при 1630 и 1578 см^{-1} отвечает полосам амидов I и II. Такое отнесение согласуется с данными [14] для соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHR}$, где R—алкил или арил: для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHCH}_3$ в твердом состоянии максимумы полос амидов I и II около 1634 и 1582 см^{-1} , соответственно*. В этой же области спектра ($1650\text{—}1590 \text{ см}^{-1}$) проявляются деформационные колебания первичных аминогрупп, дающие поглощение меньшей интенсивности, замаскированное сильными полосами амидов I и II. Полоса с максимумом 3340 см^{-1} является результатом наложения поглощения, обусловленного валентными колебаниями вторичных и первичных аминогрупп (для соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHCH}_3$, ν_{NH} при 3356 см^{-1} [14]; неразрешенная полоса ν_{NH} для первичных аминов в твердом состоянии смещена в длинноволновую область интервала $3500\text{—}3300 \text{ см}^{-1}$). Поглощение в области 2280 см^{-1} , отвечающее изоцианатным группам, полностью отсутствует.

Приведенное отнесение частот колебательного спектра нерастворимого продукта позволяет приписать ему строение производного мочевины III, подтверждаемое данными элементного и функционального анализов.

Как следует из приведенной схемы, реакция должна сопровождаться выделением CO_2 . Нами для количественного его определения использовался метод отбора проб щелочного поглотительного раствора с последующим титрованием кислотой. Число миллилитров последней эквивалентно объему выделившегося углекислого газа. Как видно из полученной таким образом кинетической кривой (рис. 2), весь процесс завершается за 270 минут, после чего количество выделившегося CO_2 остается неизменным. На 180 и 240 минутах наблюдается по минимуму объема пошедшего на титрование поглотительного раствора кислоты, что соответствует максимуму выделения углекислого газа. Основным выводом из данного вида кинетической кривой является наличие именно трех максимумов, что в мольном отношении соответствует выделению в результате взаимодействия трех молей CO_2 , как того и требует предлагаемая схема. Кроме этого, необходимо отметить факт „несимметричности“ максимумов на кривой: расстояние между первым и вторым 80 минут, в то время как между вторым и третьим уже 60. Это можно объяснить только таким образом, что реакционная способность соединений, промежуточно образующихся в процессе, неодинакова. Действительно, гидролиз одной изоцианатной группы в 1,6-гексаметилендиизоцианате завершается за 100 минут, в то время как в N-(6-гексаметилендиизоцианато)-N'-(гексаметиленамино)мочевине уже за 60.

* В ИК спектре мочевины 1630 и 1590 см^{-1} [16].

Экспериментальная часть

1,5 моля 1,6-гексаметилендиизоцианата, предварительно перегнанного в вакууме, нагревали до 90° и в течение 10 минут добавляли 0,5 моля воды. Затем реакционную смесь выдерживали при $120-130^\circ$ в течение 5 часов. После 12-часового отстаивания вязкую жидкость II отделяли от осадка III центрифугированием. Очистку замещенного биурета II производили экстракцией *n*-гексаном на холоду, производного мочевины III—2-часовой экстракцией кипящим бензолом.

Количество выделяющегося в течение 5-часового нагревания смеси углекислого газа соответствовало числу миллилитров кислоты, которое пошло на титрование методом отбора проб щелочного поглотительного раствора.

ИК спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в области $4000-700 \text{ см}^{-1}$: продукта II в виде жидкой пленки, раздавленной между соляными дисками; нерастворимого продукта III в виде пасты в вазелиновом масле. Скорость сканирования спектра составляла 132 и $58 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ для призм из фтористого лития и хлористого натрия, соответственно; спектральная ширина щели не превышала 15 см^{-1} для всей спектральной области. Погрешность в определении волновых чисел составляла не более 10 см^{-1} .

1,3,5-трис-(6-Изоцианатогексил)-биурет (II), выход 94%; d_{20}^{20} 1,0849; n_D^{20} 1,5824; вязкость 890 спз ; $M_{\text{гс}}$ 123,86, вычислено 124,09, молекулярный вес (криоскопией в формамиде) 481,4 и 491,7. Вычислено 478,6. Найдено %: С 57,8, Н 8,0, N 17,6, NCO 26,0. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено %: С 57,7, Н 7,6, N 17,7, NCO 26,3.

N,N'-бис-(6-Аминогексил)мочевина (III), выход 5,5%; т. пл. 242° (с разл.). Найдено %: С 59,9, Н 11,4, N 21,4 и 21,5. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: С 60,4, Н 11,7, N 21,7.

1,6-ՉԵՔՍԱՄԵԹԻԼԵՆԴԻԻԶՈՑԻԱՆԱՏԻ ԵՎ ԶՐԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Լ. Մ. ՊՐԻՏԻԿԻՆ, Վ. Գ. ՇՈՄԵՏՈՎ, Մ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Տ. Ն. ԵԱՎԱՍԱՐԴՅԱՆ
և Կ. Ն. ՂԱՐԱԶՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է 1,6-հեքսամեթիլենդիիզոցիանատի և չրի փոխազդման ռեակցիան $120-130^\circ \text{ C}$ -ում, որը հանգեցնում է 1,3,5-տրիս-(6-իզոցիտինատահեքսիլ)բիուրեի (II) և բիս-(6-ամինահեքսիլ)միզանյութի (III) առաջացման: Ռեակցիայի ընթացքը հաստատվում է CO_2 -ի արտազատման կինետիկական կորով, քիմիական անալիզի և իկ սպեկտրասկոպիկ հետազոտման տվյալներով:

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, F. Litwan, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1100 (1938).
2. M. Morton, M. A. Delsz, M. Ohta, *Degradation Studies on Condensation Polymers*, U. S. Dept. of Commerce Report PB-131795, March 31, 1957.
3. G. Shkarpenko, G. Smitter, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 605 (1960).
4. P. П. Тугер, Л. С. Бехли, С. Г. Энтелис, *Высокомолекулярная химия*, **Б 11**, 460 (1969).
5. K. Wagner, *Angew. Chem.*, **74**, 799 (1962).
6. Пат. ФРГ № 1 101 394; *РЖХ* **15**, НЗП (1963).
7. Пат. ФРГ № 1, 227 003; *РЖХ*, **20С308П** (1968).
8. В. П. Кузнецова, Р. М. Соколовская, Г. Н. Белоголова, Сб. «Синтез и физико-химия полиуретанов», Изд. «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 25.
9. О. Г. Тараканов; И; А. Вихтян; В. О. Орлов; *Пласт. массы*, **1964**, 15.
10. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд. ИЛ, Москва, 1963, стр. 383.
11. G. Ostrogowich, R. Bacaloglu, A. Nemez, *Studii si cere. St. chim.*, **10**, 167 (1963).
12. S. E. Wiberley, S. C. Bunce, W. H. Bayer, *Anal. Chem.*, **32**, 217 (1960).
13. H. Zahn, M. Dominc, *Makromol. Chem.*, **44—46**, 290 (1961).
14. L. Bolvin, P. Bolvin, *Can. J. Chem.*, **32**, 561 (1954).
15. Б. И. Сухоруков, А. И. Финкельштейн, *Оптика и спектр.*, **9**, 330 (1960).
16. Д. С. Быстров, Т. Н. Сумарокова, В. Н. Филимонов, там же, **9**, 460 (1960).