

УДК 541(127+64)

**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *n*-ХЛОРФЕНИЛИЗОЦИАНАТА
С *n*-ДЕКАНОЛОМ В ОЛИГОБУТАДИЕНЕ**

Гафурова М. П., Черный Г. И., Лодыгина В. П., Батурина С. М.

Изучена кинетика взаимодействия *n*-хлорфенилизоцианата с *n*-деканолом, моделирующим концевой фрагмент макромолекулы гидроксиолигобутадиена, в олигобутадиене. Получены данные о реакционной способности автоассоциированных и π-связанных OH-групп, которые сопоставлены с данными по реакционной способности OH-групп гидроксиолигобутадиенов различной ММ.

Специфика уретанообразования при взаимодействии концевых OH-групп гидроксиолигобутадиенов (ГОБД) с изоцианатами определяется тем, что ГОБД являются высокомолекулярными непредельными спиртами. Молекулы ГОБД — это одновременно носители реакционноспособных групп и высокомолекулярная среда непредельного характера.

Для оценки влияния, оказываемого на реакцию полимерной природой спирта, в настоящей работе изучена кинетика уретанообразования на модельной системе: *n*-деканол — *n*-хлорфенилизоцианат (ХФИ) в олигобутадиене (ОБД) (система I). В данной системе OH-группа низкомолекулярного спирта, имитирующего концевой фрагмент макромолекулы ГОБД¹, реагирует с ХФИ в среде, состоящей из олигомера непредельной природы. При обсуждении результатов привлекаются данные, полученные ранее в смеси ГОБД — ХФИ (система II) [1].

Использовали *n*-деканол, выдержанный над амальгамой алюминия и имевший следующие характеристики: n_D^{25} 1,4372; $d^{22,5}$ 0,8284; т. кип. 363–366 К/399 Па. ХФИ, перегнанный при 345 К/1330 Па, имел константы n_D^{20} 1,5563; d_4^{20} 1,2600. ОБД с \bar{M}_n =3200 и $M_w/M_n=1,07$ готовили к работе по методике [1].

Смеси *n*-деканола с ОБД готовили в микрореакторе со скоростной мешалкой. Концентрация гидроксила в них составляла 0,12–0,55 моль/дм³, что соответствовало концентрациям OH-групп олигомеров с эквивалентной молекулярной массой $M_e=1600$ –6800 ($M_e=\bar{M}_n/\bar{f}_n=1700/\text{сон}$, где сон выражена в вес. %).

Кинетику взаимодействия ХФИ со смесями I исследовали при 303–343 К, эквимольном соотношении реагентов, используя микрокалориметр. Методики определения тепловых эффектов реакций и обработки кинетических кривых описаны в работах [1, 2].

Таблица 1

Наблюдаемые константы скорости в системе I

сОН		сNCO	сОН	M_e	$k_H \cdot 10^8$, дм ³ /моль·с при Т, К		
вес. %	моль/дм ³				303	323	343
1,058	0,549	0,510	0,526	161 ¹	5,5	8,5	13,5
0,530	0,275	0,269	0,271	3210	4,0	6,5	8,7
0,251	0,130	0,126	0,131	6770	3,6	4,9	6,9

¹ Поскольку концевой фрагмент молекулы ГОБД имеет структуру $\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, идеальным аналогом его был бы 4-гексен-1-ол $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Из-за его недоступности мы использовали *n*-деканол, растворимый в ОБД в отличие от других низкомолекулярных спиртов.

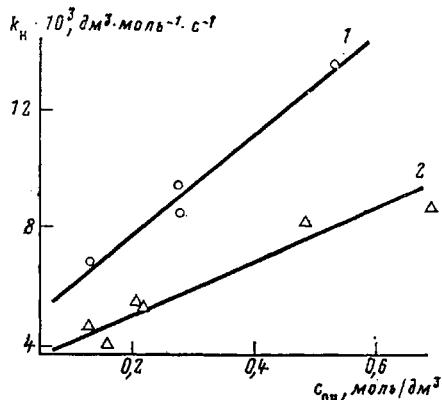


Рис. 1

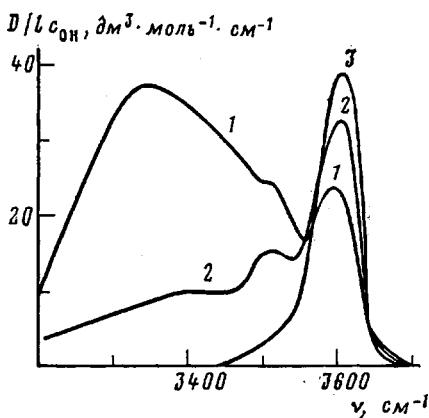


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации OH-групп при 343 К для систем I (1) и II (2)

Рис. 2. ИК-спектр н-деканола в ОБД при 323 К в области валентных колебаний гидроксила. $c_{\text{ОН}}=0,540$ (1); 0,270 (2) и 0,054 моль/дм³ (3)

Во всех случаях независимо от концентрации реагентов второй порядок реакции соблюдался до глубин превращения не ниже 75%; точность приводимых констант $\pm 10\%$. Реакции уретанообразования сопровождались нормальным тепловым эффектом $92,1 \pm 2,1$ кДж/моль [3]. Ассоциацию OH-групп н-деканола в системе I изучали методом ИК-спектроскопии в области 3200–3800 см⁻¹. Спектры снимали с помощью спектрометра UR-20 при 298–343 К без растворителя. При этом были обнаружены полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям автоассоциированных (3200–3550 см⁻¹) [4] и связанных с π-электронами связей C=C ОБД (3580–3610 см⁻¹) [5] OH-групп, тогда как поглощения свободных OH-групп (3640 см⁻¹) [6] не наблюдалась.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, где показана зависимость наблюдаемой константы скорости k_h от $c_{\text{ОН}}$ при 343 К для системы I и исследованной ранее системы II [1]. Подобные зависимости наблюдались при всех изученных температурах. С ростом концентрации OH-групп k_h для систем I и II увеличивается, причем в изученном интервале концентраций при одной и той же $c_{\text{ОН}}$ $k_h^I > k_h^{II}$.

Ранее было показано [1], что реакционная способность системы II определяется соотношением автоассоциированных и π-связанных OH-групп. По-видимому, и в системе I дело обстоит точно так же. На рис. 2 приведены зависимости величины $D/l c_{\text{ОН}}$ от частоты (D – оптическая плотность, l – толщина слоя). Ясно, что с ростом $c_{\text{ОН}}$ доля автоассоциированных OH-групп увеличивается, а π-связанных уменьшается.

Таблица 2

Содержание автоассоциатов и π-связанных OH-групп в системе I при различных концентрациях деканола и температурах

M_9	$c_{\text{ОН}}, \text{моль/дм}^3$	T, K	$\nu, \text{см}^{-1}$	α	$1-\alpha$
1610	0,549	298	3580	0,76	0,24
		308	3588	0,68	0,32
		323	3593	0,54	0,46
		333	3597	0,38	0,62
		343	3600	0,30	0,70
3210	0,275	298	3591	0,52	0,48
		308	3592	0,46	0,54
		323	3597	0,22	0,78
		333	3600	0,16	0,84
		343	3602	0,10	0,90
6770	0,130	298	3595	—	1,0
		308	3597	—	1,0
		323	3602	—	1,0
		333	3610	—	1,0
		343	3612	—	1,0

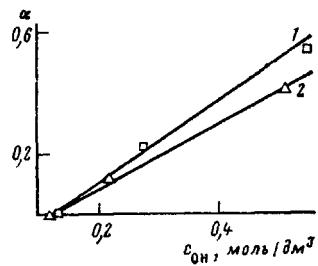


Рис. 3

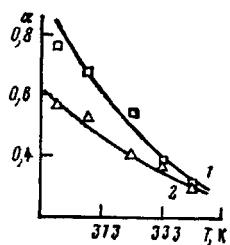


Рис. 4

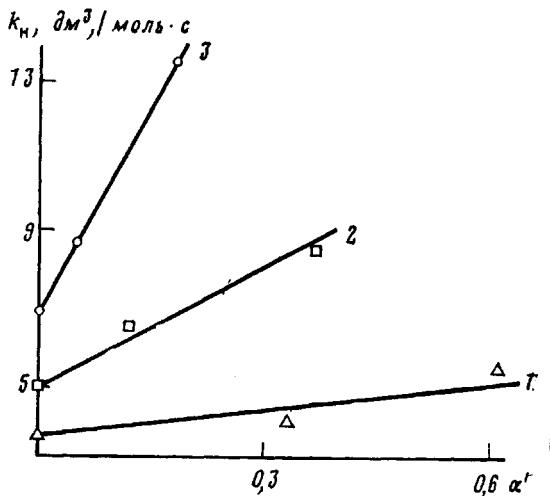


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость мольной доли автоассоциированных OH-групп от концентрации гидроксила для систем I (1) и II (2)

Рис. 4. Зависимость мольной доли автоассоциированных OH-групп от температуры для систем I (1) и II (2). $c_{\text{OH}} = 0,549$ (1) и $0,515$ моль/дм³ (2)

Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости от мольной доли ассоциатов OH-групп *n*-деканола в ОБД при 303 (1), 323 (2) и 333 К (3)

По полученным данным были оценены концентрации и мольные доли автоассоциированных α и π -связанных ($1-\alpha$) OH-групп. Для этого предварительно определяли коэффициенты мольной экстинкции π -связанных ($\varepsilon_{3595-3610}$ см⁻¹) OH-групп при 298–343 К, используя те смеси I, в спектрах которых практически отсутствовали полосы поглощения автоассоцииро-

Таблица 3

Константы скорости при взаимодействии *m*-хлорофенилизоцианата с автоассоциатами и π -связанными OH-группами гидроксиолигобутадиена и *n*-деканола в олигобутадиене

T, К	Константа скорости ($k \cdot 10^3$, дм ³ /моль·с) при взаимодействии			
	автоассоциатов		π -связанных OH-групп	
	ГОБД (II)	<i>n</i> -деканол в ОБД (I)	ГОБД (II)	<i>n</i> -деканол в ОБД (I)
303	—	6,0	—	3,6
323	9,1	15,7	3,3	4,9
333	13,3	—	3,7	—
343	21,7	40,9	4,6	6,9

Таблица 4

Активационные параметры реакций в системах I и II

T, К	Активационные па- раметры	Значения параметров			
		автоассоциатов		π -связанных OH-групп	
		I	II	I	II
323–343	E , кДж/моль	38,1	41,5	13,0	15,5
323–343	A , дм ³ /моль·с	$3,3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	0,6	1
323	$-\Delta S^\#$, э. ед.	44,4	39,5	61,7	60,7

ванных OH-групп. Деление перекрывающихся полос осуществляли графически, допуская их симметричность.

Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3 и 4. На рис. 3 показана зависимость доли автоассоциатов от $c_{\text{ОН}}$ при 323 К, а на рис. 4 — от температуры для систем I и II. Из этих данных следует, что по склонности к автоассоциации рассматриваемые системы располагаются в том же порядке, что и по реакционной способности.

Рост k_a с увеличением $c_{\text{ОН}}$ в системе I определяется, по-видимому, увеличением доли автоассоциированных OH-групп. Для проверки этого предположения следовало определить значения констант скорости реакции ассоциированных (k_a) и π -связанных (k_π) OH-групп с ХФИ в системе I и сопоставить их с соответствующими константами в системе II.

Система I с $c_{\text{ОН}}=0,130$ моль/дм³ практически не содержит ассоциатов при 298–343 К (табл. 2), значит, наблюдаемые в ней константы и есть k_π (табл. 3). Предполагая, что автоассоциаты являются преимущественно димерами, наблюдаемую константу скорости можно выразить уравнением: $k_\pi=k_a\alpha'+k_\pi(1-\alpha')$, где α' — доля димеров. На рис. 5 представлена зависимость k_π от α' , по которой в соответствии с этим уравнением были оценены величины k_a (табл. 3). Активационные параметры реакций ХФИ с π -связанными ($E_\pi, A_\pi, \Delta S_\pi^\ddagger$) и автоассоциированными ($E_a, A_a, \Delta S_a^\ddagger$) OH-группами представлены в табл. 4.

Хотя для системы I $E_a > E_\pi$, автоассоциаты активнее π -связанных OH-групп за счет большей энтропии активации, как и в случае II.

Изложенное выше показывает, что система I отличается от системы II не только тем, что ее OH-группы ассоциированы в большей степени, но и большей активностью обеих разновидностей OH-групп. Иными словами, молекула деканола в среде ОБД оказывается кинетически более активной, чем концевой фрагмент ГОБД в самом ГОБД. То же можно сказать и об их склонности к ассоциации.

ЛИТЕРАТУРА

- Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 858.
- Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батурина С. М., Эктелис С. Г. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 8, с. 2004.
- Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 829.
- Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964.
- Атовян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 7.
- Kuhn L. P. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 10, p. 2494.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.VIII.1984

KINETICS OF INTERACTION OF *m*-CHLOROPHENYL ISOCYANATE WITH *n*-DECANOL IN OLIGOButADIENE

Gafurova M. P., Chernyi G. I., Lodygina V. P., Baturin S. M.

S u m m a r y

The kinetics of interaction of *m*-chlorophenyl isocyanate with *n*-decanol simulating the end fragment of hydroxyoligobutadiene macromolecule in oligobutadiene has been studied. The data on reactivity of autoassociated and π -related OH groups were obtained and compared with the data on reactivity of OH groups of hydroxyoligobutadienes of various MM.