

4. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982, с. 150.  
 5. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Гребнева В. С., Константинов И. И., Америк Ю. Б. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 818.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29.III.1982

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

УДК 541.64 : 547 (455.592+555)

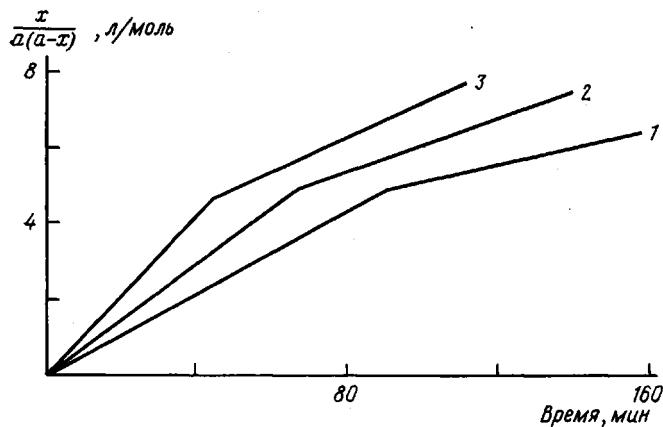
## О РЕАКЦИЯХ ПРОИЗВОДНЫХ КСИЛИТАНА С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ

*Ривкина Т. В., Жубанов Б. А., Мирфаизов Х. М.,  
Ищенко С. С., Корчев Б. Н.*

Литературные данные о взаимодействии изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями относятся в основном к исследованию реакций изоцианатов со спиртами [1], в то время как реакциям изоцианатов с олигомерными гидроксилсодержащими соединениями посвящено не так много работ [2, 3].

В последнее время был осуществлен синтез простых и сложных эфиров, хлорсодержащих соединений на основе ксилитана [4], взаимодействие которых с изоцианатами не изучено.

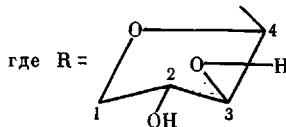
Цель настоящей работы — исследование кинетических закономерностей спонтанных реакций производных ксилитана с фенилизоцианатом (ФИЦ).



Анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка для реакции взаимодействия I и ФИЦ при 60° (1), 70° (2) и 80° (3).  $[ФИЦ]_0 = 0,2$  моль/л и  $[I]_0 = 0,05$  моль/л

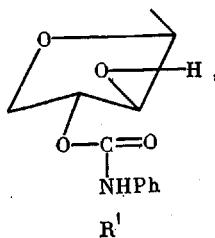
в циклогексаноне в интервале температур 60–80°. Использовали производные ксилитана общей формулы

$RCH_2OCOCOOCH_2R$  (I),  $RCH_2OCH_2R$  (II) и  $RCH_2Cl$  (III),

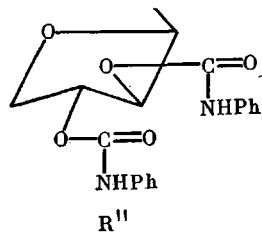


Согласно известному положению, реакции изоцианатов со спиртами в растворителях с низкой диэлектрической постоянной и не склонных к специфической сольватации протекают путем нуклеофильной атаки изоцианатной группы гидроксильной группой [5]. Благодаря пространственному строению ксилитана его производные содержат вторичные гидроксильные группы разной реакционной способности [6], в результате чего взаимодействие исходных гидроксилсодержащих производных ксилитана можно отнести к последовательно-параллельным реакциям.

Следовательно, в результате реакций с фенилизоцианатом производных I—III на первой стадии образуется соединение с радикалами



а на второй с радикалами



Скорость реакции описывается во всех случаях уравнением второго порядка

$$-\frac{d[\text{ФИЦ}]}{dt} = k_1 [\text{K}] [\text{ФИЦ}] + k_2 [\text{K}'] [\text{ФИЦ}],$$

где  $[\text{K}]$  и  $[\text{K}']$  — концентрация исходных производных ксилитана I—III и их монозамещенных с радикалами  $\text{R}'$ .

Согласно уравнению, вид кинетических кривых и их анаморфоз должен зависеть от констант скоростей индивидуальных реакций. Анаморфозы кинетических кривых, рассчитанных по общему расходу ФИЦ в координатах реакции второго порядка, имеют два участка (рисунок). Тогда наблюдаемые константы скорости, вычисленные по первому участку анаморфоз кинетических кривых, должны отвечать истинному значению  $k_1$ , по второму  $k_2$ .

Анаморфозы кинетических кривых идентичны для реакции всех исходных гидроксилсодержащих веществ I—III с ФИЦ.

Аналогичные изломы кинетических анаморфоз наблюдали в ряде работ [7] для реакционных систем, в которых присутствовали изоцианат и смесь гидроксилсодержащих соединений с разной реакционной способностью.

Значения констант скоростей спонтанных реакций сложного и простого эфиров ксилитана, 5-хлор ксилитана с фенилизоцианатом, а также значения кажущихся энергий активации представлены в табл. 1. Видно, что гидроксильные группы различаются по своей реакционной способности, что связано как с образованием внутримолекулярных водородных связей, так и со стерическими затруднениями.

Таблица 1

**Кинетические параметры реакции гидроксилсодержащих производных ксиликатана с ФИЦ**

Производные ксиликатана	Константы скорости $k \cdot 10^{-2}$ , л/моль·с при $T^\circ$			$E_a$ , кДж/моль
	60	70	80	
I				
ОН при $C_2, C_2'$	0,89	1,19	1,73	31,86
ОН при $C_3, C_3'$	0,42	0,58	0,86	34,53
II				
ОН при $C_2, C_2'$	0,57	0,87	1,31	39,24
ОН при $C_3, C_3'$	0,32	0,48	0,73	42,99
III				
ОН при $C_2$	0,19	0,31	0,54	49,87
ОН при $C_3$	0,10	0,20	0,36	64,62

Таблица 2

**Характеристика исходных гидроксилсодержащих производных ксиликатана**

Соединение	$M$ (эбулиоскопия)	ОН, %	Cl, %	Кислотное число, мг КОН/г	Влажность по Фишеру, %
I	320	21	—	0,9	0,0050
II	250	27	—	—	0,0048
III	153	22	23	0,1	0,0030

Производные ксиликатана можно расположить по активности в реакции с ФИЦ в ряд I>II>III.

Это хорошо согласуется с литературными данными о влиянии различных заместителей на скорость спонтанных реакций уретанообразования [8].

При изучении реакции производных ксиликатана с ФИЦ кинетические измерения проводили на приборе «Specord-75» в области поглощения 2290–2260 см<sup>-1</sup> в растворе циклогексанона. Концентрация растворов составляла для I и II 0,05 моль/л, для III 0,1 моль/л, для ФИЦ 0,2 моль/л. Съемку ИК-спектров осуществляли в кювете из CaF<sub>2</sub> толщиной 40 мкм, скорость сканирования составляла 160 см/мин.

ФИЦ очищали двойной перегонкой (т. кип. 25°/266 Па).

Циклогексанон сушили свежепрокаленным сульфатом магния в течении суток, затем перегоняли (т. кип. 30°/266 Па). Остаточная влага по Фишеру составляла 0,009%.

Исходные гидроксилсодержащие производные ксиликатана применяли с характеристиками, приведенными в табл. 2. Перед применением исходные производные ксиликатана сушили под вакуумом при 80° в течение 2 ч.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Энтелис С. Г., Несторов О. В. Успехи химии, 1966, т. 35, № 12, с. 2178.
2. Wissman V. Q., Rand L. C. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 8, p. 2971.
3. Балуев В. И., Шляхтер Р. А., Анухтина Н. П., Тигер Р. П., Энтелис С. Г. Высоко-молек. соед. А, 1967, т. 9, № 1, с. 200.
4. Бейсебаев М. Ж. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН, АН КацССР, 1976, с. 19.
5. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, с. 469.
6. Мирфаизов Х. М., Жубанов Б. А., Хлебова С. В. Пласт. массы, 1981, № 10, с. 56.
7. Мюллер Б. Е., Панова Н. В., Анухтина Н. П. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1968, вып. 5, с. 89.
8. Бакало Л. А., Гончаренко Л. И., Корнев К. А. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1967, вып. 4, с. 66.