

Ф. Г. ОСИПЕНКО, И. А. ШНЫП, А. И. ЗЕЛЕНСКИЙ

## КОНДЕНСАЦИЯ ДИКЕТОСЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

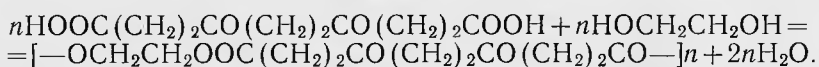
Среди материалов, пригодных в качестве исходного сырья для проведения реакции поликонденсации, особый интерес представляют те, которые сохраняют в продуктах поликонденсации реакционноспособные места и группы. Это позволяет получить высокомолекулярные соединения, сочетающие в себе ценные технические свойства.

Таковыми исходными веществами, до сих пор мало изученными, являются кетодикарбоновые кислоты, а среди них  $\gamma\gamma^1$ -дикетосебациновая кислота —  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ . Эта кислота получается из фурфурола через фурфуриловый спирт, левулиновую кислоту [1] и  $\delta$ -фурфурилендлевулиновую кислоту [2].

Фурфурол, служащий в конечном счете исходным материалом для производства дикетосебациновой кислоты, — очень дешевое и доступное в промышленном масштабе сырье. Представляют интерес исследования дикетосебациновой кислоты как материала для получения высокомолекулярных соединений: если результаты будут положительными, то возможность их промышленной реализации не представит затруднений.

Как первый шаг, нами было предпринято исследование поликонденсации дикетосебациновой кислоты с этиленгликолем.

Схему реакции можно представить так:



Как видно, в полиэфире должны остаться свободные карбонильные группы, что позволяет получать различные производные исходного полиэфира.

Дикетосебациновую кислоту с эквивалентным количеством гликоля и добавкой 5% избытка последнего помещали в двугорлую колбочку. Одно отверстие служило для обратного холодильника, второе — для ввода тщательно очищенного азота. Колба нагревалась на металлической бане.

Полиэфир получали реакцией поликонденсации в расплаве в две стадии: а) нагревание смеси исходных продуктов в токе азота при атмосферном давлении; б) выдержка реакционной массы в вакууме для удаления низкомолекулярных продуктов реакции.

Влияние продолжительности реакции исследовалось путем последовательного отбора проб и определения кислотных, эфирных, гидроксильных, карбонильных чисел, чисел омыления, удельных вязкостей, молекулярных весов, температур каплепадения. Первая проба была взята после двухчасового нагревания реакционной смеси до температуры 160—170°. После остывания она представляла собой продукт белого цвета, густой

мазеобразной консистенции. Вторая проба бралась через 3,5 час. после дальнейшего нагревания при той же температуре с отгонкой воды. Это твердая масса с блестящей поверхностью белого цвета. Третья — после дальнейшего трехчасового нагревания при той же температуре. По внешнему виду она подобна второй, но более твердая. Четвертая и пятая пробы были взяты соответственно после нагревания в течение 5 и 3,5 час. в вакууме 1—2 мм при постепенном повышении температуры от 170 до 230° С. Это твердые, блестящие, слегка окрашенные продукты. Пятая проба в расплавленном состоянии способна легко вытягиваться в длинные тонкие нити.

Все пробы почти нерастворимы в холодных растворителях: спирте, эфире, хлороформе, этилацетате, диоксане, бензоле, четыреххлористом углероде, но растворяются при нагревании. Все продукты плавки обладают выраженной адгезией к стеклу, дереву, тканям, металлам, пластмассам.

Кислотные и эфирные числа определялись обычным путем в спирто-бензольном растворе. Содержание гидроксильных групп определялось ацелированием по Верлею, карбонильных — гидроксиламинным методом. Удельная вязкость для концентрации 0,3 г вещества в 100 мл равновольной смеси спирта с хлороформом определялась в видоизмененном вискозиметре Убеллоде с висязим уровнем. Молекулярные веса вычислялись методом криоскопии и по концевым группам. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Конденсации дикетосебацಿನовой кислоты с этиленгликолем

Проба	Мол. вес		Вязкость		Температура каплепадения	Числа				СО-группы, %
	криоскопия	по концевым группам	$\eta/\eta_0$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$		омыления	кислотные	эфирные	гидроксильные	
1	265	261	—	—	65	375	214	171	—	—
2	929	888	1,005	0,005	72	384	63	321	—	14,5
3	1220	1218	1,03460	0,0346	75	379	46	333	—	—
4	2015	2000	1,0472	0,0472	79	374	28	346	68	15
5	3999	3700	1,0675	0,0675	79,5	372	15	357	25	—
Исх.	144	—	—	—	—	—	380	0	399	19

Уже в начале реакции конденсация протекала довольно энергично: без удаления воды через 2 час кислотное число реакционной смеси уменьшилось почти в 3,5 раза.

Сравнение изменений характеристических чисел (эфирного, кислотного) с ходом возрастания молекулярного веса свидетельствует о том, что если на первых стадиях идет главным образом реакция между мономерами с образованием низкомолекулярных продуктов, то в последующих стадиях, особенно в последней, реагируют между собой почти исключительно продукты конденсации с образованием более высокомолекулярных соединений. Достаточно глубокий вакуум способствует резкому увеличению молекулярного веса. Это обстоятельство связано с тем, что удаление воды под вакуумом из сферы реакции сдвигает равновесие реакции в сторону образования полиэфиров.

Ход изменения температуры каплепадения в последних стадиях, а также и другие характеристики говорят о том, что реакция поликонден-

сации в данных условиях подошла почти к пределу. Наличие кислотного числа в продуктах наиболее глубокой конденсации свидетельствует о том, что взятый избыток гликоля не позволяет полностью блокировать карбоксильные группы в поликонденсате, т. е. получить последний только с конечными спиртовыми группами.

Очевидно, имеет место изменение количества самого гликоля в процессе конденсации за счет образования полигликолей и частичного улетучивания гликоля. Об этом говорит уменьшение избыточного гидроксильного числа в последней пробе 25—15-10 по сравнению с исходной смесью — 399—380-19.

Весьма важным обстоятельством является то, что группы CO, вначале уменьшившись от исходной пробы (почти на 21%), в дальнейшем остаются неизменными. Если принять во внимание, что  $\gamma$ -дикетоны склонны к замыканию цикла фурана и внутримолекулярной конденсации



то, очевидно, эти реакции для данного случая возможны только в начальной стадии, пока имеется свободная дикетосебациновая кислота (либо также весьма низкомолекулярные продукты конденсации), которая быстро исключается уже после удвоения молекулярного веса. Вероятно, удлинение цепей мешает близкому подходу реакционно способных мест, т. е. возникают пространственные затруднения, защищающие для этих реакций кетогруппу, но не исключают ее взаимодействия, например, с гидроксилами. Если это так, то возникает вопрос, где предел этих пространственных затруднений, т. е. какова величина молекул, еще обладающих способностью реагировать с карбонильными группами в поликонденсате. Вопрос этот подлежит дальнейшему изучению.

### Выводы

1. В настоящей работе исследована реакция поликонденсации  $\gamma\gamma^1$  дикетосебациновой кислоты с этиленгликолем в молярном соотношении 1:1 плюс 5% избытка последнего.
2. Как конечные, так и промежуточные продукты конденсации охарактеризованы молекулярным весом, удельными вязкостями, температурой каплепадения и числами: кислотными, эфирными, гидроксильными.
3. Содержание карбонильных групп, несколько уменьшившись в самом начале конденсации, в последующем остается стабильным.

### Литература

- [1] А. М. Беркенгейм, Т. Ф. Данкова. ЖОХ, 9, 924 (1939). [2] G. Hachihama, J. Hayashi. Makr. Chem., 13, 201 (1954).