

УДК 541.64:547 (461.2+426.1)

**О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ГЛИЦЕРИНОМ**

*И. В. Грузинъ, А. Ф. Алкснис, Я. А. Сурна*

На основании кинетических исследований изучены процессы деструкции и поликонденсации, протекающие при получении олигоэфиров из щавелевой кислоты и глицерина. Вода во время процесса удалялась в виде гетероазеотропной смеси с органическим соединением, которое не растворяет исходные вещества и образующийся олигоэфир. Поликонденсация в интервале 40–80° сопровождается деструкцией, так как термодинамические параметры переходных состояний обоих процессов близки по величине.

Известно [1], что при нагревании безводной щавелевой кислоты с глицерином образуется аллиловый спирт, а при нагревании ее кристаллгидрата с глицерином — муравьиная кислота. Как отмечено в [2–4], получение аллилового спирта проходит через стадию образования сложного эфира, при этом в реакцию со щавелевой кислотой вступают как первичная, так и вторичная гидроксильные группы глицерина. Аллиловый спирт образуется затем при декарбоксилировании циклического сложного эфира щавелевой кислоты и глицерина, а муравьиная кислота — при гидролизе или ацидолизе щавелевой кислотой глицероформиата. В последние годы появились работы [4–7], в которых процесс деструкции щавелевой кислоты рассматривают как декарбоксилирование растворенной в глицерине свободной кислоты.

Цель данного исследования — выяснение характера процессов поликонденсации и деструкции, протекающих при получении олигоглицерооксалатов, так как одновременное протекание этих процессов определяет свойства образующегося олигоэфира.

Для синтеза олигоэфиров на основе щавелевой кислоты и глицерина был использован способ поликонденсации в присутствии соединения, образующего гетероазеотроп с водой [8]. Таким соединением является, например,  $\text{CCl}_4$ , в котором не растворяются исходные соединения, а также образовавшийся олигоэфир, что было доказано методом ИК-спектроскопии: на спектрах отсутствуют максимумы поглощения, характерные для гидроксильных, карбоксильных и сложноэфирных групп, в течение всего процесса. Таким образом, можно предполагать, что процесс поликонденсации практически протекает в микроблоках расплава, образующихся при перемешивании, а присутствующее соединение выполняет только функции удаления воды. Большая скорость образования воды и быстрое уменьшение кислотного числа ( $\text{KЧ}$ ) в начале процесса поликонденсации в присутствии соединения, образующего гетероазеотроп с водой, указывают на значительную реакционную способность щавелевой кислоты (рис. 1). Резкое понижение  $\text{KЧ}$ , составляющее 50% от начальной величины, свидетельствует о большой активности именно одной из карбоксильных групп. Дальнейшее уменьшение  $\text{KЧ}$  лимитируется только скоростью удаления воды из системы и некоторое время (в зависимости от объемной доли реакционной массы, т. е. от соотношения объема реакционной массы к объему

соединения, образующего гетероазеотроп с водой) процесс протекает по уравнению нулевого порядка. Чтобы процесс протекал только в кинетическом режиме, объемная доля реакционной массы, согласно нашим наблюдениям, должна быть ниже 1,6% (рис. 2). После 50%-ного завершения процесса по карбоксильным группам происходит образование сложного эфира муравьиной кислоты и глицерина. Это указывает на то, что во время

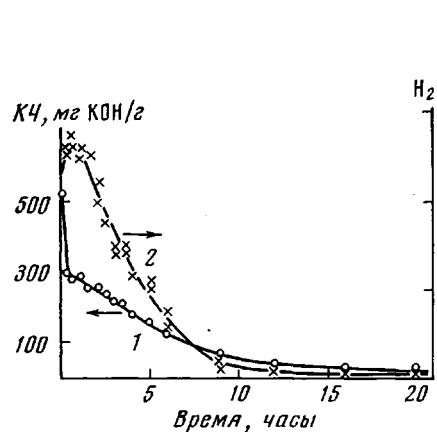


Рис. 1

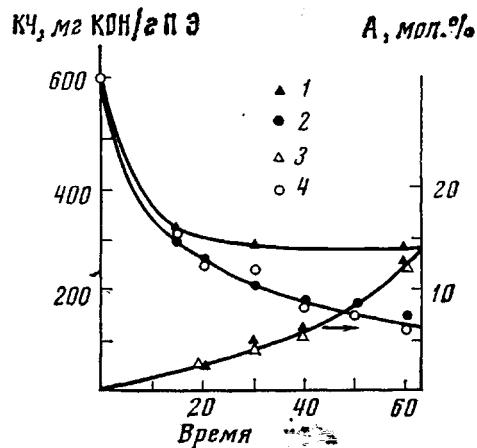


Рис. 2

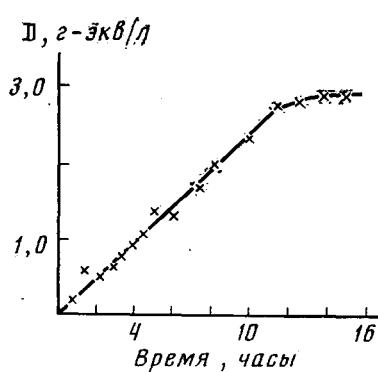


Рис. 3

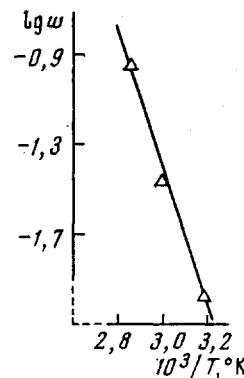


Рис. 4

Рис. 1. Изменение КЧ (1) и содержания воды (2) в сложноэфирном слое во время поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином в присутствии  $\text{CCl}_4$

Рис. 2. Изменение КЧ и количества разложившейся щавелевой кислоты (A) от времени (минуты) при объемной доле реакционной массы: 1 - 19; 2 - 1,6; 3, 4 - 0,8%

Рис. 3. Накопление сложного эфира муравьиной кислоты (D) при синтезе олигоглицерооксалата

Рис. 4. Зависимость скорости реакции декарбоксилирования от температуры в аррениусовских координатах при поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином

реакции наряду с поликонденсацией второй карбоксильной группы щавелевой кислоты протекает декарбоксилирование (рис. 3).

Для установления влияния температуры синтеза на свойства полученных олигоефиров поликонденсацию щавелевой кислоты с глицерином проводили в интервале 40–80° при пропускании паров  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  над реакционной смесью. Принятые условия обеспечивают удаление воды из реакционной среды и в то же время исключают специфическое влияние соединения, образующего гетероазеотроп с водой, на свойства олигоефиров. Определение содержания сложных эфиров муравьиной кислоты в олигоефирах при одинаковой степени превращения по карбоксильным группам позволяют найти изменение скорости реакции с температурой (рис. 4). Определенная при

этом энергия активации деструкции (14 ккал/моль) совпадает с энергией активации, определенной при поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином в присутствии различных соединений, образующих гетероазеотроп с водой ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Если бы происходило образование раствора, то природа присутствующего соединения (диэлектрическая постоянная, специфическая сольватация функциональных групп и т. д.), очевидно, влияла бы на скорость деструкционного процесса и в результате — на энергию активации этого процесса.

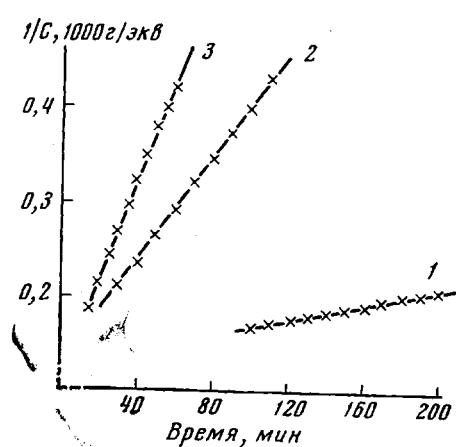


Рис. 5

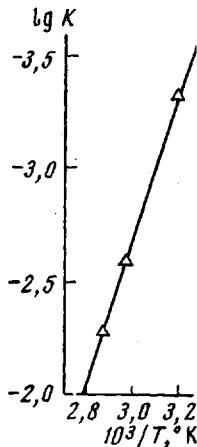


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $1/c$  от времени для реакции поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином при 40 (1), 61 (2) и 76,8° (3)

Рис. 6. Зависимость констант скоростей поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином от  $1/T$

видно, влияла бы на скорость деструкционного процесса и в результате — на энергию активации этого процесса.

Анализ олигоэфиров по методу Кауфмана на содержание двойных связей показал, что в исследованных условиях синтеза не происходит деструкции с образованием аллилового спирта.

Для определения параметров активации реакции поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином были найдены условия, в которых процесс осуществляется в кинетической области.

Кинетические расчеты проведены по КЧ второй карбоксильной группы до степени превращения 70%. Как видно из рис. 2, в этой области разлагается  $\sim 3-4\%$  от исходного количества щавелевой кислоты. Ошибка, внесенная в результате разложения, не выходит за пределы ошибки эксперимента ( $\pm 6 \text{ мг KOH/g}$ ) и тем самым существенно не влияет на выяснение характера протекающих процессов. По кинетической кривой определили порядок реакции и константу скорости реакции поликонденсации второй карбоксильной группы щавелевой кислоты с глицерином при 76,8° по способу [9]  $k_2 = 5,1 \cdot 10^{-3} (\text{экв}/1000 \text{ г})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  (рис. 5). Подчинение процесса уравнению второго порядка, вероятно, можно объяснить тем, что щавелевая кислота является сильной кислотой, и даже при значительном уменьшении количества свободных карбоксильных групп щавелевой кислоты концентрация водородных ионов является достаточной для катализа реакции образования сложного эфира.

Для исследования влияния температуры на константу скорости реакции проводили процесс поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином в присутствии хлороформа и дихлорметана. В присутствии  $\text{CHCl}_3$ ,  $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ , в присутствии  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $k_2 = 0,5 \cdot 10^{-3} (\text{экв}/1000 \text{ г})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Энергия активации поликонденсации второй карбоксильной группы, определенная по этим значениям констант (рис. 6), равна 14 ккал/моль. Определить константы скорости реакции, а также энергию активации реак-

ции первой карбоксильной группы щавелевой кислоты невозможно из-за большой скорости реакции в начале процесса и неоднородности смеси. Параметры активации процесса, рассчитанные для реакции поликонденсации второй карбоксильной группы щавелевой кислоты с глицерином и сопоставленные с теми же параметрами для процесса деструкции, протекаю-

**Влияние температуры на процесс деструкции при поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином (в кинетической области)**

Соединение, образующее гетероазеотроп с водой	Т. кип. чистого растворителя, °C	КЧ в конце реакции, мг KOH/g	Содержание муравьиной кислоты, мол. % от кислот	Число омыления, мг KOH/g
CCl <sub>4</sub>	76,8	19,8	25,60	540
CHCl <sub>3</sub>	61,2	22,0	18,60	563
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40,0	21,0	10,75	583

щего параллельно с поликонденсацией, составляют: энергия активации — 14 ккал/моль; энтропия активации — 36 и — 38 кал/моль·град для поликонденсации и процесса деструкции соответственно.

Видно, что термодинамические параметры переходного состояния реакций поликонденсации и деструкции близки, и в связи с этим реакция поликонденсации щавелевой кислоты с глицерином даже при низких температурах сопровождается деструкционным процессом (таблица).

В качестве исходных веществ использовали безводную щавелевую кислоту, полученную по методике [10] (влажность по Фишеру менее 1%) и глицерин марки ч. д. а. CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> очищали по стандартным методикам, применяемым в лабораторной технике для этих соединений. Поликонденсацию проводили согласно [8]; емкость колбы составляла 3 л, объемная доля реакционной массы — 19% при исследовании реакции поликонденсации в диффузационной области или 0,8% — в кинетической; скорость перемешивания 200 об/мин, поверхность испарения — 320 см<sup>2</sup>. За начало реакции принимали момент прибавления безводной щавелевой кислоты к глицерину (мольные соотношения 1:1), нагретому до температуры, кипения соединения, образующего гетероазеотроп с водой. При поликонденсации в диффузационной области через определенные промежутки времени брали пробы, не прекращая процесс, и сразу производили соответствующие анализы. В кинетической зоне реакции процесс останавливали добавлением в реакционную массу твердого CO<sub>2</sub> и проводили соответствующие анализы. Каждая точка на кинетической кривой представляла собой отдельный синтез.

Синтез олигоэфиров щавелевой кислоты и глицерина осуществляли пропусканием паров CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> над реакционной смесью в трехгорной колбе емкостью 2 л, снабженной механической мешалкой, холодильником и ловушкой Дина-Старка. За начало реакции принимали момент прибавления 3,0 молей (270 г) безводной щавелевой кислоты к 3,0 молям (276 г) глицерина, нагревшего до соответствующей температуры. Над реакционной смесью с постоянной скоростью подавали пары CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> из парообразователя. Процесс проводили при перемешивании со скоростью 200 об/мин и прекращали по достижении необходимого КЧ, которое определяли потенциометрическим титрованием раствора олигоэфира в ацетоне 0,03 н. раствором метилата натрия в метиловом спирте. Содержание сложного эфира муравьиной кислоты в полученных олигоэфирах определяли согласно [1].

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1974

**ЛИТЕРАТУРА**

1. А. А. Петров, Х. Б. Бальян, А. Т. Троценко, Органическая химия, «Высшая школа», 1965, стр. 133.
2. D. Chattaway, J. Chem. Soc., 105, 152, 1914; 107, 407, 1915.
3. S. Coffey, C. Ward, J. Chem. Soc., 119, 1301, 1921.
4. L. W. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6191, 1955.
5. M. A. Haleem, P. E. Yankwich, J. Phys. Chem., 69, 1729, 1965.
6. W. F. Buddenbaum, M. A. Haleem, P. E. Yankwich, J. Phys. Chem., 71, 2929, 1967.
7. M. A. Haleem, J. Chem. UAR, 13, 365, 1970.
8. Авт. свид. 403701, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 43.
9. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, «Химия», 1971, стр. 61.
10. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1964, стр. 181.
11. И. В. Грузинъ, И. А. Лейнице, В. О. Озола, У. К. Силис, А. Ф. Алкснис, Я. А. Сурна, РЖХим, 1973, 20Г196.