

0.6.7
719

719

ISSN 0868-4081
0868-4197

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI
TOIMETISED

**ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY**

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ
XIII**

TALLINN 1980

Ep. 6.

719

ALUSTATUD 1937

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI
TOIMETISED

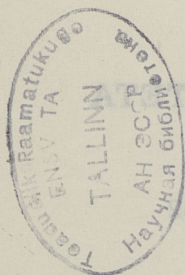
TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 668.395.6:678.632'32

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ
XIII

TALLINN 1990



ТАЛЛИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Труды ТТУ № 719

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ Х111

На русском языке

Отв. редактор О. Метлитская

Техн. редактор М. Тамме

Сборник утвержден коллегией Трудов ТТУ 14.12.90

Подписано к печати 04.01.91

Формат 60x90/16

Печ. л. 5,0 + 0,25 приложение

Уч.-изд. л. 4,2

Тираж 300

Зак. № 6

Цена 2 руб. 30 коп.

Таллиннский технический университет,

200108 Таллинн, Эхитаяте тээ, 5

Ротапринт ТТУ, 200006 Таллинн,

ул. Коскла, 2/9

© Таллиннский технический университет, 1990

Х.В. Липпмаа, Т.К. Вялимяэ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение XV

ЯМР ^{13}C анализ конденсатов п-оксиметилфенола

ГПХ/ЯМР ^{13}C изучение химического состава смеси фенолоспиртов и синтезируемых из них соконденсационных смол с резорцином [1] и 5-метилрезорцином [2] показало, что удовлетворительная интерпретация спектров ЯМР ^{13}C таких поликонденсатов и даже их хроматографических фракций оказывается весьма затруднительной без подробного анализа продуктов гомоконденсации отдельных оксиметилфенолов (ОМФ) и соконденсатов их с резорцином (Р) и 5-метилрезорцином (МР). В случае сложных сополиконденсатов трудно четко определить также общий изомерный состав по интенсивностям сигналов ^{13}C мостиковых метиленовых групп, потому что расчетные химические сдвиги (ХС) ^{13}C некоторых типов метиленовых групп практически совпадают [3].

Интересным является вопрос образования и роли простых эфиров при фенолформальдегидной поликонденсации. В общем известно, что эфиры с наибольшей вероятностью образуются в нейтральной среде и особенно при проведении реакции в расплаве [4]. Анализ спектров ЯМР ^{13}C хроматографических фракций щелочной смеси фенолоспиртов (сефадекс LN-20/этиловый спирт) показал, что в течение хроматографирования или последующей откачки элента из фракций происходит частичная гомоконденсация оксиметильных групп с образованием заметного количества простых эфиров, характеризуемых сигналами CH_2O в области ХС ^{13}C от 66 до 73 м.д. Простых эфиров не обнаружено в соконденсационных смолах с Р (МР), в их хроматографических фракциях [2] и в конденсатах о-оксиметилфено-

ла (салигенина) с Р (МР), приготовленных в нейтральной среде в расплаве при 100 °С (т. пл. С 83-85 °С) [1]. Преобладающим продуктом гомоконденсации салигенина (С) является диметиленовый эфир (12 ч/100 °С). Примерно в три раза меньше образуется о,п'-СН₂ групп, о,о'-СН₂ групп обнаружено в ничтожном количестве. ХС ¹³С идентифицированных соединений приведены в [1]. Гомоконденсация С и п-оксиметилфенола (п-ОМФ) в присутствии щелочи при температурах от 70 до 90 °С приводит к преимущественному образованию оксиметил-замещенных о,п'-димерных олигомеров [5]. При этом интересно, что в более концентрированной системе и при повышении количества щелочи образуются также п,п'-димер и 2,4-ди(оксиметил)фенол, что является прямым доказательством присутствия двух параллельных механизмов реакции - замещение в ароматическом кольце с образованием о,п'-олигомера и простоэфирный механизм с образованием п,п'-олигомера с дополнительным оксиметилированием о-ОМФ за счет освобожденного формальдегида.

Для дальнейшего выяснения поведения оксиметилфенолов в процессе гомо- и соконденсации и для получения дополнительных данных для интерпретации спектров ЯМР ¹³С сложных поликонденсатов изучены в настоящей работе некоторые продукты гомо- и соконденсации п-ОМФ.

Экспериментальная часть. Чистый п-оксиметилфенол (п-ОМФ) (Aldrich, 99% т.пл. 110-112 °С) и его эквимольные смеси с салигенином (С), резорцином (Р), 5-метилрезорцином (МР) и фенолом (Ф) и смесь С/Ф = 1/1 нагревались в закрытых колбах в термостате при 110 °С. Длительность конденсации определена по исчезновению оксиметильных групп, характеризуемых полосой ν (СН₂ОН) при 1000 см⁻¹ в ИК спектрах (таб. I). Сополиконденсаты п-ОМФ/Р(МР) = 1/1 разделены экстрагированием водой. Спектрометрическому анализу (ЯМР ¹³С) подвергались остатки экстрактов и нерастворимые фракции, перекристаллизованные из этанола.

Спектры ЯМР ¹³С образцов сняты при комнатной температуре в 10-15%-ных растворах дейтерометанола при 125,74 МГц (магн. поле 11,7 Т) на спектрометре АМ-500

Таблица I

Характеристика поликонденсатов Ф/ФА

Поликонденсат	Распределение связанного ФА по интегр. интенсивностям сигналов ^{13}C CH_2 -групп, %							о/п соотношение	Свободный Ф по С-ОН, %
	$-CH_2-O-CH_2-$		$-CH_2OH$		$-CH_2-$				
	n	o	n	o	n, n'	o, n'	o, o'		
п/ОМФ 20 ч./110 °C	28	-	6	-	11	55	-	0,4	-
п-ОМФ/С = 1/1 20 ч./110 °C	12	26	2	6	18	21	10	1,1	-
п-ОМФ/Ф = 1/1 20 ч./110 °C	2	-	3	-	55	40	-	0,2	13
С/Ф = 1/1 25 ч./110 °C	-	28	-	6	-	40	26	3,6	18

(Bruker) с длительным накоплением сигнала (2000 по 4 с.). Химические сдвиги ^{13}C ($\text{XC } ^{13}\text{C}$) измерены от внутреннего ТМС. При интерпретации спектров использованы рассчитанные в соответствии с правилом аддитивности $\text{XC } ^{13}\text{C}$ и аналитические данные [1, 3], а также результаты ЯМР ^{13}C анализа фенолформальдегидных смол [6-8].

Обсуждение результатов. ИК-спектрометрический анализ образцов п-ОМФ в течение поликонденсации показывает, что уже после 3-часового нагревания в смеси присутствует заметное количество диметиленовых эфиров ($\nu(\text{CH}_2\text{O})$ при 1050 см^{-1}), которые весьма термостойки при 110°C . Сильное разложение эфирной связи начинается только при 150°C . При 110°C образуются олигомеры с простозфирными связями также в смесях п-ОМФ/С, С/Ф и п-ОМФ/Ф (табл. I). Образование п,п'- CH_2 групп в гомоконденсате п-ОМФ однозначно доказывает простозфирный механизм конденсации. Простозфирный механизм действует в ничтожной мере при щелочной гомоконденсации С и п-ОМФ. В щелочной среде образуются преимущественно о,п'- CH_2 мостиковые связи [5] и малое количество CH_2OH групп (особенно в орто-положении) сохраняется в смесях до относительно высокой степени поликонденсации [2].

Хорошо выражено различие С и п-ОМФ в реакции с Ф, обусловленное стабильностью орто-эфиров, что, по-видимому, связано с образованием внутримолекулярных Н-связей в орто-эфирах. На более высокую реакционную способность п- CH_2OH и свободного пара-положения Ф указывает также время реагирования п- CH_2OH , большое количество п,п'- CH_2 групп в поликонденсате и самое низкое о/п-соотношение в п-ОМФ/Ф. В п-ОМФ в это же время еще 1/3 реакционноспособного ФА сохраняется в простых эфирах. Низкое содержание свободного Ф в поликонденсатах показывает, что замещение в ароматическом кольце конкурирует с реакцией гомоконденсации.

Спектры ЯМР ^{13}C этой серии поликонденсатов (табл. I) очень сложные, особенно смесь п-ОМФ/С, в которой обилие CH_2OH групп приводит к образованию наибольшего количества различных соединений, в том числе простых эфиров,

ХС ^{13}C $\text{CH}_2\text{-O}$ сигналов которых охватывают область от 66 до 73 м.д. То же самое наблюдается в спектрах хроматографических фракций щелочной смеси фенолоспиртов [2]. ХС ^{13}C незамещенного о,о'-эфира приведены в [1]. Незамещенный п,п'-эфир характеризуется ХС ^{13}C : С-ОН 158,1 м.д.; п - С 134,2 м.д.; CH_2O 72,6 м.д. Эфирная связь в замещенных олигомерах характеризуется ХС ^{13}C при 73 и 71 м.д. (пара) 68 и 66 м.д. (орто). В качестве метиленовых олигомеров присутствуют димеры и заметное количество тримеров, в основном п,п',о',п"- и о,п',о',п"- типа замещения.

Т а б л и ц а 2

Характеристика сополиконденсатов п-ОМФ/Р(МР)

Сополиконденсаты (10 ч. /110 °С)	Распределение связанного ФА по интегральным ин- тенсивностям сигналов ^{13}C $\text{CH}_2\text{-гр.}$, %						о/п соот- ноше- ние	Свобод- ный Р, МР по С-ОН, %
	Р		МР		Ф			
	4,п-	2,п-	4,п-	2,п-	п,п'-	о,п'	Ф	
п-ОМФ/Р = I/I								
Водораствор. фракция	78	8	-	-	3	II	0,6	25
Нерастворимая фракция	66	20	-	-	4	IO	0,5	5
п-ОМФ/МР = I/I								
Водорастворимая фракция	-	-	83	9	3	5	0,5	23
Нерастворимая фракция	-	-	83	II	I	5	0,6	I
п-ОМФ/Р/МР=I/I/I								
Нерастворимая фракция	14	I	6I	I2	3	9	0,6	I,5; 0,5

Сополиконденсаты п-ОМФ/Р(МР) не содержат простых эфиров (табл. 2). Сильно заторможена гомоконденсация п-ОМФ. То же самое наблюдается в случае С [1]. Наибольшее количество гомоконденсата образуется в п-ОМФ/Р, что объясняется, с одной стороны, более быстрым реагированием п-ОМФ по сравнению с С, с другой стороны, более низкой реакционной способностью Р по сравнению с МР. Почти равное содержание

непрореагировавших Р и МР в сополиконденсатах показывает, что определяющим фактором является реакционная способность оксиметильного производного, а не активность двухатомных фенолов к электрофильному замещению. В условиях совместной реакции в $p\text{-OMФ/Р/МР} = 1/1/1$, $p\text{-OMФ}$ уже не способен выравнивать разницу в реакционной способности Р и МР. Олигомеров МР образуется почти в пять раз больше, а в аналогичном опыте с С приблизительно в четыре раза больше, чем олигомеров Р [1].

Исключительно высокое содержание $2, n\text{-CH}_2$ групп в $p\text{-OMФ/Р}$ объясняется, как большей склонностью Р к образованию разветвленных олигомеров, содержащих 3-кратно замещенные кольца Р, так и благоприятной пространственной конфигурацией $p\text{-OMФ}$. Малое количество разветвленного тетрамера образуется и в сополиконденсате С/Р, но доля трехзамещенных колец Р составляет только 5% от всех колец в нерастворимой фракции (в $p\text{-OMФ/Р}$ 11%). ХС ^{13}C тетрамера: С-ОН 152,3 м.д.; С4 121,1 м.д.; С2 117,1 м.д.; С4- CH_2 31,2 м.д.; С2- CH_2 24,9 м.д. Низкое содержание этого соединения связано, по-видимому, размерами и неблагоприятной конфигурацией С, которые создают пространственные препятствия 2-замещению в кольце Р. Обычно все типы формальдегидных смол МР обладают более высокой степенью 2-замещения между ОН группами из-за дополнительного s, p -направляющего влияния 5-CH_3 группы в молекуле. В этих смолах 2-замещение все же не приводит к разветвленным структурам, а к увеличению доли 2,4-замещенных колец МР в линейных олигомерах.

Сходность значений o/p -соотношения Φ во всех образцах сополиконденсатов (табл. 3) позволяет сделать вывод, что химическое различие Р и МР не оказывает заметного влияния на ход гомоконденсации $p\text{-OMФ}$.

Приблизительная оценка степени поликонденсации показывает, что средняя молекулярная масса поликонденсатов колеблется в относительно широких пределах (табл. 3). В случае гомоконденсатов Φ глубина реакции находится в прямой зависимости от количества реагента, т.е. оксиметильных групп. Самая высокая степень поликонденсации наблюдается в $p\text{-OMФ/С}$. Самая низкомолекулярная смесь образуется в слу-

чае п-ОМФ/Ф. Это может быть обусловлено высокой реакционной способностью пара-положения свободного Ф и быстрым расходом реагента на образование заметного количества п,п'-димера (табл. I).

Т а б л и ц а 3
Приблизительная оценка глубины поликонденсации^x

Поликонденсат	Одно-замещенные кольца		Двузамещенные кольца		Трехкратно замещенные кольца		I _{сон} внутрицепные
	%		%		%		I _{сон} концевые
n-ОМФ	61		29		10		I/I,6
n-ОМФ/С	55		36		9		I/I,2
n-ОМФ/Ф	80		16		4		I/4
С/Ф	65		29		6		I/I,9
n-ОМФ/Р	Р	Ф	Р	Ф	Р	Ф	
Водорастворимая фракция	35	52	9	4	следы		I/6,7
Нерастворимая фракция	6	60	8	10	11	5	I/I,9
n-ОМФ/МР	МР	Ф	МР	Ф	МР	Ф	
Водорастворимая фракция	39	52	5	4	-		I/10
Нерастворимая фракция	1	59	28	10	2	-	I/I,5

^x Расчеты проведены на основе интегральных интенсивностей сигналов С-ОН в области 160-150 м.д. спектров ЯМР ¹³С.

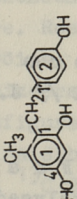
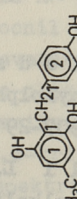
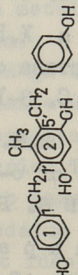
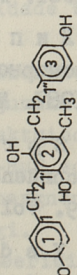
В случае системы С/Ф, внутримолекулярная Н-связь, а также устойчивость промежуточного простого эфира стабилизируют реагент и, замедляя общую скорость реакции, создают возможность образования равновесия реакций в орто- и пара-положениях Ф.

Сополиконденсаты Р и МР отличаются относительно низкой средней степенью поликонденсации и состоят, в основном, из ди- и тримерных соолигомеров. В таблице 4 приведены химические структуры и ХС ¹³С основных соолигомеров в сополиконденсатах п-ОМФ/Р(МР). Эти ХС ¹³С яв-

Таблица 4
Структуры и ХС ^{13}C основных сополимеров п-ОМФ/Р(МР) (10-15%-ные растворы в CD_3OD)

Соединение	Кольцо	ХС ^{13}C , м.д.							
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	CH ₂	CH ₃
		157,7	116,1	129,8	133,4	129,8	116,1	65,0	
	1	121,1	157,3	103,6	156,8	107,5	131,8	35,1	
	2	134,3	130,7	115,9	156,0	115,9	130,7		
	1	117,3	157,2	108,2		157,2	108,2	28,8	
	2	132,1	130,7	115,9	156,0	115,9	130,7		
	1	134,6	130,6	115,9	156,0	115,9	130,6	35,2	
	2	120,7	154,8	103,6	154,8	120,7	133,2		
	1	133,6	130,7	116,0	156,1	116,0	130,7	35,8	
	2	122,1	152,6	118,6	152,6	122,1	130,4	29,5	
	3	133,5	130,4	115,8	156,1	115,8	130,4		

Продолжение таблицы 4

Соединение	Коль- цо-	ХС ¹³ C, м.д.							
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	CH ₂	CH ₃
	1	119,1	157,2	100,8	156,7	109,7	140,1	31,1	20,1
	2	133,9	130,1	115,8	155,8	115,8	130,1		
	1	113,6	157,1	108,5	137,9	108,5	157,1	28,6	21,4
	2	134,6	130,7	115,8	155,8	115,8	130,7		
	1	134,1	130,1	115,8	155,7	115,8	130,1	31,5	16,1
	2	119,3	155,0	101,1	155,0	119,3	139,1		
	1	133,4	130,8	115,8	155,9	115,8	130,8	29,4	
	2	114,6	155,0	119,3	137,0	110,4	154,8	31,6	20,0
	3	133,9	130,4	115,8	155,8	115,8	130,4		

ляются хорошим дополнением к уже имеющимся данным о химической структуре различных формальдегидных смол Ф, Р и МР.

Выводы

1. Методом спектromетрии ЯМР ^{13}C изучена химическая структура различных поли- и сополиконденсатов п-оксиметил-фенола (п-ОМФ).

2. Установлен простозфирный механизм гомоконденсации п-ОМФ в расплаве и участие его в поликонденсации п-ОМФ с салигенином и фенолом.

3. Выявлены особенности образования и структуры сополиконденсатов п-ОМФ и салигенина с резорцином и 5-метил-резорцином в зависимости от химической структуры исходных мономеров.

4. Идентифицированы химические структуры 10 олигомеров в системах п-ОМФ и п-ОМФ/Р(МР) с отнесением всех ХС ^{13}C .

Л и т е р а т у р а

1. Л и п п м а а Х., В я л и м я э Т., К р и с т ь я н с о н П. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ фенолрезорцинформальдегидных смол // Изв. АН ЭССР, Химия. 1984. Т. 33. С. 262-271.

2. Л и п п м а а Х.В., С и й л а т с В.Х., К р и с т ь я н с о н П.Г. ГПХ/ЯМР ^{13}C анализ фенол-5-метил-резорцинформальдегидной смолы // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1981. № 513. С. 15-27.

3. Л и п п м а а Х.В. Основы образования и определения изомерного состава смол // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1987. № 646. С. 3-13.

4. S p r u n g М.М., G l a d s t o n e М.А. A study of some condensation of o-methylolphenol // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, N 8. P. 2907-2913.

5. Y e d d a n a p a l l i L.M., F r a n c i s D.J. Kinetics and mechanism of the alkali catalysed condensation of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol // Die Makromol. Chem. 1962. B. 55. S. 74-86.

6. Kim M.G., Tiedeman G.T., Amos L.W. Carbon-13 NMR Spectroscopic Study of Ph/FA Resins // Weyerhaeuser Scientific Symposium: Phenolic Resins, Chemistry and Application, Tacoma. 1979. Vol. 2. P. 263-289.

7. Sojka S.A., Wolfe R.A., Dietz E.A. Jr., Daniels B.F. Carbon-13 NMR of phenolic resins. Positional isomers of bis(hydroxybenzyl)phenols and bis(hydroxyphenyl)methanes // Macromol. 1979. Vol. 12. N 4. P. 767-770.

8. Dradi E., Casiraghi G., Sartori G., Gasnati G. The design of versatile synthesis of o-o'-methylene-bridged polyphenols // 1978. Vol. 11. N 6. P. 1295-1302.

H. Lippmaa, T. Välimäe

Fenoolformaldehüüdvaikude uurimine spektrometriliste meetoditega XV

p-Hüdroksümetüülfenooli polükondensaatide ^{13}C TMR analüüs

Kokkuvõte

Uuriti p-hüdroksümetüülfenooli (p-HMF) polü- ja kopolükondensatsiooni saligeniini (S), fenooli (F), resortsiini (R) ja 5-metüülresortsiiniga (MR) sulamis $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures.

Leiti, et p-HMF autokondensatsioon ja polükondensatsioon S- ja F-ga sisaldab kahte reaktsioonimehhanismi - elektrofiilset aromaatsset asendust ja metüleensildade teket üle eetrite vaheastme (kondensatsioon).

Kopolükondensaadid R- ja MR-ga ei sisalda eetersildadega oligomeere. Reaktsioonil on määravaks teguriks p-HMF reaktsioonivõime. Valdavateks ühenditeks reaktsioonisegudes on di- ja trimeersed ko-oligomeerid. Tänu p-HMF sobivale ruumilisele konfiguratsioonile tekib segus ka hargnenud kotetrameer, mis sisaldab 2,4,6-triasendatud R ringi.

Segude ^{13}C TMR spektritest identifitseeriti 10 ko-oligomeeri keemilised struktuurid koos ^{13}C keemiliste nihetega.

H. Lippmaa, T. Välimäe

Study of Phenol-Formaldehyde Polycondensation
Products with Spectrometric Methods · XV

^{13}C NMR Analysis of p-Hydroxymethylphenol
Polycondensates

Abstract

Poly- and copolycondensation of p-hydroxymethylphenol (p-HMP) with phenol (P), o-hydroxymethylphenol (S), resorcinol (R) and 5-methylresorcinol (MR) has been studied in the melt at 110 °C.

It was found that homocondensation of p-HMP and polycondensation with o-HMP and P involves two reaction mechanisms - electrophilic aromatic substitution and methylene formation over dimethylene ethers (condensation).

Copolycondensates of p-HMP with R and MR do not contain oligomers with ether bridges. The reaction is governed by the reactivity of p-HMP. Di- and trimeric cooligomers predominate in the mixtures. Spatial configuration of p-HMP favours also formation of the branched cotetramer containing 2,4,6-trisubstituted R.

Chemical structures of 10 cooligomers are identified in the NMR spectra of polycondensates, ^{13}C chemical shifts are given.

. П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёззель

САМОКОНДЕНСАЦИЯ ОКСИМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
МЕТИЛФЕНОЛОВ

Результаты исследования скорости реакции и химического строения продуктов соконденсации некоторых замещенных метильными группами оксиметилфенолов с резорцином и 5-метилрезорцином в присутствии различных катализаторов приведены в наших предыдущих сообщениях [1, 2]. Сложный состав образовавшейся при реакции фенола и формальдегида смеси оксиметилфенолов [3] затрудняет изучение их соконденсации с резорцинами. Основным и первоначально образующимся компонентом смеси является орто-оксиметилфенол (салигенин). Закономерности соконденсации последнего и 6-оксиметил-2,4-диметилфенола с резорцином и 5-метилрезорцином в присутствии различных катализаторов мало отличаются [4] из-за взаимодействия между орто-оксиметильной и гидроксильной группами в обоих случаях.

Более подробно изучена самоконденсация в присутствии щелочного катализатора оксиметилфенолов имеющих активные свободные орто- и пара-положения [5, 6]. Прямое электрофильное замещение катионов из оксиметильного производного в активные положения фенольного кольца приводит преимущественно к образованию о,п-метиленовых групп [4, 5], но в случае п-оксиметилфенола ввиду сильного пара-ориентирующего влияния щелочного катализатора частично добавляется и п,п-метиленовое производное. Самоконденсация диоксиметилфенолов происходит с более высокой скоростью и преимущественно образуются о,п-метиленовые производные [6]. В зависимости от водородного показателя среды при самоконденсации триоксиметилфенола изменяется порядок реакции в отношении оксиметильных групп, несмотря на то, что основным продуктом является п,п-метиленовое производное [7].

На примере салигенина [4] нами показано, что наличие свободных орто- и пара-положений имеет определяющую роль только в присутствии щелочного катализатора. При самоконденсации без катализатора, а также в присутствии бензойной кислоты или ацетата цинка преимущественно образуется диметиленэфирное производное, которое, кроме выделения формальдегида, расщепляется при взаимодействии в основном, с активными п-положениями салигенина.

На основе вышеприведенного явствует, что определенный интерес представляет изучение самоконденсации оксиметилфенолов, которые из-за наличия метильных заместителей не имеют свободных орто- и пара-положений, но их оксиметильные группы находят в орто- и пара-положениях в моно- или диоксиметильных производных.

Описание эксперимента. В качестве исходных веществ применяли 6-оксиметил-2,4-диметилфенол (о-МКс), 4-оксиметил-2,6-диметилфенол (п-МКс) и 4,6-диоксиметил-2-метилфенол (ДМ-о-Кр). Опыты самоконденсации оксиметилфенолов проводили в расплаве при 120 °С в присутствии различных катализаторов. За реакциями следили по спектрам ^1H ЯМР, снятым в растворе пиридина (спектрометр TESLA BS 567, 100 MHz). ^1H химические сдвиги определяли от внутреннего стандарта - гексаметилдисилоксана. Интегрированием сигналов получили содержание соответствующих групп.

Результаты эксперимента. На основе линейной зависимости обратной величины или логарифма концентрации оксиметильных групп (ОМ групп) о-МКс (^1H сигнал от $\text{CH}_2\text{-OH}$ групп при 4,98 м.д.) и п-МКс (сигнал при 4,76 м.д.) от времени (примеры на рис. 1, 2, 3). Определено время полупревращения ОМ групп и рассчитаны константы скорости самоконденсации в отношении ОМ групп (табл. I). В случае ДМ-о-Кр отдельно расположенный сигнал от о-ОМ групп (5,01 м.д.) позволяет определить скорость их исчезновения из реакционной смеси (рис. 4). По сигналу от п-ОМ групп (4,73 м.д.) невозможно определить скорость их конденсации, так как в ходе реакции этот сигнал перекрывается сигналами от о,о- и о,п-диметиленэфирных групп. Но отдельно расположенный сигнал от п,п-диметиленэфирных групп (4,47 м.д.) позволяет определить скорость самоконденсации п-ОМ

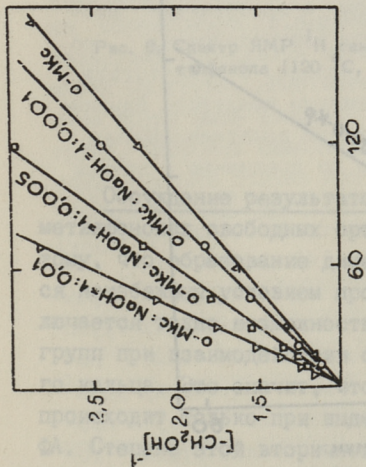


Рис. 1. $[\text{CH}_2\text{OH}]^{-1}$ в зависимости от времени при самоконденсации 6-оксиметил-2,4-диметилфенола (o-МКс).

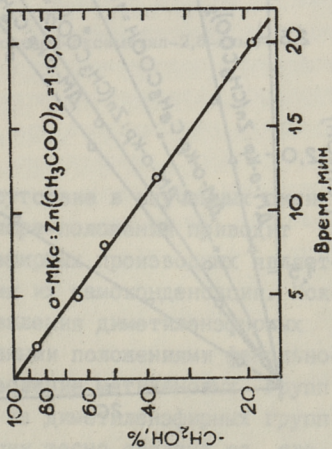


Рис. 2. Содержание оксиметильных групп в зависимости от времени при самоконденсации 6-оксиметил-2,4-диметилфенола (o-МКс) в присутствии ацетата цинка.

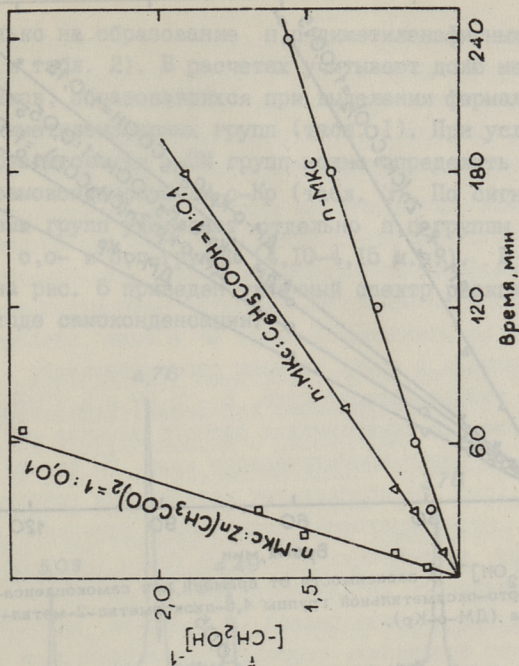


Рис. 3. $[\text{CH}_2\text{OH}]^{-1}$ в зависимости от времени при самоконденсации 4-оксиметил-2,6-диметилфенола (п-МКс).

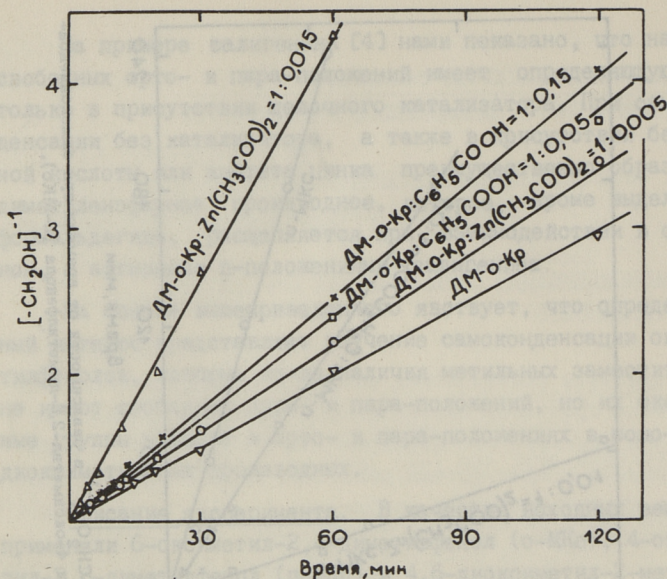


Рис. 4. $[-\text{CH}_2\text{OH}]^{-1}$ в зависимости от времени при самоконденсации орто-оксиметильной группы 4,6-диоксигетил-2-метилфенола (DM-o-Kp).

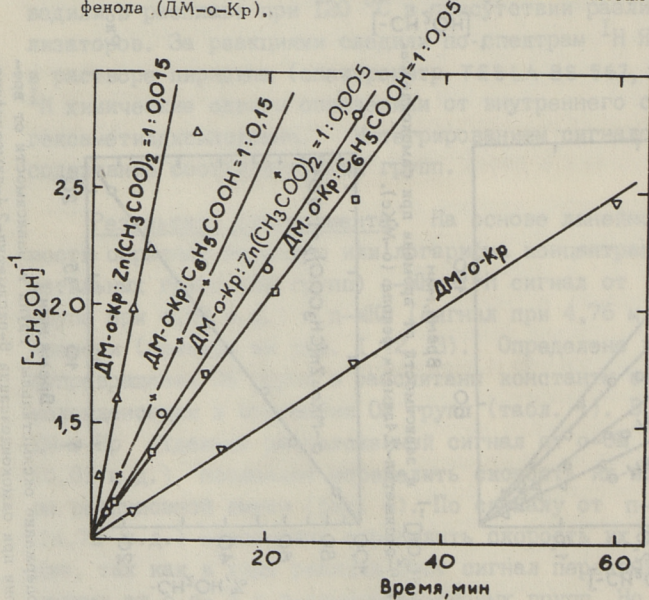


Рис. 5. $[-\text{CH}_2\text{OH}]^{-1}$ в зависимости от времени при самоконденсации пара-оксиметильной группы 4,6-диоксиметил-2-метилфенола (DM-o-Kp).

групп только на образование п,п-диметиленэфирных групп (рис. 5 и табл. 2). В расчетах учитывают долю метиленовых мостиков, образовавшихся при выделении формальдегида (ФА) из диметиленэфирных групп (табл. 1). При условии полного прореагирования о-ОМ групп можно определить изомерный состав самоконденсата ДМ-о-Кр (табл. 3). По сигналам от метиленовых групп учитывают отдельно п,п-группы (3,78 м.д.) и вместе о,о- и о,п-группы (4,10-4,15 м.д.). В качестве примера на рис. 6 приведен типичный спектр реакционной смеси в ходе самоконденсации.

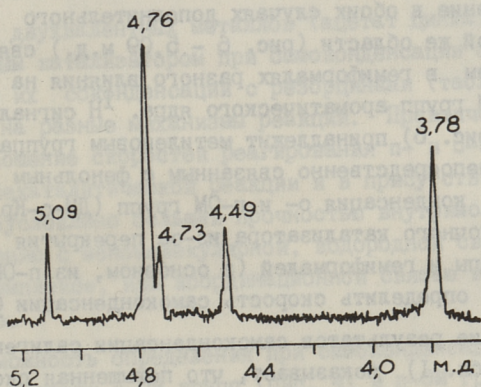


Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H самоконденсата 4-оксиметил-2,6-диметилфенола (120°C , 18 ч).

Обсуждение результатов. Отсутствие в изученных оксиметилфенолах свободных орто- и пара-положений приводит к тому, что образование диметиленэфирных производных является неизбежным условием протекания их самоконденсации. Исключается также возможность расщепления диметиленэфирных групп при взаимодействии с активными положениями фенольного кольца. Это значит, что образование метиленовых групп происходит только при выделении из диметиленэфирных групп ФА. Степень этой вторичной реакции тесно связана со скоростью самоконденсации оксиметилфенолов. Из опытных данных (табл. 1 и 3) вытекает, что выделению из диметиленэфирных групп ФА способствует наличие п,п-диметиленэфирных

групп, а также присутствие щелочного катализатора. Существенно этому процессу препятствуют бензойная кислота в качестве катализатора и ацетат цинка в случае о-ОМ групп, поскольку образуются хелатные комплексы или без применения катализатора внутримолекулярные водородные связи.

Наличие свободного ФА в определенной мере затрудняет интерпретирование результатов. Частично происходит образование гемиформалей (для примера см. рис. 6), что более характерно для п-ОМ групп. В случае о-ОМ групп в основном выделяется из реакционной смеси ФА в виде параформальдегида. Появление в обоих случаях дополнительного сигнала в одной и той же области (рис. 6 - 5,09 м.д.) связано с исчезновением в гемиформалах разного влияния на ^1H сдвиг от о- и п-ОМ групп ароматического ядра. ^1H сигнал при 4,73 м.д. (рис. 6) принадлежит метиленовым группам гемиформалей, непосредственно связанным с фенольным ядром. В то же время конденсация о- и п-ОМ групп (ДМ-о-Кр) в присутствии щелочного катализатора из-за перекрытия сигналов от о-ОМ группы и гемиформалей (в основном, из п-ОМ группы) не позволяет определить скорость самоконденсации ОМ групп.

Сравнение результатов самоконденсации салигенина [4] и 6-МКс (табл. I) показывает, что повышенная скорость реакции первого связана, в основном, с протеканием расщепления диметиленэфирных групп при взаимодействии со свободными положениями фенольного кольца. В присутствии щелочного катализатора механизм реакции меняется. Влияние щелочного катализатора при образовании диметиленэфирных групп (6-МКс) значительно сильнее по сравнению с прямым замещением в активные положения салигенина (рис. I и [4]). Различное количество метиленовых мостиков в самоконденсатах 6-МКс (табл. I) и салигенина [4] показывает, что выделение ФА из о,о-диметиленэфирных групп является скромным, и причиной дальнейшей реакции диметиленэфирных групп является, в основном, их взаимодействие с активными положениями фенольного кольца. Аналогично салигенину реакция в присутствии ацетата цинка в отношении ОМ групп протекает по первому порядку, но каталистический эффект гораздо больше (рис. 2).

Несмотря на другой механизм самоконденсации, по сравнению с соконденсацией с резорцинами, при некаталитической реакции сохраняется повышенная реакционная способность о-МКс по сравнению с п-МКс (табл. I и [1]). Щелочный катализатор преимущественно влияет на скорость конденсации п-ОМ групп. Это влияние, из-за разного механизма реакций, при самоконденсации значительно сильнее чем при соконденсации (табл. I и [1]). Из опытных данных также выясняется, что по сравнению с реакцией соконденсации [2], каталитическое влияние бензойной кислоты на самоконденсацию п-МКс слабое (рис. 3).

Ионы двухвалентных металлов (ацетат цинка) являются эффективным катализатором при самоконденсации о- и п-ОМ групп или их соконденсации с резорцинами (табл. I и [2]), несмотря на разные механизмы реакций. Практически одинаковое соотношение скоростей реагирования п- и о-оксиметильных групп в некаталитической реакции и в присутствии ацетата цинка обусловлено большей прочностью внутримолекулярной, по сравнению с мономолекулярной, водородной связи в молекулярном комплексе, или координационной связью в хелатном комплексе.

Возможность определения при самоконденсации ДМ-о-Кр скорости реакции о-ОМ групп (рис. 4) и п-ОМ групп только на образовании п,п-диметиленэфирных групп (рис. 5) не позволяет определять относительной реакционной способности обоих ОМ групп. Действительная скорость самоконденсации п-ОМ групп выше ввиду образования и о,п-диметиленэфирных групп. Скорость самоконденсации п-ОМ групп приблизительно можно оценить только при допущении, что изомерный состав самоконденсата ДМ-о-Кр в ходе реакции мало меняется (табл. 2).

Результаты самоконденсации, аналогично соконденсации с резорцинами, подтверждают преимущественную реакционную способность п-ОМ групп в ДМ-о-Кр (табл. 2 и [1]). Невозможность определения скорости конденсации ОМ групп в присутствии щелочного катализатора не мешает заключению о его наибольшем влиянии по сравнению с другими катализаторами на повышение реакционной способности п-ОМ групп. В этом случае также, аналогично п-МКс, по сравнению с со-

Т а б л и ц а I

Результаты самоконденсации некоторых оксиметилксиленолов

Фенол	Катализатор	Молярное соотношение катализатор фенол	Время полимеризации ОМ-групп, мин	Константа скорости конденсации ОМ-групп		Метилновых мостиков от всего формальдегида, %	Непрореагировавших ОМ-групп, %
				мин ⁻¹ · 10 ³	мин ⁻¹ · кг · 10 ³ · моль ⁻¹ · 10 ³		
6-оксиметил-2,4-диметилфенол	-	-	97	-	1,6	5	10
	NaOH	0,001	84	-	1,8	4	26
		0,005	59	-	2,6	12,5	20
		0,01	39	-	3,9	18	15
		0,1	61	-	2,5	3,5	10
		0,01	8,2	84,5	-	12,5	5
4-оксиметил-2,6-диметилфенол	-	-	414	-	0,37	25	40
	NaOH	0,001	204	-	0,74	-	-
		0,005	9,8	-	15,5	-	-
		0,01	4,3	-	35,3	29	42
		0,1	195	-	0,78	13	24
		0,01	42	-	3,6	32	7

Т а б л и ц а 2

Результаты самоконденсации 4,6-диоксиметил-2-метилфенола

Катализатор	Молярное соотношение катализатор фенол	Время полупревращения ОМ-групп, мин				Константа скорость конденсации ОМ-групп			
		орто		пара		орто		пара	
		орто	пара	орто	пара	орто	пара	орто	пара
-	-	60	40	17,3	17,3	2,8	4,2	9,7	9,7
C_6H_5COOH	0,05	42	19,2	13,1	13,1	4,0	8,8	12,8	12,8
	0,15	39	12,6	8,2	8,2	4,3	13,3	20,4	20,4
Ацетат цинка	0,005	50	16,8	9	9	3,4	10,0	18,7	18,7
	0,015	18	4,8	4,1	4,1	9,3	35	41	41

x только на образование пара-пара-групп

xx при расчете на основе изомерного состава конечного продукта прибавлен расход на орто-пара-изомер

Распределение формальдегида в продукте самоконденсации
4,6-диоксиметил-2-метилфенола

Катализатор	Молярное соотношение катализатор фенол	Распределение формальдегида, %			Метиленовых групп, %		
		орто-окси- метильные группы, %	диметиленэфирные и метиле- новые группы, %		всего	пара-пара	
			пара- пара	орто- пара			
-	-	II	36	29	24	4	2
NaOH	0,005	II	35	31	23	26	I2
C ₆ H ₅ COOH	0,05	8	41	18	33	2	2
	0,15	7	42	16	35	3	2
Ацетат цинка	0,005	II	42	16	31	14	I2
	0,015	8	44	12	36	13	II

конденсацией [2] обнаруживается слабое каталитическое действие бензойной кислоты на самоконденсацию п-ОМ групп (табл. 2). Ацетат цинка является подходящим катализатором для пропорционального повышения скорости конденсации о- и п-ОМ групп в ДМ-о-Кр.

Изомерный состав самоконденсатов ДМ-о-Кр в присутствии бензойной кислоты и ацетата цинка (табл. 3) меняется в сторону увеличения в них п,п-диметиленэфирных групп, значительная часть которых в присутствии ацетата цинка выделяют ФА, переходящих в метиленовые группы (50 %). Это приводит к увеличению доли о-ОМ групп (типичный сигнал при 4,98 м.д.) в качестве концевых в п,п-диметиленэфирных производных. При конденсации этих о-ОМ групп между собой преимущественно из четырех молекул ДМ-о-Кр образуются циклические конденсаты, в которых уменьшается доля о,п-диметиленэфирных групп (табл. 3).

Выводы

1. Исследована реакция самоконденсации в расплаве при 120 °С некоторых замещенных метильными группами оксиметилфенолов в присутствии различных катализаторов.

2. По спектрам ЯМР ^1H определены константы скорости реакции в отношении оксиметильных групп и химическое строение самоконденсатов.

3. Выяснено, что при некаталитической самоконденсации и в присутствии ацетата цинка из монооксиметилфенолов предпочтительно реагирует орто-производное ввиду образования внутримолекулярных водородной связи в молекулярном и координационной связи в хелатном комплексах.

4. Доказано преимущественное влияние щелочного катализатора на самоконденсацию пара-оксиметильных групп и на образование диметиленэфирных производных по сравнению с прямым электрофильным замещением в активные орто- и пара-положения фенольного ядра.

5. Показано влияние различных катализаторов на изомерный состав и на соотношение диметиленэфирных и метиленовых групп в самоконденсатах 4,6-диоксиметил-2-метилфенола.

Л и т е р а т у р а

1. К р и с т ь я н с о н П.Г., К ё э з е л ь А.Ф. Сокоонденсация оксиметилфенолов и резорцинов в присутствии щелочного катализатора // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1986. № 631. С. 3-12.
2. К р и с т ь я н с о н П.Г. К ё э з е л ь А.Ф. Сокоонденсация резорцина с оксиметилфенолами в присутствии различных катализаторов // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1987. № 646. С. 14-25.
3. A l d e r s l e y J.W., Н о р е Р. A study of the methylation of phenol using gel permeation chromatography // *Angew. Makrom. Chem.* 1972. 24. P. 137-153.
4. К р и с т ь я н с о н П.Г., К ё э з е л ь А.Ф., Т ы н н и с с о н А.А. Сокоонденсация орто-оксиметилфенола с резорцином и 5-метилрезорцином // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1989. № 693. С. 10-21.
5. Y e d d a n a p a l l i L.M., F r a n c i s D.I. Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensation of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol // *Makromol. Chem.* 1962. 55. P. 74-86.
6. F r a n c i s D.I., Y e d d a n a p a l l i L.M. Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed condensations of di- and trimethylol phenols by themselves and with phenol // *Makromol. Chem.* 1969. 125. P. 119-125.
7. J o n e s R.T. The condensation of trimethylol phenol // *J. Polymer Science.* 1983. 21. P. 1801-1807.

Metüülfenoolide hüdroksümetüülderivaatide
autokondensatsioon

Kokkuvõte

Uuriti 6-hüdroksümetüül-2,4-dimetüülfenooli, 4-hüdroksümetüül-2,4-dimetüülfenooli ja 4,6-dihüdroksümetüül-2-metüülfenooli autokondensatsiooni 120°C juures katalüsaatorite naatriumhüdroksiidi, benseohappe ja tsinkatsetaadi manulusel. Leiti, et monohüdroksümetüülfenoolide puhul tsinkatsetaadi manulusel ja mittekatalüütilisel autokondensatsioonil reageerib eelistatult ortoderivaat. Naatriumhüdroksiid aga mõjutab eelistatult para-hüdroksümetüülrühmade autokondensatsiooni ja dimetüleeneeterühendite moodustumist, võrreldes otsese elektrofiilse asendusega fenoolituumaa aktiivsetesse orto- ja para-asenditesse.

P. Christjanson, A. Köösel

Self-Condensation of Hydroxymethyl Derivatives
of Methylphenols

Abstract

Self-condensation reaction of 6-hydroxymethyl-2,4-dimethylphenol, 4-hydroxymethyl-2,6-dimethylphenol and 4,6-di(hydroxymethyl)-2-methylphenol has been studied in the melt at 120 °C and using NaOH, C₆H₅COOH and Zn(OCOCH₃)₂ as catalysts. The reaction rate constants with respect to hydroxymethyl groups were calculated and composition of condensates determined using ¹H NMR spectrometry. Monohydroxymethyl derivatives react relatively quicker under the non-catalytic conditions and in the presence of Zn(OCOCH₃)₂. Alkali increases preferably the rate of para-hydroxymethyl condensation. Catalysts influence the dimethylene ether formation in various ways in dependence of the catalyst amount. In the case of 4,6-di(hydroxymethyl)-2-methylphenol, catalysts remarkably affect the isomeric composition and the ratio of ether and methylene functions in the reaction mixture.

П.Г. Кристьянсон, З.В. Арро,
А.О. Суурпере

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XXV

Реакция формальдегида с ацетамидом

При реакции амидов с альдегидами в большинстве случаев констатируют образование двух типов соединений – метилольных и метиленовых производных [1]. Независимо от условий катализа первичными продуктами реакции являются N-метилолаамиды [2, 3]. В присутствии кислотного катализатора выделить их трудно ввиду дальнейшего образования из них метилендиамидов. Поэтому для целенаправленного синтеза N-метилолаамидов применяют щелочный катализатор [2, 4], а для метилендиамидов – сильный кислотный катализатор [5, 6]. В качестве исключения при реакции ацетамида с формальдегидом обнаружено и другое метилольное производное – N,N-диметилолаацетамид [7]. В присутствии больших количеств сильной кислоты двойное замещение в амидной группе ведет к циклическим метиленовым производным. Так, например, при реакции метилендиацетамида с формальдегидом образуется восьмичленное циклическое соединение [8], а при реакции ацетамида с избытком формальдегида гексагидротриазиновый цикл [9].

При исследовании реакции амидов с альдегидами только в некоторых случаях указано на образование диметиленэфирных производных, например, в присутствии щавелевой кислоты из N-метил-N-метилолформамида [10] и в присутствии *o*-толуолсульфоновой кислоты из N-метилолакриламида [11] или N-метилолфенилтиоамида [12]. Несимметричное диметиленэфирное производное получено при реакции N-метилолакриламида и N-метилолпропанамида [13].

На примере N-метилоллкапролактама [14] нами показано, что механизм образования метилендиамида не включает прямую реакцию между метилоламидом и амидом [1]. Важную роль в реакции имеет диметиленовый эфир, который образуется из N-метилоллкапролактама и в дальнейшем выделяет формальдегид. Наличие свободного капролактама дает формальдегиду возможность вновь связываться в метилоллкапролактаме и тем самым ускорить реакцию.

В данном сообщении более подробно рассматриваются закономерности реакции ацетамида с формальдегидом в различных условиях и возможность определения состава продуктов спектроскопией ЯМР.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли перекристаллизованный из этилового спирта ацетамид (АА), (т. пл. 83,0 °С, содержание азота 23,7%), 35,1%-ный водный раствор формальдегида (ФА), полученный деполимеризацией параформа при кипячении в воде. Опыты проводили нагреванием смеси исходных компонентов в условиях (соотношение компонентов, катализатор, температура, время), приведенных в табл. 1. Реакционные смеси в ходе реакции анализировались спектроскопией ЯМР ^1H (спектрометр TESLA BS-567 100 MHz). Учитывая растворимость исходных веществ и продуктов реакции, а также расположение соответствующих химических сдвигов протонов, спектры снимали в растворах дейтерированных диметилсульфоксида ($\text{DMSO}-d_6$) или пиридина. ^1H химические сдвиги определяли от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана (табл. 2). Некоторые примеры спектров приведены на рис. 1-3.

Путем интегрирования сигналов оценивали содержание и изменение соответствующих структурных элементов в ходе реакции. При сопоставлении интенсивности ^1H сигналов от метиленовых групп (из формальдегида) и от метильных групп из АА можно определить степень связывания ФА и АА и их распределение между продуктами реакции - монометилолацетамидом (ММАА), метиленбисацетамидом (МДАА), диметиленовым эфиром ацетамида (ЭАА) и соединениями, включающими третичный азот (табл. 1). Дополнительную информацию можно получить и от ^1H сигналов аминных и гидроксильных групп.

Т а б л и ц а I

Условия проведения и результаты опытов

№ опыта	Исходные компоненты и их соотношения в молях	Температура, °С	Время в часах	Распределение			-CH ₂ -, %	Распределение АА, %	
				ММАА	ЭА	МДАА		свободный	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_2)_2$
1	АА:ФА = 1:1	50	5	55	10	6	-	23	-
2	АА:ФА:NaOH=1:0,5:0,002	50	3	100	-	-	-	50	-
3	АА:ФА:NaOH=1:1:0,002	50	9	76	3	-	10	16	5
4	АА:ФА:NaOH=1:2:0,01	80	6	19	14	-	32 ^x	2	31
5	МДАА:ФА:NaOH=1:2:0,01	80	6	16	-	10	64 ^x	-	48
6	АА:ФА:HCl = 1:0,5:0,002	80	12	7	9	84	-	36	-
7	АА:ФА: HCl = 1:1:0,002	80	12	30	30	6	20	9	12
8	ММАА:АА: HCl = 1:1:0,002	80	1	45	44	11	-	45	-
	" " " "	80	12	23	36	41	-	29	-
	" " " "	100	6	4	8	88	-	6	-
9	ММАА	80	12	64	18	-	8	14	4
	ММАА: CH ₃ COOH=1:0,1	80	12	13	72	-	12	9	6
	" " " "	100	12	12	75	-	8	9	4
10	ММАА: HCl = 1:0,002	80	1	27	51	55	10	7	5
	" " " "	80	12	10	24	8	58 ^x	-	35

x максимальное возможное количество

^1H химические сдвиги соединений при реакции формальдегида с ацетамидом

Соединение	^1H химические сдвиги, м.д.							
	в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$			в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$				
	-CH ₂ -	-CH ₃	-NH-	-OH	-CH ₂ -	-CH ₃	-NH-	
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$	4,42ах	1,78	8,38	5,43а	5,06б	1,94	9,25	7,30
$(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH})_2-\text{CH}_2$	4,29	1,75	8,36		4,81а	1,91	9,38	
$(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2)-\text{O}^{\text{хх}}$	4,44б	1,81	8,53		4,92б	1,95	9,24	
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$		1,71	6,67	7,27 (NH ₂)		1,96	7,58 (NH ₂)	8,08

а триплет

б дублет

х в смесях дублет

хх концентрат

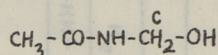
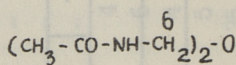
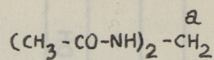
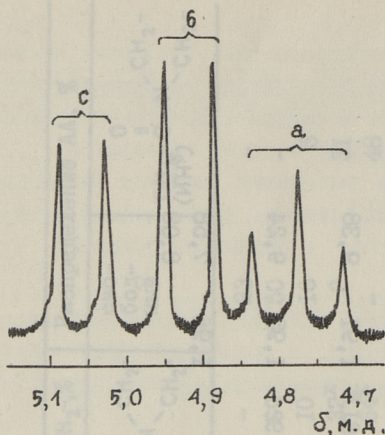


Рис. 1. Часть спектра ^1H ЯМР в дейтеропиридине
(ММАА:АА: НСL = 1:1:0,002, 6 часов при 80 °С).

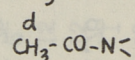
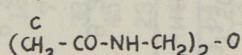
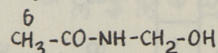
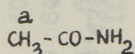
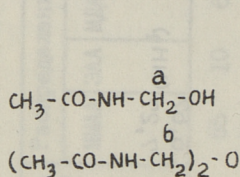


Рис. 2. Часть спектра ^1H ЯМР
в ДМСО- d_6 (ММАА:СН₃СООН=
1:0,1, 1 час при 80 °С).

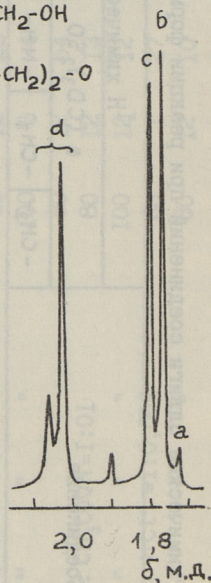


Рис. 3. Часть спектра ^1H ЯМР
в ДМСО- d_6 (АА:ФА:NaOH=
1:2:0,01, 6 часов при 80 °С).

Некоторые чистые вещества были синтезированы при соотношении исходных компонентов AA:ФА:NaOH = 1:1,1:0,002 (ММАА) и AA:ФА:НСI = 1:0,5:0,001 (МДАА). Реакционная смесь из AA, ФА и катализатора перемешивалась при температуре 50 °С в течение 5 часов. Затем добавляли бензол, чтобы отогнать воду в аппарате Дина и Старка. После отгонки воды и добавленного бензола реакционная смесь подвергалась дополнительной сушке в вакуум-термостате до постоянного веса. Выкристаллизовавшийся ММАА неоднократно перекристаллизовывался из смеси этилового спирта и диэтилового эфира (1:2) и МДАА - из этилового спирта. Полученные вещества идентифицированы физико-химическим анализом, а также химическими сдвигами ^{13}C от гексаметилдисилоксана в растворе ДМСО- d_6 (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Характеристика продуктов реакции ацетамида с формальдегидом

Показатель	N-метилол-ацетамид	N,N'-метилен-бисацетамид
Температура плавления, °С	49	202
Молекулярная масса (эбуллиоск. в ацетоне)	93	-
Элементарный состав		
С, %	40,06 (40,44)	45,75 (46,14)*
Н, %	7,53 (7,92)	7,73 (7,74)
Н, %	15,69 (15,72)	21,57 (21,53)
Химические сдвиги ^{13}C , м.д.		
-CH ₃	22,80	20,43
-CH ₂ -	60,43	41,42
-CO-	167,69	167,84

* В скобках теоретические величины

Обсуждение результатов. Снятие спектров ^1H ЯМР в ДМСО- d_6 и дейтеропиридине позволяет количественно определить состав реакционных смесей AA и ФА в различных стадиях реакций (табл. 1 и 2).

В области ^1H сигналов от метиленовых групп самым наглядным является спектр в пиридине (рис. 1). Спектр с отдельно расположенными триплетом от МДАА, дублетами от ММАА и ЭАА и сигналами при 5,2–5,3 м.д. от ФА позволяет определить баланс формальдегида. Различия в химических сдвигах сигналов от метильных групп АА в различных соединениях недостаточны для количественных расчетов (табл. 2).

Расположение сигналов от метиленовых групп в ДМСО- d_6 менее удачно. Только чистый ММАА в ДМСО- d_6 дает полностью расщепленный триплет (в дейтеропиридине дублет). В смесях с другими соединениями этот сигнал появляется в виде дублета. Частичное перекрывание дублетов от ММАА и ЭАА (рис. 2) позволяет определить только их суммарное количество в смеси с МДАА и ФА (4,50–4,75 м.д.). Однако в этом случае дополнительную информацию дает спектр в области сигналов от метильных групп (рис. 3), позволяющий определить количество непрореагировавшего АА и ЭАА. Сигналы от ММАА и МДАА не разрешаются полностью. Появление ^1H сигналов от метильных групп при 2,0–2,1 м.д. в ДМСО- d_6 (в дейтеропиридине при 2,1–2,3 м.д.) является признаком двойного замещения в амидной группе АА (рис. 3). Их интенсивность определяет суммарное количество АА с третичным азотом. Таких соединений, однако, с различным содержанием формальдегида много. Крайними примерами являются N,N-диметилолацетамид (АА:ФА = 1:2) и гексагидротриазиновый цикл (АА:ФА = 1:1). В смесях могут присутствовать и соединения, имеющие в одном соединении амидные группы с одно- и двукратным замещением.

^1H сигналы от связанных с третичным азотом метиленовых групп находятся при 4,5–4,8 м.д. (в ДМСО- d_6). Их разрешение по отдельным соединениям, учитывая также присутствие свободного ФА, является сложным.

Такой подход к спектрам ^1H ЯМР является основой для интерпретации результатов реакций (табл. 1).

Конечный результат опытов в основном зависит от применяемого катализатора. Несмотря на то, что ММАА является первичным продуктом реакции при всех условиях, для его синтеза необходим щелочный катализатор (опыты 2 и 3) с целью более полного связывания формальдегида и предотвращения

дальнейших реакций (опыт 1). Избыток АА обеспечивает количественное связывание ФА, (опыт 2), но выделение чистого ММАА из его смеси с АА является нецелесообразным. Эквивалентное количество ФА или его избыток ($AA+FA = I:I,I$) обеспечивает самые благоприятные условия для выделения чистого ММАА (табл. 3). Проведение реакции с двухкратным количеством ФА в более жестких условиях (опыт 4) приводит частично к двойному замещению в амидной группе (рис. 3), но значительная часть от ФА (не менее 35 %) остается непрореагировавшей. Такой же вывод можно сделать из результата реакции МДАА с ФА в присутствии щелочного катализатора (опыт 5). Одновременно с увеличением доли двойного замещения происходит некоторое разложение МДАА.

В присутствии кислотного катализатора (НС1) в качестве конечного продукта реакции образуется МДАА (опыт 6). Из реакционной смеси выделен чистый МДАА (табл. 3). Состав промежуточной реакционной смеси и ход реакции в опыте 8 (рис. 1) показывают, что механизм образования МДАА не включает прямую реакцию метилоламида с амидом, как обычно утверждают. Важную роль имеет ЭАА, который образуется из ММАА, и в дальнейшем выделяет ФА. Присутствие свободного АА обеспечивает связывание ФА вновь в ММАА. Самой быстрой реакцией является образование из ММАА эфира (опыты 8 и 10) до их равновесия, но при отсутствии в системе достаточного количества свободного АА выделение ФА из ЭАА затормаживается (опыты 7 и 10) и проходят другие нежелательные процессы, приводящие также к образованию значительной части двузамещенного АА. В присутствии органической кислоты (опыт 9) преобладающим продуктом реакции является ЭАА, который находится в равновесии с ММАА и ФА. В этих условиях практически не происходит выделения ФА из ЭАА, т.е. образование МДАА.

Выводы

1. Показана возможность применения метода ЯМР 1H для изучения закономерностей реакций ацетамида и формальдегида в различных условиях.

2. В качестве основных продуктов идентифицированы N-монометилолацетамид, N,N'-диметиленовый эфир ацетамида и N,N'-метиленбисацетамид.

3. Механизм образования N,N' -метиленбисацетамида включает, как правило, выделение формальдегида из промежуточного N,N' -диметиленового эфира ацетамида.

4. Показана возможность двойного замещения в амидной группе ацетамида в присутствии щелочного и кислотного катализаторов.

Л и т е р а т у р а

1. N a i r B.R., F r a n s i s I.D. Thin-layer chromatographic method for the separation and determination of the products of the reaction of amides with formaldehyde // J. Chromatogr. 1980. Vol. 195, N. 1. P. 158-161.

2. T o r i t a m e H., S u z u k i T. N-methylol fatty acid amide // Jpn. Kokai 61 36 249, 20.02. 1986.

3. K e n j i S., I o s h i m o t o A. Acid-catalyzed hydroxymethylation of benzamide with formaldehyde // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977. Vol. 15, N 5. P. 1097-1105.

4. M u r a o J., S a w a y a m a S., M o r i K. N-methylolacrylamide // Jpn. Kokai 62.142.146, 25.06.87.

5. H o h a g e H.J. Alkylidenebisamides of organic carboxylic acids // BRD offen 2 441 526, 11.03.1976.

6. T e a c h E.G. Gem-bis amide herbicide antidote compositions // USA 3 981 716 21.09.76.

7. D a i z o K. a.o. Analysis of the reaction between formaldehyde and amide // Agric. Biol. Chem. 1978. Vol. 42, N 6, P. 1147-1156.

8. C o o n C.L. Octahydro-1,3,5,7-tetraalkanoyl-1,3,5,7-tetrazocines // USA 3 978 046, 31.08.1976.

9. C o o n C.L. Hexahydro-1,3,5-trialkanoyl-S-triazines // USA 3 954 750, 04.05.1976.

10. F u e r s t E., H o f f m a n n H. Bis-(N-methyl, N-formylaminomethyl)-äther // BRD Offen, 2 327 574. 02.01.1975.

11. J a m a m o t o K. a.o. N,N' -oxydimethylenebis

(acrylamides) // Jpn. Kokai 75 82 008, 03.07.1975.

12. B ö h m e H., A h r e n s K.H., H o t z e l H.K.
Eigenschaften und Umsetzungen von N-(α -Hydroxyalkyl)-thio-
carbonsäureamiden // Arch. Pharmaz. 1974. Vol. 307, N 10.
S. 748-755.

13. F l e s h e r P., J o h n s o n J.M. Sulfonated
derivatives of acrylamide and their preparation. UK Pat.
Appl. 2 051 791. 21.01.1981.

14. К р и с т ь я н с о н Р.Г., С у у р п е р е А.О.,
А р р о З.В. Реакция амидометилирования. Сообщ. 17. Реак-
ция формальдегида с ϵ -капролактамом // Тр. Таллинск.
политехн. ин-та. 1983. № 555. С. 13-22.

Amidometüülimisreaktsioon XXV

Formaldehüüdi reaktsioon atseetamiidiga

Kokkuvõte

Uuriti formaldehüüdi reaktsiooni atseetamiidiga, jälgides ^1H TMR spektrite abil reaktsioonide kulgu mitmesugustel tingimustel (moolisuhted 1:2, 1:1 ja 1:0,5; katalüsaatorid NaOH, HCl ja CH_3COOH ; temperatuurid 50, 80 ja 100 °C).

Põhiproduktidena identifitseeriti N-hüdroksümetüül-atseetamiid, oksü(N,N'-bismetüleenatseetamiid) ja N,N'-metüleenbisatseetamiid. Viimase tekkimisele eelneb reeglina oksü(N,N'-bismetüleenatseetamiidi) moodustumine. Nii happelise kui ka leeliselise katalüsaatori kasutamisel esineb reaktsioonisegudes kahekordselt asendatud amiidse rühmaga ühendeid.

P. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidomethylation Reaction XXV

Reaction of Formaldehyde with Acetamide

Abstract

^1H NMR spectrometry has been used to follow the reaction of formaldehyde with acetamide under various conditions (mole ratios 1:2; 1:1 and 1:0,5; catalysts NaOH, HCl and CH_3COOH ; at 50, 80 and 100 °C). N-hydroxymethylacetamide, oxy(N,N'-bismethyleneacetamide) and N,N'-methylenebisacetamide have been identified as the main products. The study shows that N,N'-methylenebisacetamide appears in the reaction mixture only after the appearance of the ether bridge, formation of which seems to be a necessary intermediate step in this reaction. The use of acidic or alkaline catalysts leads to the formation of products with double substitution at nitrogen atom.

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XXVI

Спектроскопическое исследование пара-монозамещенных производных 2,6- и 2,5-диметилфенолов

Реакция амидометилирования ряда одноатомных фенолов - крезолов и ксиленолов - с N-оксиметил-ε-капролактамом (МКЛ), протекающая в присутствии кислотного катализатора, изучалась в одной из предшествующих работ этой серии [1]. В зависимости от условий реакции и молярного соотношения фенолов и МКЛ продуктами амидометилирования являются моно- и двузамещенные капролактамометильными (КЛМ) группами фенолы. В [2] выделены и спектроскопически идентифицированы 1:1 соконденсаты оксибензола, орто- и пара-крезолов с МКЛ. Там же по данным ЯМР ^{13}C монозамещенных производных оксибензола предложены инкременты расчета химических сдвигов ароматических углеродов для КЛМ-группы в качестве заместителя в фенольном кольце в орто- и пара-положениях к гидроксильной группе.

Предмет исследования. Настоящее сообщение продолжает систематическое спектроскопическое исследование продуктов вышеуказанной реакции. Объектами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопического исследования в данном случае являются продукты реакции амидометилирования двух ксиленолов - пара-монозамещенные КЛМ-группами 2,6-диметилфенол (2,6-ДМФ) и 2,5-диметилфенол (2,5-ДМФ): N-(4-окси-3,5-диметилбензил)-ε-капролактамы (I) и N-(4-окси-2,5-диметилбензил)-ε-капролактамы (II). Структурные формулы названных соединений изображены на рис. 1 с указанием нумерации атомов углеродного скелета молекул.

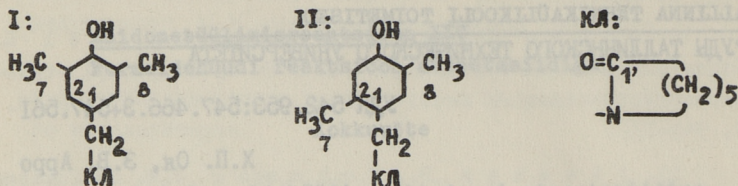


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений I и II с нумерацией атомов углеродного скелета молекул.

Экспериментальная часть. Синтез веществ. Исследованные соединения I и II были получены реакцией amidометилирования соответствующих ксиленолов с МКЛ в присутствии кислотного катализатора, которая проводилась в расплаве исходных компонентов.

Реакция синтеза соединения I проводилась при молярном соотношении исходных компонентов 2,6-ДМФ:МКЛ:НCl = I:I:0,00I при температуре 80 °С в течение 24 часов. Пара-монозамещенное производное 2,6-ДМФ – соединение I – было выделено из реакционной смеси выкристаллизацией из ацетона.

Во втором случае реакция проводилась с таким же соотношением исходных компонентов 2,5-ДМФ:МКЛ:НCl = I:I:0,00I при 80 °С в течение 12 часов. При добавлении к реакционной смеси ацетона в осадок выпадает пара-изомер 2,5-ДМФ – соединение II.

Выделенные вещества неоднократно перекристаллизованы из различных растворителей (хлороформ, пиридин), высушены в вакууме и охарактеризованы данными физико-химического анализа, представленными в таблице I.

Спектры ЯМР. Для соединений I и II были получены спектры ЯМР ^1H (табл. 2, рис. 2) и ^{13}C (табл. 3,4, рис. 3) растворов в пентадейтеропиридине ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) концентрациями, соответственно, для протонных спектров 4,2 и 1,6 весовых %, а для углеродных – 10,2 и 13,7 %. С целью апробации вышеупомянутых инкрементов для КЛМ-группы были получены также спектры ЯМР ^{13}C соответствующих соединениям I и II ксиленолов,

2,6-ДМФ и 2,5-ДМФ, в том же растворителе C_5D_5N , концентрации растворов составляли, соответственно, 15,2 и 15,4 весовых % (табл. 3).

Т а б л и ц а 1

Данные физико-химического анализа исследованных веществ

Соединение	Температура плавления, °C	Элементарный анализ			
		% C	% H	% N	% O
I	133,0	73,0	8,8	5,6	
II	183,5	73,1	8,7	5,8	
теорет.		72,84	8,56	5,66	12,94

Т а б л и ц а 2

1H сигналов протонов исследованных веществ (растворы в дейстеропиридине, ГМДСО-шкала)

Соединение	1H (м.д.)				
	цикл КЛ	-C(7')H ₂ -	ароматическое кольцо	метильные группы	-OH
I	1,34	4,55	7,01	2,31	9,82 (34 °C)
	-(CH ₂) ₃ -		>C(2)H >C(6)H	-C(7)H ₃ -C(8)H ₃	
	2,43-2,56				
	-C(2')H ₂ -				
	3,08-3,20				9,16 (70 °C)
	-C(6')H ₂ -				
II	1,37	4,58	6,90	2,14	10,93
	-(CH ₂) ₃ -		>C(3)H	-C(7)H ₃	
	2,43-2,60		7,00	2,29	
	-C(2')H ₂ -		>C(6)H	-C(8)H ₃	
	3,03-3,16				
	-C(6')H ₂ -				

Для неразрешенных мультиплетов указан интервал на уровне полуширины контура.

ЯМР-эксперимент был проведен на спектрометре ТЕСЛА БС 567 в импульсном режиме с преобразованием Фурье на частотах 100 МГц (^1H) и 25,1 МГц (^{13}C). Углеродные спектры снимались с полной шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$, а в отдельных случаях с селективной развязкой по протонам. Химические сдвиги (ХС) сигналов измерялись относительно внутреннего эталона гексаметилдисулfoxана (ГМДСО), для ^{13}C они были пересчитаны относительно тетраметилсилана (ТМС) ($\delta_{\text{внутр.}}^{\text{ТМС}} = (\delta_{\text{внутр.}}^{\text{ГМДСО}} + 2,1)$ м.д.).

Обсуждение результатов. Спектры ЯМР ^1H (таблица 2, рис. 2). Отнесение протонных сигналов проведено, опираясь на значения их ХС, анализ интегральной кривой спектров и интерпретированный спектр ϵ -капролактама (КЛ) [3].

Пара-замещение в фенольном кольце в рассматриваемых двух продуктах реакции амидометилирования однозначно определяется по ароматической области спектров. У соединения I в этой части спектра наблюдается синглетная линия, соответствующая по интегральной интенсивности двум протонам и принадлежащая двум эквивалентным ароматическим протонам $\text{>C}(2)\text{H}$ и $\text{>C}(6)\text{H}$, находящимся в мета-положении друг относительно друга. Вывод о пара-замещении КЛМ-группой здесь очевиден.

В спектре соединения II наблюдаются два одиночных сигнала ароматических протонов при 6,90 и 7,00 м.д., соответствующие в отдельности, судя по интегральной интенсивности, одному протону. Это доказывает их пара-положение друг относительно друга, поскольку константа спин-спинового взаимодействия таких протонов в замещенных бензолах составляет не более 0,1-1,0 Гц (спиновая система АВ, $J(\text{AB}) \approx 0$ Гц). Отсюда ясно, что замещение в 2,5-ДМФ происходит в пара-положении по отношению к гидроксильной группе. В более сильном поле из этих двух линий расположен сигнал от ядра атома водорода $\text{>C}(3)\text{H}$, находящегося в орто-положении по отношению к гидроксильной группе, поскольку последняя повышает электронную плотность в орто- и пара-положениях в ароматическом ядре.

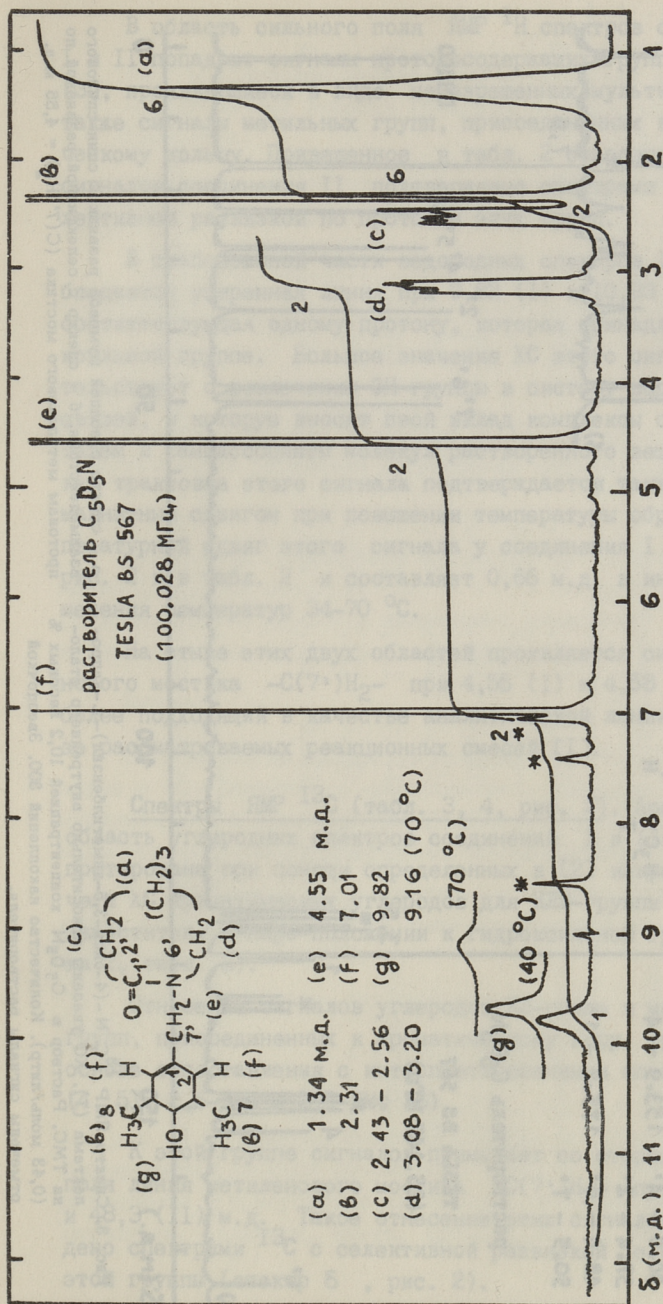


Рис. 2. Спектр ЯМР 1H N-(4-оксн-3,5-диметилбензил)-ε-капро-
 лактама (1). ХС измерены относительно внутреннего эга-
 лона ГМДСО. Раствор в C_5D_5N концентрацией 4,2 ве-
 совых % (0,18 моль/литр). Количество накоплений 150.
 Звездочкой отмечены линии C_5H_5N . На кривой интегра-
 ла указаны относительные интенсивности линий.

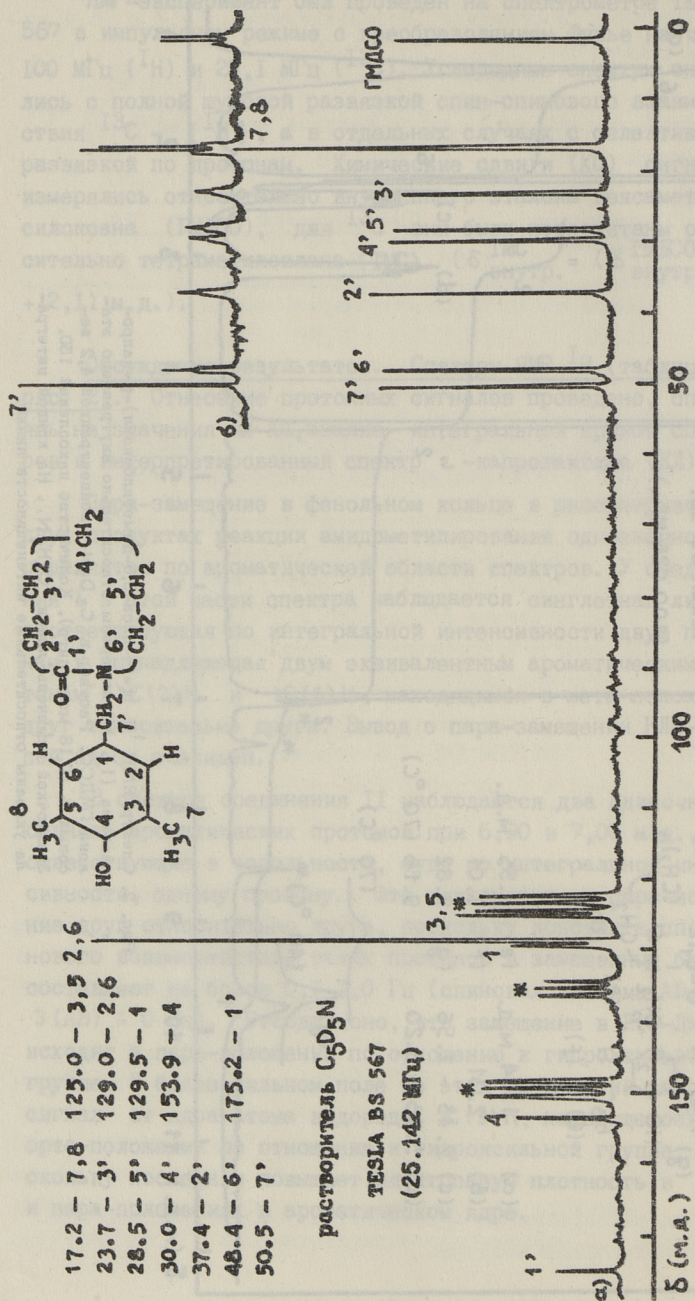


Рис. 3. Спектр ЯМР ¹³С N-(4-окси-3,5-диметилбензил)-ε-капро-лактама (1). ХС указаны относительно внутреннего этало-на ТМС. Раствор в C₅D₅N концентрации 10,2 весовых % (0,43 моль/литр). Количество накошений 300. Звездочкой отмечены сигналы растворителя.

а - спектр с полной шумовой развязкой спин-спиновой взаимоделиствия, б - спектр с селективной развязкой по протонам метиленового мостика (C(7')H₂) = 4,55 м.д.

В область сильного поля ЯМР ^1H спектров соединений I и II попадают сигналы протонсодержащих групп цикла КЛ [3], проявляющиеся в виде неразрешенных мультиплетов, а также сигналы метильных групп, присоединенных к ароматическому кольцу. Приведенное в табл. 2 отнесение метильных сигналов соединения II подтверждено спектрами ^{13}C с селективной развязкой по протонам этих групп.

В слабопольной части водородных спектров I и II наблюдается уширенная линия при 9,82 (I) и 10,93 (II) м.д., соответствующая одному протону, которая принадлежит гидроксильной группе. Большое значение χC этого сигнала свидетельствует о вовлечении OH-группы в систему водородных связей, в которую вносят свой вклад комплексы с растворителем и самоассоциаты молекул растворенного вещества. Такая трактовка этого сигнала подтверждается также его магнитным сдвигом при повышении температуры образца. Температурный сдвиг этого сигнала у соединения I показан на рис. 2 и в табл. 2 и составляет 0,66 м.д. в интервале изменения температур 34–70 °C.

На стыке этих двух областей проявляется сигнал метиленового мостика $-\text{C}(7')\text{H}_2-$ при 4,55 (I) и 4,58 (II), наиболее подходящий в качестве аналитической линии при анализе рассматриваемых реакционных смесей [1].

Спектры ЯМР ^{13}C (табл. 3, 4, рис. 2). Ароматическая область углеродных спектров соединений I и II была интерпретирована при помощи определенных в [2] инкрементов расчета χC ароматических углеродов для КЛМ-группы в качестве заместителя в пара-положении к гидроксильной группе (строка 2, табл. 3).

Отнесение сигналов углеродов КЛ-цикла и метильных групп, присоединенных к ароматическому ядру, проведено на основе сопоставления с интерпретированными спектрами КЛ [4, 5], 2,6-ДМФ и 2,5-ДМФ [6].

К этой группе сигналов примыкает со стороны слабого поля линия метиленового мостика $-\text{C}(7')\text{H}_2-$ при 50,5 (I) и 48,3 (II) м.д. Такое отнесение этих сигналов подтверждено спектрами ^{13}C с селективной развязкой по протонам этой группы (спектр δ , рис. 2).

Т а б л и ц а 3

^{13}C сигналов углеродов ароматического кольца и метильных групп исследованных веществ (растворы в дегидропиридине, ТМС-шкала)

№ строка	Соединение	^{13}C (м.д.)								
		Ароматическое кольцо								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1	2,6-диметилфенол	120,0	129,1	125,1	154,9	125,1	129,1	129,1	17,3	17,3
2	инкр. п-КШМ ^x	+9,9	-0,1	+0,3	-0,5	+0,3	-0,1			
3	I расч.	129,9	129,0	125,4	154,4	125,4	129,0			
4	I эксл.	129,5	129,0	125,0	153,9	125,0	129,0		17,2	17,2
5	2,5-диметилфенол	120,5	136,7	116,4	157,0	122,2	131,4		21,3	16,4
6	II расч.	130,4	136,6	116,7	156,5	122,5	131,3			
7	II эксл.	126,6	135,8	117,8	156,3	122,4	132,9		19,2	16,3

x

инкременты определены в Сообщении XXIII настоящей серии [2].
Нумерация углеродов в фенолах совпадает с их нумерацией в соответствующих соединениях.

Т а б л и ц а 4

ХС ^{13}C углеродов циклов КЛ и метиленовых мостиков исследованных веществ (растворы в дейтеропиридине, ТМС-шкала)

Соединение	ХС ^{13}C (м.д.)						
	Цикл КЛ						-CH ₂ -
	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
I	175,2	37,4	23,7	30,0	28,5	48,4	50,5 ^x
II	175,2	37,6	23,9	30,1	28,4	47,7	48,3 ^x

^x отнесение сигналов проведено на основе спектров ^{13}C с селективной развязкой по протонам метиленового мостика

Результаты определения структуры исследованных соединений I и II по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C находятся в полном согласии друг с другом и однозначно доказывают приписанные им молекулярные структуры.

Выводы

1. В качестве продуктов реакции 2,6- и 2,5-диметилфенолов с N-оксиметил-ε-капролактамом выделены и идентифицированы N-(4-окси-3,5-диметилбензил)-ε-капролактам и N-(4-окси-2,5-диметилбензил)-ε-капролактам.

2. Соединения охарактеризованы данными физико-химического анализа и их молекулярная структура подтверждена спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C .

Работа выполнена под руководством П.Г. Кристьянсона.

Л и т е р а т у р а

1. Кристьянсон П.Г., Суурпере А.О., Арро З.В. Реакция амидометилирования. Сообщение XXII. Исследование реакции одноатомных фенолов с N-оксиметилкапролактамом в присутствии кислотного катализатора // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1987. № 646. С. 26-37.

2. О я Х.П., А р р о З.В. Реакция амидометилирования. Сообщение XXIII. Спектроскопическое исследование монозамещенных производных фенола, орто- и пара-крезола // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988. № 677. С. 25-41.

3. O t t e n h e u m J.H., v a n R a a y e n W., S m i d t J., G r o e n e w e g e M.P., V e e r k a m p Th. A. Protonation of ϵ -caprolactam studied by n.m.r. and infrared techniques // Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1961. T. 80, N 11. P. 1211-1216.

4. J o h n s o n L.F., J a n k o w s k i W.C. Carbon-13 NMR spectra. New York: Wiley-Interscience, 1972. 500 Sp.

5. W i l l i a m s o n K.L., R o b e r t s J.D. Conformational analysis by nuclear magnetic resonance. Nitrogen-15 and carbon-13 spectra of lactams // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, N 17. P. 5082-5086.

6. N e t z e l D.A. Proximity and the heteroatom effects on the ^{13}C chemical shifts of CH_3 -substituted phenols, anilines and thiophenols // Org. Magn. Resonance. 1972. Vol. 11, N 2, P. 58-68.

Amidometüülimisreaktsioon XXVI

2,6- ja 2,5-dimetüülfenoolide para-monoasenda-
tud derivaatide spektroskoopiline uurimine

Kokkuvõte

On eraldatud ja identifitseeritud 2,6- ja 2,5-dimetüülfenooli N-hüdroksümetüül- ϵ -kaprolaktaamiga reageerimise produktid: N-(4-hüdroksü-3,5-dimetüülbensüül)- ϵ -kaprolaktaam ning N-(4-hüdroksü-2,5-dimetüülbensüül)- ϵ -kaprolaktaam. Ühendid on iseloomustatud füüsikalise-keemilise analüüsiga ja nende molekulaarne struktuur on kindlaks määratud ^1H ja ^{13}C TMR spektroskoopiaga. Süsinikspektrite aromaatses piirkonnas signaalide interpreteerimisel kasutati hüdroksübenseeni ja N-hüdroksümetüül- ϵ -kaprolaktaami 1:1 kokondensaatide spektritest arvatud $-\text{CH}_2-\text{KL}$ rühma kui fenoolringi asendaja inkrementide.

H. Oja, Z. Arro

Amidomethylation Reaction XXVI

Spectrometric Study of Para-Mono-Substituted
Derivatives of 2,6- and 2,5-Dimethylphenols

Abstract

N-(4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)- ϵ -caprolactam and N-(4-hydroxy-2,5-dimethylbenzyl)- ϵ -caprolactam were separated from the reaction mixture of 2,6- and 2,5-dimethylphenols with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam. The compounds were identified by ^1H and ^{13}C spectrometry. ^{13}C chemical shifts of aromatic carbons were interpreted by using the chemical shift increments calculated from the spectra of 1 to 1 cocondensates of hydroxybenzene with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam.

УДК 541.64:543.422.23

К.Ю. Сиймер, Х.Л. Оя,
П.Г. КристьянсонИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КАРБАМИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
ЦИКЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДАМИ ЯМР ^{13}C и ^1H

Карбамидные связующие, содержащие триазиноновые циклы, характеризуются более высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами по сравнению с карбамидными связующими линейной структуры [1]. Однако, среди большого числа научных публикаций в области структуры мочевиноформальдегидных смол (МФС) имеется относительно мало работ по спектроскопии ЯМР производных мочевины циклической структуры. С другой стороны, определение структуры этих соединений и условий их образования необходимо для разработки технологии синтеза новых типов МФС.

Наиболее эффективным методом исследования состава смесей, содержащих триазиноновые циклы, следует считать спектроскопию ЯМР ^{13}C [2-4]. В [2] разработан метод определения строения МФС циклоцепной структуры по спектрам ЯМР ^{13}C модельных систем. Результаты, приведенные в [3], позволили однозначно определить структуру 5-гидроксиалкил- и 5-алкилпроизводных тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-она, а также получить информацию об их конформациях в растворе. В статье [5] приведены химические сдвиги ^1H метиленовых групп для некоторых производных мочевины циклической структуры в водных растворах. По модельным системам, структура которых известна по спектрам ЯМР ^{13}C [2], наряду с другими соединениями, проведено отнесение спектров ЯМР ^1H растворов в D_2O циклических структур, образующихся в присутствии гексаметилентетрамина [6]. Протонные спектры растворов в диметилсульфоксиде представляют дополнительную информацию о степени замещения амидного и аминного азота в рассматриваемых системах. Этот растворитель исполь-

зовался нами для выяснения возможностей применения ЯМР ^1H спектроскопии в исследовании реакции сокоонденсации формальдегида с мочевиной и аминами в расплаве [7].

Основной целью настоящей работы является исследование возможностей сочетания методов ЯМР ^1H и ^{13}C для практического анализа реакционных смесей синтеза МФС, содержащих триазиноновые циклы. Такая задача, однако, не может быть решена опираясь только на литературные данные. Во-первых, рассмотренные выше работы не лишены ошибок в отнесении ряда сигналов и углеродных спектрах. Часть таких ошибок проанализирована в [3]. Во-вторых, практическая аналитическая работа требует подробной спектральной характеристики модельных систем в условиях, приближенных к конкретным условиям синтеза МФС рассматриваемого типа.

Объектом исследования являлись две системы, содержащие триазиноновые циклы:

- 1) 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он-формальдегид (система I);
- 2) мочевины - формальдегид - аммиак (система II).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР. Экспресс-анализ реакционных смесей исследованных систем проводился по спектрам ЯМР ^1H . Для ряда образцов, выбранных по результатам такого экспресс-анализа, были получены также спектры ЯМР ^{13}C . Спектры были сняты от растворов в гексадекагидродиметилсульфоксиде ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) и в пентадекагидропиридине ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) концентрациями 4 - 10 вес.% (^1H) и 10-20 % (^{13}C). Использовалась также температурная съемка протонных спектров, преследующая тройную цель: улучшение качества спектра в случае вязких образцов, обнаружение линий, заслоненных сигналом H_2O и идентификации сигналов от водородосодержащих групп с лабильными протонами.

ЯМР-эксперимент был проведен на спектрометре TESLA BS 567 в импульсном режиме с преобразованием Фурье на частотах 100 МГц (^1H) и 25,1 МГц (^{13}C). Отдельные углеродные спектры были получены на спектрометре VARIAN 80T (20 МГц). Количество накоплений составляло 100-300 (^1H)

и 1000–3000 (^{13}C). Углеродные спектры снимались с полной шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$. Химические сдвиги (ХС) сигналов измерялись относительно внутреннего эталона гексаметилдисилоксана (ГМДСО), для ^{13}C они были пересчитаны относительно тетраметилсилана (ТМС) ($\delta_{\text{внутр.}}^{\text{ТМС}} = (\delta_{\text{внутр.}}^{\text{ГМДСО}} + 2,1)$ м.д.).

Синтез. 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он (ТГТА) синтезировали по методу Паквина [8] из мочевины, моноэтаноламина (МЭА) и формалина. Сырой продукт перекристаллизовали из этанола с выходом около 50 %. Температура плавления – 149 °С. Результаты экспериментального анализа $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ в %:

C 41,4 (41,4), H 7,9 (7,6), N 28,5 (28,9), O 22,2 (22,1)

(в скобках теоретические значения). Молекулярная структура синтезированного соединения подтверждена спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C .

Синтез метилольных производных триазинона проводили добавлением 1–2 эквивалентов формальдегида (ФА) (37%-ный формалин, изготовленный из параформа Laborchemie Apolda) к водным растворам ТГТА с последующим выдерживанием при температурах 10–100 °С при разных продолжительностях реакции. Выделить метилольные производные ТГТА в чистом виде не удалось, так как несмотря на существенное варьирование условий синтеза всегда образовывалась равновесная смесь незамещенного, моно- и диметилольных производных ТГТА и непрореагировавшего ФА.

Для получения карбамидного олигомера в системе мочевины – формальдегид – аммиак по предварительным опытам были выбраны такие молярные соотношения исходных компонентов, которые приводят к образованию преимущественно циклической структуры. Мочевину растворяли в 25%-ном растворе NH_4OH и добавляли параформ. Поликонденсацию мочевины с формальдегидом и аммиаком (рН 8,5–9,5) проводили в течение 30–120 мин. при температуре 100 °С, обычной температуре синтеза МЭС.

В извлеченных образцах определяли содержание непрореагировавшего ФА и перед приготовлением растворов для ЯМР-анализа они высушивались в вакууме.

Таблица 1

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H системы 5-гидрокси-этил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он — формальдегид (система I)

Нр.	Структурный фрагмент	ХС, м.д.		
		^{13}C в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	^1H в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	^1H в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$
1	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ в боковой цепи	50,1	2,52-2,84 ^{а)}	2,83-3,13 ^{а)}
2	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ в боковой цепи	52,7	2,60 ^{б)}	2,97 ^{б)}
3	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ в боковой цепи	60,1	3,45 ^{б)}	3,79 ^{б)}
4	$\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{N}$ в цикле	62,0	3,99 ^{в)}	4,26 ^{в)}
5	$\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{N}$ в цикле	62,2		
6	$\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}$ в цикле	65,7	4,13	4,46
7	$\text{N}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}$ в цикле	65,8	4,18	4,48
8	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ в боковой цепи	66,5	3,30-3,64 ^{а)}	3,59-3,96 ^{а)}
9	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ в боковой цепи	66,7		
10	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{OH}$ в боковой цепи	67,7	4,54	5,12
11	$\text{N}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{N}$ в боковой цепи	68,1	4,58	5,14
12	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ } гемиформали	72,3	4,65	5,29
13	$\text{N}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH})-\text{N}$ } метилольных групп	72,7		
14	HOCH_2-OH метиленгликоль	82,3		
15	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ концевая группа	84,9		
16	$\text{HOCH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ димер метиленгликоля	85,6		
17	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ } гемиформали	86,8	4,67	5,32
18	$\text{N}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH})-\text{N}$ } метилольных групп	86,9		
19	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ гемиформаль	88,8	4,70	4,95
20	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OCH}_2-\text{OH}$ мостиковая группа	91,4		
21	CO в тризамещенном цикле	154,0		
22	в дизамещенном цикле	154,4		
23	в монозамещенном цикле	155,0		
24	в мочеvine	160,2		

а) мультиплет
б) триплет в чистом ТГТА
в) квартет в чистом ТГТА
г) (неразрешенный) дублет

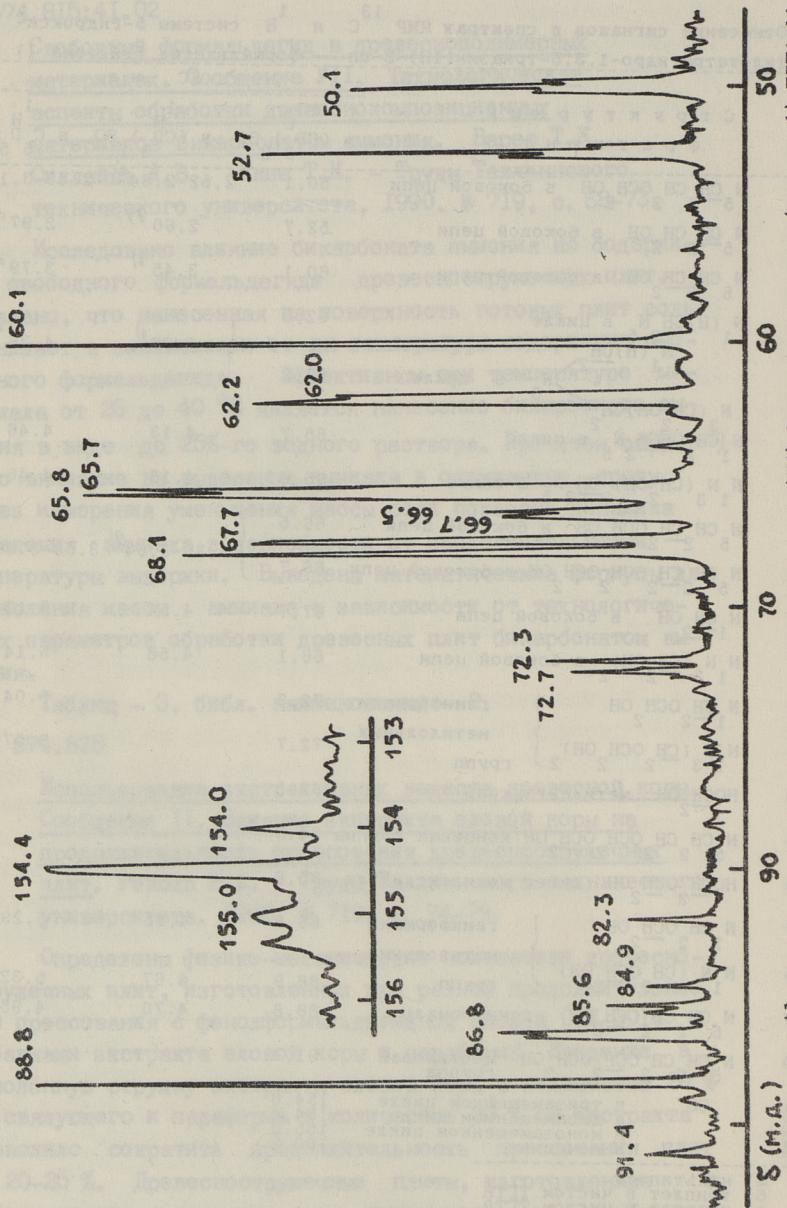


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C системы 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он - формальдегид (система 1). ТГТА:ФА = 1:2, 48 часов при комнатной температуре. Раствор в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ концентрации 13,8 весовых %. Количество накоплений 2000.

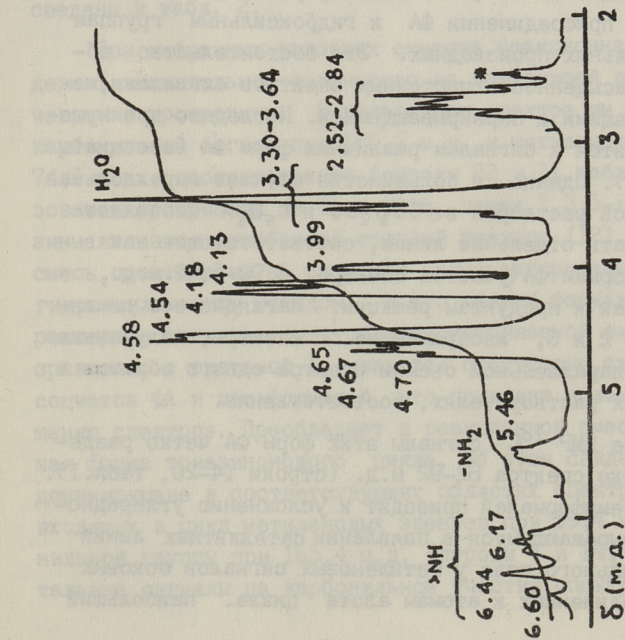


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H системы 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он - формальдегид (система 1). ТТГА:ФА = 1:2, 48 часов при комнатной температуре. Раствор в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ концентрации 13,8 весовых %. Количество накопленный 150. Звездочкой указан сигнал растворителя.

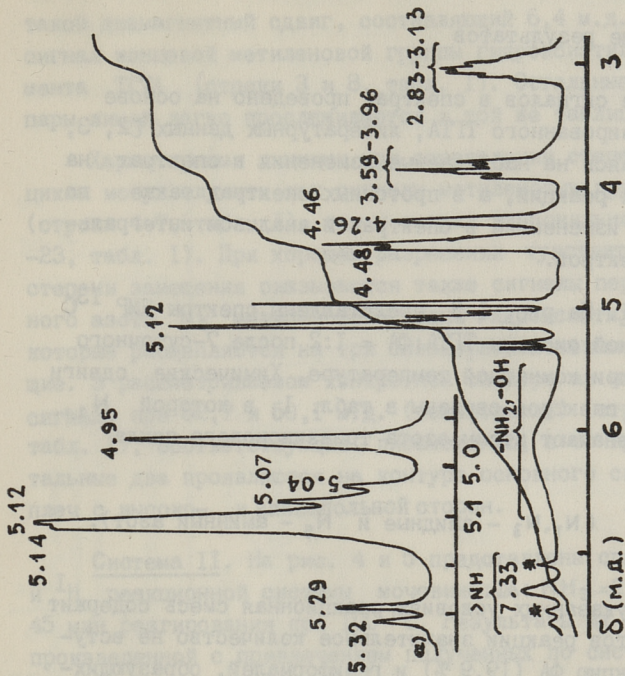
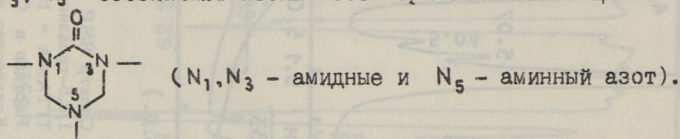


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H системы 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он - формальдегид (система 1). ТТГА:ФА = 1:2, 48 часов при комнатной температуре. Раствор в $\text{C}_2\text{D}_5\text{N}$ концентрации 12,2 весовых %. Количество накопленный 150. Звездочкой указаны сигналы растворителя.

Обсуждение результатов

Отнесение сигналов в спектрах проведено на основе спектра синтезированного ТГТА, литературных данных [2, 3, 9-11] и опираясь на наблюдаемые изменения в спектрах на разных стадиях реакций, а в протонных спектрах также по температурным изменениям в спектрах и анализом интегральной кривой спектров.

Система I. На рис. 1-3 представлены спектры ЯМР ^{13}C и ^1H реакционной системы ТГТА:ФА = 1:2 после 7-суточного реагирования при комнатной температуре. Химические сдвиги сигналов этих спектров сведены в табл. I, в которой N_1 , N_3 , N_5 обозначают атомы азота триазинового цикла



При вышеуказанных условиях реакционная смесь содержит помимо продуктов реакции значительное количество не вступившего в реакцию ФА (19,9 %) и гемиформалей, образующихся вследствие присоединения ФА к гидроксильным группам МЭА и метилольных производных. Это обстоятельство обуславливает насыщенность протонных спектров сигналами, нередко близлежащими и перекрывающимися. Последнее преимущественно относится к сигналам различных форм ФА (ассоциаты и гемиформали). Однако в большинстве случаев параллельная съемка спектров растворов в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ и $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ позволяет идентифицировать отдельные линии, соответствующие как вышеуказанным формам ФА (участок спектра 4,90-5,40 м.д., рис. 3, а), так и продуктам реакции. Наглядно это демонстрируют рис. 2 и 3, изображающие ^1H спектры, полученные в результате параллельной съемки спектра одного образца в двух названных растворителях, соответственно.

В спектре ЯМР ^{13}C сигналы этих форм ФА четко разделены на участке спектра 82-92 м.д. (строки 14-20, табл. I). Образование гемиформалей приводит к усложнению углеродного спектра, выражающемуся в появлении сателлитных линий со стороны сильного поля у метиленовых сигналов боковых цепей, присоединенных к атомам азота цикла. Наибольший

такой диамагнитный сдвиг, составляющий 6,4 м.д., испытывает сигнал концевой метиленовой группы гидроксипропилового фрагмента ГТА (строки 3 и 8, табл. 1). Остальные аналогичные пары линий легко прослеживаются в той же таблице.

Характерными линиями при определении степени замещения цикла могут служить как сигналы метиленовых групп цикла (строки 4-7, табл. 1), так и сигнал карбонильной группы (21-23, табл. 1). При хорошем разрешении чувствительными к степени замещения оказываются также сигналы первого от аминного азота N_5 метиленового звена гидроксипропиловой группы, которые расщепляются на три близкорасположенные составляющие. В рассматриваемом конкретном спектре из них доминируют сигналы при 52,7 и 50,1 м.д. (гемиформаль) (строки 2 и 1, табл. 1), соответствующие дизамещению, в то время как остальные два проявляются на контуре основного сигнала в виде плеч с высоко- и низкочастотной сторон.

Система II. На рис. 4 и 5 представлены спектры ЯМР ^{13}C и 1H реакционной системы мочевины: $\Phi A : NH_3 = 2 : 3 : 1$ после 45 мин реагирования при 100 °C. Результаты их интерпретации, произведенной с привлечением полученных по системе I данных, сведены в табл. 2.

При выбранных условиях синтеза реакционная смесь содержит значительное количество не вступившей в реакцию мочевины и уротропина. В углеродном спектре им соответствуют карбонильный сигнал при 160,2 м.д. и метиленовый сигнал при 74,1 м.д., соответственно (строки 22 и 11, табл. 2). Образование уротропина из ΦA и NH_3 через 1,3,5-гексагидротриазин является неизбежной стадией реакции [12]. Реакционная смесь практически не содержит непрореагировавшего ΦA (1,3 % гидроксилламинным методом) в его разных формах. Поэтому характерным отличием спектров рассматриваемой системы, по сравнению с системой I, является отсутствие сигналов от ассоциатов ΦA и гемиформалей, что приводит к заметному упрощению спектров. Преобладает в реакционной смеси монозамещенная форма триазинового цикла. Об этом свидетельствуют доминирующие в соответствующих областях спектра сигналы входящих в цикл метиленовых звеньев при 59,4 м.д. и карбонильной группы при 155,4 м.д. (строки 4 и 14, табл. 2). Остальные сигналы на карбонильном участке спектра (строки

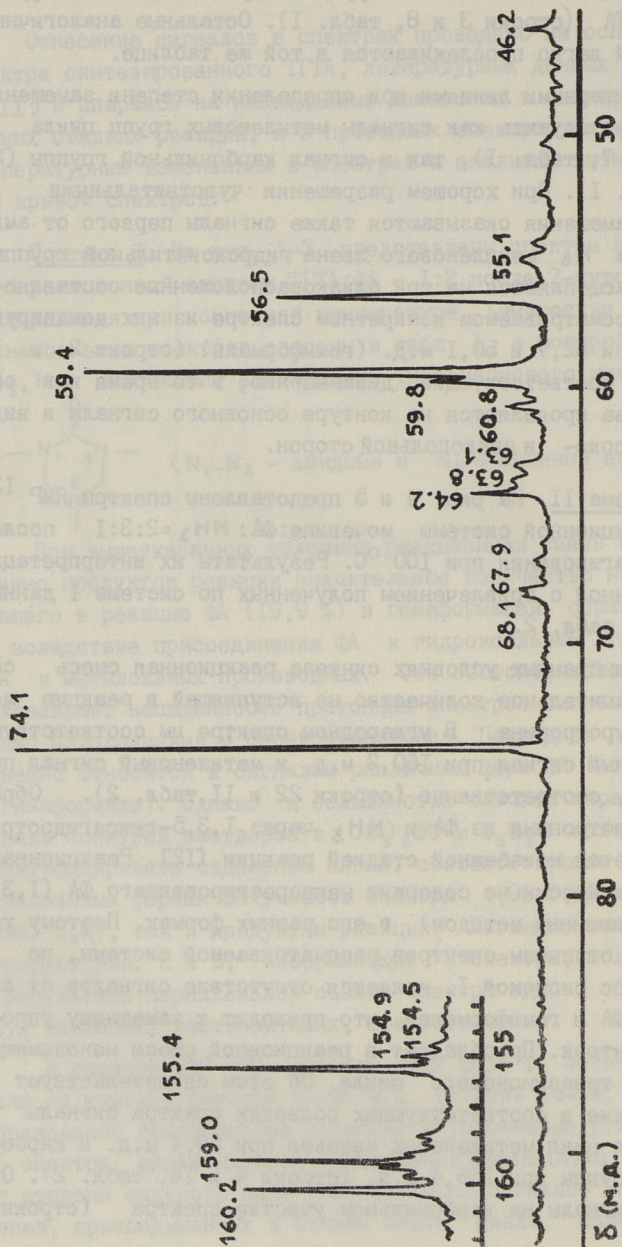


Рис. 4. Спектр ^{13}C системы мочевины - формальдегид - аммиак (система 11). М:ФА: $\text{NH}_3 = 2:3:1$, 45 минут при 100°C . Раствор в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ концентрацией 14,8 весовых %. Количество накоплений 2100.

16-21, табл. 2) принадлежат амидным карбонильным группам в линейных боковых фрагментах, присоединенных к аминному азоту N₅ триазинонового цикла. Среди них отчетливо выделяется сигнал при 159,0 м.д., соответствующий монозамещенной группе в названных фрагментах.

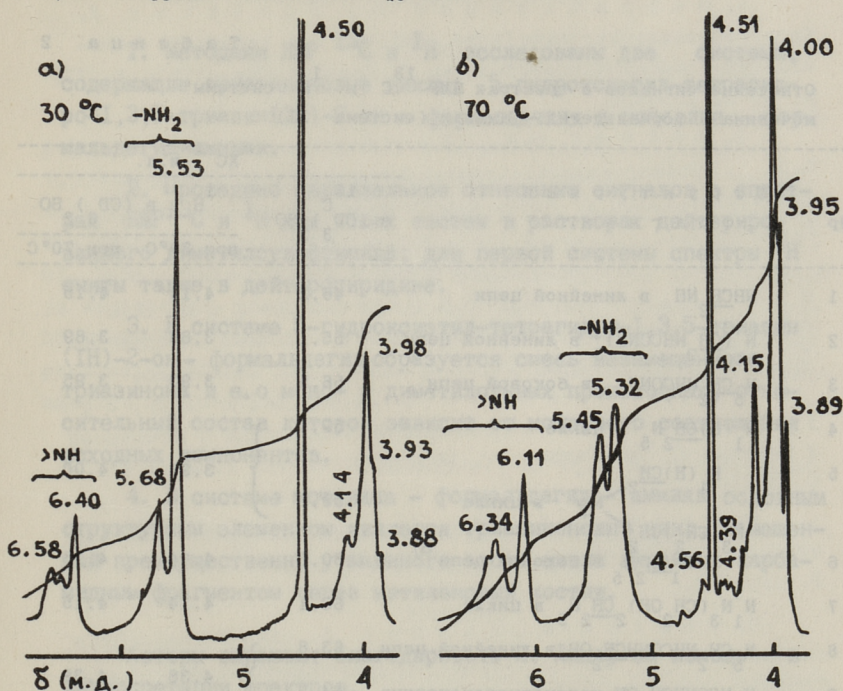


Рис. 5. Характерная часть спектра ЯМР ¹H системы мочевины - формальдегид - аммиак (система 11). М:ФА:NH₃ = 2:3:1, 45 минут при 100 °С. Раствор в (CD₃)₂SO концентрацией 14,3 весовых %. Количество накоплений 150.
а - 30 °С, б - 70 °С.

В заключение отметим ряд расхождений с литературными данными в интерпретации спектров ЯМР ¹³C обеих систем. Так, в системе I сигналы метиленовых групп в цикле при 65,7 и 65,8 м.д. и боковой цепи при 67,7 и 68,1 м.д. (строки 6,7 и 10,11 в табл. 1) нами отнесены (как и в [3]) обратным образом по сравнению с [2]. В настоящем сообщении также более четко подчеркнута спектральное проявление присутствия гемиформалей в подобных реакционных смесях. В предложенной нами интерпретации метиленовых сигналов в системе II с данными упомянутой работы (табл. 2 в [2]) совпадает толь-

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H системы мочевины — формальдегид — аммиак (система II)

№р	Структурный фрагмент	ХС, м.д.		
		^{13}C в $(\text{CD})_3\text{SO}_2$	^1H в $(\text{CD})_3\text{SO}_2$	
			при 30°C	при 70°C
1	NHCH_2NH в линейной цепи	46,2	4,14	4,15
2	$\text{N}(\text{CH}_2\text{NHCONH})_3$ в линейной цепи	55,1	3,88	3,89
3	$\text{N}_5\text{CH}_2\text{NHCONH}$ в боковой цепи	56,5	3,93	3,95
4	$\text{N}_1(\text{H})\text{CH}_2\text{N}_5$ в цикле	59,4	} 3,98	4,00
5	$\text{N}_1(\text{H})\text{CH}_2\text{N}_5$ в цикле	59,8		
6	$\text{N}_3(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}_5$ в боковой цепи ^{а)}	60,8	4,14	4,15
7	$\text{N}_1\text{N}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{N}_5$ в цикле	63,1	4,14	4,15
8	$\text{N}_5\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{OH}$ в линейной цепи	63,8	} 4,38	4,39
9	$\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$ монометилломочевина	64,2		
10	$\text{N}_4\text{CH}_2\text{OH}$ в боковой цепи	67,9	} 4,55	4,56
11	$\text{N}_1\text{N}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$ в боковой цепи	68,1		
12	NCH_2N уротропин	74,1	4,50	4,51
13	CO в тризамещенном цикле	154,5		
14	в дизамещенном цикле	154,9		
15	в монозамещенном цикле	155,4		
16, 17	в дизамещенной мочеvine	158,1- 158,3		
18-21	в монозамещенной мочеvine	158,8 159,5		
22	в мочеvine	160,2		

а) предполагаемый

ко отнесение метиленового звена в N_5 -замещенном цикле при 59,4 м.д. (строка 4, табл. 2).

Выводы

1. Методами ЯМР ^{13}C и 1H исследованы две системы, содержащие триазиновые циклы: 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он - формальдегид и мочеви́на - формальдегид-аммиак.

2. Проведено параллельное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и 1H для обеих систем в растворах дейтерированного диметилсульфоксида; для первой системы спектры 1H сняты также в дейтеропиридине.

3. В системе 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он - формальдегид образуется смесь незамещенного триазинона и е.о моно- и диметилольных производных, относительный состав которой зависит от молярного соотношения исходных компонентов.

4. В системе мочеви́на - формальдегид - аммиак основным структурным элементом является триазиновый цикл, замещенный преимущественно у аминного азота цикла линейным карбамидным фрагментом через метиленовый мостик.

Авторы выражают благодарность А. Лахту за помощь в интерпретации спектров.

Л и т е р а т у р а

1. Матвелашвили Г.С., Гурман И.М., Потехина Е.С., Пуховицкая А.Н., Смирнова Л.Н., Тарахтунов О.А. Новые полимерные материалы на основе аминосмола // Пластические массы. 1960. № 4. С. 38-39.

2. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я., Смирнова Л.Н. Определение строения мочевино-формальдегидных смол циклоцепной структуры методом ЯМР ^{13}C // Высокомолекуляр. соед. 1977. А 19. № 4. С. 793-807.

3. Лахт А. Спектроскопия ЯМР ^{13}C производных тетрагидро-1,3,5-триазин(ИН)-2-она // Изв. АН ЭССР. Химия. 1986. № 35. С. 119-127.

4. Schindlbaueг H., Schuster J. Kernresonanzspektroskopische Analysen von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten // Kunststoffe. 1983. В. 73. N. 6. S. 325-328.

5. Barker R.H., Boudreaux G.J., Vail S.L. Nuclear-magnetic-resonance spectra of ureas in aqueous solution // Appl. spectroscopy. 1966. 20. N 6. P. 414-416.

6. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я. Изучение строения мочевиноформальдегидных смол методом ЯМР ^{13}C // Высокомогл. соед. 1978. А 20. № 6. С. 1418-1426.

7. Кристьянсон П.Г., Сюльд Т.Ф., Суурпере А.О. Сокоонденсация формальдегида с мочевиной и аминами // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988. № 677. С. 3-14.

8. Paquin A.M. New reactions and derivatives of urea. Synthesis of triazines // J. Org. Chem. 1949. 14. N 2. P. 189-193.

9. Tomita B., Natono S. Urea-formaldehyde resins. III. S. Constitutional characterization by ^{13}C Fourier transform NMR spectroscopy // Polym. Chem. Ed. 1978. 16. N 10. P. 2509-2525.

10. Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я., Гурман И.М. Определение строения мочевино-формальдегидных смол линейно-разветвленной структуры методом ЯМР ^{13}C // Высокомогл. соед. 1977. А 19. № 4. С. 776-784.

11. Сиймер К.Ю., Суурпере А.О. Исследование реакции лактамов с гексаметилентетрамином // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1986. № 631. С. 39-45.

12. Nielsen A.T., Moore D.W., Ogan M.D., Atkins R.L. Structure and chemistry of the aldehyde ammonias. 3. Formaldehyde-ammonia reaction. 1,3,5-Hexahydro-triazine // J. Org. Chem. 1979. 44, N 10. P. 1678-1684.

Karbamiidi tsüklilise struktuuriga oligomeeride
uurimine ^{13}C ja ^1H meetoditel

Kokkuvõte

TMR ^{13}C ja ^1H meetoditel uuriti kaht triasinoon-tsüklit sisaldavat süsteemi: 5-hüdroksüetüül-tetrahydro-1,3,5-triasiin(1H)-2-oon-formaldehüüd (süsteem I) ja karbamiid-formaldehüüd-ammoniaak (süsteem II), kasutades lahustitena heksadeuterodimetüülsulfoksiidi ja pentadeuteropüridiini. Leiti, et süsteemis I tekib segu asendamata triasinoonist ja selle mono- ning dimetüloolderivaatidest. Süsteemi II põhiliseks koostisosaks on triasinoon-tsükel, mis on asendatud peamiselt amiinse lämmastiku juures lineaarse karbamiidifragmentiga üle metüleensilla.

K. Siimer, H. Oja, P. Christjanson

Study of Cyclic Urea-Formaldehyde Oligomers
by ^{13}C and ^1H NMR Spectrometry

Abstract

Two systems containing triazinone cycles: 5-hydroxyethyltetrahydro-1,3,5-triazine-2-one-formaldehyde (I) and urea-formaldehyde-ammonia (II) were studied, using ^{13}C and ^1H NMR spectrometry (solutions in DMSO-d_6 and pyridine- d_5). It was found that in I, the mixture of nonsubstituted triazinone and mono- and dimethylol derivatives of triazinone was formed. In II, the main component was triazinone cycle substituted mainly at the amine nitrogen by a linear urea-formaldehyde fragment.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Сообщение XIX

Определение коэффициента остаточного объемного разбухания модифицированной древесины методом микрофотографирования

У древесины хвойных пород толщина клеточных стенок поздних и ранних трахеид заметно отличается. Так, у лиственницы она составляет соответственно 6,6 и 3,3 мкм, у сосны — 5,85 и 2,02 мкм. Химический состав их также различен: в ранней древесине больше лигнина, урсонных кислот, смол, жиров, но меньше целлюлозы [1-3].

Подобные данные о древесине лиственных пород в литературе практически отсутствуют. В соответствии с выполняемыми функциями в ней выделяют механическую, водопроводящую и запасную ткань.

В представленной работе рассматривалась только механическая ткань древесины березы натуральной и модифицированной растворами смолы ДФК-20 различной концентрации. Была поставлена цель оценить возможность применения сканирующей электронной микроскопии для определения коэффициента остаточного объемного разбухания по изменению толщины клеточных стенок модифицированной древесины, которая измерялась методом, предложенным в работе [4]. Однако, в отличие от него, рассматривались не только поперечные, но и продольные поверхности изломов. Микрофотографии с увеличением от 1000 до 6000 (в некоторых случаях даже больше) были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа "ТЕСЛА" BS-300.

Определено, что механическая ткань используемой древесины березы состоит из клеток с толщиной стенок $1,7467 \pm 0,0830$; $2,3285 \pm 0,1024$ и $3,1583 \pm 0,1055$ мкм (табл. I).

Т а б л и ц а I

Коэффициент остаточного объемного разбухания
древесины березы, модифицированной растворами
смолы ДФК-20 различной концентрации, определенной
двумя методами

Плотность исходной древесины, кг/м ³	Концентрация раствора, %	Степень набухания, %	Толщина клеточной стенки, мкм	$\xi_{отн}, \%$	Коэффициент остаточного объемного разбухания	
					f_o	f_e
1	2	3	4	5	6	7
714	5	6,6	1,8750	3,15	1,07	1,07
718	10	10,9	1,8625	8,61	1,10	1,07
712	20	20,6	1,8077	4,20	1,15	1,12
			2,7900	6,44		
712	30	29,3	2,2500	6,43	1,18	1,29
711	40	32,1	2,3000	7,07	1,17	1,30
			2,9600	12,10		
607	5	9,7	1,8286	4,82	1,11	1,12
			2,3300	4,35		
			3,0167	4,63		
609	10	16,3	3,0786	3,79	1,13	1,32
610	30	51,6	2,6833	8,71	1,21	1,29
			3,3222	3,62		
601	40	59,2	3,000	3,27	1,23	1,29
528	5	11,1	1,9571	3,72	1,12	1,10
			2,4909	6,44		
522	10	19,8	2,2900	5,01	1,17	1,31
523	20	37,8	2,2000	-	1,19	1,24
			2,8500	5,42		
526	30	70,4	1,8000	11,62	1,21	1,23
			2,5111	7,73		
			2,1600	4,47		
545	40	71,6	2,6875	5,09	1,24	1,25
			3,2529	1,17		
			3,7333	2,92		

1	2	3	4	5	6	7
Древесина березы			1,7467	4,75		
натуральная			2,3285	4,40		
			3,1583	3,34		

Коэффициент остаточного объемного разбухания f_0 обычно определяется по формуле:

$$f_0 = \frac{V}{V_0},$$

где V_0 - объем образца до модифицирования;

V - объем того же образца после модифицирования.

Предложено коэффициент остаточного разбухания f_l модифицированной древесины рассчитывать по толщине клеточных стенок:

$$f_l = \frac{l}{l_0},$$

где l_0 - толщина клеточной стенки натуральной древесины,

l - толщина клеточной стенки модифицированной древесины.

Путем сравнительного анализа полученных данных установлено следующее (см. табл. I).

При надежности 0,95 статистически нет значительных различий между двумя методами.

Сохраняется та же статистическая точность при существенно меньшем количестве образцов.

Для каждой выделенной по исходной плотности группы образцов сохраняется тенденция увеличения f_l также, как и f_0 , с увеличением концентрации пропитывающего раствора. При концентрации последнего 30 и 40 % достигается максимальное значение f_l , практически одинаковое для всех групп образцов. Таким образом, исследуя микроструктуру древесины березы, модифицированной смолой ДФК-20, можно параллельно определить коэффициент остаточного объемного разбухания по изменению толщины клеточных стенок либриформа.

Л и т е р а т у р а

1. М о с к а л е в а Б.Е. Строение древесины и его изменение при физических и механических воздействиях. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 164 с.

2. Г е л е с А.С. Химический состав и механические свойства сульфитных целлюлоз из ранних и поздних трахеид

ели // Строение древесины и его роль в процессах делигнификации. Тез. докл. Рига. 1986. С. 69-73.

3. S a k a S h i r o, T s u j i M a s a k a. The relationship between the microfibril orientation in the thracheid S₂ layer and the lignin content of coniferous woods // Cellulose Chemistry and Technology. 1987. Vol 21. N 3. P. 225-231.

4. G o f a s A., T s o u m i s G. A method of measuring cellular characteristics of wood // Wood Science and Technology. 1975. Vol 9. N 2. P. 145-152.

L. Nikittšenko, J. Tanner

Puidu termokeemiline modifitseerimine XIX
Modifitseeritud puidu mahulise jääkpundumise
koefitsiendi mikroskoopiline määramine

Kokkuvõte

On välja töötatud meetod vaiguga DFK-20 modifitseeritud kasepuidu jääkpundumise koefitsiendi määramiseks, kasutades skaneerivat elektronmikroskoopiat. Koefitsiendi arvutamiseks mõõdetakse libriformi rakkude seinapaksuse muutus pundumisel.

L. Nikitchenko, J. Tanner

Thermo-Chemical Modifying of Wood XIX
Microscopic Determination of the Coefficient
of the Residual Bulk Swelling of Modified
Birch Wood

Abstract

A method is developed to determine the coefficient of the residual bulk swelling of birch wood modified with the resin DFK-20. To calculate the coefficient the increase of thickness of the libriform cell walls is measured using scanning electron microscopy.

Т.К. Варес, А.В. Силлайне, Т.К. Капо

СВОБОДНЫЙ ФОРМАЛЬДЕГИД В ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛАХ

Сообщение УП

Технологические аспекты обработки древесно-
композиционных материалов бикарбонатом аммония

Методы снижения содержания и выделения свободного формальдегида (СФ) древеснокомпозиционных материалов (ДКМ) отличаются между собой технологическими возможностями применения их в производстве. В настоящее время промышленность ДКМ применяет низкотоксичные карбамидоформальдегидные смолы, однако при этом существуют две основные проблемы: 1 - снижается прочность материалов, 2 - стабильно не гарантировано соответствие содержания СФ изделий к норме Е1 (до 10 мг формальдегида на 100 г сухого материала). Применение модификаторов карбамидоформальдегидной смолы для снижения выделения СФ может привести к проявлению дополнительных факторов загрязнения производственных помещений и к осложнению технологического процесса получения ДКМ. При этом существуют также указанные выше проблемы.

Одним из методов снижения содержания СФ, при котором не происходит снижения физико-механических показателей ДКМ, является аммиачная обработка готовой продукции. Эту обработку можно провести в двух вариантах: 1 - обработка газообразным аммиаком в камере, 2 - нанесение на поверхность ДКМ солей аммиака и последовательная их выдержка в штабелях. Второй вариант обработки является более безопасным и технически простым. Соли аммиака могут быть нанесены в кристаллическом виде или в виде водного раствора [1]. Хорошие результаты получены нанесением бикарбоната аммония на древесностружечные плиты, температура которых в пределах 40-60 °С [2].

Технологическое применение метода нанесения на поверхность ДКМ солей требует выяснения некоторых вопросов, связанных с загрязнением воздуха аммиаком в зоне обработки. Таким образом в данной работе рассматривается характер разложения бикарбоната аммония при использовании его для снижения содержания и выделения СФ из ДКМ.

Экспериментальная часть. Объектом исследования, как ДКМ, была принята древесностружечная плита ГОСТ 10632-77 марки П-2. Для проведения опытов использовался химически чистый аммоний углекислый кислый ГОСТ 3762-78. Содержание СФ древесностружечных плит определялось перфораторным методом СТ СЭВ 5881-87. Термическая обработка древесностружечных плит и соли проводилась в вакуумном сушильном шкафу SPT-200.

Обсуждение результатов. В технологическом процессе изготовления древесностружечных плит нанесение солей аммония может быть организовано в разных участках производственного потока. При этом температура поверхности плит постепенно понижается.

Лабораторными опытами исследовалось влияние температуры обработки бикарбонатом аммония древесностружечных плит. Приведенные в табл. I данные характеризуют сравнительную эффективность метода при нанесении бикарбоната аммония на поверхность плиты в сухом виде и в виде 25%-ного водного раствора при разных температурах выдержки. Удельный расход соли во всех опытах был 90 г на 1 м² поверхности плиты.

Т а б л и ц а I

Влияние температуры на содержание свободного формальдегида древесностружечных плит при их обработке бикарбонатом аммония в течение 48 часов

Способ нанесения NH_4HCO_3	Относительное снижение содержания СФ в %, при температуре °С		
	25	40	55
натуральный (порошок)	14,3	37,8	45,7
25%-ный водный раствор	21,9	47,6	49,7

Выяснилось, что нанесение соли в водном растворе обеспечит понижение содержания СФ более интенсивно при низких температурах, но при температуре 55 °С заметной разницы нет.

При этом следует обратить внимание на следующее. С применением водного раствора соли цикл обработки может быть организован при более низких температурах древесностружечных плит, т.е. после кондиционирования плит на технологическом потоке. Применение раствора также упрощает технологическое оборудование равномерного нанесения соли на поверхность плиты. Однако обильное увлажнение поверхности плиты (около 600 г воды на кв.м) вызывает разбухание наружных слоев древесностружечной плиты и может понизить качество поверхности после калибрования.

За процессом разложения бикарбоната аммония можно следить измерением уменьшения его массы. Изменение массы NH_4HCO_3 со временем показано в таблице 2, откуда выясняется, что разложение соли происходит непрерывно. Этот процесс, с коэффициентом корреляции $r = 0,9932$ описывает формула

$$\lg M_c = 1,1705 + 4,7317 \cdot 10^{-3} \cdot v, \quad (1)$$

где M_c - относительная масса соли в %,
 v - продолжительность разложения в ч.

Т а б л и ц а 2

Относительное уменьшение массы бикарбоната аммония

Время, в ч	5	72	96	192	360	480
Уменьшение массы NH_4HCO_3 относительно к исходной, %	2,98	4,40	5,52	9,08	19,43	27,66

Учитывая, что масса аммония относится к массе бикарбоната аммония 0,215:1, можно вычислить выделяющееся при разложении относительное количество. NH_3 при температуре 20 °С по формуле

$$\dot{m} = 0,215 \cdot e (1,1705 + 4,7317 \cdot 10^{-3} \cdot v), \quad (2)$$

где M - относительная масса аммиака в %, выделяющаяся при разложении NH_4HCO_3 .

Влияние температуры на процесс разложения бикарбоната аммония приведено в таблице 3, где через температурный коэффициент (K_I) сравнивается уменьшение массы относительно к ее уменьшению при температуре 20°C , где

$$K_I = \frac{M_I}{M_{20}} = I.$$

Коэффициентом корреляции $r = 0,9840$ описывается влияние температуры на уменьшение массы NH_4HCO_3 формулой

$$\ln K = -1,4805 + 0,0545 \cdot t, \quad (3)$$

где t - температура, $^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 3
Относительное уменьшение массы NH_4CO_3 при
разных температурах в течение 5 часов

i	1	2	3	4
Температура (t), $^\circ\text{C}$	20	42	63	80
Относительное уменьшение массы (M_i), в %	3,0	4,8	20,9	59,9
Коэффициент температуры $K = \frac{M_i}{M_{i-1}}$ ($i = 2, 3, 4$)	I	1,6	7,0	20,0

При известных зависимостях $M=f(b)$ и $f(t)$ (формулы 2 и 3) можно составить формулу $M=f(b,t)$, которая позволяет грубо вычислить количество аммиака. При обработке бикарбонатом аммония горячих ДКМ в течение заданной технологической продолжительности

$$\ln M = 0,0545 t + 4,7317 \cdot 10^{-3} b - 1,8471. \quad (4)$$

В ы в о д ы

1. Изучена динамика разложения бикарбоната аммония и приведены математические модели для вычисления количества аммиака от температуры и продолжительности процесса.

2. Эффективность обработки древеснокомпозиционных материалов бикарбонатом аммония для снижения содержания и

выделения из них свободного формальдегида зависит от температуры обрабатываемого материала.

3. Приведены математические модели для вычисления массы аммиака при заданных технологических температурах и продолжительности обработки древесных материалов бикарбонатом аммония.

Л и т е р а т у р а

1. Плиты и фанера. Экспресс-информация. М., 1984. Вып. 2. С. 10.

2. Westling A.W. Reducing the emission of formaldehyde from particle board bound with carbamide resin. Eur. pat. Nr. 27583.

Vaba formaldehüüd puit-polümeersetes
materjalides VII

Puitkompositsioonmaterjalide ammoniumbi-
karbonaadiga töötlemise tehnoloogilised
aspektid

Kokkuvõte

Artikkel käsitleb puitlaastplaatide vaba form-
aldehüüdi sisalduse vähendamise meetodit, mis seisneb ammo-
niumbikarbonaadi pealekandmises valmis plaatide pinnale. Lei-
ti, et vaba formaldehüüdi sisalduse vähenemine sõltub plaa-
tide temperatuurist ja soola pealekandmise viisist. Soola
pealekandmine 25-% vesilahusena on efektiivsem temperatuuri-
vahemikus 25-40 °C. Seejuures on tähelepanu pööratud ka ammo-
niaagi eraldumisele plaatide töötlemisel. Ammoniaagikoguse
eraldumise sõltuvus materjali töötlemisajast ja temperatuu-
rist on esitatud matemaatiliste mudelite kujul.

T. Vares, A. Sillajõe, T. Kaps

Free Formaldehyde in Particle Boards VII

Treatment of Particle Boards with
Ammoniumbicarbonate

Abstract

A method to reduce the formaldehyde content in
particle boards is developed. It is shown that the reduction
of formaldehyde content depends on the treatment temperature
and on the mode of coating. Spraying with 25 % aqueous so-
lution of ammoniumbicarbonate is more effective in the tem-
perature range from 25 to 40 °C compared to the coating of
particle boards with the powdered salt.

The ammonia emission during the treatment is
also discussed. The mathematical relationship between the
emitted amount of ammonia and the treatment time and tempe-
rature of particle boards is given.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ

Сообщение II

Влияние экстракта еловой коры на продолжительность прессования древесностружечных плит

Интерес к практическому применению экстрактивных веществ древесной коры вызван дефицитностью фенольного сырья, а также специфическими свойствами этих веществ. Танины древесной коры имеют высокую реакционную способность к формальдегиду, что дает возможность получить быстроотверждающиеся таннинформальдегидные смолы или использовать их для ускорения процесса отверждения фенолоформальдегидных (ФФ) смол [1]. Установлено, что добавление щелочного экстракта еловой и сосновой коры значительно сокращает время гелеобразования смолы СФЖ-3014 [2].

Экстрактивные вещества древесной коры могут найти применение в составе связующего для древесностружечных плит (ДСтП). Лабораторными исследованиями показано, что при замене до 20 % смолы СФЖ-3014 экстрактом еловой коры можно получить ДСтП с хорошими физико-механическими свойствами [3].

В данной работе исследовалось влияние экстракта еловой коры на скорость развития физико-механических показателей при прессовании ДСтП.

Экспериментальная часть. Для изготовления ДСтП использовали стружку Пярнуского экспериментального домостроительного комбината и стандартную смолу СФЖ-3014. В осмоленную стружку добавляли сухой щелочной экстракт еловой коры (содержание NaOH 25 %), в количестве 10 и 20 % от абсолютно сухого вещества смолы и параформ в количестве 20 % от экстракта. Суммарное количество связующего составляло 11 % от абсолютно сухой стружки.

ДСтП изготовляли размерами 250х250х13 мм по ранее описанной методике [3]. Продолжительность прессования была от 3,5 до 7 минут при температуре 200 °С.

Результаты и обсуждение. В таблице I представлены результаты испытания ДСтП.

Т а б л и ц а I
Свойства древесностружечных плит, изготовленных при разной продолжительности прессования

Продолжительность прессования, мин	Состав связующего, %		Количество параформа, % от экстракта	Свойства ДСтП			
	смола	экстракт		предел прочности, МПа		разбухание, %	водопоглощение, %
				стат. изгиб	растяжение		
I	2	3	4	5	6	7	8
3,5	100	-	-	Расслоились после прессования			
3,5	90	10	-	Расслоились после прессования			
3,5	90	10	20	11,5	0,08	27,3	89,3
3,5	80	20	-	12,1	0,10	28,2	90,0
3,5	80	20	20	15,3	0,31	26,7	86,7
4,0	100	-	-	14,0	0,10	23,6	86,1
4,0	90	10	-	15,5	0,16	25,4	86,7
4,0	90	10	20	17,0	0,25	26,2	87,5
4,0	80	20	-	16,0	0,30	26,5	88,8
4,0	80	20	20	18,2	0,45	26,9	86,2
4,5	100	-	-	17,1	0,27	23,4	85,3
4,5	90	10	-	18,0	0,35	25,6	88,0
4,5	90	10	20	19,4	0,44	25,5	87,5
4,5	80	20	-	19,0	0,47	26,0	88,2
4,5	80	20	20	19,8	0,53	25,5	86,8
5,0	100	-	-	20,4	0,43	23,0	84,1
5,0	90	10	-	21,4	0,50	24,9	86,0
5,0	90	10	20	22,3	0,55	26,5	82,9
5,0	80	20	-	20,9	0,54	25,6	86,5
5,0	80	20	20	21,4	0,59	25,0	83,5
6,0	100	-	-	22,0	0,58	22,0	81,5
6,0	90	10	-	22,4	0,60	24,2	84,8
6,0	90	20	20	22,6	0,62	25,0	83,3

1	2	3	4	5	6	7	8
6,0	80	20	-	22,4	0,61	24,8	80,3
6,0	80	20	20	21,6	0,63	24,2	82,8
7,0	100	-	-	22,0	0,60	22,5	78,2
7,0	90	10	-	22,1	0,62	23,8	80,0
7,0	90	10	20	22,6	0,62	24,3	81,0
7,0	80	20	-	21,2	0,63	24,8	77,6
7,0	80	20	20	21,0	0,65	23,4	82,1

При продолжительности прессования 3,5 мин (16 с/мм) без ускоряющих добавок и с добавлением экстракта в количестве 10 % без параформа не оказалось возможным получение плит, пригодных для испытания. Из-за недостаточной степени отверждения плиты расслоились после выгрузки из пресса. При той же продолжительности прессования с использованием экстракта в количестве 10 % с параформом и в количестве 20 % без параформа были получены плиты приблизительно одинакового качества, пригодные для испытания, но имеющие очень низкие физико-механические показатели. С использованием экстракта в количестве 20 % с параформом был достигнут нижний уровень показателей прочности на стандартные ДСтП.

Наиболее отчетливо выражается ускоряющее влияние экстракта по кривым развития прочности плит при растяжении перпендикулярно пласти (рис. 1). Этот показатель в наибольшей степени характеризует степень отверждения связующего и прочность клеевых соединений в ДСтП.

При добавлении в осмолённую стружку экстракта в количестве 20 % с параформом требуется для достижения стандартной прочности при растяжении (0,3–0,4 МПа) на 20–25 % меньше времени прессования по сравнению с плитами, изготовленными с ФФ смолой без добавок. Добавление экстракта в количестве 20 % без параформа или 10 % с параформом обеспечивает одинаковый ускоряющий эффект (кривые на рис. 1 почти полностью совпадают), который приблизительно в 2 раза меньше по сравнению с предыдущим вариантом. Использование экстракта в количестве 10 % без параформа имеет очень слабое ускоряющее влияние.

По данным прочности ДСтП при статическом изгибе (табл. I) общий характер влияния экстракта коры и параформа ос-

тается таким же, как и по прочности на растяжение, но разница в требуемой продолжительности прессования при разных вариантах меньше.

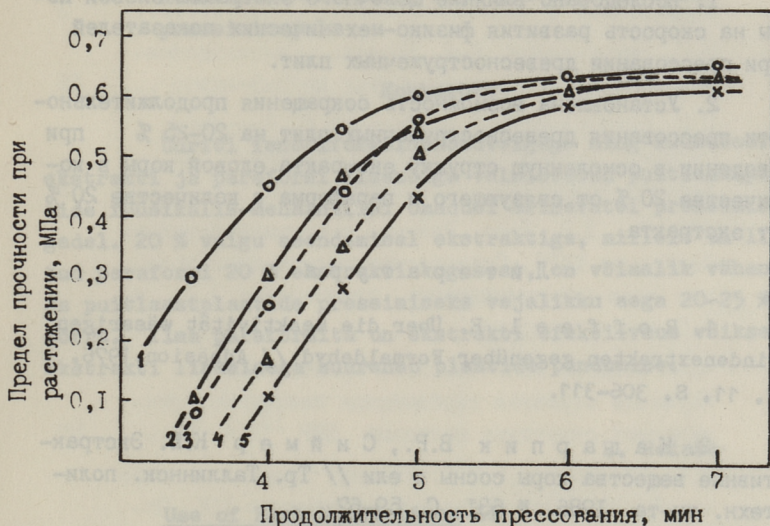


Рис. 1. Прочность ДСтП при растяжении перпендикулярно пласти в зависимости от состава связующего и продолжительности прессования:
 1 - 20% экстракта с параформом, 2 - 20% экстракта без параформа, 3 - 10% экстракта с параформом, 4 - 10% экстракта без параформа, 5 - смола СФЖ-3014 без добавок.

Максимально возможные величины показателей прочности при использовании ФФ смолы с ускоряющими добавками и без добавок отличаются мало. Максимальная прочность при статическом изгибе достигается продолжительностью прессования 5 мин (23 с/мм) и максимальная прочность при растяжении перпендикулярно пласти продолжительностью прессования 6 мин (28 с/мм).

Ранее проведенными исследованиями [3] установлено неблагоприятное влияние экстракта коры на показатели водостойкости ДСтП. Данные таблицы I показывают также повышенное разбухание плит, изготовленных с использованием экстракта. Это связано, по-видимому, с большим содержанием ще-

лочи в экстракте и недостаточной степенью структурирования таннинов с формальдегидом при прессовании плит.

В ы в о д ы

1. Исследовано влияние щелочного экстракта еловой коры на скорость развития физико-механических показателей при прессовании древесностружечных плит.

2. Установлена возможность сокращения продолжительности прессования древесностружечных плит на 20-25 % при введении в осмоленную стружку экстракта еловой коры в количестве 20 % от связующего и параформа в количестве 20 % от экстракта.

Л и т е р а т у р а

1. R o f f a e l E. Über die Reaktivität wässrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd // Adhäsion. 1976. N. 11. S. 306-311.

2. К а д а р п и к В.Р., С и й м е р К.Ю. Экстрактивные вещества коры сосны и ели // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1986. № 631. С. 59-67.

3. Р е й с к а Р.А., Д е м и д е н к о О.В. Использование экстрактивных веществ древесной коры. Сообщение I. Влияние состава связующего на свойства древесностружечных плит // Тр. Таллиннск. техн. университета. 1989. № 693. С. 83-92.

R. Reiska

Puukoore ekstraktiivainete kasutamine II
Kuusekoore-ekstrakti mõju puitlaastplaatide
pressimisajale

Kokkuvõte

Uuriti fenoolformaldehüüdvaiguga ning kuusekoore-ekstrakti ja paraformi lisandiga valmistatud puitlaastplaatide füüsikalisi-mehaanilisi omadusi erinevatel pressimisajadel. 20 % vaigu asendamisel ekstraktiga, millele on lisatud paraformi 20 % ekstrakti kogusest, on võimalik vähendada puitlaastplaatide pressimiseks vajalikku aega 20-25 % võrra. Ilma paraformita on ekstrakti efektiivsus väiksem. Ekstrakti lisamisega suureneb plaatide pundumine.

R. Reiska

Use of Bark Extractives II
The Effect of Spruce Bark Extract on the
Pressing Time of Particle Boards

Abstract

Physico-mechanical properties of particle boards produced using various pressing times and phenol-formaldehyde resin binder with additions of spruce bark extract and paraform have been studied.

It was found that the binder consisting of 20 % of spruce bark extract with paraform and 80 % of phenol-formaldehyde resin allows to reduce the pressing time by 20 to 25 %. Without paraform the effect of bark extract is lower. The addition of bark extract increases the swelling of particle boards.

С о д е р ж а н и е

1. Х.В. Липпмаа, Т.К. Вялимяэ. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение XV. ЯМР ^{13}C анализ конденсатов п-оксиметилфенола..... 3
2. П.Г. Кристьянсон, А.Ф. Кёззель. Самоконденсация оксиметильных производных метилфенолов ... 15
3. П.Г. Кристьянсон, З.В. Арро, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение XXV. Реакция формальдегида с ацетамидом..... 28
4. Х.П. Оя, З.В. Арро. Реакция амидометилирования. Сообщение XXVI. Спектроскопическое исследование пара-монозамещенных производных 2,6- и 2,5-диметилфенолов..... 39
5. К.Ю. Сиймер, Х.П. Оя, П.Г. Кристьянсон. Изучение строения карбамидных олигомеров циклической структуры методами ЯМР ^{13}C и ^1H 50
6. Л.А. Никитченко, Ю.А. Таннер. Термохимическое модифицирование древесины. Сообщение XIX. Определение коэффициента остаточного объемного разбухания модифицированной древесины методом микрофотографии..... 64
7. Т.К. Варес, А.В. Силлайю, Т.К. Капс. Свободный формальдегид в древесно-полимерных материалах. Сообщение УП. Технологические аспекты обработки древеснокомпозиционных материалов бикарбонатом аммония..... 68
8. Р.А. Рейска. Использование экстрактивных веществ древесной коры. Сообщение II. Влияние экстракта еловой коры на продолжительность прессования древесностружечных плит..... 74

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ XIII

УДК 678.632·523·21:543.422.23

Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектрометрическими методами. Сообщение XV. ЯМР¹³C анализ конденсатов п-оксиметилфенола. Липпмаа Х.В., Вялимяэ Т.К. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 719, с. 3-14.

Изучена поли- и соконденсация п-оксиметилфенола (п-ОМФ) с оксиметилфенолом (С), фенолом (Ф), резорцином (Р) и 5-метилрезорцином (МР) в расплаве при 110 °С.

Найдено, что гомоконденсация п-ОМФ и поликонденсация его с С и Ф включают два параллельных механизма реакции - замещение в ароматическом кольце и образование метиленовой связи через промежуточные диметиленэфиры (конденсация).

Сополиконденсаты п-ОМФ с Р и МР не содержат олигомеров с простозфирными связями. Определяющим фактором при сополиконденсации является реакционная способность п-ОМФ. В смесях преобладают ди- и тримерные соолигомеры. Пространственная конфигурация п-ОМФ способствует также образованию разветвленного сотетрамера, содержащего 2, 4, 6-трехзамещенное кольцо Р.

В смесях идентифицированы 10 соединений п-ОМФ с Р и МР с отнесением всех химических сдвигов ¹³C.

Таблиц - 4, библиографических наименований - 8.

УДК 678.632·0·21:541.127

Самоконденсация оксиметильных производных метилфенолов. Кристьянсон П.Г., Кёзель А.Ф. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 719, с. 15-27.

Исследована реакция самоконденсации 6-оксиметил-2,4-диметилфенола, 4-оксиметил-2,6-диметилфенола и 4,6-диок-

симетил-2-метилфенола в расплаве при 120 °С в присутствии катализаторов бензойной кислоты и ацетата цинка.

По спектрам ЯМР ^1H определены константы скорости реакции в отношении оксиметильных групп и химическое строение самоконденсатов. При некаталитической самоконденсации и в присутствии ацетата цинка из монооксиметилфенолов быстрее реагирует ортопроизводное. Щелочной катализатор преимущественно ускоряет самоконденсацию пара-оксиметильных групп. Катализаторы различным образом влияют на возникновение диметиленэфирных производных в зависимости от количества катализатора. В случае 4,6-диоксиметил-2-метилфенола катализаторы влияют на образующийся изомерный состав и на соотношение диметиленэфирных и метиленовых групп в самоконденсатах.

Таблиц - 3, рисунков - 6, библиографических наименований - 7.

УДК 542.953:547.281.1:547.298.1

Реакция амидометилирования. Сообщение XXV. Реакция формальдегида с ацетамидом. Кристьянсон П.Г., Арро Х.В., Суурпере А.О. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 719, с. 28-38.

Использован метод ЯМР ^1H для изучения закономерностей реакций ацетамида и формальдегида в различных условиях. В качестве основных продуктов идентифицированы N-монометилолацетамид, N,N'-диметиленовый эфир ацетамида и N,N'-метиленбисацетамид. Механизм образования N,N'-метиленбисацетамида включает, как правило, выделение формальдегида из промежуточного N,N'-диметиленового эфира ацетамида.

Показана возможность двойного замещения в амидной группе ацетамида в присутствии щелочного и кислотного катализаторов.

Таблиц - 3, рисунков - 3, библиографических наименований - 14.

УДК 542.953:547.466.3+547.561

Реакция амидометилирования. Сообщение XXVI. Спектроскопическое исследование пара-монозамещенных производных 2,6- и 2,5-диметилфенолов. Оя Х.П., Арро З.В. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 719, с. 39-49.

В качестве продуктов реакции 2,6- и 2,5-диметилфено-

лов с N-оксиметил- ϵ -капролактамом выделены и идентифицированы N-(4-окси-3,5-диметилбензил)- ϵ -капролактамом и N-(4-окси-2,5-диметилбензил)- ϵ -капролактамом. Соединения охарактеризованы данными физико-химического анализа и их молекулярная структура подтверждена спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C . Сигналы ароматической части углеродных спектров интерпретированы при помощи инкрементов для $-\text{CH}_2-\text{Kl}$ группы в качестве заместителя в фенольном кольце, рассчитанных по спектрам I:I соконденсатов оксибензола с N-оксиметил- ϵ -капролактамом.

Таблиц - 4, рисунков - 3, библиографических наименований - 6.

УДК 541.64:543.422.23

Изучение строения карбамидных олигомеров циклической структуры методами ЯМР ^{13}C и ^1H .

Сиймер К.Ю., Оя Х.П., Кристьянсон П.Г. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 719, с. 50-63.

Методами ЯМР ^{13}C и ^1H исследованы две системы, содержащие триазиновые циклы: 5-гидроксиэтил-тетрагидро-1,3,5-триазин(1H)-2-он - формальдегид (система I) и мочевины - формальдегид - аммиак (система II) (растворы в гексадегтеродиметилсульфоксиде и пентадегтеропиридине). Установлено, что в системе I образуется смесь моно- и диметилпроизводных и незамещенного триазинона. В системе II основным структурным элементом является триазиновый цикл, замещенный преимущественно у аминного азота линейным карбамидным фрагментом через метиленовый мостик.

Таблиц - 2, рисунков - 5, библиографических наименований - 12.

УДК 620.187

Термхимическое модифицирование древесины. Сообщение XIX. Определение коэффициента остаточного объемного разбухания модифицированной древесины методом микрофотографии. Никитченко Л.А., Таннер Ю.А. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 719, с. 64-67.

Предложен метод определения коэффициента остаточного объемного разбухания древесины березы, модифицированной смолой ДФК-20, по изменению толщины клеточных стенок либриформа с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Таблиц - 1, библиографических наименований - 4.

Свободный формальдегид в древеснополимерных материалах. Сообщение VII. Технологические аспекты обработки древеснокомпозиционных материалов бикарбонатом аммония. Варес Т.К., Силлайэ А.В., Капе Т.К. - Труды Таллиннского технического университета, 1990. № 719, с. 68-73.

Исследовано влияние бикарбоната аммония на содержание свободного формальдегида древесностружечных плит. Показано, что нанесенная на поверхность готовых плит соль уменьшает в зависимости от их температуры содержание свободного формальдегида. Эффективным при температуре материала от 25 до 40 °С является нанесение бикарбоната аммония в виде до 25%-го водного раствора. При этом обращено внимание на выделение аммиака в окружающую среду. Через измерения уменьшения массы соли показана динамика выделения аммиака в зависимости от продолжительности температуры выдержки. Выведены математические формулы для вычисления массы аммиака в зависимости от технологических параметров обработки древесных плит бикарбонатом аммония.

Таблиц - 3, библиографических наименований - 2.

УДК 674.815

Использование экстрактивных веществ древесной коры. Сообщение II. Влияние экстракта еловой коры на продолжительность прессования древесностружечных плит. Рейска Р.А. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 719, с. 74-79.

Определены физико-механические показатели древесностружечных плит, изготовленных при разной продолжительности прессования с фенолформальдегидной смолой СФЖ-3014 и добавками экстракта еловой коры и параформа. Введение в осмолённую стружку экстракта еловой коры в количестве 20 % от связующего и параформа в количестве 20 % от экстракта позволило сократить продолжительность прессования плит на 20-25 %. Древесностружечные плиты, изготовленные с использованием экстракта коры, имели повышенное разбухание.

Таблиц - 1, рисунков - 1, библиографических наименований - 3.

Цена 2 руб. 30 коп.