

О. А. ПОНОМАРЕНКО та В. П. ПЕРЧИК

ПРО РЕАКЦІЮ ФТАЛЕВОГО ТА З-НІТРОФТАЛЕВОГО АНГІДРИДІВ З ГЛІЦЕРИНОМ

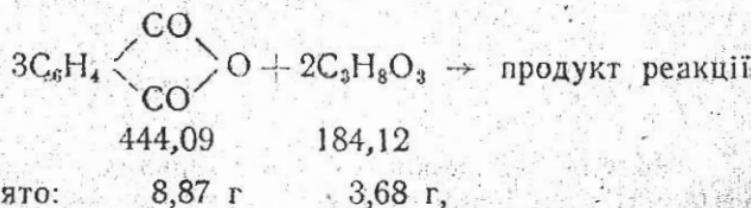
Одним з важливих недоліків, що заважають широкому застосуванню алкідних смол у виробництві пластичних мас, є мала швидкість затвердіння цих смол (1). Для усунення цього негативного явища було запропоновано різні способи. Серед них слід відзначити застосування нагрівання початкового продукту конденсації фталевої кислоти та гліцерину у висококиплячих розчинниках, застосування різних каталізаторів тощо.

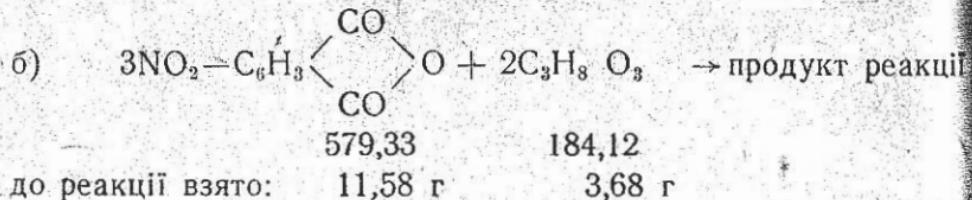
Позитивні наслідки в тому ж напрямі можна одержати, замінюючи гліцерин вищими спиртами, як, наприклад, пентаспиритом (2). Вивчення реакції між гліцерином та 4-хлорфталевим і тетрахлорфталевим ангідридами показало, що застосування першого, замість фталевого ангідриду, викликає прискорення реакції, а другого — уповільнення (3). Таким чином, вивчення реакції похідних фталевого ангідриду з гліцерином має як теоретичний, так і практичний інтерес.

В цій роботі вивчався вплив введення нітрогрупи в третє положення у фталевий ангідрид на швидкість реакції етерифікації фталевого ангідриду з гліцерином.

З-нітрофталеву кислоту було одержано нітруванням фталевого ангідриду. Кислоту переведено в ангідрид з допомогою оцетового ангідриду. Одержаній 3-нітрофталевий ангідрид мав температуру топлення 163—164°. Фталевий ангідрид використовувався (чда) з температурою топлення 130—131°. Продажний гліцерин двічі переганявся під вакуумом, мав питому вагу при 15° С — 1,254, що відповідає 99% вмісту гліцерину.

Вихідні матеріали бралися в реакцію в еквівалентному відношенні:





Методика проведення експерименту використовувалась та ж, що й в попередній роботі. Температура реакції — 180°. Через певні проміжки часу відбиралися проби, які аналізувались:

В перші хвилини нагрівання як фталевого, так і 3-нітрофталевого ангідридів з гліцерином утворюється прозора, рухлива, ледве забарвлена в жовтий колір рідина, в'язкість якої поступово збільшується, і, нарешті, продукт переходить у нерозчинний стан. Цього ступеню смола з фталевого ангідриду досягає після 5,5 годин, а з 3-нітрофталевого ангідриду після 6,5 годин нагрівання.

Різке падіння кислотних чисел смол з фталевого та 3-нітрофталевого ангідридів відбувається після першої години нагрівання (таблиця 1-а).

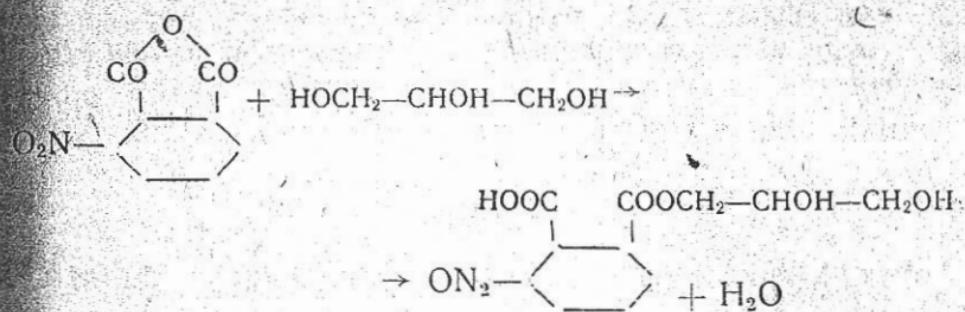
Таблиця 1

Кислотні числа та числа обмілення смол з фталевого, 3-нітрофталевого ангідридів та еквівалентної кількості гліцерину

Тривалість нагрівання в годинах	Фталевий ангідрид		3-нітрофталевий ангідрид	
	Кислотні числа	Числа обмілення	Кислотні числа	Числа обмілення
1,0	222,5	599,4	184,4	438,9
1,5	196,6	615,3	168,5	463,1
2,0	173,3	609,9	163,3	478,8
2,5	156,8	576,2	153,2	457,8
3,5	136,4	566,9	132,5	472,8
4,5	122,5	567,7	108,0	466,1
5,5	58,4	578,8	90,3	441,6
6,5	—	—	77,4	404,7

Таблиця 1-а показує, що у випадку 3-нітрофталевого ангідриду так само, як і у випадку фталевого, на початку

відбувається швидкий процес утворення кислих ефірів, наприклад, за рівнянням:



Для того, щоб мати змогу сказати, в якому напрямі відбувається реакція між кислими ефірами, що утворилися, було обчислено константи швидкості реакції досліджуваних ангідридів з гліцерином за рівнянням бімолекулярної реакції:

$$K = \frac{x}{at(a-x)},$$

де a — початкова концентрація компонентів, x — доля бірам-молекули, що прореагувала з утворенням кислого ефіру,

вирахувана за формулою $x = \frac{p-50}{100}$, t — час в годинах,

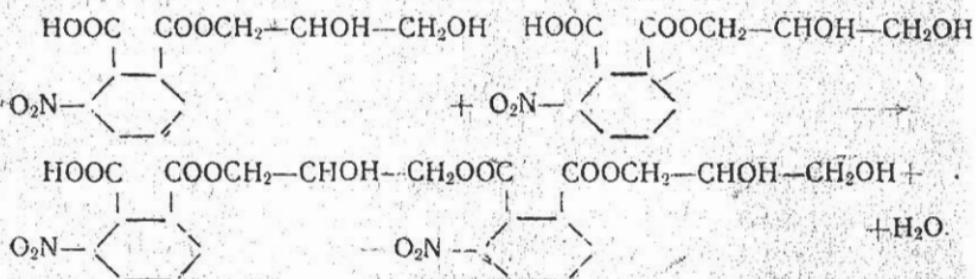
p — ступінь етерифікації. Одержані наслідки зведені в таблиці 2-й.

Таблиця 2

Константи швидкості реакції фталевого, 3-нітрофталевого ангідридів з еквівалентною кількістю гліцерину при температурі 180°.

Тривалість нагрівання в годинах	До реакції фталевого ангідриду з гліцерином	До реакції 3-нітрофталевого ангідриду з гліцерином
1	0,70	0,38
1,5	0,75	0,50
2,0	0,71	0,47
2,5	0,67	0,39
3,5	0,61	0,45
4,5	0,59	0,51
5,5	—	0,53
6,5	—	0,50

З цих даних видно, що константи швидкості реакції для обох ангідридів досить стійкі. Це свідчить про те, що між кислими ефірами, які утворилися на першому етапі процесу, далі буде відбуватись бімолекулярна реакція, наприклад за рівнянням:



В той же час величини констант швидкості реакції показують, що введення нітрогрупи в фталевий ангідрид в третє положення зменшує швидкість реакції етерифікації в 1,44 рази. Про зменшення швидкості реакції свідчить також і ступінь етерифікації смол, що обчислений за формулою:

$$p = \left(1 - \frac{s}{v} \right) \cdot 100,$$

де p — ступінь етерифікації, s — кислотне число, v — число обмилення. Вирахувані дані вміщено в таблиці 3-й.

Таблиця 3

Ступінь етерифікації в %, смол з фталевого, 3-нітрофталевого ангідридів та гліцерину

Тривалість нагрівання в годинах	Смола з фталевого ангідриду та гліцерину	Смола з 3-нітрофталевого ангідриду та гліцерину
1,0	62,9	58,0
1,5	68,0	63,6
2,0	70,7	65,9
2,5	72,8	66,5
3,5	75,9	72,0
4,5	78,4	76,8
5,5	—	79,6
6,5	—	80,9

З цих даних видно, що ступінь етерифікації в процесі смолоутворення збільшується і на межі втрати розчинності в спирто-бензольній суміші 1:1 для 3-нітрофталевого ангідриду досягає 80,9%.

Таким чином на час желатинування ступінь етерифікації смоли з 3-нітрофталевого ангідриду не буде більше 83,3%,

що передбачається за формулою Карозерса (4) для фталевого ангідриду й гліцерину.

В И С Н О В К И

1. Одержано смоли при реакції фталевого, 3-нітрофталевого ангідридів з еквівалентною кількістю гліцерину при температурі 180°.

2. Реакція етерифікації гліцерину з 3-нітрофталевим ангідридом відбувається повільніше, ніж з фталевим, в 1,44 рази.

3. Реакція фталевого та 3-нітрофталевого ангідридів з гліцерином відбувається як бімолекулярна реакція.

4. Ступінь етерифікації смоли з 3-нітрофталевого ангідриду та гліцерину на межі втрати розчинності в спирто-бензольній суміші 1:1 досягає 80,9%.

ЛІТЕРАТУРА

1. Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П. Технология синтетических смол и пластических масс. Госхимиздат, 272 (1946).

2. Пономаренко А. А. Изучение реакции замещенных фталевой кислоты с многоатомными спиртами. Сообщение I. Тетрахлорфталевый, фталевый ангидриды и пентаэритрит. Статья направлена в Журнал прикладной химии.

3. Коган А. И., Пономаренко А. А. Хлорфталевые ангидриды в глифталевых смолах, ПОХ, т. 7, № 7, стр. 382—5 (1940).

4. Cogotter W. H., Trans. Far. Soc. 32, 39 (1936).

А. А. ПОНОМАРЕНКО и В. П. ПЕРЧИК. О РЕАКЦИИ ФТАЛЕВОГО и 3-НИТРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДОВ С ГЛИЦЕРИНОМ.

Резюме

В работе изучалось влияние введения нитрогруппы в третье место фталевого ангидрида на скорость реакции этерификации замещенного фталевого ангидрида с глицерином.

Исходные материалы брались в эквивалентном соотношении и реакция проводилась при температуре 180°. Через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые подвергались анализу.

Найдено, что реакция этерификации глицерина с 3-нітрофталевым ангидридом происходит в 1,44 раза медленнее, чем реакция глицерина с фталевым ангидридом. Реакция фталевого и 3-нітрофталевого ангидридов протекает как бимолекулярная. Степень этерификации смолы из 3-нітрофталевого ангидрида и глицерина на грани потери растворимости в спирто-бензольной смеси достигает 80,9%.

Кафедра органической химии.

Работа поступила в апреле 1947 г.