

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

94. Определение эпоксидного числа в 9-пропеноксидах
карбазолов

И. П. Жеребцов, Н. М. Ровкина, В. П. Лопатинский, Р. В. Котлярова

(Представлена научно-методическим семинаром органи-
ческих кафедр ХТФ)

При изучении синтеза и превращений 1,2-эпокси-3-карбазоллил-пропанов (9-пропеноксидов карбазолов) нам понадобилась методика определения эпоксидного числа в названных соединениях, а также в смесях их с другими производными карбазола. Настоящее сообщение описывает разработку такой методики.

Обширная литература [1-9] убеждает в том, что не существует универсального метода, который одинаково хорошо подходил бы для анализа различных эпоксидных соединений. Это связано с разнообразной реакционной способностью эпоксидной группы и весьма сильным влиянием строения эпоксидного соединения как на скорость, так и на направление реакций, происходящих при аналитических процедурах. Несмотря на это, в качестве наиболее рекомендуемого способа часто указывают метод, заключающийся в присоединении хлористого водорода к эпоксидному соединению с последующим титрованием избыточного хлористого водорода. Указывается [3,9], что присоединение хлористого водорода часто является не единственной реакцией, и процесс может сопровождаться гидролизом и изомеризацией эпоксидной группы в альдегидную. Кроме того, стабильность хлоргидрина, образующегося в результате реакции эпоксидного соединения с хлористым водородом, часто недостаточна для того, чтобы в его присутствии точно оттитровать кислоту щелочью, т.к. в зависимости от природы радикала, связанного с хлоргидриной группой, в слабощелочных или даже нейтральных средах хлоргидрин способен обратимо

превращаться в эпоксид. Все вышесказанное обычно занижает результат анализа. Получение правильных результатов, следовательно, требует значительной экспериментальной работы для выяснения наиболее подходящих условий анализа для данного эпоксидного соединения или группы близких по строению соединений.

При анализе 9-пропеноксида карбазола действием соляной кислоты в пиридине с последующим определением избытка соляной кислоты титрованием был получен удовлетворительный результат [12]. Подобный результат (19,02%) получен и нами (из шести определений), и это значение не отличается статистически от вычисленного значения (19,28%). Однако для серийных и производственных анализов такой способ мало пригоден из-за использования токсичного и неудобного поэтому в обращении пиридина. Рекомендуют самые разнообразные растворители: ацетон, диэтиловый эфир и т.п. [1,2,4]. По соображениям доступности и удобства работы мы выбрали ацетон. К тому же применение ацетона в качестве растворителя рекомендовано и для некоторых технических определений эпоксидных чисел [6].

За основу разработки методики нами взяты данные, рекомендованные в работе [8], с применением в качестве индикатора для титрования фенолфталеина.

Первоначальные опыты проводились по следующей методике. В две колбы емкостью 150-200 мл помещали точные навески 9-пропеноксида карбазола, растворяли в 75 мл ацетона. Параллельно ставили холостой опыт (без навески). Во все три колбы приливали 20,0 мл соляной кислоты известной концентрации и кипятили смесь с обратным холодильником заданное время. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колб оттитровывали раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Из результатов двух титрований пробы с навеской брали среднее. Эпоксидное число определяли по формуле

$$\text{Э.ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

где

V_1 - объем щелочи, использованной на титрование холостой пробы, мл;

V_2 - объем щелочи, использованной на титрование пробы с навеской, мл;

K - поправочный коэффициент к нормальности 0,1 н раствора едкого натра;

0,0043 - число эпоксидных групп в граммах, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора едкого натра;

g - навеска, г.

Было поставлено три серии опытов, отличающихся следующим:
 первая серия - добавлялась 0,5 н соляная кислота,
 титрование велось 0,5 н раствором едкого натра,
 навеска - 0,200 г, варьировалась продолжительность
 кипячения;
 вторая серия - добавлялась 0,5 н соляная кислота;
 титрование велось 0,1 н раствором едкого натра,
 продолжительность кипячения - 90 минут, варьировалась
 навеска;
 третья серия - навеска 0,200 г, продолжительность кипя-
 чения 90 минут, титрование осуществлялось 0,1 н раство-
 ром едкого натра, в смесь добавлялось 1,0 г хлористого натрия,
 варьировалась нормальность соляной кислоты.

Результаты опытов представлены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Серии опытов	Изме- няе- мые усло- вия	Статистические характеристики результатов						
		\bar{X}	n	S^2	S_x	$S_{\bar{x}}$	ϵ_{α}	$\frac{\epsilon_{\alpha} \cdot 100}{a}$
I	30мин	13,65	7	2,53	1,59	0,60	1,42	7,35
	60мин	16,67	7	2,48	1,57	0,31	0,73	3,79
	120мин	15,23	7	0,44	0,67	0,25	0,62	3,22
2	0,100г	15,92	7	4,63	2,14	0,82	1,99	10,32
	0,200г	15,45	7	0,37	0,61	0,23	0,56	2,90
	0,300г	16,1	7	0,23	0,47	0,18	0,44	2,28
3	0,5 н	17,58	6	0,22	0,46	0,18	0,48	2,49
	2,0 н	17,46	6	0,18	0,42	0,14	0,36	1,87
	4,0 н	16,45	6	2,08	1,44	0,58	1,51	7,82

Примечание:

\bar{X} - средний результат,
 n - число определений,
 S^2 - дисперсия,
 S_x - стандартное отклонение отдельного
 результата,
 $S_{\bar{x}}$ - стандартное отклонение среднего
 результата,
 α - доверительная вероятность, 0,95,

ϵ_d - точность определения,

$\frac{\epsilon_d \cdot 100}{a}$ - относительная погрешность среднего результата.

Те же обозначения приняты в табл. 2 и 3.

Статистическая обработка проводилась по рекомендациям [10,11]. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что ни в одном из представленных случаев не получен удовлетворительный результат, т.к. эпоксидные числа сильно занижены.

Рассматривая занижение результатов как следствие возможного протекания дегидрохлорирования хлоргидрина при титровании до сильно-щелочной среды в присутствии фенолфталеина, следовало предположить, что при использовании для фиксирования конечной точки титрования индикаторов, интервал перехода которых лежит при более низких значениях pH, чем у фенолфталеина, могут быть получены лучшие результаты анализа. Кроме того, как следует из литературы [2,7] и из результатов, представленных в табл. 1, добавка хлоридов металлов в реакционную смесь может значительно улучшить результат, сдвинув равновесие при дегидрохлорировании в сторону хлоргидрина путем создания повышенной концентрации хлоридного иона. Указывается, что для обеспечения благоприятного действия добавки хлорида металла важна его хорошая растворимость [7]. Поэтому добавляли также кристаллический хлористый кальций, лучше, чем хлорид натрия, растворимый в реакционной смеси. Таким образом, дальнейшие опыты проводились для выяснения наиболее подходящей добавки и наиболее пригодного индикатора для получения возможно более правильных результатов анализа.

Эти опыты были поставлены при следующих условиях: концентрация соляной кислоты - 0,5 н, титрование проводилось 0,1 н раствором едкого натра, продолжительность кипячения - 90 минут, навеска - 0,200 г, добавка хлористого натрия - 1,0 г (больше добавлять нецелесообразно, т.к. навеска полностью не растворяется), добавка хлористого кальция - 5,0 грамм.

Как видно из результатов опытов, представленных в табл. 2, предположение о положительном влиянии добавок хлоридов металлов оправдывается и свидетельствует о существенном влиянии обратимости дегидрохлорирования хлоргидрина на результат анализа. С другой стороны, важным является вид индикатора, что говорит о возможности протекания дегидрохлорирования в процессе титрования. Здесь следу-

ет заметить, что при титровании сильной кислоты сильной щелочью область перехода индикатора не оказывает существенного влияния на результат титрования [13]. Действительно, в нашем случае результаты титрования холостых опытов в пределах ошибки титрования не зависят от применяемого индикатора и добавки. Следовательно, различия в результатах титрования в опытах с навеской обусловлены целиком процессами, связанными с превращениями анализируемого соединения.

Из табл. 2 также следует, что лучший результат может быть получен при использовании в качестве индикатора фенолового красного с добавками хлористого кальция или хлористого натрия. В этих условиях полученный результат не отличается статистически достоверно от теоретического значения при доверительной вероятности, равной 0,95.

Для выяснения применимости разработанной методики для определения 9-пропеноксида карбазола в смесях, содержащих другие производные карбазола, нами изучено влияние различных примесей на результат анализа. В качестве примесей нами испытаны: карбазол, 1,3-ди-(9-карбазолил)-пропанол - 2 и 1 - (9-карбазолил)-2-хлорпропанол-3. Для анализа были составлены искусственные смеси так, чтобы в каждой навеске было 0,200 г 9-пропеноксида карбазола и равное по весу количество примеси.

Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что присутствие карбазола и 1-(9-карбазолил)-2-хлорпропанола-3 существенно не влияет на правильность и точность анализа. Добавка 1,3-ди-(9-карбазолил)-пропанола-2 вызывает некоторое занижение результата вследствие появления при титровании помутнения, вызванного слабой растворимостью 1,3-ди-(9-карбазолил)-пропанола-2 в водно-ацетоновой смеси. Однако для ориентировочного суждения о составе смесей 9-пропеноксида карбазола с 1,3-ди-(9-карбазолил)-пропанолом-2 испытанный метод может с успехом применяться.

Разработанный метод был испытан для определения эпоксидных чисел в замещенных в ядре 9-пропеноксидах карбазолов. Так, для 9-пропеноксида-3-хлоркарбазола было получено среднее значение 16,72% (теоретическое значение 16,70), а для 9-пропеноксида 3,6-дихлоркарбазола - 14,30 (теоретическое число - 14,70). Относительная ошибка в обоих случаях (из шести параллельных определений) не превышает 2%.

Таблица 2

Статистические характеристики	И Н Д И К А Т О Р Ы						
	Бромфеноловый синий		Бромтимоловый синий		Феноловый красный		
	<i>NaCl</i>	без добавок	<i>NaCl</i>	без добавок	<i>NaCl</i>	без добавок	<i>CaCl₂ · 6H₂O</i>
\bar{x}	17,94	17,34	17,79	17,98	18,73	17,86	18,94
S^2	0,15	0,13	0,05	0,04	0,01	0,49	0,09
S_x	0,38	0,35	0,23	0,20	0,10	0,70	0,30
$S_{\bar{x}}$	0,16	0,15	0,09	0,08	0,04	0,28	0,12
ϵ_x	0,41	0,38	0,24	0,22	0,10	0,74	0,31
$\frac{\epsilon_x \cdot 100}{a}$	2,09	1,93	1,25	1,11	0,52	3,84	1,60

Примечание: Для всех опытов $n = 6$

Т а б л и ц а 3

Статистические характеристики результатов	Д О Б А В К И			
	I	II	III	IV
\bar{X}	18,37	17,98	18,81	17,82
S^2	0,76	0,23	0,23	0,03
S_x	0,87	0,48	0,47	0,17
$S_{\bar{x}}$	0,38	0,19	0,19	0,07
ϵ_x	0,98	0,51	0,50	0,18
$\frac{\epsilon_x \cdot 100}{q}$	5,1	2,64	2,59	0,94

I - I - (9'-карбазолил) - 2 - хлор- пропанол - 3 и хлористый кальций;

II - то же, но без хлористого кальция;

III - карбазол и хлористый кальций;

IV - I,3 - (9' - карбазолил) - пропанол -2 и хлористый кальций;

для всех опытов $n=6$.

Таким образом, условия анализа, принятые в серии опытов с феноловым красным в качестве индикатора и с добавлением хлористого натрия или кальция, следует считать удовлетворительными для получения правильных и воспроизводимых результатов 9-пропенокси-дов карбазолов и их смесей с некоторыми производными карбазола.

Реактивы и материалы:

I,2 - эпокси - 3 - (9'-карбазолил) - пропан. $T_{пл} = 108-109^{\circ}\text{C}$
(по литературным данным [12] $T_{пл} = 108-109^{\circ}\text{C}$).

Найдено: С - 81,35%, Н - 5,76%, N - 6,27%, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$.

Вычислено: С - 83,10%, Н - 5,65%, N - 7,19%.

I - (9-карбазолил) - 2-хлор-пропанол-3. $T_{пл} = 69-70^{\circ}\text{C}$;

Найдено: С - 69,40%, Н - 5,60%, N - 5,43%, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONCl}$.

Вычислено: С - 69,50%, Н - 5,40%, N - 5,40%.

Ацетон - "ч.д.а."

Натрий хлористый - "х.ч."

Кальций хлористый кристаллический - "ч.д.а."

Соляная кислота - готовилась разбавлением фиксаля.

Раствор едкого натра - готовился разбавлением фиксаля.

Индикаторы - реактивные.

Выводы

Разработана методика определения эпоксидного числа в 9-пропеноксидах карбазолов и их смесях с некоторыми производными карбазола.

Литература

1. Губен-Вейль. Методы органической химии (методы анализа). М., Госхимиздат, 1963.
2. А.М.Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., Госнаучтехиздат, 1962.
3. Ф. Критчфильд. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях: "Мир", 1965.
4. Аналитическая химия полимеров. Т. I, ИЛ., 1963.
5. М.Р.Ф.Эшворт. Титрометрические методы анализа органических соединений. "Химия", 1968.
6. Сборник технических условий на лакокрасочные материалы. Т. 2, "Химия", 1971.
7. П.В.Зимаков. Окись этилена. "Химия", 1967.
8. М.Ф. Сорокин, К.А.Лялюшко. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. "Высшая школа", 1970.

9. А.А.Благонравова, А.И.Непомнящий. Лаковые эпоксидные смолы. "Химия", 1970.

10. Л.П.Адамович. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд-во Харьковского университета, 1966

11. К. Дюерфель. Статистика в аналитической химии. "Мир", 1969.

12. И.М.Езриелев, Н.А.Ларин. ЖОХ, 26, 791, (1956).

13. А.К.Бабко, И.В.Пятницкий. Количественный анализ. М., 1956.