α-аминоантрахиноном (начальная концентрация 0,12 моль/кг) и алкоголиза N-(1-антрахинонил)-бензоиламида (начальная концентрация 0,25 моль/кг) децилoвым спиртом при температуре 200 ^{0}C.

$t*10^{-2}$, с	С, моль/кг	Степень превращения, Р,%		Co/Ct	kcp*10^5 кг/моль*с
		амина	амида		
Аминолиз децилбензоата α-аминоантрахиноном					
216	0,1039	65,67	34,33	1,1550	2,42±0,02
324	0,0976	55,11	44,89	1,2295	
432	0,0882	46,04	53,96	1,3605	
540	0,0777	41,15	58,85	1,5444	
1152	0,0417	24,63	76,34	2,8777	
1854	0,0242	13,92	86,07	4,9587	
2214	0,0199	11,95	88,05	6,0302	
2574	0,0179	10,62	89,38	6,7039	
3294	0,0139	8,30	91,70	8,6331	
Алкоголиз N-(1-антрахинонил)-бензоиламида децилoвым спиртом					
180	0,2394	3,61	96,38	1,0443	0,12±0,05
324	0,2320	4,13	95,87	1,0776	
504	0,2276	4,65	95,35	1,0984	
828	0,2198	4,81	95,19	1,1374	
1116	0,2142	5,40	94,60	1,1671	

Список литературы: 1. *Скубин В.К.., Кутепов Д.Ф.* Синтез азотсодержащих полиэфиров холодного отверждения. // Пластические массы, 1973 – №6 – с 16-18. **2.** *Кудюков Ю.П.* Синтез, свойства и применение органо- и водорастворимых олигоэфиров, Дис… докт. хим. наук:02.00.06, Р., 1992 – 228 с. **3.** *Эмануэль Н. М., Кноре Д. Г.* Курс химической кинетики.- М.: Высшая школа, 1969 – 131 с. **4.** *Маслоши В.З., Часныk О.Ф., Кудюков, Игнаткина Т.Р.* Изучение взаимодействия карьрновых кислот с ароматическими аминами // Известие ВУЗ. Химия и химическая технология. – Том 26, вып. 7. – Иваново. – 1983. – с.149-153

Поступила в редколлегию 16.03.06

УДК 547.26.11

Ю.П. КУДЮКОВ, докт. хим. наук,
В.С. ГАК, В.В. ЛИТВИНОВА, Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАЛЕИНОВОГО И ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДОВ С ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ

Для більш раціонального і цілеспрямованого використовування початкових речовин, необхідних для синтезу олігомерів, що водорозбавляються, в даній роботі були досліджені закономірності утворення напівефірів дикарбонових кислот на підставі цих ангідридів. Визначені константи швидкості прямої і зворотної реакцій, константа рівноваги, термодинамічні показники. Встановлено, що дана реакція екзотермічна.

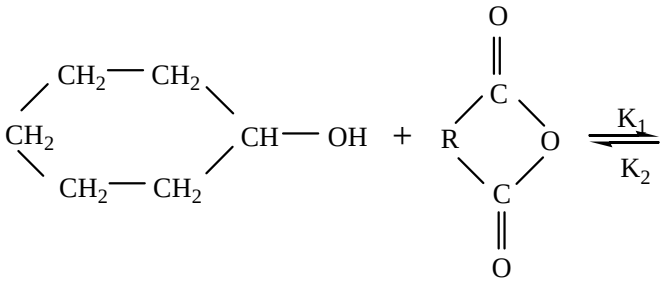
For more rational and purposeful use of the initial substances necessary for synthesis of water-diluted, in the work laws of forming of half ethers acid dicarbon on anhydrides basis have been investigated. Constants of direct and back reaction, an equilibrium constant, thermodynamic index are certain. It is positioned, that the yielded reaction exothermic.

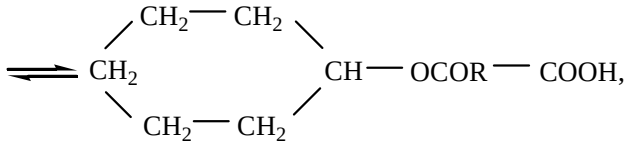
Известно [1], что взаимодействие ангидридов дикарбоновых кислот с гидроксилсодержащими соединениями носит равновесный характер. Ангидриды дикарбоновых кислот в настоящие время широко [2, 3] используются для получения водоразбавляемых лакокрасочных материалов – из гидроксилсодежащих олигомеров, путем их ацилирования с образованием полуэфиров дикарбоновых кислот (ДКК). Исследования закономерностей реакции образования полуэфиров ДКК позволит более рационально и целенаправленно использовать исходные соединения при синтезе водоразбавляемых олигомеров.

Изучение реакции образования кислых полуэфиров ДКК проводили на модельных соединениях. Гидроксилсодержащим соединением служил циклогексанол, а в качестве ангидридов были взяты малеиновый и тетрагидрофталевый.

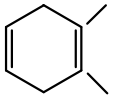
Процесс взаимодействия исследовался при температурах от 90 до 130 ^{0}C. Температура реакционной массы поддерживалась с точностью ± 0,1 ^{0}C. Исходные компоненты содержали основного вещества в пределах 99,5 ÷ 99,8 %. Малеиновый ангидрид и циклогексанол были взяты в соотношении 1,0 : 1,0 и 1,0 : 0,75; для тетрагидрофталевого 1,0 : 1,0. Контроль процесса вели по изменению кислотного числа.

Взаимодействие ангидридов с циклогексанолом можно представить следующей схемой:





где R – —CH=CH—;



Приведенная схема реакции характеризуется константами скорости прямой и обратной реакции K_1 и K_2, а также константой равновесия K_C. При этом прямая реакция рассматривалась как реакция второго порядка, обратная – первого. Кинетические параметры рассчитывались по методике [4].

$$K_C = \frac{\overline{C}}{(C_1 - \overline{C})(C_2 - C)}; \quad (1)$$

$$\overline{C}^1 = \frac{1}{K_C}(K_C C_1 + K_C C_2 + 1) - \overline{C}\ ; \quad (2)$$

$$\ln\left|\frac{\overline{C}}{\overline{C}^1}\right|\left|\frac{\overline{C}_1 - C}{\overline{C} - C}\right| = (\overline{C}^1 - \overline{C})K_1^2\ ; \quad (3)$$

где K_C – константа равновесия, кг/моль; C_1 – начальная концентрация малеинового ангидрида, моль/кг; C_2 – начальная концентрация ОН-групп, моль/кг; $\overline{C}$ – равновесная концентрация сложноэфирных групп, моль/кг; $\overline{C}^1$ – равновесное значение $\overline{C}$, определенное при решении уравнения (2) относительно $\overline{C}$,моль/кг; С – текущая концентрации полуэфиров, моль/кг; τ – время, сек. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимости констант скорости и равновесия от температуры системы ангидрид : циклогексанол

№	Ангидрид	Соотношение компонентов моль:моль	Т, К	$K_1 \cdot 10^4$, кг/моль·сек	K_C, кг/моль	E_1, кДж/моль	E_{-1}, кДж/моль	$K_2 \cdot 10^4$, сек$^{-1}$
1	Малеиновый	1,0:1,0	363	1,7±0,11	7,24	67,36	110,46	0,23± 0,01
2		1,0:1,0	383	5,29±,38	3,12			1,70± 0,12
3		1,0:1,0	403	15,57±1,25	1,64			9,48± 0,76
4		1,0:0,75	363	1,48±0,09	7,57			0,20± 0,02
5		1,0:0,75	383	4,93±0,33	3,44			1,61± 0,09
6		1,0:0,75	403	13,89±0,88	1,90			8,57± 0,46
7	Тетрафталевый	1,0:1,0	383	9,70±0,58	7,59	61,09	92,05	1,27± 0,07
8		1,0:1,0	393	13,24±0,93	5,89			2,24± 0,16
9		1,0:1,0	403	23,89±1,85	4,68			5,10± 0,40

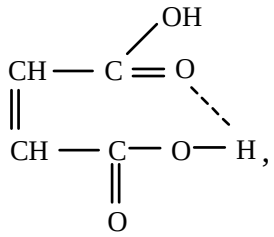
Ошибки определения констант скорости рассчитывались по методу наименьших квадратов [5]. Энергия активации рассчитывалась по уравнению [6]:

$$E = 4{,}57 \cdot ¶ \cdot tg\sim \quad (4)$$

где ξ– отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат в координатах lgK – 1/T; tgα – тангенс угла наклона прямой в координатах lgK – 1/T, определялся методом наименьших квадратов [7].

Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что скорость процесса взаимодействия тетрагидрофталевого ангидрида с циклогексанолом в несколько раз выше, чем у малеинового, что, по-видимому, обусловлено энергетическим фактором. Кроме того, значения константы равновесия показывает, что с понижением температуры более полное превращение ангидрида в полуэфир соответствует тетрагидрофталевому ангидриду. Повышение темпе-

ратуры приводит к сдвигу равновесия в сторону исходных компонентов, что связано с большей склонностью полуэфиров дикарбоновых кислот к реакции ангидридизации. Рентгеноструктурный анализ малеиновой кислоты показал [8] наличие водородной связи в ее молекуле:



что, по-видимому, обусловливает протекание реакции ангидридизации с повышением температуры.

На основании значений констант равновесия (K_C), приведенных в таблице 1 были определены по приближенным методам расчета [9] изменения ряда термодинамических показателей:

$$\Delta G = -RT \ln K_C ; \quad (5)$$

$$\ln \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} ; \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S ; \quad (7)$$

где R – газовая постоянная, 8,314 Дж/моль*град; T_1, T_2 – абсолютные значения температур, К; K_{C2}, K_{C1} – значения констант равновесия при температурах T_1 и T_2, соответственно.

Результаты значений термодинамических показателей их зависимость от температур приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость термодинамических показателей от температуры.

№	Соотношение компонентов	Т, К	- ΔG, Дж/моль	-ΔН, кДж/моль	ΔS, Дж/моль*град
1	2	3	4	5	6
Малеиновый ангидрид : циклогексанол					
1	1,0:1,0	363	5975,7	44,8±2,68	107,6±7,43
2		383	3623,1		
3		404	1663,2		
4	1,0:0,75	363	6112,6	42,7±2,55	101,7±7,17
5		383	3934,0		
6		404	2105,7		

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
Тетрагидрофталевый ангидрид : циклогексанол					
7	1,0:1,0	363	6451,6	31,0±2,46	64,0±4,66
8		383	5800,0		
9		404	5168,5		

Изменение изобарно-изотермического потенциала уменьшается с повышением температуры, при этом его уменьшение происходит за счет второго члена уравнения (7), так как изменением ΔH и ΔS в данном интервале температур можно пренебречь.

Изменение энтропии системы, по-видимому, связано с потерей поступательных движений молекул циклогексанола и ангидридов и переходом их к колебательным видам движений, то есть с увеличением степени упорядоченности исследуемой системы.

При получении полуэфиров из ангидридов ДКК с гидроксилсодержащими соединениями необходимо учитывать, что этот процесс является равновесным, экзотермическим. С повышением температуры равновесие сдвигается в сторону исходных продуктов, в полном соответствии с принципами термодинамики.

Список литературы: 1. *Fisch W., Hofmann W.* Plastics Technology, 1961, 7, s. 28. **2.** *Westrenen W., Weber Y., Smith Y., May C.* VIII – FATIREC ,Bruxelles, 1966, s.126. **3.** *Vargin S., Pitzalis M., Parma Y.* Pitturee Varnice, 1972, 48, s.351. **4.** *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. – М.: Мир, 1966. – 349 с. **5.** *Касандрова О. Н., Лебедев В. В.* Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970. – 89 с. **6.** *Эмануэль Н. М., Кноре Д. Г.* Курс химической кинетики.- М.: Высшая школа, 1969. – 131 с. **7.** *Батунер Л. М., Позин М. Е.* Математические методы в химической технике.- Л.:Химия. 1971. – 688 с. **8.** *Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д.* Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. – М. 1976. – 88 с. **9.** *Герасимов Я.И.* Курс физической химии, т. 2, "Химия", М., 1970

Поступила в редколлегию 16.03.06