

Isocyanate와 Diisocyanate 화합물 반응성에 대한 분자궤도론적 연구(I)

全 容 求

대전기제창, 대전사서함 35호

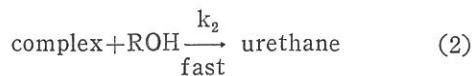
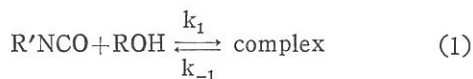
(1984년 9월 19일 접수, 1984년 11월 17일 심사완료)

요약 : m,p-치환체—phenylisocyanate와 diisocyanate 화합물의 반응성에 대해서 CNDO/2와 EHT-spd 방법으로 고찰하였다. 활성화 수소화합물과 isocyanate 화합물 사이의 반응메카니즘은 $-N=C=O$ 기의 탄소원자의 양전하크기에 의하여 결정된다. Isocyanate와 알코올과의 반응에서 Hammett식의 양의 ρ 값을 가지므로 isocyanate는 친전자체이며 낮은 LUMO 에너지를 가지게 되므로 알코올의 HOMO 에너지와 상호작용이 중요한 반응이다.

1. 서 론

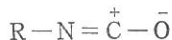
Isocyanate 화합물(RNCO)은 isocyanate의 불포화된 $-N=C=O$ 기를 포함하므로 활성화수소를 가진 화합물 등과 활발하게 반응함은 잘 알려졌다¹. 이와 같은 isocyanate 화합물(RNCO)과 알코올(ROH) 사이의 반응으로 우레탄(urethane)을 형성하는 것은 알코올의 산소(O)가 isocyanate 기의 탄소(C)에 친핵공격과 수소가 질소에 전이되는 부가 반응이며, 이러한 우레탄 형성 메카니즘을 설명하기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다¹. Isocyanate 화합물은 isocyanate 기의 불포화 전자구조는 아래와 같은 공명구조를 가지며, 이의 공명구조는 carbonyl 기의 탄

격이 어려우므로 반응이 느리며^{1,2} 촉매로 작용하는 산, 염기가 없을때는 알코올이 촉매로 작용하는 메카니즘이다.



이에 대한 Baker 등의 연구에 따르면 우레탄 형성반응은 RNCO와 ROH가 착물을 형성하는 단계, k_1 의 속도결정이며 반응은 2차로 진행됨을 밝혔다^{1,3}. 이는 이온반응으로 isocyanate의 carbonyl기의 탄소의 양이온이 클수록 반응성도를 것으로 예상되며, 이것을 확인하기 위하여 m, p-substituted phenylisocyanate과 알코올(z-ethylhexanol) 반응에서 치환기효과가 잘 나타났으며, Hammett 식에서는 양의 ρ 값으로 직선성인 에너지관계가 있음을 보여주었다⁴. 이는 반응 중심에 양전하가 증가할수록 반응성이 커짐을 간접적으로 시사해 준다. 특히 Disubstituted isocyanate 화합물에 대한 반응성에서도 미반응 Diisocyanate 화합물에 최초의 isocyanate가 반응후 다음 isocyanate 기의 반응성이 감소하는 현상은 Diisocyanate 화합물의 반응성논의에 많은 도움이 되었다.

이상과 같이 Monoisocyanate, Diisocyanate



소에 양전하가 뚜렷하게 나타나며, 이는 이온반응 가능성을 시사한다. Isocyanate 화합물(RNCO)과 알코올 사이의 수소결합에 의한 착물은 용매-알코올, 알코올-알코올 착물이 함께 반응속도에 영향을 끼치는 등 반응메카니즘을 규명하는데 많은 어려움이 있었다. 용액 내에서 우레탄 반응은 용매의 유전상수에 따라 영향을 받으며, 유전상수가 클수록 친핵체인 알코올공

화합물에 알코올(ROH)의 부가반응에 대한 메카니즘이 주로 isocyanate 화합물의 극성효과로 설명되었다. 우레탄반응이 극성효과에 의한 이온반응에 준하여 설명할 수도 있으나^{4,5} 공유결합인 우레탄반응에서는 분자간의 에너지준위에 의한 상호작용이 더 중요하다.

본 연구에서는 앞에 열거한 실험적 사실을 분자궤도론적(Molecular orbital theory)으로 확인하고 여기에 Frontier molecular orbital 항을 첨가하여 우레탄반응성을 보다 합리적으로 설명하고자 한다.

2. 계 산

이소시아나트 에스테르(R'NCO)와 알코올(ROH) 화합물의 결합길이와 결합각은 표준값⁶을 사용하였다.

특히 치환체인 Monoisocyanate 화합물의 반응성을 논하기 위하여 phenylisocyanate (C_6H_5NCO)의 isocyanate ($-N=C=O$)기와 phenyl ring 사이는 coplanar 하였으며, isocyanate의 각 $\angle CNC$ 는 125° 로 확인된 값을 사용하였다⁵.

본 연구에서는 치환체 phenylisocyanate 화합물 등은 반경험적인 CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap)⁷ 방법과 큰 분자인 Diisocyanate 화합물은 d 궤도가 보정된 EHT-spd(Extended Hückel Theory)⁸ 방법 등으로 계산하였다.

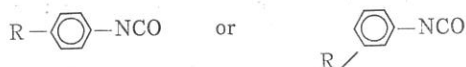
3. 결과 및 고찰

Monoisocyanate 반응성 : Monoisocyanate 기의 반응성을 살펴보기 위하여 meta-, para-치환체-phenylisocyanate의 화합물에 대해서 반경험적인 분자궤도론적 방법인 CNDO/2로 계산하였다. Fig. 1의 실험에서 사용한 치환기화합물에 대한 계산 결과는 Table 1과 Table 2와 같다.

Table 1은 각 치환기의 화합물 $-NCO$ 기의 전하와 bond population이며, 대체로 전하의 분리가 뚜렷하였으며, 전하가 크면 bond population 값은 감소하는 등 잘 일치하였다. Table 1의 carbonyl기 탄소의 양전하값은 실험값인 Fig. 1의 반응속도상수 순서와 거의 일치하였으며, 질소, 산소의 음전하값은 반응속도상수와는 일치

Table 1. Atomic Charges and Bond Populations for Substituted Phenylisocyanates by CNDO/2method.

Substituents (R)	Atomic charges			Bond populations	
	N	C	O	P_{NC}	P_{CO}
p-NO ₂	-0.2653	0.4507	-0.2854	1.1604	1.0075
m-NO ₂	-0.2597	0.4483	-0.2911	1.1623	1.0064
m-CF ₃	-0.2603	0.4457	-0.2973	1.1634	1.0053
p-Cl	-0.2559	0.4456	-0.3031	1.1647	1.0046
m-Cl	-0.2555	0.4448	-0.3035	1.1652	1.0042
p-CN	-0.2666	0.4442	-0.2951	1.1632	1.0053
m-NCO	-0.2614	0.4447	-0.3011	1.1643	1.0046
p-NCO	-0.2700	0.4408	-0.2941	1.1639	1.0050
p-NHCO ₂ C ₂ H ₅	-0.2703	0.4380	-0.2984	1.1649	1.0042
m-NHCO ₂ C ₂ H ₅	-0.2632	0.4429	-0.3070	1.1654	1.0035
p-F	-0.2623	0.4404	-0.3010	1.1649	1.0035
H	-0.2614	0.4418	-0.3058	1.1656	1.0023
m-CH ₃	-0.2635	0.4432	-0.3055	1.1654	1.0038
p-CH ₃	-0.2613	0.4391	-0.3071	1.1665	1.0024
p-OCH ₃	-0.2627	0.4376	-0.3050	1.1662	1.0032



하지 않는다. Table 1과 Fig.1에서 conjugation의 척도인 N—C 결합의 overlap population 이 작을수록 반응속도상수는 커지며 m,p-치환체의 resonance substituent constant, σ ,와 정상적인 비례관계가 성립함을 알 수 있다. 알코올(R—OH)의 hydroxyl group과 curing agent (R'NCO)의 isocyanate 기는 (3)식과 같이 우레탄 반응을

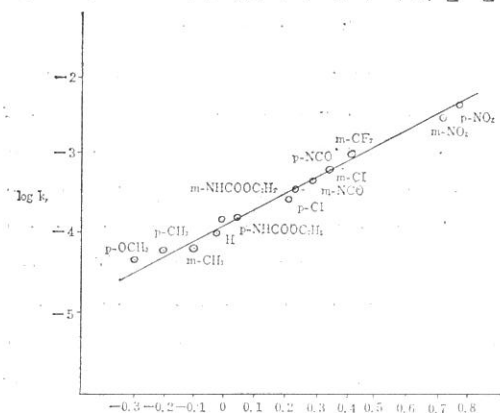
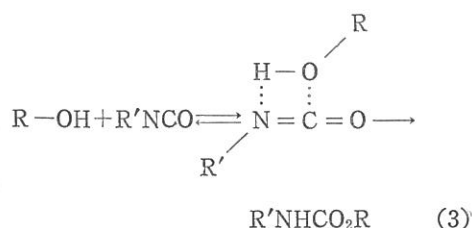


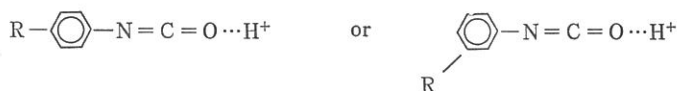
Fig. 1. Determination of the reaction constant, σ , for the reaction of meta- and para-substituted phenylisocyanates with 2-ethylhexanol at 28°C.

이루는 것으로 알려져 있다^{1,2}. 이 반응이 일단계로 일어난다면 $-N=C=O$ 기의 탄소의 양전하와 질소의 음전하가 클수록 클 것이 예상되며, N—C 결합의 π 결합이 절단되는 반응이므로 π -bond order가 작을수록 반응성이 클 것이다. Fig. 1의 실험적인 반응성 순서⁴와 탄소와 양전하의 크기 순서는 거의 일치하였으나 질소의 음전하는 균일성이 없으며, N—C의 π -bond order 순서는 반응성이 클수록 감소하는 경향으로 일치하였다.

따라서 (3)식의 R—OH의 산소원자가 R'NCO의 탄소원자를 우선적으로 공격하는 반응일 가능성이 크다고 할 수 있다⁵. 이것은 $-NCO$ 기의 탄소는 hard acid이고 R—OH의 산소는 hard base이므로 hard-hard 상호작용이 속도결정단계

Table 2. Atomic Charges for Protonated Phenylisocyanates by CNDO/2 method.

Protonated Substituents (R)	Atomic charges			
	C _s	N	C	O
p-NO ₂	0.1450	-0.0849	0.5146	-0.1165
m-NO ₂	0.1341	-0.0796	0.5109	-0.1185
m-CF ₃	0.1300	-0.0782	0.5057	-0.1205
p-Cl	0.1324	-0.0770	0.5026	-0.1215
m-Cl	0.1317	-0.0759	0.5026	-0.1218
p-CN	0.1222	-0.0868	0.5067	-0.1179
m-NCO	0.1439	-0.0778	0.5023	-0.1217
p-NCO	0.0908	-0.0979	0.5096	-0.1137
p-NHCO ₂ C ₂ H ₅	0.0927	-0.0856	0.4975	-0.1200
m-NHCO ₂ C ₂ H ₅	0.1443	-0.0825	0.4995	-0.1218
p-F	0.1052	-0.0769	0.4997	-0.1215
H	0.1283	-0.0772	0.4995	-0.1224
m-CH ₃	0.1346	-0.0791	0.4989	-0.1225
p-CH ₃	0.1089	-0.0773	0.4949	-0.1230
p-OCH ₃	0.0937	-0.0768	0.4940	-0.1228



가 됨을 말해주는 것으로 HSAB(Hard and Soft, Acid and Base) 원리로도 타당성있는 메카니즘이라 할 수 있다⁹.

따라서 산촉매하에서 반응성을 확인하기 위하여 m,p-치환체-phenylisocyanate에 proton을 붙여서 ($-N=C=O \cdots H^+$) 계산한 결과는 Table 2이다. $-N=C=O$ 기의 탄소원자 양전하는 뚜렷한 증가로 나타났고, 이는 촉매효과로 반응성이 증가됨을 시사하며, hard-hard 상호작용이 타당한 메카니즘을 증명한다.

한편 Klopman¹⁰ 등은 일반적인 반응성은 한 반응물의 궤도가 다른 것과 중첩할때 생기는 에너지변화에는 정전기인력항과 이차섭동항을 포함하여 해석하였다. 우레탄성형 반응에서도 이온결합과 공유결합을 결합하므로 정전기 인력항과 섭동항을 고려한 (4)식으로 나타낸다.

$$\Delta E = \frac{Q_{HOMO} \cdot Q_{LUMO}}{\epsilon R} + \frac{2(C_{HOMO} \cdot C_{LUMO}\beta)^2}{E_{HOMO} - E_{LUMO}} \quad (4)$$

첫째항은 정전기인력항으로 반응중심의 전하의 곱에 비례하고 둘째항은 섭동항으로 두 분자

간의 에너지준위의 차($\Delta E_i = E_{HOMO} - E_{LUMO}$)에 반비례하고 반응중심 원자궤도의 coefficient(c)인 matrix element와 공명적분(β)의 크기에 비례한다. 섭동항의 반응성은 두 orbital의 에너지차 ΔE_i 가 작을수록 matrix element는 클수록 반응성이 커진다. 반응물질의 전하의 차이에 의한 주반응은 전하조절반응(charge controlled reaction)¹⁰이며 섭동항의 두 요소 중에서 ΔE_i 가 비교적 작을때는 ΔE_i 의 효과가 월등하게 커져 ΔE_i 가 반응성을 좌우하는 energy gap controlled 이고 두 orbital의 AO coefficient가 클때는 matrix element가 반응성을 좌우한다^{11,12}.

Table 3은 m,p-치환체-phenylisocyanate의 frontier orbital 에너지와 원자궤도 coefficient의 계산결과이다. Isocyanate 화합물과 알코올 사이의 반응에서 알코올은 친핵체로 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 에너지가 높고, isocyanate 화합물은 친전자체로 LUMO(Low Unoccupied Molecular Orbital) 에너지가 낮을수록 에너지차(ΔE_i) 값이 적어서 (4)식의 섭동항의 값이 커져 반응성이 증가된 것으로 Fig.2에서 예상할 수 있다. Table 3의 m,p-치환체-

Table 3. Frontier Orbital Energies and AO Coefficients of Frontier Orbitals for Substituted Phenylisocyanates.

Substituent (R)	Energy(a.u)		AO coefficient					
	HOMO	LUMO	HOMO			LUMO		
			N	C	O	N	C	O
p-NO ₂	-0.469	0.045	0.542	0.188	-0.469	0.018	0.250	-0.109
m-NO ₂	-0.464	0.042	0.546	0.194	-0.472	0.026	0.251	-0.140
m-CF ₃	-0.453	0.091	0.544	0.198	-0.468	0.029	0.236	-0.130
p-Cl	-0.434	0.091	0.449	0.181	-0.377	0.015	0.249	-0.142
m-Cl	-0.445	0.092	0.510	0.193	-0.434	0.034	0.245	-0.134
p-CN	-0.436	0.092	0.483	0.188	-0.412	0.013	0.244	-0.140
m-NCO	-0.433	0.112	0.370	0.146	-0.309	0.033	0.361	-0.146
p-NCO	-0.412	0.109	0.379	0.165	-0.319	0.033	0.361	-0.146
p-NHCO ₂ C ₂ H ₅	-0.409	0.122	0.407	0.176	-0.343	0.043	0.278	-0.154
m-NHCO ₂ C ₂ H ₅	-0.430	0.122	0.435	0.171	-0.365	0.047	0.283	-0.156
p-F	-0.428	0.117	0.483	0.195	-0.410	0.044	0.271	-0.148
H	-0.435	0.127	0.531	0.202	-0.455	0.055	0.303	-0.166
m-CH ₃	-0.432	0.126	0.510	0.195	-0.435	0.047	0.260	-0.144
p-CH ₃	-0.418	0.124	0.471	0.195	-0.397	0.045	0.282	-0.156
p-OCH ₃	-0.410	0.127	0.428	0.186	-0.359	0.055	0.290	-0.157

Table 4. Frontier Orbital Energies and AO Coefficients for Protonated Phenylisocyanates.

Substituent (R)	Energy(a.u)		AO coefficient					
	HOMO	LUMO	HOMO			LUMO		
			N	C	O	N	C	O
p-NO ₂	-0.580	-0.185	0.245	0.228	-0.202	0.345	-0.554	0.218
m-NO ₂	-0.584	-0.183	0.256	0.234	-0.209	0.400	-0.603	0.234
m-CF ₃	-0.666	-0.175	0.256	0.239	-0.211	0.430	-0.635	0.245
p-Cl	-0.610	-0.170	0.215	0.241	-0.205	0.408	-0.613	0.237
m-Cl	-0.616	-0.171	0.236	0.222	-0.200	0.436	-0.638	0.246
p-CN	-0.632	-0.169	0.175	0.194	-0.153	0.412	-0.617	0.238
m-NCO	-0.574	-0.167	0.239	0.225	-0.200	0.443	-0.649	0.249
p-NCO	-0.568	-0.165	0.272	0.219	-0.223	0.449	-0.649	0.249
p-NHCO ₂ C ₂ H ₅	-0.571	-0.157	0.232	0.215	-0.211	0.450	-0.650	0.249
m-NHCO ₂ C ₂ H ₅	-0.577	-0.161	0.220	0.209	-0.186	0.451	-0.655	0.251
p-F	-0.639	-0.168	0.199	0.217	-0.174	0.452	-0.649	0.249
H	-0.664	-0.164	0.252	0.243	-0.210	0.452	-0.653	0.250
m-CH ₃	-0.626	-0.160	0.202	0.195	-0.173	0.453	-0.655	0.251
p-CH ₃	-0.618	-0.158	0.179	0.207	-0.159	0.455	-0.650	0.248
p-OCH ₃	-0.591	-0.158	0.130	0.172	-0.123	0.469	-0.660	0.251

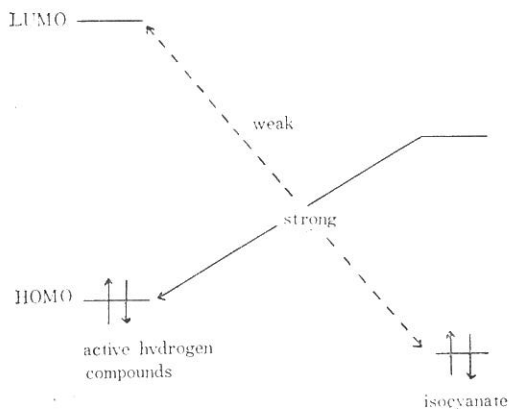


Fig. 2. Orbital interactions between isocyanates and active hydrogen compounds.

phenylisocyanate 화합물의 전자를 끄는 치환기 일수록 LUMO 에너지 값이 낮아져 친핵체의 HOMO 에너지의 상호작용이 더욱 증가되며, 전자를 주는 치환체일수록 LUMO 값이 높아져 친핵체의 HOMO 에너지와 상호작용이 어려워져 반응성이 감소됨을 보여준다.

Table 3의 LUMO 에너지는 반응성 순서와 잘 부합되었으나 반응중심의 탄소원자의 AO coefficient는 일괄성이 없었다. 따라서 이 반응은 치

환기 효과에 따라 LUMO 에너지 사이의 차이가 뚜렷하여 친핵체의 HOMO 에너지와 강한 작용으로 분자간의 AO coefficient 영향보다는 frontier orbital energy gap 조절반응임을 보여준다. 즉, $-N=C=O$ 기의 탄소는 soft acid이고 ROH의 산소는 soft base로 soft-soft 상호작용으로 속도결정 단계가 됨을 말해주는 HASB에 타당하는 원리로 해석할 수 있다⁹. Table 4의 protonated된 m,p-치환체-phenylisocyanate 화합물의 isocyanate기에서도 HOMO, LUMO 에너지가 전체적으로 낮아졌으며, 특히 LUMO 에너지가 낮아지므로 치환체화합물의 반응성을 증가시켰으며 반응성 순서도 잘 일치함을 보였다. Table 5는 친핵체인 알코올의 분자궤도론적 계산결과이며, 산소의 전하와 frontier orbital 에너지이다. 친핵체인 알코올은 높은 HOMO, LUMO 에너지를 가진다. 그러므로 Fig. 3에서 친핵체인 임의의 알코올과 친전자체인 치환체-phenylisocyanate 화합물 사이의 작용을 보여주며, 친핵체의 HOMO에너지와 친전자체의 LUMO 에너지가 강한 상호작용함을 시사한다.

특히 protonated된 치환체-phenylisocyanate 화합물일 경우 치환기효과 순서로 에너지들이

낮아져 반응성은 커진다.

이와 같이 m,p-치환체-phenylisocyanate 화합물과 알코올 사이의 우레탄성형 반응성은 hard-hard 상호작용인 전자조절반응과 soft-soft 상호작용인 energy gap 조절반응효과가 동시에 기인됨을 알 수 있다.

Diisocyanate 반응성 : Diisocyanate 화합물의 반응성은 monoisocyanate 화합물보다 복잡하다. Fig. 1에서 m,p-치환체-phenylisocyanate 화합물의 치환기효과에서 두 isocyanate기 중 최초의 isocyanate기의 반응성은 monoisocyanate 기의 반응성보다 크며, 이는 isocyanate기가 치환기효과에서 전자를 끄는 기로 작용함을 보여준

다. Diisocyanate기 중 최초의 isocyanate기가 반응한 후 두번째 isocyanate 기의 반응성이 떨어지게 하므로 두 isocyanate 반응성의 차이가 나타난다⁴. Table 1의 m,p-치환체-phenylisocyanate 화합물 중 p-NCO, m-NCO 화합물이 $\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, m- $\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 화합물보다 반응성이 크다는 것은 Diisocyanate기 중 최초의 isocyanate기가 두번째 isocyanate기보다 반응성이 크다는 것을 보여준다.

Diisocyanate 화합물의 반응성을 비교하기 위하여 확장된 Hückel 이론인 EHT-spd 방법으로 계산한 결과는 Table 6과 같다.

IPDI(Isophorone diisocyanate)의 반응성을 일반 curing agent인 TDI(Tolylene diisocyanate) MDI(Diphenylmethane isocyanate), HDI(Hexamethylene diisocyanate)와 실험 및 계산결과와의 반응성을 비교하면 TDI > MDI > HDI > IPDI 순서이며^{5,13} Table 6의 Diisocyanate 계산결과도 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 기의 탄소원자의 양전하의 순서와 반응속도상수 실험결과와 잘 일치하였다. TDI와 IPDI 경우 두 isocyanate의 반응성의 차이가 C_2 , C_5 양전하의 차이로 나타났으나 MDI, HDI은 양전하의 차이가 없었다.

섭동항의 반응성은 Diisocyanate 화합물의 LUMO 에너지가 낮을수록 친핵체인 알코올류의 높은 HOMO와 에너지차 (ΔE_i)가 적어져 반응성이 증가함을 Table 7에서 실험결과 순서와도 일치함을 알 수 있다.

Diisocyanate 화합물인 TDI, HDI, IPDI를 prepolymer인 Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB)와의 반응식 (5), (6)에서와 같이

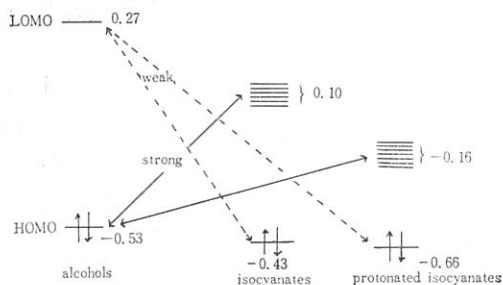


Fig. 3. Orbital interactions of an alcohol with isocyanates and protonated isocyanates.

Table 5. Frontier Orbital Energies and Charges of Oxygen for Alcohols by CNDO/2

Alcohol	0	Energies (a.u)	
	Charges	HOMO	LUMO
CH_3OH	-0.247	-0.5645	0.2701
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-0.258	-0.5367	0.2764
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	-0.261	-0.5311	0.2704
H_2O	-0.287	-0.6537	0.3250

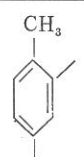
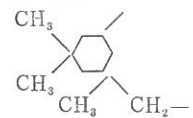
Table 6. Formal Charges Diisocyanate Group for IPDI, HDI, MDI and TDI by EHT-spd method.

Compounds	Charges					
	N_1	C_2	O_3	N_4	C_5	O_6
o,p-TDI	-0.617	1.288	-0.941	-0.616	1.290	-0.941
o,o-TDI	-0.616	1.288	-0.941	-0.616	1.288	-0.941
MDI	-0.616	1.288	-0.941	-0.616	1.288	-0.942
HDI	-0.639	1.281	-0.946	-0.639	1.281	-0.946
IPDI	-0.646	1.169	-0.950	-0.641	1.171	-0.951

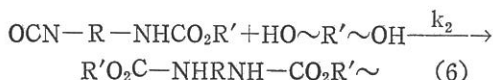
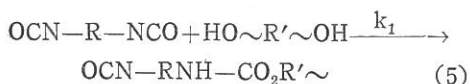
Table 7. Frontier Orbital Energies Diisocyanates by EHT-spd Method.

Compounds	Energies (eV)	
	HOMO	LUMO
o,p-TDI	-12.1812	-8.3957
o,o-TDI	-12.3157	-8.4237
MDI	-12.1817	-8.4255
HDI	-12.6179	-7.6154
IPDI	-12.7120	-7.5561

Table 8. Relative Reaction Rates of Three Different Diisocyanates Prepolymer HTPB at 50°C.

-R-	k ₁	k ₂
	13.5	2.4
-(CH ₂) ₆ -	1.7	>1.7
	1	0.8

두 단계로 이루어지며, diisocyanate기 중 최초의 반응속 k_1 과 두번째 isocyanate기의 반응속



도상수 k_2 를 상대적인 실험결과로 Table 8에서 나타냈다¹⁴. Table 6에서 IPDI의 두 isocyanate기의 반응성은 cyclohexane ring에 있는 isocyanate기의 반응성이 ring 밖에 있는 isocyanate기와 반응성의 차가 있으며, 실험결과에서도 isocyanate기의 당량 50% 반응 후에는 k_2 가 k_1 보다 반응성이 떨어짐을 보여준다.

HDI 경우는 두 isocyanate기의 반응성은 서로 영향이 없어 k_1 과 k_2 값이 거의 유사하다. TDI 경우는 두 isocyanate기의 반응성 자체의

차이와 최초 isocyanate기가 반응후 다음 isocyanate기에 치환기효과 등 영향을 주어 k_1 과 k_2 의 반응성 차이가 거의 10배로 나타난다. Table 8의 curing agent의 반응성에서 방향족화합물의 TDI는 지방족 화합물보다는 공명효과가 월등히 우세하여 실험 및 MO 계산결과에서 반응성을 크게 나타냈다.

4. 결 론

m,p-치환체-phenylisocyanate 들은 활성화 수소를 가진 화합물(ROH)들과의 반응에서 Hammett식의 양의 ρ 값을 가진다. 이는 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 기의 탄소원자의 양전하 크기에 비례하여 반응성이 증가하여 isocyanate의 화합물은 친전자체로 작용함을 시사한다.

분자궤도론적의 섭동항은 친전자체인 isocyanate 화합물의 LUMO 에너지가 낮고 친핵체(ROH)의 높은 HOMO 에너지와 상호작용의 에너지차 ΔE_i 가 적을수록 반응성은 커진다.

우레탄형성 반응은 hard-hard 상호작용인 정전기인력 효과와 soft-soft 상호작용인 섭동항의 에너지차(ΔE_i) 조절반응이 동시에 기인되는 HSAB 원리에 부합된다.

Diisocyanate 반응성은 monoisocyanate 반응성보다는 첫번째 isocyanate기는 월등히 크며, 두번째 isocyanate기는 떨어지는 경향이 있으며 monoisocyanate 반응성에 비하여 복잡하다.

방향족 isocyanate 화합물은 지방족 isocyanate 화합물보다 정전기인력항과 섭동항에서 반응성이 크게 우세함을 시사했다.

인 용 문 헌

- (a) J. W. Baker and J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, 713 (1947);
- (b) J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 9, 19, 27 (1949);
- (c) S. Ephraim, A. E. Woodward and R. B. Mesorobian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1326 (1958);
- (d) M. Sato, *J. Chem. Soc.*, 82, 3893 (1960);

- (e) D. Benson and N. Fletcher, *Talanta*, **13**, 1207 (1966).
2. A. E. Oberth and R. S. Bruenner, *I. & EC. Fundamentals*, **8**, 383 (1969).
3. R. S. Bruenner and A. E. Oberth, *J. Org. Chem.*, **31**, 887 (1966).
4. M. Kaplan, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 272 (1961).
5. I. Lee, K. W. Cha, Y. G. Cheun, and S. C. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 140 (1981).
6. I. E. Sutton, "Table of Interatomic Distance and Configuration in Molecules and Ions," The Chemical Society, London (1958 and 1965).
7. (a) J. A. Pople and P. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill Book Co., New York, 1970.
- b) J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 129 (1965).
8. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963), **40**, 2474, 2480, 2745 (1964).
9. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 634 (1968).
10. G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Paths," Interscience, New York, 1974.
11. K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **27**, 423 (1954).
12. O. H. Rousseau and F. Texier, *J. Chem. Edu.*, **55**, 437 (1978).
13. S. Dabi and A. Zilkha, *European Polymer Journal*, **16**, 475 (1980).
14. D. S. Ham. M. S. thesis, Chungnam National University Chungnam, Korea 1984.

MO Studies on the Reactivity of Isocyanates and Diisocyanates

Young-Gu Cheun

Daejeon Machine Depot. P.O. Box 35, Daejeon 300, Korea

(Received September 19, 1984; Accepted November 17, 1984)

Abstract: The reactivity of m,p-substituted phenylisocyanates and diisocyanates were investigated using the CNDO/2 and EHT method. The mechanism of the reaction of isocyanates with compound containing an active hydrogen can be explained by the positive charge on carbon atom of $-N=C=O$ group. The reaction of isocyanates with alcohol showed the positive ρ values from Hammett equation. Since isocyanates are electrophilic, relatively low energy LUMO, which can interact with high energy HOMO of alcohol.