

Er. 6.7
427

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 427

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

(Сборник статей по химии и химической
технологии XLVI)

ТАЛЛИН 1977

Ep. 6.1

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 427

1 9 7 7

УДК 668.395.6:678.632'32'21

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

(Сборник статей по химии и химической
технологии XLVI)

Т а л л и н 1 9 7 7

© Таллин, ТПИ, 1977

Таллинский политехнический институт. Труды ТПИ № 427
Синтез и применение поликонденсационных клеев
(Сборник статей по химии и химической технологии XLVI)
Редактор Х. Силланд. Техн. редактор В. Равник
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 30 июня 1977 года

Подписано к печати 26 сент. 1977 г. Бумага 60x90/16

Печ. л. 5,0+0,5 приложение. Уч.-изд.л. 4,54

Тираж 300. МВ-06245

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 1013

Цена 68 коп.



УДК 542.953: [547.565.2+547.281,1+
+547.466.3]:543.42

Э.Б.Рямет, И.А.Риндал, Ю.Э.Саар

О РЕАКЦИЯХ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ И АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ РЕЗОРЦИНОВ

Обзор

Получаемые при конденсации резорцина с формальдегидом резорцинформальдегидные смолы нашли промышленное применение в качестве погодоустойчивых клеев для древесины, различных пластиков, минеральных и других материалов. Однако, изучению механизма и кинетики реакции оксиметилирования и поликонденсации фенолов типа резорцина до недавнего времени уделяли недостаточное внимание.

Необходимость теоретического исследования механизма и кинетики реакции оксиметилирования (РО), а позже и реакции амидометилирования (РА), возникла в связи с синтезом клеевых смол типа ДФК из сланцевых алкилрезорцинов, отличающихся высокой реакционной способностью по сравнению с резорцином, а также, с дальнейшим решением проблем, связанных с внедрением в производство и практическим применением клеевых смол и клеев ДФК. Ниже приводится краткий обзор работ по изучению механизма и кинетики РО и РА.

Некаталитическая РО резорцинов и лактамов изучалась в концентрированных (включая область технологических концентраций синтеза клеевых смол) растворах двух-, трех- и четырехкомпонентных модельных систем.

В качестве двухкомпонентной системы исследовалась безводная смесь фенола с формальдегидом до и после температурной обработки при 60°C методом ИК- и ЯМР-спектроскопии. Без температурной обработки не наблюдалось оксиметилирования фенольного ядра. В течение же длительной термической обработки без применения катализатора фенол частично реагировал с формальдегидом [1].

В трехкомпонентных системах оксиметилируемыми компонентами были лактамы и двухатомные фенолы. Капролактамы являются монофункциональным по отношению к формальдегиду и в условиях некаталитической РО не происходит конденсации N-оксиметилкапролактама.

При температуре 60°C РО в состоящей из капролактама, формальдегида и фенола (в качестве растворителя) системе оказывается реакцией первого порядка (псевдомономолекулярной) по формальдегиду. Приводится эмпирическая формула для расчета константы скорости реакции в пределах молярных соотношений фенол:формальдегид от 2 до 9 и капролактамы:фенол от 5 до 1 [2].

По разработанной методике [2] исследована некаталитическая РО резорцина, 5-метилрезорцина, капролактама и пирролидона с целью получения сравнительных данных о реакционной способности этих соединений. Подтверждена зависимость константы скорости РО по формальдегиду от молярных соотношений исходных компонентов соответственно предложенной [2] эмпирической формуле [3].

Исследование зависимости скорости некаталитической РО от растворителя показала, что реакционная способность капролактама уменьшается в ряду фенол > вода > этиленгликоль. Влияние растворителей на скорость РО объясняется их различным воздействием на формальдегид, а также образованием молекулярных комплексов между капролактамом и растворителями [4].

Для описания некаталитической РО в концентрированных растворах предложена зависимость, связывающая протекание РО с изменением ассоциации в ходе реакции, что дает возможность объяснить механизм реакции при помощи фактического состояния формальдегида в системе [5].

В результате дальнейшего исследования РО приводится методика определения оценок и доверительной области констант в предложенном [2] уравнении эффективной константы скорости РО. Методика основана на принципе максимального правдоподобия и на предположении о нормальном распределении ошибок относительно линии регрессии [6].

Исследовалось влияние ассоциации формальдегида и его реакционных партнеров на кинетику РО. Связывается эффективная константа скорости РО с ассоциацией формальдегида в системе. Приводятся данные относительной ассоциации формальдегида в воде и в феноле [7].

Методом ИК-спектроскопии изучалось влияние формальдегида и капролактама на ассоциацию *n*-пропилового спирта в CCl_4 . Показано, что при молярных соотношениях формальдегид или капролактама: *n*-пропиловый спирт 1:2 и выше сохраняется принципиальная схема ассоциации спирта: мономер - димер - тетрамер, а при более низких молярных соотношениях спирт ассоциируется по схеме: мономер - димер. Выведено уравнение для описания содержания мономерной формы *n*-пропилового спирта в системе капролактама - *n*-пропиловый спирт [8].

Кинетика РО в четырехкомпонентной системе, состоящей из резорцина, капролактама, формальдегида и воды, исследовалась аналогично методике, разработанной для трехкомпонентной системы [2]. Установлена линейная зависимость эффективной константы скорости РО по формальдегиду от концентрации участвующих в реакции компонентов в пределах молярных соотношений резорцин : формальдегид от 1,0 до 2,5, резорцин : капролактама от 1,0 до 4,0 и резорцин : вода от 0,1 до 0,25 [9].

Изменение реакционной способности резорцинов в четырехкомпонентной системе в зависимости от участвующих в реакции компонентов исследовалось путем замены резорцина сланцевыми алкилрезорцинами и 5-метилрезорцином. Приводятся экспериментальные константы скорости РО по формальдегиду. Определены температурные коэффициенты констант скорости реакции и энергии активации [10].

В результате дальнейшего исследования системы, состоящей из резорцина, капролактама, формальдегида и воды, выведены эмпирические формулы для выражения зависимости константы скорости от исходных молярных соотношений компонентов. При избытке капролактама к резорцину реакция proceeds в двух стадиях с различным значением константы скорости РО. Кинетические и калориметрические изменения указывают на параллельное протекание РО резорцина и капролак-

тама. Скорость РО зависит от наличия молекулярных комплексов в системе [II].

Определены экспериментальные константы скорости РО при температурах 50, 55 и 65°C. Вычислены значения энергии активации и температурные коэффициенты константы скорости реакции. Подтверждена сложность механизма РО в четырехкомпонентной системе. Однозначная интерпретация найденных температурных зависимостей оказалась невозможной [I2].

Установлено, что лактамы сильно затормаживают РО резорцинов. Объясняется это образованием комплексов через водородную связь, в результате чего происходит сдвиг электронной плотности в ароматическом ядре [I3, I4].

Так как фенолы, особенно двухатомные, типа резорцина, имеют таутомерные свойства, исследовалось влияние кетоенольного равновесия в некаталитической РО. В качестве модельного соединения использовался ацетилацетон и растворителем — этиленгликоль. Этиленгликоль значительно уменьшает концентрацию енольной формы в ацетилацетоне и влияет на величину константы скорости реакции ацетилацетона с формальдегидом [I5, I6]. В некаталитической РО β-дикетонев важную роль играют также образующиеся молекулярные комплексы [I7].

Исследованием гель-хроматографического разделения двойных и тройных смесей п-крезол-формальдегидных олигомеров на полидекстрановых гелях G-25 и LH-20 выяснено, что гель-хроматография является перспективным методом для разрешения аналитических и препаративных проблем в ходе изучения РО фенолов [I8].

Изучение структуры сложных фенолформальдегидных поликонденсационных смол началось исследованием ИК и ЯМР ^{13}C спектров поликонденсатов диоксиметил-п-крезола. При помощи полученных данных оказалась возможной интерпретация спектров более сложных поликонденсационных смол [I9].

Установлено, что в поликонденсатах резорцина и 5-метилрезорцина основными структурными элементами являются ароматические кольца, связанные орто-орто-(4,6)-метиленовыми группами, а реакционная способность резорцинового кольца в положении 2 незначительна. Капролактамы проявляет, помимо влияния на скорость реакции, направляющее действие, состоящее в ос-

новном в увеличении реакционной способности положения 2 в кольце двухатомного фенола, причем независимо от степени реагирования самого капролактама [20,21].

Кинетика каталитической РО фенола изучалась в безводной среде при температуре 60°C. Найдено, что при изученных условиях РО является реакцией первого порядка по отношению к формальдегиду. Установлено уменьшение активности катализаторов в ряду $\text{KOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH}$ [22,23, 24].

Исследовалась также РО п-кумилфенола и фенола в водном растворе этилового спирта при температуре 50°C. Приводится эмпирическая зависимость для расчета константы скорости. Показано, что каталитическая активность гидроксидов натрия практически одинакова по отношению к фенолу и п-кумилфенолу [25].

Исследования с целью получения соединений, содержащих одновременно комплексообразующие и конденсирующие группы, привели к разработке нового удобного способа синтеза N-оксиметил-ε-капролактама. По комплексообразующей способности N-оксиметилкапролактама существенно не отличается от капролактама, однако, в отличие от последнего, содержит высокореактивную метильную группу, способную вступить в реакцию конденсации [26].

Разработан способ синтеза N-оксиметил-ε-капролактама в нейтральной среде с количественным выходом целевого продукта. В кислой среде получен N,N'-метилендикапролактама. Исследовалось поведение этих соединений в кислой и щелочной средах. Показано, что наряду с разрывом цикла в щелочной среде происходит окисление связанного формальдегида N-оксиметилкапролактама [27].

Получаемые при РО оксиметильные соединения представляют интерес с того аспекта, как они реагируют с различными группами соединений. Модельными соединениями выбрали N-оксиметиллактамы и изучали их реакции с аминами и фенолами.

В первой стадии исследовалась РА пентиламина с N-оксиметил-2-пирролидоном. В качестве основного продукта реакции идентифицирован и выделен в чистом виде пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон) [28].

Далее исследовалась РА пентиламина, додециламина и дигексиламина с 2-пирролидоном и формальдегидом. Предложен механизм РА в слабощелочной среде, согласно которому неизбежной стадией является реакция первоначально образовавшихся метиленаминов с пирролидоном. Определены условия образования алкиламинометилпирролидонов и пределы их термической устойчивости. Показано, что основными продуктами реакции в случае первичных аминов являются алкиламино-бис-(N-метилпирролидоны), в случае же вторичных аминов — алкиламинометилпирролидоны [29].

Исследовалась также РА алифатических аминов с ϵ -капролактамом и формальдегидом. Показано, что в слабощелочной среде выход алкиламинометил- ϵ -капролактама значительно ниже выхода алкиламинометил-2-пирролидона. Предложен синтез пентиламино-бис-(N-метиллактамов) в среде уксусной кислоты. Выделен и охарактеризован физико-химическим анализом пентиламино-бис-(N-метил- ϵ -капролактама) [30]. Структура продуктов РА аминов N-оксиметилпирролидоном и N-оксиметилкапролактамом исследовалась при помощи спектров ПМР и ^{13}C ЯМР. Определены химические сдвиги ^{13}C в четырех впервые выделенных соединениях. Указывается, что общие закономерности в ИК-спектрах промежуточных и конечных продуктов позволяют употреблять ИК-спектроскопию для исследования РА аминов [31].

Исследовались продукты реакции конденсации N-оксиметил- ϵ -капролактама с резорцином в пределе молярных соотношений компонентов от 0,5 до 2,0. Установлено включение цикла капролактама в структуру конденсата, которое является основной реакцией. Продукты реакции исследовались методами спектроскопии ИК и ЯМР. Конденсаты отличались низкой степенью поликонденсации, а их структура оказалась очень чувствительной к изменениям молярных соотношений исходных компонентов. Выяснено, что замещение в резорциновое кольцо происходит в основном в положении 4 и 6, а также в положении 2. Значительная часть N-оксиметилкапролактама связана с различными положениями резорциновых колец через метиленовые группы, лишь в малом количестве могут присутствовать группировки типа $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ [32, 33, 21].

Продукты реакции исследовались также методами тонкослойной хроматографии и денситометрии. Определены содержа-

ния свободного капролактама и его производных в продуктах конденсации при некоторых мольных соотношениях исходных компонентов [34].

Исследовалась реакция резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом и формальдегидом в присутствии ε-капролактама. Определено соотношение реакций амидометилирования и трансоксиметилирования при различных условиях. Показано, что для полного связывания ε-капролактама в продукт амидометилирования целесообразно исходить из реакции резорцина и N-оксиметил-ε-капролактама при избытке резорцина [35].

Проводилось разделение реакционной смеси РА резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом при молярном соотношении 1:0,25. Показано, что продукт РА состоит из двух изомеров N-(1,3-диоксibenзил)-ε-капролактама, которые выделены впервые. Определены структура и предел термической устойчивости этих изомеров [36].

Методами ИК- и ^{13}C ПМР-спектроскопии проанализированы гель-хроматографические фракции пяти поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапролактамом. Показано присутствие 15 различных соединений в этих фракциях [37].

Вышеназванные работы являлись теоретической основой при создании различных модификаций смол и клеев ДФК и решении практических вопросов, связанных с их применением.

Статьи, публикуемые в настоящем сборнике, являются продолжением реферированных исследований.

Л и т е р а т у р а

1. Липина Х.В., Рейспере А.А., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 81-91.

2. Кийслер К.Р., Рейспере А.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, № 311, с. 17-32.

3. Сиймер К.Ю., Кийслер К.Р. Тезисы докладов. - Республ. научная конференция "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1971, с. 50-55.

4. Кийслер К.Р., Рейспере А.А., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 115-126.

5. Кийслер К.Р., Старкопф Ю.А. Тезисы докладов. - Республ. научная конференция "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 19-22.

6. Старкопф Ю.А., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 133-137.

7. Кийслер К.Р., Старкопф Ю.А., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 139-144.

8. Яэтма Р.Э., Капс Т.К., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 35-41.

9. Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, № 311, с. 33-42.

10. Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, № 311, с. 43-56.

11. Сиймер К.Ю., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 93-102.

12. Сиймер К.Ю., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 103-114.

13. Сиймер К.Ю. Автореферат диссерт.-"Исследование гидроксиметилирования резорцинов и лактамов", 1973, с.4.

14. Кийслер К.Р., Вабаоя Ю.Ф., Сиймер К.Ю. Тезисы докладов. - Республ. научная конференция "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 23-25.

15. Аарна А.Я., Кёзель А.Ф., Кийслер К.Р. Тезисы докладов. - Республ. научная конференция "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 26-29.

16. Аарна, А.Я., Кёзель, А.Ф., Кийслер, К.Р. Finn. Chem. Lett., 1975, p. 102-104.

17. Аарна А.Я., Кийслер К.Р., Кёзель А.Ф. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 53-62.

18. Тедер Ю.Т., Липпмаа Х.В., Капс Т.К., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 69-79.

19. Липпмаа Х.В., Кийслер К.Р., Пехк Т.И. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 81-91.

20. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 93-107.

21. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. Тезисы докладов. - Республ. научная конференция "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 30-31.

22. Кийслер К.Р., Силланд Х.А., Алас Э.Х. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 127-136.

23. Силланд Х.А., Процив А.Д. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 69-74.

24. Силланд Х.А., Богданова Т.С. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 75-79.

25. Кийслер К.Р., Косе А.А., Капс Т.К., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 93-100.

26. Таннер Ю.А., Аарна А.Я., Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р. Тезисы докладов. - Республ. научная конференция "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 56-57.

27. Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 53-60.

28. Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 81-87.

29. Кристьянсон П.Г., Суурпере А.О., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 89-96.

30. Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 43-52.

31. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 67-72.

32. Таннер Ю.А., Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 61-68.

33. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 109-122.

34. Раудсепп Х.Э., Капс Т.К. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 123-132.

35. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 53-60.

36. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, №405, с. 61-66.

37. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 73-91.

E. Räämet, I. Ründal, U. Saar

Hydroxy- and Amidomethylation Reactions of
Resorcinols

Summary

This paper is a review on a series of studies made in the Oil Shale Chemistry and Synthesis Research Laboratory and covers the following topics:

1) kinetics of the non-catalytic and catalytic hydroxymethylation reaction of resorcinol and derivatives,

2) influence of the state of formaldehyde and electronic effects in phenols on the kinetics of hydroxymethylation reaction,

3) amidomethylation of amines and resorcinol with N-hydroxymethyl - ϵ - caprolactam and N-hydroxymethyl - 2-pyrrolidone,

4) the structure determination of hydroxymethylation, amidomethylation and polycondensation products by means of IR-, ^{13}C and ^1H NMR spectroscopy.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение УП. Исследование реакции 5-метил-резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом

В наших предыдущих сообщениях [1,2] было показано, что для получения продукта амидометилирования целесообразно исходить из реакции резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом при избытке резорцина. Это поддерживает приведенное в литературе [3] мнение, что при амидометилировании N-оксиметиламидами можно избежать связывания формальдегида с реакционным партнером, имеющим более высокий нуклеофильный потенциал.

Но в то же время при амидометилировании аминов нами было показано [4,5], что первичными продуктами реакции являются метиленовые производные аминов независимо от амидометилирующего реагента: N-оксиметилпирролидона или 2-пирролидона с формальдегидом. Это, видимо, связано с более высоким нуклеофильным потенциалом аминов по сравнению с резорцином.

Продукт амидометилирования образуется при дальнейшей реакции метиленаминов с пирролидоном.

Такой механизм амидометилирования исключается при реакции резорцина с формальдегидом и капролактамом, так как образующийся резорцинформальдегидный олигомер с капролактамом в дальнейшем не реагирует [1]. Так как реакционная способность 5-метилрезорцина значительно выше, чем резорцина [6], представляет интерес исследование механизма реакции амидометилирования 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом. Изучению этого вопроса, а также выделению продуктов амидометилирования и определению их структуры посвящено настоящее сообщение

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ применяли высушенный в вакууме 5-метилрезорцин (МР) (E. Merck, Darmstadt), 34, 1-процентный формалин (ФА), полученный при растворении параформа (Laborchemie Apolda) в воде, ϵ -капролактама (КЛ), перекристаллизованный из толуола, и N-оксиметил- ϵ -капролактама (МКЛ), полученный в среде кипящего бензола из ϵ -капролактама и формалина и перекристаллизованный из этилового эфира (молекулярный вес 146, содержание азота 9,85%, содержание связанного формальдегида 6,85 мэкв/г). Опыты проводили при температуре 80°C в смеси исходных компонентов и за ходом реакции следили по исчезновению МКЛ или ФА из реакционной смеси во времени.

В качестве основного метода анализа использовали спектроскопию ПМР аналогично нашему предыдущему сообщению [1]. Основные экспериментальные результаты приведены в таблице I. Приведенное в таблице распределение метиленовых групп в действительности определяет соотношение реакций амидометилирования и трансоксиметилирования. Как видно из таблицы I, реакция МР с МКЛ идет в основном по механизму амидометилирования.

МР в присутствии КЛ реагирует с ФА только по механизму оксиметилирования. Следовательно, обязательным условием для получения мономерного продукта амидометилирования или связывания капролактама в структуру поликонденсата является реакция 5-метилрезорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом, как и в случае резорцина [1].

Реакционная смесь, полученная при конденсации МР с МКЛ (1:0,25) при температуре 80°C в течение 6 часов (до исчезновения сигнала от протонов связанного формальдегида МКЛ на спектре ПМР) подвергалась селективной экстракции.

Непрореагировавший МР вымывали из реакционной смеси пятикратным экстрагированием водой.

На фиг. 1 приводится спектр ПМР продукта амидометилирования в пиридине после выделения МР, а в таблице 2 - его характеристика.

Как видно из спектра и таблицы, продукт амидометилирования является смесью двух изомеров N-(5-метил-1,3-ди-

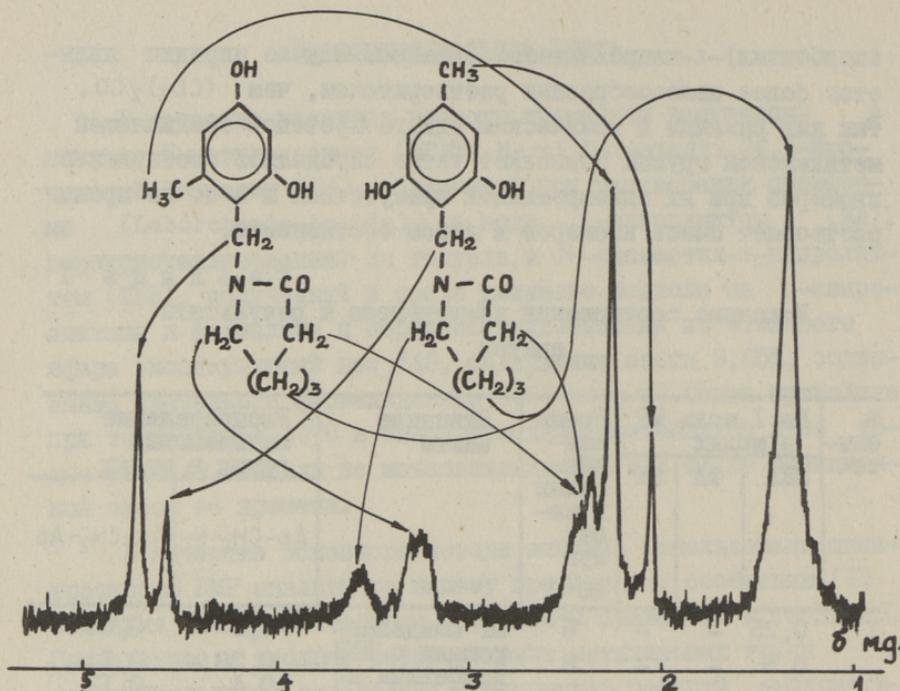
оксибензил)-ε-капролактама. В данном случае пиридин является более целесообразным растворителем, чем $(CD_3)_2CO$, так как разница в химическом сдвиге протонов соединяющей метиленовой группы позволяет четко определить соотношение изомеров при их одновременном присутствии и в то же время растворяет смесь изомеров в любом соотношении.

Т а б л и ц а I
Исходные соотношения компонентов и результаты опытов

№ опыта	На 1 моль МР в молях			Время конденсации в часах при 80°C	Описание опыта	Распределение метиленовых групп в молях	
	МКЛ	ФА	КЛ			Ar-CH ₂ -N-	Ar-CH ₂ -Ar
1	0,25	-	-	6	МР конденсировали с МКЛ, прибавляя по 0,25 моля	> 0,2	< 0,05
	0,5	-	-	8		0,38 -	0,1 -
	0,75	-	-	9		-0,4	-0,12
	1	-	-	16		0,54	0,21
2	-	0,5	-	2	МР конденсировали с 0,5 молем ФА, затем с МКЛ, прибавляя по 0,25 моля	0,65 -	0,3 -
	0,25	-	-	4		-0,7	-0,35
	0,5	-	-	3		-	0,5
3	-	-	0,75	1	МР конденсировали в присутствии КЛ с ФА, прибавляя по 0,25 моля	0,2	0,55
	-	0,25	-	2		0,4	0,6
	-	0,5	-	2		-	-
	-	0,75	-	2		-	-

Из таблицы видно, что выход продукта amidометилирования выше, чем в случае резорцина [2]. Это связано с худшей растворимостью продукта в воде, содержащей непрореагировавший МР.

При amidометилировании МР N-оксиметил-ε-капролактамом выход 2-изомера выше, чем в случае резорцина (28-32% и 19-21%, соответственно), а соотношение изомеров в продукте amidометилирования в ходе экстракции водой менее измени-



Фиг. 1. Спектр ПМР смеси *N*-(5-метил-1,3-диоксибензил-2)- ϵ -капролактама и *N*-(5-метил-1,3-диоксибензил-4)- ϵ -капролактама.

ется в пользу увеличения содержания 2-изомера в смеси изомеров.

Для разделения смеси изомеров *N*-(5-метил-1,3-диоксибензил)- ϵ -капролактама целесообразным растворителем является ацетон. В нерастворимую часть концентрируется *N*-(5-метил-1,3-диоксибензил-4)- ϵ -капролактam, а в растворимую *N*-(5-метил-1,3-диоксибензил-2)- ϵ -капролактam.

При дальнейшем разделении приблизительно 70%-ного концентрата 2-изомера в ацетоне чистый *N*-(5-метил-1,3-диоксибензил-2)- ϵ -капролактam получается в виде нерастворимой части, а растворимая часть содержит 50-60% 2-изомера. Для разделения концентрата 2-изомера более эффективным растворителем оказался 25% раствор этилового спирта в воде. При этом *N*-(5-метил-1,3-диоксибензил-2)- ϵ -капролактam концентрируется в нерастворимую часть, а растворимая часть содержит его только 20-25%.

Таблица 2

Характеристика продукта амидометилирования

№ п.п.	Наименование	Результат
1	Выход от теоретического после экстракции водой, %	80-84
2.	Содержание 2-изомера, % (ИМР) до экстракции	28-32
	после экстракции	32-35
3	Молекулярный вес растворимой в ацетоне части (соотношение изомеров I:I)	247-249
4	Содержание 5-метилрезорцина по данным тонкослойной хроматографии, %	3,2
5	Содержание азота, %	5,55-5,71

Таблица 3

Химические сдвиги протонов N-(5-метил-1,3-диоксibenзил)-ε-капролактамов

Соединение	Растворитель	Химический сдвиг протонов, м.д. от гексаметилендиоксиана				
		CH ₂ (от ФА)	ε-капролактam			CH ₃ 5-метил-резорцин
			CH ₂ (N)	CH ₂ (CO)	(CH ₂) ₃	
N-(5-метил-1,3-диоксibenзил-2)-ε-капролактam	(CD ₃) ₂ CO	4,37	3,65	2,45	1,59	2,05
	пиридин	4,62	3,57	2,31	1,31	2,04
N-(5-метил-1,3-диоксibenзил-4)-ε-капролактam	(CD ₃) ₂ CO	4,42	3,42	2,45	1,59	2,21
	пиридин	4,76	3,27	2,40	1,31	2,26

Необходимое число экстракций для разделения изомеров определялось по изменению соотношения их на спектрах ИМР. Химические сдвиги протонов выделенных соединений приведены в таблице 3. Полученные соединения легко растворяются в пиридине, химические сдвиги N-(5-метил-1,3-диоксibenзил-4)-ε-

-капролактама в $(CD_3)_2CO$ получены от смесей изомеров в различных соотношениях. В $(CD_3)_2CO$ химические сдвиги протонов чистых соединений и их смеси совпадают. Видно, что присутствие метильной группы в молекуле резорцина оказывает существенное влияние на химический сдвиг протонов и растворимость изомеров. Так сигналы протонов соединяющей метиленовой группы изомеров резорцина [2] и 5-метилрезорцина на спектре ПМР поменялись местами.

Дополнительно определенные химические сдвиги протонов соединяющей метиленовой группы N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактамов в пиридине, оказались следующими: у 2-изомера - 4,64 м.д., у 4-изомера - 4,44 м.д.

В случае 5-метилрезорцина в ацетоне хуже растворяется 4-изомер, а в случае резорцина 2-изомер [2]. В то же время в водном растворе этилового спирта в обоих случаях лучше растворяется 4-изомер.

Далее исследовали термическую устойчивость полученных N-(5-метил-1,3-диоксибензил)-ε-капролактамов. В таблице 4 приведены результаты термического разложения смеси изомеров при 150°C, так как при более низких температурах она не подвергается плавлению.

Т а б л и ц а 4

Результаты термического разложения

Время в часах	Спектры ПМР		
	Распределение метиленовых групп, %		Содержание 2-изо- мера от Ar-CH ₂ -N-, %
	Ar-CH ₂ -N-	Ar-CH ₂ -Ar	
0	100	0	32-35
1	85	15	32-37
2	80	20	37-40
3	66	34	38-42
4	50	50	44-52
6	33	67	62-70
8	23	77	85-90

Термическое разложение чистых изомеров трудно исследовать, так как их температуры плавления высоки (2-изомер - 200-226°C, 4-изомер - 185-200°C). Так, порошок 4-изомера после выдерживания в течение нескольких часов при 150°C

расплавлялся до однородного состояния лишь при разложении 40-45% его. В то же время термическое разложение 4-изомера показало, что образования 2-изомера не наблюдается, т.е. изомеризации в ходе разложения не происходит.

Далее, из таблицы 4 видно, что 2-изомер более термоустойчив, чем 4-изомер, а смесь N-(5-метил-1,3-диоксибензил)-ε-капролактамов менее термоустойчива, чем смесь N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактамов [2].

В в о д н

1. Исследована реакция 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом и формальдегидом в присутствии капролактама.

2. Показано, что для максимального связывания ε-капролактама в продукт амидометилирования необходимо исходить из реакции 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом при избытке 5-метилрезорцина.

3. Приведены результаты разделения реакционной смеси, полученной при амидометилировании 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом (1:0,25).

4. Показано, что продукт амидометилирования состоит из двух изомеров N-(5-метил-1,3-диоксибензил)-ε-капролактама, и приведена его характеристика.

5. Выделены впервые N-(5-метил-1,3-диоксибензил-2)-ε-капролактамы и N-(5-метил-1,3-оксибензил-4)-ε-капролактамы и определена их структура методом ПМР.

Л и т е р а т у р а

1. Кристьянсон Ц.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 53-60.

2. Кристьянсон Ц.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 61-66.

3. Неллманн, Н. "Angew. Chem.", 1957, 69, 463-471.

4. Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 81-87.

5. Кристьянсон П.Г., Суурпере А.О., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 89-96.

6. Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р., Аарна А.Я. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, № 270, с. 29-39.

P. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidomethylation Reaction VII

Reaction of 5-Methylresorcinol with N-Hydroxymethyl- ϵ -Caprolactam

The results of the investigation of the reaction of 5-methylresorcinol with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam or with formaldehyde in the presence of ϵ -caprolactam have been described. The ratio of amidomethylation and hydroxymethylation reactions have been ascertained.

The results of the separation of the product of the amidomethylation reaction of 5-methylresorcinol with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam (1:0,25) have been presented. The product consisting of two isomers of N-(5-methyl-1,3-dihydroxybenzyl)- ϵ -caprolactam N-(5-methyl-1,3-dihydroxybenzyl-2)- ϵ -caprolactam and N-(5-methyl-1,3-dihydroxybenzyl-4)- ϵ -caprolactam has been separated and identified.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

К. Ю. Сиймер, П. Г. Кристьянсон

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение УШ

Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил- -ε-капролактамом в присутствии щелочи

В наших предыдущих сообщениях [1,2,3] показано, что в реакционной смеси резорцина или 5-метилрезорцина и N-оксиметил-ε-капролактама основной реакцией является амидометилирование (образование мономерных N-(1-3-диоксибензил)-ε-капролактамов или включение капролактама в структуру резорцинформальдегидного олигомера). В то же время в присутствии NaOH реакция тех же исходных веществ протекает по механизму трансоксиметилирования [1], но скорость этой реакции на несколько порядков ниже по сравнению с реакцией оксиметилирования резорцина с формальдегидом в присутствии капролактама [4]. Поэтому представляет интерес более детальное исследование влияния щелочи на механизм и кинетику реакций резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом или с формальдегидом в присутствии капролактама. При этом надо иметь в виду существование равновесной реакции образования-разложения N-оксиметил-ε-капролактама при тех же условиях, а также характеризовать ее количественно, что не учитывалось в наших ранних исследованиях реакции оксиметилирования капролактама в водных растворах [5]. Изучению вышеприведенных вопросов и посвящено настоящее сообщение.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли резорцин (Р) (марка ч.д.а.), высушенный в вакууме 5-метилрезорцин (5-МР) (E. Merck, Darmstadt), 3I, 1%

ный формалин (ФА), полученный при растворении параформа (Laborchemie Arola) в воде, ϵ -капролактама (КЛ), перекристаллизованный из толуола и N-оксиметил- ϵ -капролактама (МКЛ), полученный в среде кипящего бензола из ϵ -капролактама и формалина и перекристаллизованный из этилового эфира (молекулярный вес 146, содержание азота 9,85%, содержание связанного формальдегида 6,85 мэкв/г).

При исследовании равновесной реакции образования-разложения МКЛ приготовили водные растворы МКЛ или КЛ и ФА в эквимольных соотношениях, концентрацией компонентов 1,46-6,98 моль/кг в присутствии и без NaOH. За ходом реакции следили по изменению содержания ФА в реакционной смеси во времени гидроксиламинным методом [6].

Анализ экспериментальных данных по интегральным кривым и равновесным концентрациям показывает, что данная реакция описывается как обратимая реакция второго порядка [7]. Константа равновесия для реакции $\text{КЛ} + \text{ФА} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{МКЛ}$ выражается уравнением

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\overline{\text{МКЛ}}]}{[\overline{\text{КЛ}}] [\overline{\text{ФА}}]}$$

в котором равновесные концентрации $[\overline{\text{МКЛ}}]$ и $[\overline{\text{КЛ}}]$ вычисляются по исходному составу раствора и равновесной концентрации $[\overline{\text{ФА}}]$.

Как видно из таблицы I, при выбранных условиях опыта равновесие существенно сдвинуто в сторону образования МКЛ (среднее значение константы равновесия K равно $4,7 (\text{моль/кг})^{-1}$ при 30°C и $8,4 (\text{моль/кг})^{-1}$ при 40°C). Относительно низкая зависимость константы равновесия от температуры свидетельствует о небольшом изменении энтальпии при реакции образования МКЛ, что согласуется с результатами наших прямых калориметрических исследований (4 ккал/моль) [8].

В то же время наблюдается некоторое увеличение значения константы равновесия при повышении концентрации компонентов, которое становится более заметным в области особенно высоких концентраций (содержание воды в системе 0-30%).

Т а б л и ц а I

Значения констант скорости и равновесия реакции образования -разложения
N-оксиметил- ξ -капролактама

Исходные концентрации компонентов					рН исход- ного раст- вора	Тем- пе- ра- тура, °С	Константы скорости и равновесия							
МКЛ	КЛ	ФА	NaOH	H ₂ O			МКЛ	КЛ	ФА	NaOH	моль/кг	k_1 , моль/ кг час	k_{2-1} час	К, (моль/кг) ⁻¹ по рав- новес- ным конц.
I	-	-	-	-	6,98	-	-	-	-	13,7	-	-	6,6	-
I	-	-	-	4,2	4,58	-	-	-	-	19,2	0,429	0,089	4,8	4,9
-	I	I	-	3,8	-	4,77	4,77	-	-	18,6	0,440	0,089	4,9	-
I	-	-	0,05	4,2	4,52	-	-	0,223	-	18,2	> 228	> 42	5,5	-
I	-	-	-	10,0	3,09	-	-	-	-	22,5	0,326	0,0660	4,9	5,1
-	I	I	-	10,0	3,09	-	-	-	-	22,8	0,338	0,0707	4,8	-
I	-	-	0,05	10,2	3,03	-	-	0,169	-	22,2	> 228	> 42	5,2	-
-	I	I	-	20,0	-	1,99	1,99	-	-	28,3	-	-	4,5	-
-	I	I	0,0036	20,0	-	1,99	1,99	0,0072	-	28,5	6,28	1,42	4,4	-
-	I	I	-	30,0	-	1,46	1,46	-	-	33,4	-	-	4,1	-
-	I	I	0,0031	30,0	-	1,46	1,46	0,0045	-	33,1	6,87	1,65	4,2	-
-	I	I	-	10,2	-	3,08	3,08	-	-	19,9	2,2 [°] 10 ⁻³	3,4 [°] 10 ⁻⁴	6,6	-
-	I	I	0,0075	10,1	-	3,07	3,07	0,023	-	17,7	4,21	0,494	8,5	-
-	I	I	0,018	10,1	-	3,07	3,07	0,055	-	17,7	14,3	1,68	8,5	7,9
I	-	-	0,018	10,1	3,07	-	-	0,055	-	18,2	14,6	1,81	8,1	-

Результаты опытов показывают сильную зависимость скорости реакции КЛ с ФА от pH раствора. Так, например, присутствие уже 0,0075 моля NaOH на 1 моль КЛ приводит к увеличению константы скорости примерно в 2000 раз. Константы скорости реакции приблизительно линейно зависят от концентрации гидроксильных ионов в растворе.

Далее исследовалась реакция резорцина или 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом при 80°C и влияние NaOH на реакцию. За ходом реакции следили по спектрам ПМР (спектрометр TESLA BS 487 с с рабочей частотой 80 МГц) в растворе (CD₃)₂CO по количественному изменению интенсивности сигналов от протонов связанного формальдегида при 4,80 м.д. (МКЛ), при 4,29–4,42 м.д. (продукт реакции амидометилирования) и при 3,65–3,79 м.д. с появлением сигнала CH₂(N) образующегося свободного КЛ при 3,10 м.д. (продукт реакции поликонденсации).

Из экспериментальных данных следовало, что уменьшение содержания МКЛ в системе описывается реакцией первого порядка. Методом регрессионного анализа вычислили значения экспериментальной константы скорости $k_{эфф}$. Условия опытов и основные результаты приведены в таблице 2.

Результаты опытов показывают, что в присутствии NaOH реакция протекает только по механизму трансоксиметилирования (переход оксиметильной группы от МКЛ к Р), скорость которой значительно ниже скорости реакции амидометилирования. Следовательно, в присутствии NaOH предпочтительно происходит разложение МКЛ, и найденные экспериментальные константы скорости в сущности являются константами скорости разложения МКЛ. По величине они сравнимы со значениями k_2 , приведенными в таблице I для разложения МКЛ в нейтральной среде. Это вполне логично, так как прибавление NaOH к реакционным смесям, содержащим резорцины, при проведенных опытах увеличивает pH только до 7,5 – 8,0 из-за буферных свойств резорцинов.

В реакции резорцинов с МКЛ в присутствии щелочи сохраняется общий механизм образования резорцинформальдегидного олигомера через стадию образования оксиметилрезорцинов [9]. Отсутствие сигнала от протонов при 4,52 м.д. (свя-

Таблица 2

Характеристика реакций резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом при 80°C

№ опыта	Резорцин	Исходные концентрации компонентов						Характер реакции (х)	Константа скорости разложения МКЛ $k_{эфф}$, час ⁻¹	
		в молярных соотношениях			моль/кг					
		Р	МКЛ	NaOH	Вода	[Р] ₀	[МКЛ] ₀			[NaOH] ₀
1	P	I	0,25	-	-	6,85	1,71	-	A	2,31
2	P	I	0,5	-	-	5,50	2,75	-	A	0,88
3	P	I	0,75	-	-	4,60	3,45	-	A+Г(х)	0,32
4	P	I	0,5	0,01	0,03	5,47	2,74	0,055	T	0,09
5	P	I	0,5	0,05	0,16	5,36	2,68	0,268	T	0,12
6	P	I	0,5	0,15	0,47	5,09	2,55	0,764	T	0,22
7	P	I	0,25	0,1	0,36	6,43	1,61	0,643	T	0,30
8	5-МР	I	0,25	-	-	6,25	1,56	-	A+Г(х)	0,61
9	5-МР	I	0,5	-	-	5,11	2,56	-	A+Г(х)	0,32
10	5-МР	I	0,5	0,05	0,16	4,98	2,49	0,245	T	0,09
11	P	I	0,5	-	2,0	4,56	2,28	-	A	0,58
12	P	I	0,5	0,05	2,1	4,46	2,23	0,223	T	0,12
13	P	I	0,5	0,05	10,2	2,69	1,35	0,135	T	0,07

х) А - реакция амидометилрования, Т - реакция трансоксиметилрования;

хх) первая преобладающая.

занного формальдегида в оксиметилрезорцинах) не является свидетельством низкого значения константы скорости этой реакции, а подтверждает низкую скорость разложения МКЛ по сравнению с дальнейшими реакциями оксиметилирования и поликонденсации.

Реакция 5-МР или Р с МКЛ в присутствии щелочи имеет примерно одинаковую константу скорости (сравн. опыты 5 и 10), несмотря на высокую реакционную способность 5-МР по сравнению с Р в некаталитической реакции с ФА в присутствии КЛ [8]. Это подчеркивает, что лимитирующей является скорость разложения МКЛ, а не реакционная способность самого резорцина. В реакции амидометилирования 5-МР по реакционной способности уступает резорцину (сравн. опыты 1, 2 и 8, 9), однако в случае 5-МР уменьшение содержания МКЛ характеризует суммарную скорость реакций амидометилирования с параллельно протекающим трансоксиметилированием [3].

Для сравнения были проведены опыты, при которых вместо МКЛ в исходной реакционной смеси использовали капролактам и формалин.

Так как изучение реакции Р с ФА в присутствии КЛ при 80°C является трудно осуществимым из-за большой скорости, были проведены опыты при 40°C, результаты которых приведены в таблице 3. $k_{эфф}$ является константой скорости псевдомономолекулярной реакции уменьшения содержания непрореагировавшего формальдегида. Параллельно снимались спектры ПМР для наблюдения за изменением состава реакционных смесей во времени.

Результаты этих опытов свидетельствуют о сильном влиянии щелочи на кинетику протекающих реакций.

Присутствие NaOH в реакционной смеси вызывает быстрое исчезновение (в течение 5-10 минут) ФА, причиной которого является почти количественное образование оксиметилрезорцинов. В течение 1-2 часов содержание оксиметилрезорцинов составляет 60-90% от теоретического, после чего заметно увеличивается доля реакции поликонденсации. Медленное протекание реакции поликонденсации подтверждает относительную стойкость оксиметилрезорцинов в щелочной среде [9].

Т а б л и ц а 3

Влияние щелочи на скорость реакции резорцина с формальдегидом в присутствии ϵ -капролактама

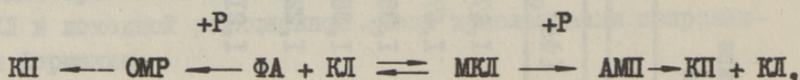
Р		Исходные концентрации компонентов				МОЛЬ/КГ			рН исходного раствора	кэфф. час ⁻¹
		КЛ	ФА	ИОН ВОДА	[Р] ₀	[КЛ] ₀	[ФА] ₀	[NaOH] ₀		
I	-	0,5	-	10	3,28	-	1,67	-	5,3	0,18
I	-	0,5	0,05	10	3,25	-	1,67	0,163	7,7	55
I	0,5	0,5	-	10	2,76	1,38	1,39	-	5,6	0,13
I	0,5	0,5	0,05	10	2,75	1,37	1,38	0,138	7,9	59
I	I	0,5	-	10	2,40	2,40	1,22	-	5,7	0,10
I	I	0,5	0,05	10	2,38	2,38	1,21	0,119	8,4	26

В опытах без щелочного катализатора замечено общее уменьшение скорости протекающих реакций. Для реакционных смесей характерны медленный расход ФА на образование оксиметилрезорцинов, прохождение содержания их через максимум (~40% от теоретического) и относительно интенсивное образование продуктов поликонденсации, которое заметно уже в начальной стадии опытов (при содержании непрореагировавшего ФА около 60%).

Итак, щелочной катализ реакции резорцина с формальдегидом вызывает заметное увеличение отношения скоростей оксиметилирования и поликонденсации.

По спектрам ПМР не обнаружено влияния КЛ на динамику изменения состава реакционных смесей.

На основе результатов опытов можно предложить следующую общую схему протекания реакций в системах, содержащих резорцины, N-оксиметил-ε-капролактam, ε-капролактam, формальдегид:



где АМП – продукты амидометилирования резорцинов,

ОМР – оксиметилрезорцины,

КП – продукты поликонденсации.

Приведенная упрощенная схема иллюстрирует сложную совокупность параллельно и последовательно протекающих реакций. Естественно, константы скорости каждой реакции зависят от исходного состава, pH и температуры реакционной системы.

В ы в о д ы

1. Исследовано влияние щелочи на реакцию резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактamом и формальдегидом в присутствии ε-капролактама.

2. Определены значения констант скорости и равновесия в реакции образования-разложения N-оксиметил-ε-капролактама в водных растворах.

3. Доказано, что скорость реакции резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактamом в присутствии щелочи определяется

скоростью разложения N-оксиметил-ε-капролактама.

4. Показана резкая зависимость скорости реакций образования-разложения N-оксиметил-ε-капролактама и оксиметилирования резорцинов от pH реакционных смесей.

5. Приведена обобщенная схема реакций для систем, содержащих резорцины, N-оксиметил-ε-капролактамы, ε-капролактамы и формальдегид.

Л и т е р а т у р а

1. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 53-60.

2. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 61-66.

3. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 13-20.

4. Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, № 311, с. 33-41.

5. Кийслер К.Р., Рейспере А.Р., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 115-125.

6. Силланд Х.А. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961.

7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1969, с. 171.

8. Сиймер К.Ю., Кийслер К.Р. Доклады республиканской научной конференции "Синтез феноло-форм. клеевых смол и стар. клеевого соединения", Таллин, 1971, с. 50-55.

9. Катано, С., Нигосе, У., Накатсука, Т. J. Japan Wood Research Society, 1974, 20, 3, 133-137.

Amidomethylation Reaction VIII

Reaction of Resorcinols with N-Hydroxymethyl- ϵ -
Caprolactam in the Presence of Alkali

The influence of alkali on the reaction of resorcinol and 5-methylresorcinol with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam and formaldehyde in the presence of ϵ -caprolactam has been investigated. The values of rate constants and the equilibrium constant of the N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam composition-decomposition reaction in water solution have been determined. The reaction rate of resorcinols with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam in the presence of alkali is limited by the rate of decomposition of N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam. The general scheme of reactions for the systems containing resorcinols, N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam, ϵ -caprolactam and formaldehyde has been presented. It has been shown that the rate of N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam composition-decomposition reaction and hydroxymethylation reaction of resorcinols is strongly dependent on pH.

УДК 678.632*523*21+547.466.3:543.422.23

Х. В. Липшаа, Т. И. Пехк, П. Г. Кристьянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Сообщение У

Определение состава хроматографических фракций
поликонденсатов 5-метилрезорцина с N-оксиметил-
капролактамом

В предыдущем сообщении этой серии [1] методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C изучались хроматографические фракции поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапролактамом. Резорцин как первый член гомологического ряда был избран первым модельным веществом при изучении состава поликонденсатов сланцевых двухосновных фенолов с N-оксиметилкапролактамом. Ввиду того, что основным компонентом сланцевых водорастворимых двухосновных фенолов является 5-метилрезорцин, в данной работе исследуются поликонденсаты этого фенола с N-оксиметилкапролактамом. Первая попытка определить структуру 5-метилрезорциновых поликонденсатов с формальдегидом в присутствии капролактама и без него была сделана нами в [2]. Анализ сложных спектров суммарных смол оказался затруднительным и по ЯМР спектрам ^{13}C удалось определить лишь типы замещения в ароматических кольцах.

Экспериментальная часть. Поликонденсаты 5-метилрезорцина (Op) с N-оксиметилкапролактамом (МКЛ) синтезировались в расплаве при 80°C в течение 8 часов с исходными молярными соотношениями Op:МКЛ=I:0,5 для I и I:I для II. По-

ликонденсаты I и II фракционировались на сефадексе LH-20 по методике, описанной в [I] с УФ детектированием. ИК-спектры полученным фракциям или их суспензиям в парафиновом масле сняты на UR-20. Спектры ЯМР ^{13}C фракций сняты в пиридиновом растворе на спектрометре Брукер WH-90. Химические сдвиги рассчитаны от TMS, но измерены от сильных линий пиридина.

Результаты опытов и их обсуждение. Хроматограммы поликонденсатов I и II подобны хроматограммам резорциновых поликонденсатов [I], с хорошим разрешением и той же последовательностью вытеснения компонентов поликонденсатов. Общий материальный баланс хроматографирования дается в таблице I.

Т а б л и ц а I

Материальный баланс хроматографирования

№ фракции Поликонденсат	I	II	III	IV	V	VI	VII	Всего вес. %
I (Op:MKЛ=I:0,5)	0,9	9,2	36,4	40,2	7,4	0	1,4	95,5
II (Op:MKЛ=I:I)	3,2	11,2	34,0	20,0	12,3	6,7	7,8	95,2

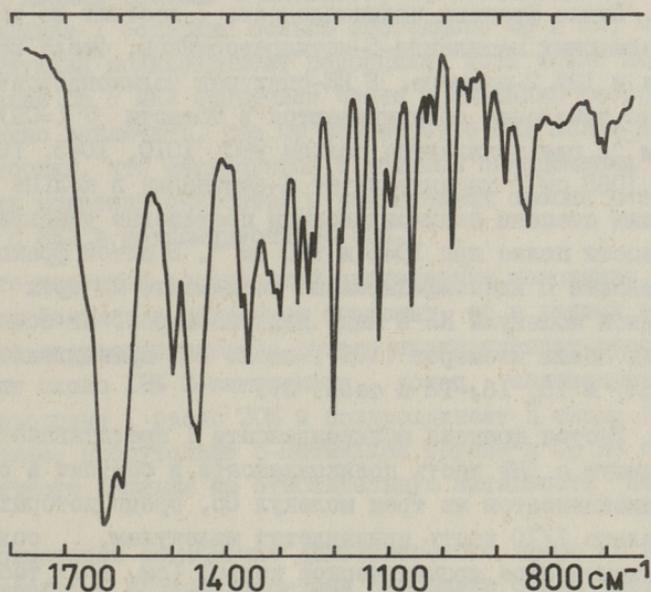
В материальный баланс введена поправка на содержание во фракциях малого остатка диметилформамида (ДМФ).

Почти все хроматографические фракции содержат несколько различных компонентов, как было и в случае резорциновых смол. Соединения, содержащие капролактамы (КЛ), концентрируются в основном в первых фракциях, за исключением соединений с гораздо большей молекулярной массой, в которых КЛ является концевой группой. В случае соединений с одинаковой молекулярной массой вытесняются из колонны в первую очередь, как правило, соединения, содержащие КЛ. Обнаруживается также, что в случае изомерных пар, соединения с 2-замещенными ароматическими кольцами концентрируются в первой половине соответствующей фракции.

По ЯМР-спектрам углерода- ^{13}C определен состав хроматографических фракций.

I. Первая фракция обеих поликонденсатов состоит из диметиленового эфира капролактама [I].

2. Вторая фракция содержит свободный КЛ и непрореагировавший МКЛ. Часть диметиленового эфира КЛ также попадет в эту фракцию. Из продуктов реакции Ор с МКЛ обнаруживаются в этой фракции два изомера (2,4- и 4,6-) соединения одной молекулы Ор с двумя молекулами КЛ (см. № 8 и 9, табл.2). Часть 4,6- изомера удалось получить в кристаллическом виде и его ИК-спектр приведен на фиг. 1. Характеристичной для 4,6-замещения в кольце Ор является полоса при 1060 см^{-1} .



Фиг. 1. ИК-спектр N,N' -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-4,6-диметил]-ди- ϵ -капролактама в парафиновом масле.

3. Третья фракция почти чистая смесь изомеров N -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-4-метил]-капролактама (около 3/4) с более интенсивными ИК-полосами при 850, 983, 1070, 1153, 1180, 1200, 1268, 1285, 1333, 1510, 1590, 1620 см^{-1} и N -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-2-метил]-капролактама (около 1/4) с характерными ИК-полосами при 735, 830, 1080, 1212 см^{-1} . Около 5% этой фракции принадлежит соединению из двух молекул Ор и одной молекулы КЛ, причем одно кольцо Ор является 2-замещенным (см. № 6,7 и 10 в табл. 2).

4. Четвертая фракция поликонденсата I почти чистый 5-метилрезорцин (Op) с незначительным количеством примесей, которые в интерпретируемом количестве появляются в соответствующей фракции поликонденсата II. Эти соединения содержат две молекулы Op, соединенные 4,6-метиленовыми группами, и одну молекулу Кл, присоединенную к кольцу Op либо в положении 2, либо в положении 4, (см. № II, I2 в таблице 2).

5. Пятая фракция поликонденсата I состоит из смеси двух изомерных метиленди-5-метилрезорцинов, около 88% 4-изомера и 12% 2-изомера. В ИК-спектрах поликонденсатов Op основные изменения обнаруживаются в области β ($=\text{CH}$) 900-1100 см^{-1} , где появляются полосы 990, 1010, 1045, 1065 см^{-1} . Полоса 1065 см^{-1} характеризует 4-замещения в кольце Op. При повышении степени поликонденсации постепенно уменьшаются интенсивности полос при 1045 и 990 см^{-1} . В пятой фракции поликонденсата II идентифицировано соединение из трех молекул Op и одной молекулы Кл в виде двух изомеров. Из общего содержания обеих изомеров (13%), около 88% принадлежит 4-изомеру (см. № I5, I6, I3 в табл. 2).

6. Шестая фракция поликонденсата I представляет собой вытесняемую с ДМФ часть поликонденсата и состоит в основном из поликонденсатов из трех молекул Op, среди которых приблизительно 1/10 часть принадлежит молекулам, содержащим одно 2-замещенное ароматическое кольцо (см. № I7, табл. 2). Соединений с Кл не обнаруживается.

При хроматографировании поликонденсата II собирали одну дополнительную фракцию перед фракцией ДМФ, которая содержит более высокомолекулярные поликонденсаты Op со следами присоединенного Кл.

Последняя, вытесняемая с ДМФ фракция поликонденсата II, не содержит связанного Кл. Отношение интенсивностей линий углеродных атомов с гидроксильными группами $\text{C}_{1,3}$ концевых и средних колец Op в ЯМР-спектре ^{13}C этой фракции $I_{155}/I_{157} = 1,05$ указывает на присутствие в данной фракции триметилентetra-5-метилрезорцина с ничтожным содержанием тетраметилпента-5-метилрезорцина. Замещение в положении 2 Op не превышает 15% от всех замещений и связано с появ-

лением трехкратно замещенного кольца Ор в середине молекулы поликонденсата Ор с разветвленной структурой.

В таблице 2 приводятся содержания всех найденных в поликонденсатах I и II соединений, а также распределение Ор и МКЛ в различных соединениях. В таблице 3 приводятся химические сдвиги углерода-13 всех найденных в поликонденсатах I и II соединений 5-метилрезорцина.

Из данных таблицы 2 вытекает, что поликонденсат 5-метилрезорцина I содержит больше свободного Ор и КЛ, чем соответствующий поликонденсат резорцина, хотя число найденных соединений Ор с МКЛ превышает число соединений резорцина с МКЛ. Можно заключить, что Ор реагирует с МКЛ более медленно, чем резорцин, что согласуется с данными определения соответствующих констант скоростей в реакционных смесях резорцина или Ор с МКЛ в водном растворе [3].

Что касается реакционной способности положения 2 двухосновных фенолов в изучаемых системах, то в данных условиях от всего прореагировавшего фенола поликонденсат резорцина содержит около 18% 2-замещенных колец, поликонденсат 5-метилрезорцина I около 20% и поликонденсат II около 14% соответственно. Присутствие 5-метильной группы в Ор не оказывает заметного влияния на относительную активность положения 2.

Повышенное содержание диметиленового эфира КЛ в I и II по сравнению с поликонденсатами резорцина с МКЛ частично может быть объяснено длительностью реакции при синтезе I и II. Для выяснения устойчивости диметиленового эфира КЛ нагревали его в присутствии резорцина (Р) при 120°C. Смесь изучалась при помощи ИК-спектроскопии. После 30-часового нагревания смеси эфир прореагирует практически полностью. В спектре смеси появляются полосы поликонденсата Р, свободного Р, полосы соединения Р с МКЛ и свободного КЛ. Очевидно, диметиленовый эфир является активным компонентом в процессе поликонденсации резорцина и 5-метилрезорцина с N-оксиметилкапролактамом.

В ы в о д ы

I. Методами ^{13}C ЯМР - и ИК-спектроскопии проанализированы гельхроматографические фракции двух поликонденсатов 5-метилрезорцина с N-оксиметилкапролактамом.

Таблица 2
Содержание различных соединений в поликонденсатах I и II и распределение
5-метилрезорцина и N-оксиметилкапролатам в соединениях

№	Соединение	Содержание		Распределение			Распределение МКЛ		
		I вес. %	II вес. %	Op		P/I/ P:МКЛ= I:0,5 %	I %	II %	P:МКЛ= I:0,5 %/I
				I %	II %				
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	5-метилрезорцин	39,9	16,4	59,3	29,9	52			
2	N-оксиметилкапролатам	1,8	3,9				6,4	9,7	0
3	ε-капролатам	3,7	15,7				13,1	38,9	10
4	N,N'-метилендикапролатам	-	0,2				-	0,5	-
5	N,N'-диметиленовый эфир ε-капролатам	3,6	8,4				12,8	20,8	5
6	N-[(I,3-диокси-5-метил- фенил)-4-метил]-ε-капро- латам	24,4	14,3	18,0	13,0	21	43,6	17,8	50
7	N-[(I,3-диокси-5-метил- фенил)-2-метил]-ε-капро- латам	8,1	4,2	5,9	3,8	5	14,5	5,2	12
8	N,N'-[(I,3-диокси-5-метил- фенил)-4,6-диметил]-ди-ε- капролатам	0,8	0,4	0,5	0,2	1	1,8	0,7	6
9	N,N'-[(I,3-диокси-5-метил- фенил)-2,4-диметил]-ди-ε- капролатам	2,4	0,9	1,2	0,6	3	5,7	1,5	14
10	N-(I,3,I',3'-тетраокси- 5,5'-диметилдифенилметил- 6,2')-4-метил]-ε-капро- латам	0,8	0,4	0,7	0,5	-	1,1	0,2	-
11	N-(I,3,I',3'-тетраокси- 5,5'-диметилдифенилметил- 6,4')-4-метил]-ε-капро- латам	0,5	2,4	0,5	2,7	-	0,7	2,2	-
12	N-(I,3,I',3'-тетраокси- 5,5'-диметилдифенилметил- 6,4')-2-метил]-ε-капро- латам	0,2	1,0	0,1	1,1	-	0,3	1,0	-
13	N-(I,3,I',3',I'',3''-гекса- окси-5,5',5''-триметилтри- фенилдиметил-6,6',4',4'')- 4-метил]-ε-капролатам	-	1,4	-	1,8	-	-	1,0	-
14	N-(I,3,I',3',I'',3''-гек- саокси-5,5',5''-триметилтри- фенилдиметил-6,6',4',4'')- 2-метил]-ε-капролатам	-	0,5	-	0,6	-	-	0,5	-
15	4,4'-метилendi-5-метил- резорцин	7,0	9,5	10,4	17,3	II			
16	2,4'-метилendi-5-метил- резорцин	0,9	1,4	1,3	2,6	I			
17	a) 4,4',6',4''-диметилen- три-5-метилрезорцин (б) 10% 4,2',4',4''-изомера в I)	1,4		2,1					
18	триметилenтетра-5-метил- резорцин (10% 2-замещения)	0	14,2	0	25,9	6			3
		95,5	95,2	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100

P - резорцин, Op - 5-метилрезорцин, МКЛ - N-оксиметилкапролатам

Т а б л и ц а 3

Химические сдвиги ^{13}C компонентов в поликонденсатах
5-метилрезорцина с N-оксиметилкапролактамом

№ из табл. 2	Ароматические углероды						Углероды цикла КМ(C ₁ -углерод C=O)						Соеди- ни- тель- ный -CH ₂ -	CH ₃	
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆			
I	159,3	100,7	159,3	108,0	140,0	108,0									21,1
I5	156,6	100,8	156,7	117,6	139,5	109,7								22,1	19,9
2	156,0	111,6	156,0	108,2	139,2	108,2									20,6
	156,6	100,8	156,7	117,1	139,5	110,2								20,3	19,5
I7a	156,3	100,8	156,3	117,8	139,3	109,7								22,5	19,9
	154,1	100,8	154,1	118,4	138,9	118,4									15,7
4	156,3	100,8	156,3	117,8	139,5	110,2								20,2	19,9
	155,4	111,9	155,4	116,8	138,9	108,2								22,5	20,5
I7b	156,3	100,8	156,3	117,8	139,3	109,7									
	158,5	101,4	158,7	113,0	139,9	109,6	176,2	36,6	23,1	29,3	27,7	47,3	41,6	19,8	
7	157,8	109,3	157,8	108,3	139,3	108,3	177,9	36,0	22,9	29,4	27,7	50,2	42,3	21,0	
2	157,0	110,1	157,8	114,2	139,5	109,7	178,1	36,0	23,0	29,6	27,7	50,4	41,2	19,9	
	156,8	100,8	156,3	117,8	139,3	109,7	176,1	36,7	23,3	29,7	27,9	50,4	46,8		
9	157,0	101,3	157,0	114,6	140,5	114,6	176,0	36,0	23,3	29,7	27,9	48,4	42,9	16,0	
4	156,8	101,4	157,0	114,6	140,5	114,6							43,3	18,0	
	155,9	111,3	155,9	108,3	139,9	108,3							21,5	21,0	
I0	155,4	100,9	156,4	113,8	139,6	119,2	176,0	36,7	23,1	29,4	27,7	46,7	43,0	15,9	
	156,8	100,9	156,9	117,9	139,6	109,6							22,7	20,0	
II	156,0	109,9	155,5	109,9	139,0	118,8	178,0	36,0	23,1	30,1	27,7	50,2	41,4	20,0	
	156,8	100,9	156,9	117,7	139,5	109,8							22,7	20,0	
I2	156,0	109,9	155,5	109,9	139,0	118,8	178,0	36,0	23,1	30,1	27,7	50,2	41,4	20,0	
	156,8	100,9	156,9	117,7	139,5	109,8							22,7	20,0	

2 и 4 обозначают 2- или 4-замещенное кольцо 5-метилрезорцина

2. Посредством ЯМР-спектроскопии ^{13}C определены следующие новые соединения: N, N' -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-2,4-диметил]-ди- ϵ -капролактam, N, N' -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-4,6-диметил]-ди- ϵ -капролактam, N -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-4-метил]- ϵ -капролактam, N -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-2-метил]- ϵ -капролактam, N -[(1,3,1',3'-тетраокси-5,5'-диметилдифенилметил-6,2')-4-метил]- ϵ -капролактam, N -[(1,3,1',3'-тетраокси-5,5'-диметилдифенилметил-6,4')-4-метил]- ϵ -капролактam, N -[(1,3,1',3'-тетраокси-5,5'-диметилдифенилметил-6,4')-2-метил]- ϵ -капролактam, 4,4'-метиленди-5-метилрезорцин, 2,4'-метиленди-5-метилрезорцин, 4,4',6',4''-диметилентри-5-метилрезорцин, 4,2',4',4''-диметилентри-5-метилрезорцин, триметилентетра-5-метилрезорцин, N -[(1,3,1',3',1'',3''-гексаокси-5,5',5''-триметилтрифенилдиметил-6,6',4',4'')-4-метил]- ϵ -капролактam и N -[(1,3,1',3',1'',3''-гексаокси-5,5',5''-триметилтрифенилдиметил-6,6',4',4'')-2-метил]- ϵ -капролактam.

3. Поликонденсаты 5-метилрезорцина содержат больше свободного фенола, чем соответствующие поликонденсаты резорцина, что указывает на более низкую реакционную способность 5-метилрезорцина в реакции с N -оксиметилкапролактамом.

4. Реакционная способность положения 2 в кольце двухосновного фенола приблизительно одинаковая для резорцина и 5-метилрезорцина. Процент 2-замещения не превышает 18-20.

Л и т е р а т у р а

1. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ь - я н с о н П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 73.

2. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К и й с л е р К.Р., К р и с т ь я н с о н П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 93.

3. С и й м е р К.Ю., К р и с т ь я н с о н П.Г. См. наст. сб., с. 21.

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation
Products with Spectroscopic Methods V

Analysis and Structure Determination of Chromatographic
Fractions of Polycondensates of 5-Methylresorcinol with
N-Hydroxymethylcaprolactam

Summary

Two polycondensates with two different initial mole ratios of 5-methylresorcinol to N-hydroxymethylcaprolactam (1:0.5 and 1:1) were fractionated on Sephadex LH-20 gel in columns with ethanol and DMF as eluants. The fractions were analyzed by means of IR- and ^{13}C NMR spectroscopy. The following compounds were found to be present in the polycondensates: 5-methylresorcinol, N,N'-[(1,3-dihydroxy-5-methylphenyl)-2,4-dimethyl]-di- ϵ -caprolactam, N,N'-[(1,3-dihydroxy-5-methylphenyl)-4,6-dimethyl]-di- ϵ -caprolactam, N-[(1,3-dihydroxy-5-methylphenyl)-4-methyl]- ϵ -caprolactam, N-[(1,3-dihydroxy-5-methylphenyl)-2-methyl]- ϵ -caprolactam, N-[(1,3,1',3'-tetrahydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethyl-6,2')-4-methyl]- ϵ -caprolactam, N-[(1,3,1',3'-tetrahydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethyl-6,4')-4-methyl]- ϵ -caprolactam, N-[(1,3,1',3'-tetrahydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethyl-6,4')-2-methyl]- ϵ -caprolactam, 4,4'-methylenedi-5-methylresorcinol, 2,4'-methylenedi-5-methylresorcinol, 4,4',6',4"- and 4,2',4',4"-dimethylenetri-5-methylresorcinol, 4,4',6',2"-dimethylenetri-5-methylresorcinol, ϵ -caprolactam, N-hydroxymethylcaprolactam, N,N'-methylenedicaprolactam, N,N'-oxydimethylenedicaprolactam, trimethylenetetra-5-methylresorcinol, N-[(1,3,1',3',1'',3"-hexahydroxy-5,5',5"-trimethyltriphenyldimethyl-6,6',4',4"-4-methyl]- ϵ -caprolactam, N-[(1,3,1',3',1'',3"-hexahydroxy-5,5',5"-trimethyltriphenyldimethyl-6,6',4',4"-2-methyl]- ϵ -caprolactam.

There is no significant difference between the degree of 2- and 4,6-substitution in resorcinol and 5-methylresorcinol polycondensates. The total amount of 2-substitution does not exceed 18 - 20 % in both cases.

УДК 678.652·I26·2I.547.I27.2

К. Р. Кийслер, Ю. А. Старкопф,
 А. А. Рейспере

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

СООБЩЕНИЕ XI

О МОДЕЛИ РЕАКЦИИ

В наших ранних работах рассматривалась некаталитическая реакция оксиметилирования (PO) в трехкомпонентной системе, состоящая из формальдегида (A), его реакционного партнера — капролактама (S) и из растворителя (L), как псевдомономолекулярная, протекающая по первому порядку по формальдегиду [1,2]. Было установлено, что эффективная экспериментальная константа скорости по формальдегиду в определенном интервале молярных соотношений зависит линейно, а начиная от определенного значения имеет постоянную величину от исходных молярных соотношений компонентов в системе:

$$k_{ef} = k \frac{n}{N} \frac{m}{M} = k_p, \quad (I)$$

где k_{ef} — эффективная константа скорости;
 k — константа скорости, равняется максимальному значению k_{ef} ;
 N, M — значения n и m , начиная от которых $k_{ef} = k$,

$$n = n_0 - K_a, \quad m = m_0 - K_a',$$

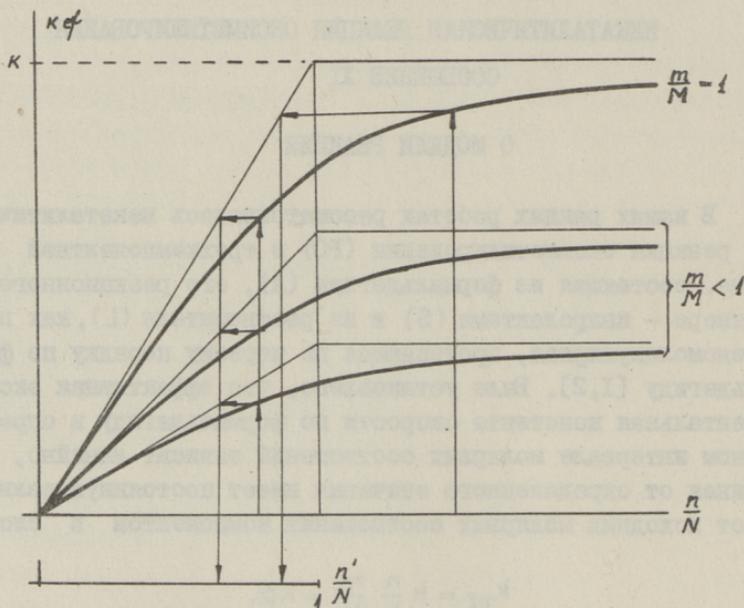
$$n_0 = \frac{[L]_0}{[A]_0}, \quad m_0 = \frac{[S]_0}{[L]_0}, \quad p_0 = \frac{[S]_0}{[A]_0},$$

K_a — константа, учитывающая влияние растворителя на ассоциацию формальдегида [3];

K_a' — константа, учитывающая влияние растворителя на фактическую концентрацию капролактама;

$[X]_0$ - исходная концентрация компонента X.

Для вывода зависимости, описывающей изменения k_{ef} в модельной системе, состоящей из формальдегида, капролактама и растворителя - фенола, при всех значениях $\frac{n}{N}$ (в интервале соотношения $m_0 = 0,5 - 1,0$) использовали наши ранние данные [1]. Дополнительно по этой же методике эксперименты в интервале молярных соотношений $n_0 = 8 - 26$ (табл. I).



Фиг. 1. Связь между молярными соотношениями $\frac{n}{N}$ и $\frac{n'}{N}$.

При выводе зависимости k_{ef} для всех значений $\frac{n}{N}$ используем активное молярное соотношение n' и его соотношение к N $\frac{n'}{N}$. Активное молярное соотношение n' численно отвечает такой величине n , которую имело бы соотношение n при равных значениях k_{ef} по линейной зависимости (I) (фиг. I).

Используя активное молярное соотношение n' , можно выразить изменение k_{ef} во всем диапазоне $\frac{n}{N}$ следующим уравнением, описывающим пучек гипербол, которые пересекают начало координат:

$$k_{\text{ef}} = k \frac{m}{M} \cdot \frac{n'}{N} = k \cdot \frac{m}{M} \cdot K \left(1 - \frac{n'}{N}\right) \left(\frac{n}{N} - \frac{n'}{N}\right). \quad (2)$$

При этом, используя зависимость

$$K = \frac{\frac{n'}{N}}{\left(1 - \frac{n'}{N}\right) \left(\frac{n}{N} - \frac{n'}{N}\right)} \quad (3)$$

получаем для активного молярного соотношения следующее выражение:

$$\frac{n'}{N} = \frac{\left[K \left(\frac{n}{N} + 1\right) + 1\right] \pm \sqrt{\left[K \left(\frac{n}{N} + 1\right) + 1\right]^2 - 4K^2 \frac{2n}{N}}}{2K}. \quad (4)$$

От (2) и (4) получим выражение для k_{ef} :

$$k_{\text{ef}} = k \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{\left[K \left(\frac{n}{N} + 1\right) + 1\right] \pm \sqrt{\left[K \left(\frac{n}{N} + 1\right) + 1\right]^2 - 4K^2 \frac{2n}{N}}}{2K}. \quad (5)$$

На основе опытов (табл. I) определили значения параметров k , K и N , исходя из условия минимума суммы квадратов отклонений:

$$\sum (k_{\text{ef}} \text{ экспериментальная} - k_{\text{ef}} \text{ расчетная})^2 = D. \quad (6)$$

Значения $k_{\text{ef}} \text{ расчетная}$ вычислялись по зависимости (5). Для минимизации D использовали MARGOL процедуру MINSQ*. При расчетах применили в (5) следующие, найденные в [1,4], значения констант:

$$K_a = -2,614$$

$$K_a' = 0,2028$$

$$M = 1,1972.$$

В результате вычислений получили для неизвестных параметров следующие значения:

$$N = 18,6$$

$$k = 6,16$$

$$K = 13,2.$$

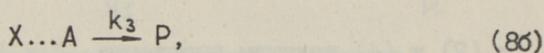
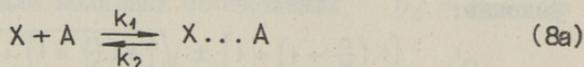
При найденных значениях параметров зависимость (5) описывает 99,5% от общего варьирования. На фиг. 2 представлены экспериментальные и расчетные значения k_{ef} в зависимости от молярного соотношения $\frac{n}{N}$.

При молярном соотношении $\frac{m}{M} = 1$ выражение эффективной константы скорости k_{ef} (2) упрощается и зависит только

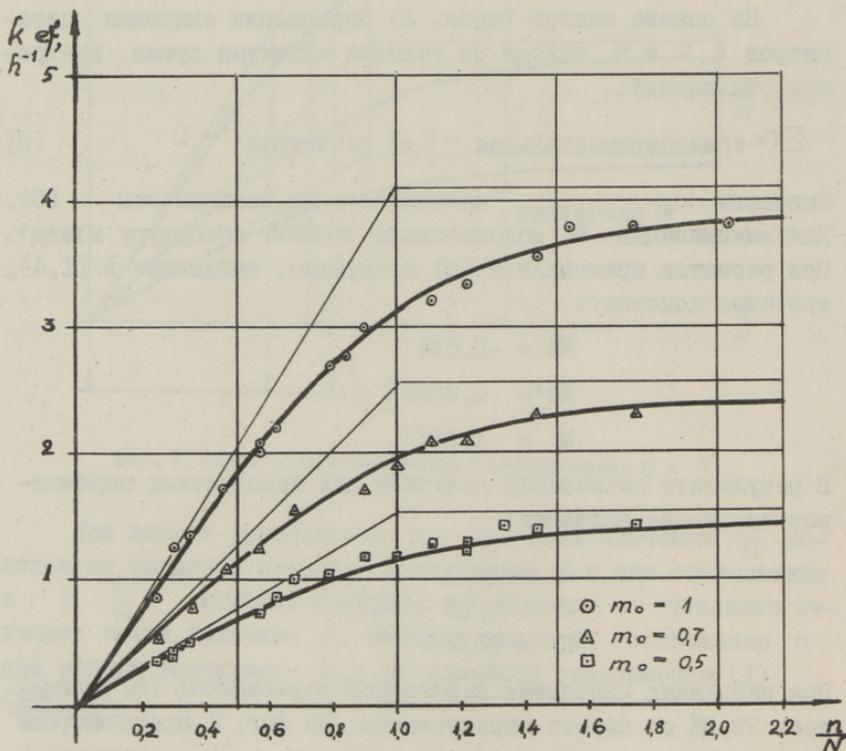
от молярного соотношения растворителя к формальдегиду:

$$k_{ef} = k \frac{n'}{N} = k K \left(1 - \frac{n'}{N}\right) \left(\frac{n}{N} - \frac{n'}{N}\right). \quad (7)$$

Зависимость (7) описывает реакцию, моделью которой можем рассматривать следующую схему, свойственную многим каталитическим реакциям [5]:



где $k_1 \gg k_3 \ll k_2$.



Фиг. 2. Зависимость k_{ef} от молярного соотношения $\frac{n}{N}$.

Соответственно реакции (8) можно уравнение (7) выписывать в следующей форме:

$$k_{ef} = k \frac{[X \dots A]}{[A]_0} = kK \left(\frac{[A]_0}{[A]_0} - \frac{[X \dots A]}{[A]_0} \right) \left(\frac{[X]}{[A]_0} - \frac{[X \dots A]}{[A]_0} \right), \quad (9)$$

а уравнение (3) в виде:

$$K = \frac{\frac{[X \dots A]}{[A]_0}}{\left(1 - \frac{[X \dots A]}{[A]_0} \right) \left(\frac{[X]_0}{[A]_0} - \frac{[X \dots A]}{[A]_0} \right)}, \quad (10)$$

так как

$$\frac{[X \dots A]}{[A]_0} = \frac{n'}{N} \quad \text{и} \quad \frac{[X]}{[A]_0} = \frac{n}{N}.$$

При этом концентрация X отвечает концентрации растворителя. Значит, константа K в формуле (3) является константой равновесия реакции (8а), выраженной через молярные соотношения.

Молярные соотношения, использованные в выражении (7) уже учитывают ассоциацию компонентов (формальдегида и растворителя) в системе. Ассоциация формальдегида выражена по отношению к растворителю. При этом предполагается, что растворитель в течение всего процесса является неизменным фоном в виде одного ассоциата определенного строения. Соответственно этому, фактор относительной ассоциации формальдегида к растворителю выражается $f = \frac{n}{n_0}$, и имеет место следующая зависимость: $n - n_0 = Ka$ [3]. Концентрация промежуточного соединения (комплекса) определяется и при молярных соотношениях $\frac{m}{M} < 1$ выражением (10), а количество капролактама в комплексе молярным соотношением $\frac{m}{M}$. При этом реакционная способность комплекса определяется активным молярным соотношением p капролактама к формальдегиду в комплексе:

$$p = \frac{m}{M} \cdot \frac{n'}{N}. \quad (II)$$

Из уравнений (2) и (II) получаем:

$$k_{ef} = k \frac{m}{M} \cdot \frac{n'}{N} = kp, \quad (I2)$$

которое соответствует уравнению (I) в уточнённом виде.

Нами было высказано мнение, что определяющей скоростью некаталитической PO стадией является переход промежуточно-

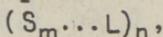
Т а б л и ц а I

Значения k_{ef} некаталитической реакции
оксиметилирования капролактама в феноле
при $+60^{\circ}\text{C}$

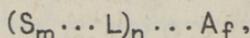
№ опы- та	Исходные моляр- ные соотношения		$\frac{n'}{N}$	ρ	k_{ef}, h^{-1}	
	n_0	m_0			экспери- менталь- ные	расчет- ные (по 5)
I	2	3	4	5	6	7
I	2	I	0,227	0,15I	0,849	0,930
2	2	I	0,227	0,15I	0,842	0,930
3	3	I	0,274	0,182	I,25	I,125
4	4	I	0,32I	0,2I4	I,34	I,3I7
5	6	I	0,4II	0,274	I,70	I,689
6	8	I	0,498	0,33I	2,08	2,042
7	8	I	0,498	0,33I	2,03	2,042
8	9	I	0,538	0,358	2,19	2,208
9	I2	I	0,649	0,432	2,68	2,662
I0	I3	I	0,68I	0,453	2,77	2,794
II	I4	I	0,7I0	0,473	2,98	2,9I6
I2	I8	I	0,803	0,535	3,20	3,296
I3	20,I	I	0,837	0,557	3,32	3,435
I4	24	I	0,880	0,586	3,60	3,6I2
I5	26	I	0,896	0,596	3,78	3,675
I6	29,7	I	0,9I6	0,6I0	3,77	3,760
I7	35,2	I	0,936	0,623	3,78	3,84I
I8	2,I	0,7	0,23I	0,096	0,53	0,592
I9	4	0,7	0,32I	0,133	0,77	0,82I
20	6	0,7	0,4II	0,17I	I,07	I,053
2I	8	0,7	0,497	0,207	I,24	I,273
22	I0	0,7	0,577	0,240	I,54	I,477

I	2	3	4	5	6	7
23	I4	0,7	0,710	0,295	I,70	I,818
24	I6	0,7	0,762	0,316	I,89	I,950
25	I8	0,7	0,803	0,334	2,08	2,058
26	20	0,7	0,836	0,347	2,13	2,139
27	24	0,7	0,880	0,362	2,31	2,252
28	29,8	0,7	0,917	0,381	2,31	2,346
29	2	0,5	0,227	0,057	0,346	0,347
30	3	0,5	0,274	0,068	0,40	0,419
31	3	0,5	0,274	0,068	0,38	0,419
32	4	0,5	0,321	0,080	0,49	0,491
33	4,4	0,5	0,339	0,084	0,48	0,519
34	8	0,5	0,498	0,124	0,72	0,761
35	9	0,5	0,538	0,134	0,85	0,823
36	10	0,5	0,577	0,143	I,01	0,883
37	I2	0,5	0,649	0,161	I,04	0,992
38	I4	0,5	0,710	0,176	I,19	I,087
39	I6	0,5	0,762	0,189	I,17	I,166
40	I8	0,5	0,803	0,199	I,34	I,229
41	20	0,5	0,836	0,207	I,28	I,278
42	20	0,5	0,836	0,207	I,22	I,278
43	22	0,5	0,861	0,214	I,43	I,317
44	24	0,5	0,880	0,219	I,39	I,347
45	24	0,5	0,880	0,219	I,41	I,347
46	29,8	0,5	0,917	0,228	I,43	I,402

го комплекса, состоящего из ассоциатов всех трех компонентов системы, в конечный продукт [2]. Соответственно этому, можем рассматривать X (реакция 8а), концентрация которого равна концентрации ассоциата растворителя и состав определен молярным соотношением m , как молекулярный комплекс между капролактамом и растворителем:

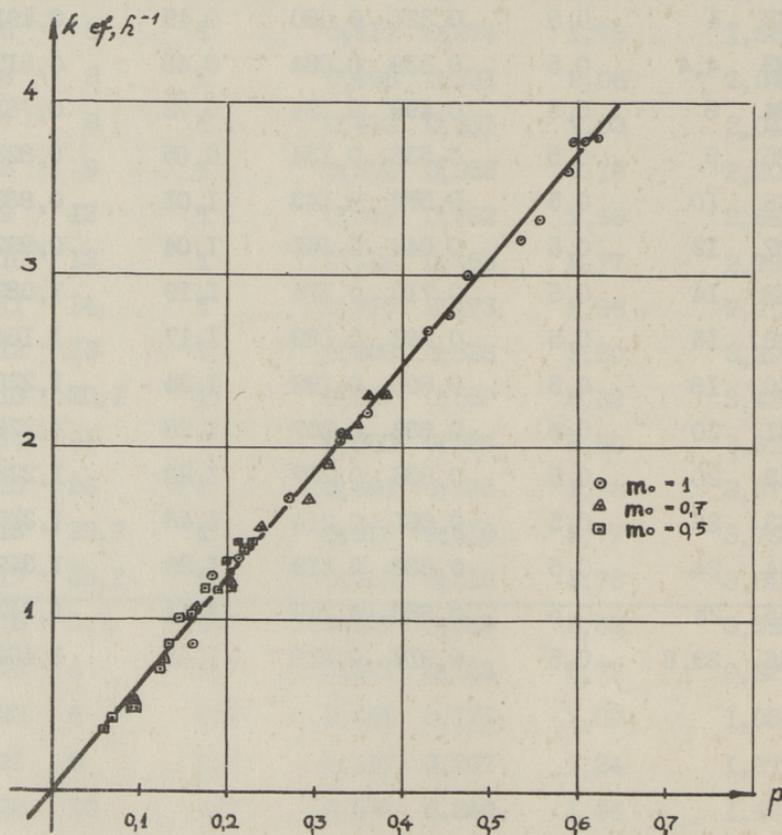


а промежуточный комплекс $X \cdots A$, как тройной комплекс



где значение n равно N_0 и $N_0 = N - K_a$.

В таблице I представлены вычисленные по формуле (3) значения концентраций промежуточного соединения в виде молярного соотношения $\frac{n'}{N}$ к формальдегиду (графа 4), и



Фиг. 3. Зависимость $K_{эф}$ от молярного соотношения ρ .

активные молярные соотношения ρ капролактама к формальдегиду в промежуточном соединении (графа 5). На фиг. 3 представлена зависимость k_{ef} от молярного соотношения ρ .

Приведенные зависимости позволяют с помощью молярных соотношений описывать изменение эффективной константы скорости (по формальдегиду) некаталитической РО в широком интервале концентраций компонентов и дает возможность выразить механизм РО, протекающей через промежуточное соединение. Нужно отметить, что существование и структура таких больших молекулярных агрегатов имеет гипотетический характер. Но такое модельное представление позволяет оценивать размеры взаимодействия компонентов в системе.

Л и т е р а т у р а

1. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, № 3II, с. I7-3I.

2. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А., С и й м е р К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. II5-I25.

3. К и й с л е р К.Р., С т а р к о п ф Ю.А., С и й м е р К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. I39-I44.

4. С т а р к о п ф Ю.А., К и й с л е р К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. I33-I37.

5. Э м а н у э л ь Н.М., К н о р р е Д.Г. "Курс химической кинетики", М., 1969.

K. Kiisler, J. Starkopf, A. Reispere

Non-catalytic Reaction of Hydroxymethylation XI

On the Reaction Model

Summary

A correlation has been derived to describe the hydroxymethylation reaction by means of the mole ratio method in a wide range of concentrations of the initial reactants. The effective rate constant in relation to formaldehyde is representable in the form of several hyperbolic curves crossing at one point, according to the eq.:

$$k_{ef} = k \cdot \frac{m}{M} \cdot K \left(1 - \frac{n'}{N}\right) \left(\frac{n}{N} - \frac{n'}{N}\right).$$

According to the given model the intermediate stages are involved in the hydroxymethylation reaction.

УДК 547.281.1:547.318 541.127.2

К. Р. Кийслер, Ю. А. Старкопф

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

СООБЩЕНИЕ XII

Об ассоциации формальдегида при протекании
 реакции

В нашей ранней работе с помощью молярных соотношений описывалось влияние ассоциации формальдегида в широком диапазоне концентраций [1]. Было установлено, что ассоциацию формальдегида описывает частный случай формулы Э. Лассетра, по которому фактор ассоциации f связан только со стехиометрической концентрацией и коэффициент уравнений β равен нулю:

$$f = 1 + \alpha[A]. \quad (1)$$

В данной работе использовали формулу Э. Лассетра [2] для вывода зависимости между стехиометрической и фактической концентрациями при условии израсходования формальдегида в результате протекания реакции, т.е. рассматриваем изменение ассоциации во времени.

Для вывода зависимостей использовали модельную систему PO , состоящую из формальдегида [A], капролактама и полярного растворителя-фенола. В названной системе протекание реакции во времени описывается уравнением [3]:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A_f]}{[A_{f'}]}, \quad (2)$$

где τ - время;

$[A_f], [A_{f'}]$ - фактическая концентрация формальдегида в начальный момент и в момент времени τ ;

A_f - (средняя) фактическая молекула формальдегида со степенью ассоциации f , концентрация которой выражается:

$$[A_f] = [A_m] + \sum [A_p] = \frac{[A]}{f};$$

A_f' - (средняя) фактическая молекула формальдегида в момент времени τ со степенью ассоциации f' и концентрацией в системе:

$$[A_f'] = \frac{[A']}{f'}$$

f, f' - факторы ассоциации в начальный момент и в момент времени τ , численно равны степени ассоциации фактической средней молекулы;

A_m - мономер формальдегида;

A_p - полимер формальдегида со степенью ассоциации p ;

$[A], [A']$ - стехиометрическая концентрация формальдегида в начальный момент и в момент времени τ ;

$k = k' n_0 m$ - константа скорости, которая зависит от молярных соотношений компонентов, но является постоянной в течение протекания всего процесса (одного опыта) [3];

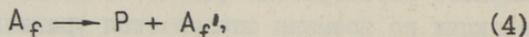
n_0 - исходное молярное соотношение растворителя к формальдегиду;

m - приведенное молярное соотношение капролактама к растворителю.

Исследуемую РО можем рассматривать как псевдомономолекулярную, протекающую по первому порядку по фактической концентрации формальдегида. На основе уравнения (2) получаем выражение для скорости изменения фактической концентрации формальдегида:

$$-\frac{d[A_f]}{d\tau} = k[A_f], \quad (3)$$

которому соответствует следующая схема реакции:



где P - конечный продукт реакции, содержащий одну стехиометрическую молекулу формальдегида.

Для получения выражения скорости образования конечного продукта, численно равной скорости израсходования формальдегида по стехиометрической концентрации, нужно вывести зависимость между изменениями стехиометрической и фактической концентрациями. При этом исходим из уравнения Э. Лассетра в его общем виде [2]:

$$f = 1 + \alpha[A] + \beta[A_f]. \quad (5)$$

Для получения зависимости между $d[A]$ и $d[A_f]$ преобразуем уравнение (5) в следующую форму:

$$[A] = \frac{[A_f] + \beta [A_f]^2}{1 - \alpha [A_f]} \quad (6)$$

Дифференцируя уравнение (6)

$$d[A] = d \left(\frac{[A_f] + \beta [A_f]^2}{1 - \alpha [A_f]} \right) \quad (7)$$

получаем:

$$d[A] = \frac{(1 + 2\beta [A_f] - \alpha [A_f] \beta [A_f]) d[A_f]}{(1 - \alpha [A_f])^2} \quad (8)$$

После несложных преобразований можно (8) представить в виде:

$$d[A] = f^2 \frac{(1 + \beta \frac{[A_f]}{f})}{1 + \beta [A_f]} d[A_f] \quad (9)$$

В частном случае $\alpha = 0$, уравнение (9) упрощается:

$$d[A] = (f + \beta [A_f]) d[A_f] \quad (10)$$

и при $\beta = 0$:

$$d[A] = f^2 d[A_f] \quad (11)$$

Так как нами ранее найдено [1], что ассоциация формальдегида для нашей модельной системы РО описывается формулой Э.Лассетра при $\beta = 0$, то можно в уравнении (3) использовать зависимость (11), и получаем:

$$\frac{d[A_f]}{d\tau} = \frac{d[A]}{f^2 d\tau} \quad (12)$$

и

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k f^2 [A_f] \quad (13)$$

Приведенные зависимости (12) и (13) являются формулами для скорости изменения фактической и стехиометрической концентраций. Величину изменения стехиометрической концентрации при определенном изменении фактической концентрации можно вычислить по формуле:

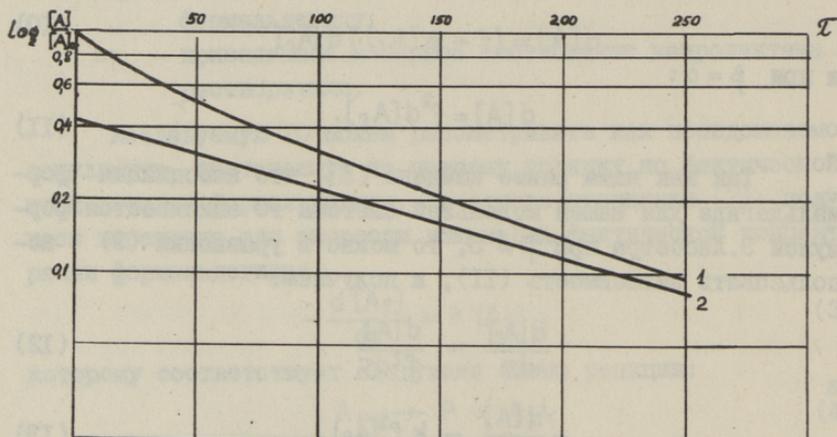
$$[A] - [A'] = f \cdot f' [A_f] \left(1 - \frac{[A_f']}{f'}\right) - [A_f] \left(1 - \frac{[A_f]}{f}\right) \quad (14)$$

которая получена из уравнения Э. Лассетра после некоторых преобразований. В частном случае $\beta = 0$, формула (14) упр-

Т а б л и ц а I

Р0 капролактама в феноле (при +60°C, n₀ = 1,
m₀ = 2)

τ, МИН	$\frac{[A]}{[A]_0}$	$\frac{[A_f]}{[A]_0}$	$\frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$	$\frac{[A_f]_0 - [A_f]}{[A]_0}$	f
0	1	0,433	-	-	2,31
7,2	0,9	0,414	0,1	0,019	2,18
15,7	0,8	0,391	0,2	0,042	2,05
26,1	0,7	0,366	0,3	0,067	1,91
38,8	0,6	0,336	0,4	0,097	1,78
55,1	0,5	0,302	0,5	0,131	1,65
76,6	0,4	0,263	0,6	0,170	1,52
106,9	0,3	0,216	0,7	0,217	1,39
153,8	0,2	0,159	0,8	0,274	1,26
243,1	0,1	0,088	0,9	0,345	1,13



Фиг. 1. Изменение стехиометрической и фактической концентрации в ходе реакции:

$$1 - \frac{[A]}{[A]_0}$$

$$2 - \frac{[A_f]}{[A]_0}$$

рошается и получаем следующие закономерности:

$$[A] - [A'] = f[A_f] - f'[A_f'] = ff'([A_f] - [A_f']). \quad (15)$$

Используя данные [1,3,4] в таблице I приведены значения фактической и стехиометрической концентраций формальдегида для опыта при молярных соотношениях $n_0 = 2$ и $n_0 = 1$. На фиг. I представлен ход реакции по фактической и стехиометрической концентрациям в полудюлогарифмической анаморфозе.

Полученный материал показывает сложность протекания реакции по формальдегиду, хотя реакция оксиметилирования по фактической концентрации протекает по первому порядку. Найденный по стехиометрической концентрации порядок реакции в разбавленных растворах, где степень ассоциации формальдегида близка к единице, не характеризует реакцию при высоких концентрациях формальдегида.

Л и т е р а т у р а

1. К и й с л е р К.Р., С т а р к о п ф Ю.А., С и й м е р К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 134-144.

2. L a s s e t t r e Е.Н. I. Am.Chem.Soc., 59, 1383, (1937).

3. К и й с л е р К.Р., С т а р к о п ф Ю.А. Респ. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 19-23.

4. С т а р к о п ф Ю.А., К и й с л е р К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 133-137.

K. Kiisler, J. Starkopf

Non-catalytic Reaction of Hydroxymethylation XII

On the Association of Formaldehyde in the Course of Reaction

Summary

On the basis of our previous investigations, the changes in the association of formaldehyde in the course of hydroxymethylation reaction have been studied. The correlation between the stoichiometric and actual concentrations, in the case of disappearance of formaldehyde, is given. The reaction rate in relation to formaldehyde is expressed as follows:

$$\frac{-d[A]}{d\tau} = kf^2[A_f]$$

in the case, if the association factor, according to Lasse-
tre, is expressed $f = 1 + \alpha[A]$.

УДК 678.632'523'21:541.127:541.128.1

Р.Л.Кальвик, К.Р.Кийслер

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

СООБЩЕНИЕ II

Реакция резорцина с формальдегидом в присутствии NaOH

Резорциноформальдегидные смолы (РФС) имеют важное место в качестве основы для получения различных клеев. Существенное влияние на реакцию резорцина с формальдегидом имеют природа растворителя и катализатора. По литературным данным известно, что в спиртах уменьшается скорость реакции оксиметилирования (РО) резорцина по сравнению с водой из-за образования полуформалей между спиртом и формальдегидом [1]. Аналогичный результат получили также в [2] при исследовании каталитической реакции оксиметилирования (КРО) одноатомных фенолов в смеси вода-спирт. Ч.Лю и Т.Накацука [3] показали, что логарифм константы скорости РО находится в линейной зависимости от количества растворителя в системе, и по углу наклона полученной прямой можно судить о влиянии разных растворителей. Ими изучено [4] каталитическое действие щелочи на скорость КРО резорцина при довольно низких молярных соотношениях NaOH : резорцин (0,00007÷0,0013). При этом надо отметить, что в опытах с молярными соотношениями NaOH : резорцин 0,0007 и 0,0013 обнаруживалась двухстадийность КРО резорцина, сущность которой не выяснена.

В настоящей работе с помощью методов молярных соотношений [2,5] и протонного магнитного резонанса исследована КРО резорцина в этиленгликоле при более высоких концентрациях катализатора. В качестве растворителя этиленгликоль представляет практический интерес, так как известны РФС, синтезированные в этиленгликоле.

Экспериментальная часть. Исследовалась зависимость экспериментальной константы скорости (k_{ef}) по формальдегиду от исходных молярных соотношений и температуры в четырехкомпонентной системе из резорцина, формальдегида, этиленгликоля и катализатора NaOH . Раствор формальдегида получали деполимеризацией параформа в этиленгликоле с последующим удалением воды путем азеотропной дистилляции в присутствии бензола. Обозначение компонентов и их исходных молярных соотношений следующее:

- S - резорцин;
 A - формальдегид;
 L - этиленгликоль;
 K - катализатор (NaOH);

$$\frac{[S]_0}{[A]_0} = p_0, \quad \frac{[S]_0}{[L]_0} = m_0, \quad \frac{[L]_0}{[A]_0} = n_0, \quad \frac{[K]_0}{[S]_0} = r_0,$$

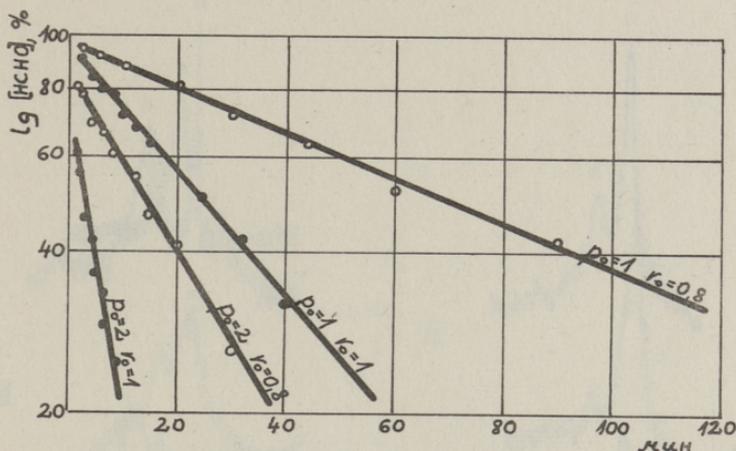
где $[X]_0$ - начальная концентрация компонента X.

За ходом реакции следили по изменению содержания непрореагировавшего формальдегида в реакционной смеси гидроксилaminным методом.

Зависимость k_{ef} от исходных молярных соотношений. Было проведено шесть серий опытов ($p_0 = 0,4; 0,5; 0,65; 0,85; 1; 2$) при температуре 1°C . Поддерживалось постоянное молярное соотношение $n_0 = 30$ при всех опытах и варьировалось r_0 в каждой серии в пределах $0,5 \div 4,5$. В дополнительных опытах с $r_0 = 0,01$ и $0,1$ ($p_0 = 1, n_0 = 2,5, t = 20^\circ\text{C}$) параллельно с определением содержания непрореагировавшего формальдегида в реакционной смеси были сняты спектры ПМР (спектрометр TESLA BS 487 с рабочей частотой 80 МГц).

Температурная зависимость КРО резорцина. Опыты проводились при следующих температурах: $15, 25, 30$ и 40°C , поддерживались постоянные молярные соотношения $n_0 = 30, r_0 = 0,1$ и варьировалось m_0 в пределах $0,1 \div 0,7$. При выборе молярного соотношения катализатора и резорцина исходили из того, что при $r_0 = 0,1$ наблюдается линейная зависимость k_{ef} от m_0 (фиг. 8).

Обсуждение результатов. В изученном диапазоне в присутствии щелочного катализатора обнаруживалась двухстадийность реакции, аналогично результатам Ч.Лю и Т.Накацука при $r_0 =$



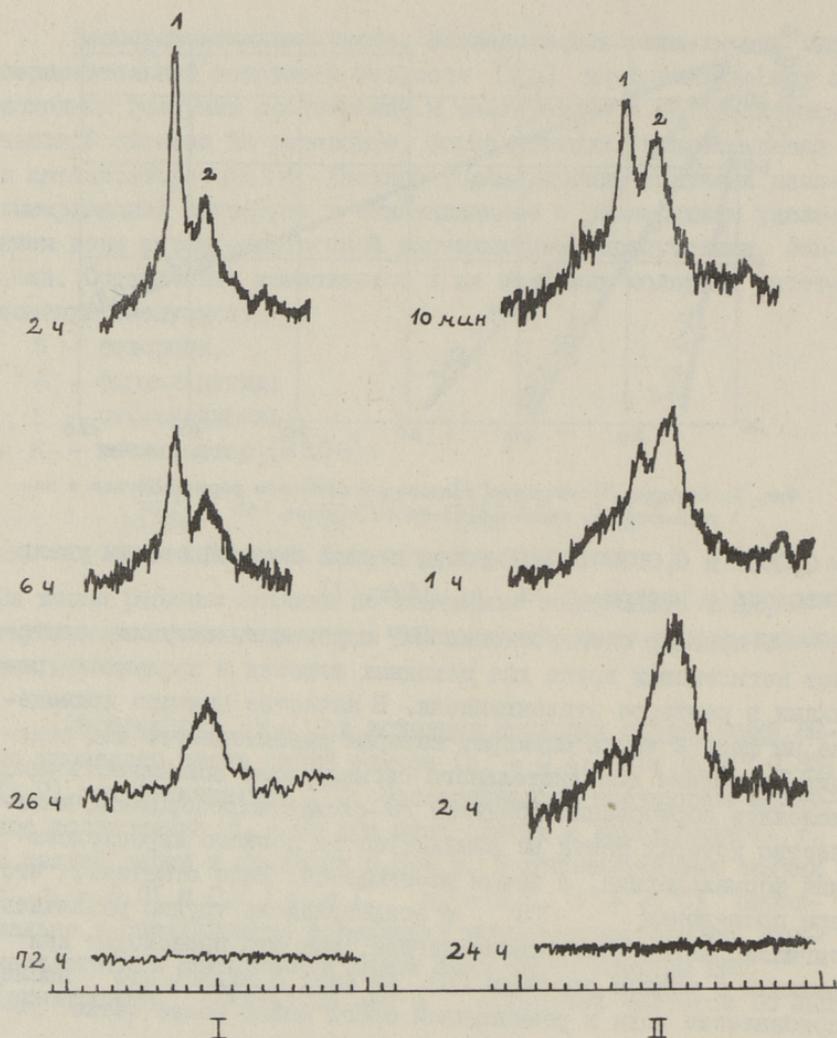
Фиг. 1. Логарифм количества непрореагировавшего формальдегида в зависимости от продолжительности реакции.

= 0,0007 и 0,0013 [4]. Глубина первой быстрой стадии увеличивалась с ростом r_0 и p_0 (фиг. 1).

С помощью спектроскопии ПМР определили сигналы протонов метиленовых групп для исходных веществ и продуктов реакции в растворе этиленгликоля. В качестве примера приведена на фиг. 2 часть спектра, которая характеризует ход реакции. Появление дополнительного сигнала дало возможность предположить образование продукта РО-оксиметилрезорцинов, количество которых почти не изменяется до полного израсходования формальдегида, а потом уменьшается. Надо отметить, что при проведении РО в этиленгликоле трудно различить сигналы разных форм формальдегида, как это происходит при реакции в водном растворе [6]. Из фиг. 3 видно, что после прибавления воды к реакционной смеси можно более четко установить присутствие оксиметилрезорцинов.

Для объяснения двухстадийности реакции на основе спектров ПМР и кинетических данных можно предположить, что в первой стадии происходит быстрое образование оксиметилрезорцинов, количество которых зависит от r_0 и p_0 (фиг. 4), и дальнейшее расходование формальдегида во второй стадии реакции возможно по мере конденсации образовавшихся оксиметилрезорцинов.

Экспериментальные константы скорости k_{ef} найдены по второй стадии реакции, которую рассматривали формально как



Фиг. 2. Спектры ПМР для реакции резорцина с формальдегидом в этиленгликоле:

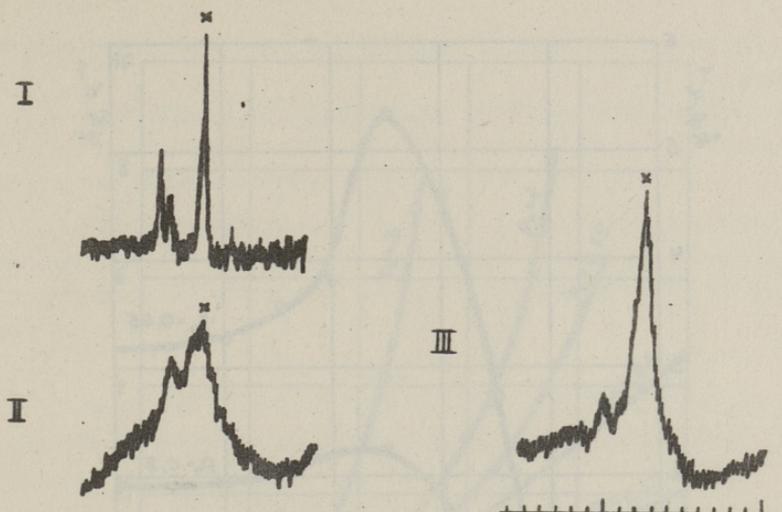
1 при $r_0 = 0,01$

II при $r_0 = 0,1$

1 - формальдегид

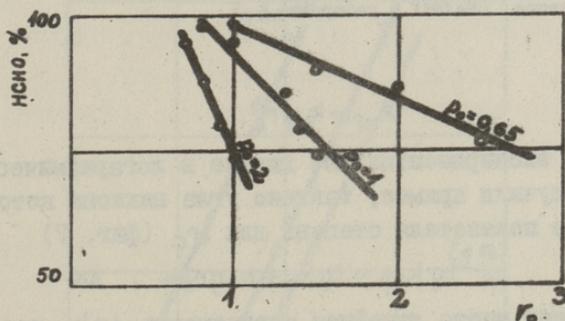
2 - оксиметилрезорцин.

реакцию первого порядка по формальдегиду. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения r_0 приведена на фиг. 5 и 6. Видно, что при $r_0 = 0,4 \div 0,65$ k_{ef} приобретает постоянное значение после максимума, что совпадает с результатами при исследовании КРО одноатомных фенолов [2], с уве-



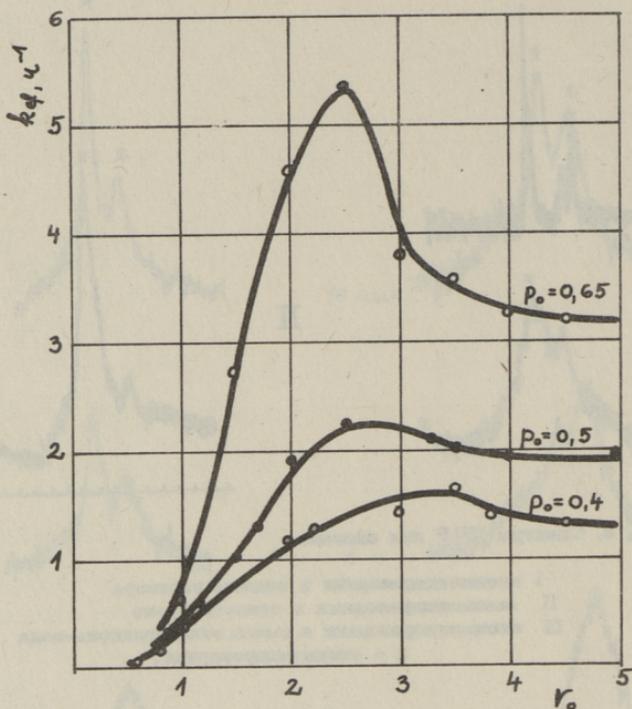
Фиг. 3. Спектры ПМР для систем:

- I оксиметилрезорцин в водном растворе
 - II оксиметилрезорцин в этиленгликоле
 - III оксиметилрезорцин в смеси этиленгликоль-вода
- x - оксиметилрезорцин.



Фиг. 4. Зависимость глубины первой стадии реакции от исходного молярного соотношения катализатора (NaOH) и резорцина.

личением p_0 k_{ef} быстро возрастает и определение максимума затруднено. При $p_0 = 0,85 \div 2$ можно предположить степенную зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения r_0 :



Фиг. 5. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения катализатора (NaOH) и резорцина.

$$k_{ef} = k_0 \cdot r_0^b \quad (I)$$

Представляя экспериментальные данные в логарифмических координатах, получили прямые, тангенс угла наклона которых равен величине показателя степени для r_0 (фиг. 7)

$$\lg k_{ef} = \lg k_0 + b \lg r_0 \quad (2)$$

При этом имеет место линейная зависимость $\lg k_0$ от $\lg \rho_0$:

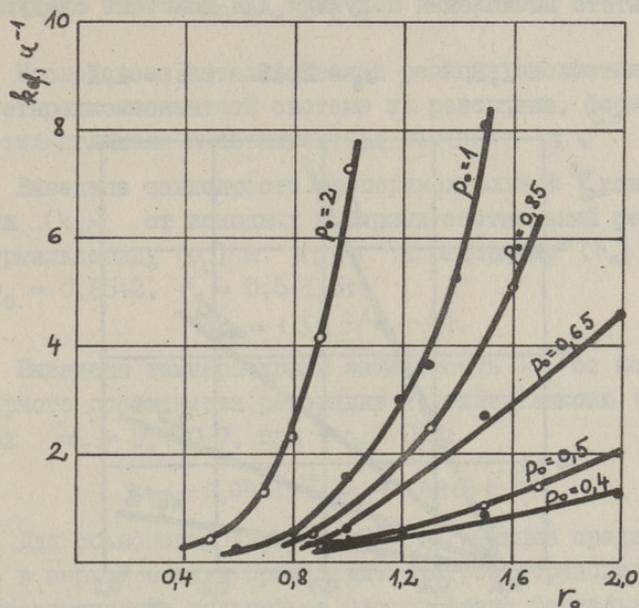
$$\lg k_0 = \lg k + b_0 \lg \rho_0 \quad (3)$$

на основе которой определили значение b_0 .

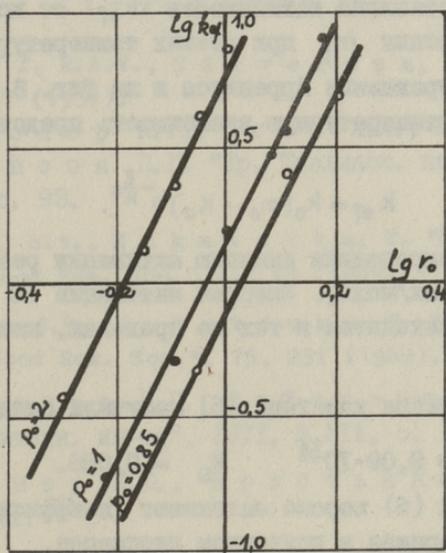
Соединяя уравнения (2) и (3), получили:

$$\lg k_{ef} = \lg k + b_0 \lg \rho_0 + b \lg r_0 \quad (4)$$

$$k_{ef} = k \cdot \rho_0^{b_0} \cdot r_0^b \quad (5)$$



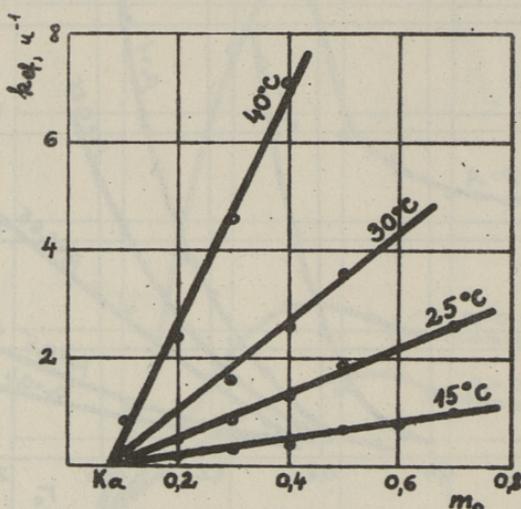
Фиг. 6. Зависимость от исходного молярного соотношения катализатора (NaOH) и резорцина.



Фиг. 7. Зависимость от $\lg r_0$.

В результате вычислений получили для констант следующие значения:

$$k = 1,3 \quad b_0 = 2,45 \quad b = 4,1.$$



Фиг. 8. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения резорцина и этиленгликоля.

На фиг. 8 представлена зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения m_0 при разных температурах.

Учитывая уравнение Аррениуса и на фиг. 8 приведенные данные, можно температурную зависимость представить в следующем виде:

$$k_{ef} = k_0(m_0 - K_a) e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (6)$$

На основе (6) определили энергию активации реакции, которая равна 19,46 [ккал/моль]. Энергия активации РО резорцина в этиленгликоле находится в тех же пределах, как в воде и метаноле [3].

При вычислении констант (6) получили следующие значения:

$$k_0 = 9,09 \cdot 10^{14} \quad K_a = 0,086.$$

Уравнения (5) и (6) хорошо описывают (коэффициент регрессии 0,986) КРО резорцина в изученном диапазоне.

В ы в о д н

1. Исследована каталитическая реакция оксиметилирования в четырехкомпонентной системе из резорцина, формальдегида, этиленгликоля и катализатора NaOH .

2. Выведена зависимость экспериментальной константы скорости (k_{ef}) от исходных молярных соотношений резорцина к формальдегиду (p_0) и NaOH к резорцину (r_0) в пределах $p_0 = 0,85 \div 2$, $r_0 = 0,5 \div 1,5$:

$$k_{ef} = 1,3 p_0^{2,45} \cdot r_0^{4,1}.$$

3. Выведена температурная зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения резорцина к этиленгликолю (m_0) в пределах $m_0 = 0,1 \div 0,7$, при $r_0 = 0,1$:

$$k_{ef} = 9,09 \cdot 10^{14} (m_0 - 0,086) e^{-\frac{E}{RT}}.$$

4. Для объяснения двухстадийности реакции предположили, что в первой стадии происходит быстрое образование оксиметилрезорцинов и дальнейшее расхождение формальдегида во второй стадии реакции связано с конденсацией образовавшихся оксиметилрезорцинов.

Л и т е р а т у р а

1. R a f f, R.A.V., S i l v e r m a n, B.H. "Can.J. Chem.", 29, 857 (1951).

2. К и й с л е р К.Р., К о с е А.А., К а п с Т.К., К р и с т ь я н с о н П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 93.

3. L i u, C.T., N a k a t s u k a, T. "Mokusai gakkais-hi, J. Japan Wood Res. Soc.", 15, 79 (1969).

4. L i u, C.T., N a k a t s u k a, T. "Mokusai gakkais-hi, J. Japan Wood Res. Soc.", 15, 251 (1969).

5. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, № 311, с. 17.

6. С и й м е р К.Ю., К р и с т ь я н с о н П.Г. См. наст. сб., с. 21.

R. Kalvik, K. Kiisler

Katalytische Hydroxymethylierungsreaktion

Bericht II

Alkalisch katalysierte Reaktion von Resorzin
mit Formaldehyd

Zusammenfassung

Es ist eine Hydroxymethylierungsreaktion im vierkomponenten System aus Formaldehyd, Resorzin, Äthylenglykole und Natriumhydroxid untersucht worden. Es wurde beobachtet, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft. Man nahm an, daß in der ersten Stufe schnell die Hydroxymethylresorzine entstehen und in der zweiten Stufe das weitere Abnutzen von Formaldehyd mit der Kondensationsreaktion von entstandenden Hydroxymethylresorzinen verbunden ist. Es wurde die Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten der Hydroxymethylierungsreaktion (nach der zweiten Stufe der Reaktion) von Molverhältnissen der Komponenten und Temperatur bestimmt.

УДК 543.544.42:678.632·0·21

Х.Э. Раудсепп, Т.К. Капо,
П.Г. Кристьянсон

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНА В
ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

5-метилрезорцин (орцин) как характерный компонент водорастворимых двухатомных фенолов, образовавшихся в процессе термической обработки сланца кукерсита [1], является подходящим модельным веществом при исследовании поликонденсации алкилрезорцинов с формальдегидом или различными оксиметильными производными. Первостепенной задачей является количественное определение непрореагировавшего орцина в отдельных этапах реакций. Нами ранее выработана методика для количественного определения резорцина методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в аналогичных поликонденсатах [2], но для определения орцина она не подходит. Используемые элюенты (бутилацетат и дипропилактон) на пластинках "Silufol R UV 254" не обеспечивают четкого разделения орцина от продуктов поликонденсации.

Сведения об анализе поликонденсатов орцина в литературе отсутствуют, но при систематических определениях значений R_f для фенольных соединений орцин часто представлен как типичный 1,3-диоксибензол. Значения R_f определены методами бумажной хроматографии [3-5] и ТСХ [6-10]. На пластинках использованы слои целлюлозного порошка [6-7], полиамидов [6,8] окиси алюминия [9-10] и силикагеля [6,9-10]. Использованы для анализа и пластинки "Silufol" [10]. Для пластинок со слоем силикагеля применены в качестве элюентных систем: бензол - метанол - уксусная кислота [6], дихлорэтан - этилацетат [9] и хлороформ - этилацетат [10]. В зависимости от соотношения компонентов элюента R_f орцина находится в пределах от 0,06 до 0,66.

Целью настоящей работы является разработка методики количественного определения орцина в поликонденсатах методом ТСХ на пластинках "Silufol R UV 254" с применением денситометрии или УФ-спектрофотометрии после элюирования.

Экспериментальная часть. При определении орцина на пластинках "Silufol R UV 254" в качестве элюентов первоначально использовали бутилацетат и дипропилкетон. При разделении поликонденсатов орцина с N-оксиметил-ε-капролактамом указанными элюентами получается достаточно хорошее разделение основных компонентов поликонденсата (см. табл. I), но повторное хроматографирование в направлении, перпендикулярном первоначальному, элюентом хлороформ - метанол (100 : : 10) показало, что пятно орцина совпадает с пятном неизвестного олигомера. При анализе поликонденсатов орцина с формальдегидом разделение олигомеров от орцина было также неудовлетворительное. Поэтому использовали другие системы элюентов. При разделении компонентов поликонденсата орцина с формальдегидом наилучших результатов достигли использованием в качестве элюента системы бензол - уксусная кислота - метанол (100:15:10). При разделении поликонденсата орцина с N-оксиметил-ε-капролактамом, однако, значения R_F орцина и N-(5-метил-1,3-диоксибензил-4)-ε-капролактама совпадают (табл. I). Достаточного для проведения количественного анализа разделения этих компонентов достигли при повторном хроматографировании элюентом хлороформ - метанол (100:8) в том же направлении. Повторное хроматографирование желательно проводить и при разделении поликонденсатов орцина с формальдегидом. Все хроматографирования проводили в насыщенной камере восходящим способом.

Краткое описание методики анализа приведено в таблице 2.

Статистическая обработка результатов анализа (табл. 3) показывает, что точность определения орцина при помощи обоих методов практически одинакова. В таких же пределах была и точность определения резорцина [2].

При помощи выработанной методики анализировали пробы с различным содержанием орцина (табл. 4). Эти результаты дали дополнительную информацию о механизме реакции амидометили-

Т а б л и ц а I

Значения R_f продуктов поликонденсации орцина
с N-оксиметил-ε-капролактамом

Элюент	I	2	3	4
Орцин	0,33	0,49	0,84	0,85
N-(5-метил-1,3-диоксибензил-2)-ε-капролактамы	0,44	0,71	0,62	0,66
N-(5-метил-1,3-диоксибензил-4)-ε-капролактамы	0,33	0,59	0,29	0,31
N-оксиметил-ε-капролактамы	0,35	0,56	0,05	-
ε-капролактамы	0,42	0,61	0,07	-
N, N'-метилendioкапролактамы	0,45	0,72	0,13	-

Элюенты: I) Бензол - уксусная кислота - метанол (100:15:10);
2) ступенчатое хроматографирование: I элюент - бензол - уксусная кислота - метанол (100:15:10), II элюент - хлороформ-метанол (100:8); 3) бутилацетат; 4) динироилкетон.

рования или оксиметилирования орцина [II]. В то же время по содержанию свободного орцина можно судить об эффективности процесса разделения смеси N-(5-метил-1,3-диоксибензил)-ε-капролактамы - непрореагировавший орцин. Например, пятикратное промывание реакционной смеси водой уменьшило содержание свободного орцина от 55,8 до 3,2%.

В ы в о д ы

I. Разработана методика для количественного определения орцина в его продуктах поликонденсации при помощи ТСХ на пластинках "Silufol R UV 254". Применяли двухступенчатое хроматографирование: в первой ступени использовали элюент бензол - уксусная кислота - метанол (100:15:10), во второй ступени - хлороформ - метанол (100:8). Для измерения количества орцина применяли денситометрию или элюирование этанолом с последующим измерением оптической плотности элюата УФ-спектрофотометрией.

Т а б л и ц а 2

Определение орцина на пластинках

"Silufol R UV 254"

Наименование	Метод определения количества орцина	
	Денситометрия	УФ-спектрофотометрия
Количество орцина, мкг	I-4	5-I4
Элементы	I Бензол - уксусная кислота - метанол (100:15:10) II Хлороформ - метанол (100:8)	
Время сушки пластинки, в часах		
а) после I хроматографирования	I	I
б) после II хроматографирования	20	I
Проявление пятен	В парах иода (30 мин) и выдержка I час на воздухе	Установление места пятна в УФ-свете (254 нм)
Количественное определение орцина	Денситометрирование прибором "Хромоскан" в отраженном свете при 490 нм	Однократное элипсирование вырезанного пятна этанолом (5 мл 20 часов) и определение оптической плотности элюата прибором "Specord UV VIS" при 274 нм
Относительная ошибка определения, %	4	4

Относительная ошибка определения орцина составляет 4%.

2. Определено содержание свободного орцина в продуктах его поликонденсации с N-оксиметил-ε-капролактамом и формальдегидом.

Т а б л и ц а 3
Статистическая обработка результатов определения
орцина

Наименование метода	Взято, мкг	\bar{x}	n	S	$\epsilon_{\alpha} = \frac{t \cdot S^{x})}{\sqrt{n}}$	$\pm \frac{\epsilon_{\alpha} \cdot 100}{\bar{x}}$
Денситометрия	1,58	1,58	10	0,079	0,056	3,57
Денситометрия	3,16	3,11	10	0,166	0,119	3,83
Элюирование + УФ-спектрофото- метрия	6,69 13,38	6,82 12,93	10 10	0,230 0,707	0,164 0,506	2,41 3,91

x) $t_{0,95} = 2,26$

Т а б л и ц а 4
Определение свободного орцина в некоторых пробах

Наименование пробы	Молярные соотно- шения исходных компонентов	Содержание сво- бодного орцина, %	
		от смеси	от орци- на
Поликонденсат орцина с N-оксиметил-ε-капролак- тамом	I:0,25	55,8	71,9
	I:0,5	29,6	46,6
	I:0,75	14,4	26,8
	I:I	6,5	14,0
Поликонденсат орцина с формальдегидом (37%-ый формалин)	I:0,5	15,8	23,3
Поликонденсат орцина с формальдегидом и ε-капро- лактамом	I:0,5:0,7	15,1	31,9
Поликонденсат орцина с формальдегидом и ацетоном	I:0,5:0,5	14,9	25,4

Л и т е р а т у р а

1. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А. "Тр. НИИ сланцев", 1967, вып. 16, с. 186.

2. Раудсепп Х.Э., Кристьянсон П.Г., Капс Т.К. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, №405, с. 115.

3. Clark, I.T. J. Chromatog. 15, 65 (1964).
4. Steck, W., Wender, S.H. J. Chromatog. 19 438 (1965).
5. Gumprecht, D.L. J. Chromatog. 30, 528 (1967).
6. Joschek, H.I., Miller, S.I. J. Amer. Chem. Soc. 88, 3276 (1966).
7. Dittmann, J.J. Chromatog. 32, 764 (1968).
8. Kirchner, J.G. Technique of Organic Chemistry Vol. 12, Thin-Layer Chromatography, Interscience Publishers, N.Y., L., Sidney, 1967, p. 546.
9. Вахесаар В., Клесмент И., Эйзен О. Изв. АН ЭССР, Хим., Геол. 17, 3 (1968).
10. Риккен Д., Салусте С., Клесмент И., Пурре Т., Эйзен О. Изв. АН ЭССР Хим., Геол. 22, 131 (1973).
11. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурперре А.О. См. наст. сб., с. 13.

H. Raudsepp, T. Kaps, P. Christjanson

Quantitative Determination of 5-Methylresorcinol in Polycondensation Products by Thin-layer Chromatography

Summary

The thin-layer chromatography on "Silufol R UV 254" plates has been used to determine free 5-methylresorcinol in its polycondensates. A good separation has been achieved by the stepwise elution technique, in which the first solvent was benzene - acetic acid - methanol (100:15:10) and the second - chloroform - methanol (100:8). For the quantitative determination of 5-methylresorcinol two methods have been used: the desitometry and the elution method with UV-detection. The relative error of the determination is 4 % in both cases.

Samples containing various amounts of 5-methylresorcinol have been analysed by these methods.

Т.Ф.Скюльд, К.Р.Кийслер

О СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Одной из наиболее важных реакций в химии ацетиленов является открытая Ньюлендом в 1929 году каталитическая димеризация ацетиленов в винилацетилен в растворе $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$. Димеризация ацетиленов происходит в результате реакции гомогенного катализа, основанной на способности ацетиленов образовывать с катализатором различные комплексные соединения [1-3].

Наряду с получением целевого продукта протекает ряд побочных реакций, в частности, образование дивинилацетиленов бутадиен-1-ацетиленов и высших полимеров, которые абсорбируют в ароматических растворителях. Полимеризацией полученных растворов под давлением при 120-130°C получают растворы пленкообразующих веществ, являющихся по комплексу свойств типичными лаками ("этиноль") [4,5]. Предложено их применение в качестве антикоррозионного материала, связующего вещества при получении асбестовинила, древесных пластиков, средств для пропитки древесины, асбеста, компонента клеев, химически стойких материалов [6].

В литературе имеются данные о димеризации винилацетиленов в присутствии метилового спирта с образованием стирола [7]. Механизм этой реакции напоминает диеновый синтез, например, димеризацию бутадиена [8].

С другой стороны, имеются данные о получении стирола [9], 9,10-диметил-9,10-дигидроантрацена [10, II], I, I дифенилэтана [II] или дивинилбензола [12] при реакции бензола с ацетиленом в различных условиях. В то же время при полимеризации дивинилацетиленов предложено образование линейных полимеров с циклобутановыми кольцами [13], структурирование которых происходит за счет взаимодействия с кислородом [14]. Од-

наке на практике получены нерастворимые или высокоструктурированные полимеры и без присутствия кислорода. Нескольким полимерам дивинилацетилена нашли широкое использование в народном хозяйстве, а имеющиеся в литературе данные не объясняют всех свойств полимеров, представляет значительный интерес механизм термической полимеризации дивинилацетилена.

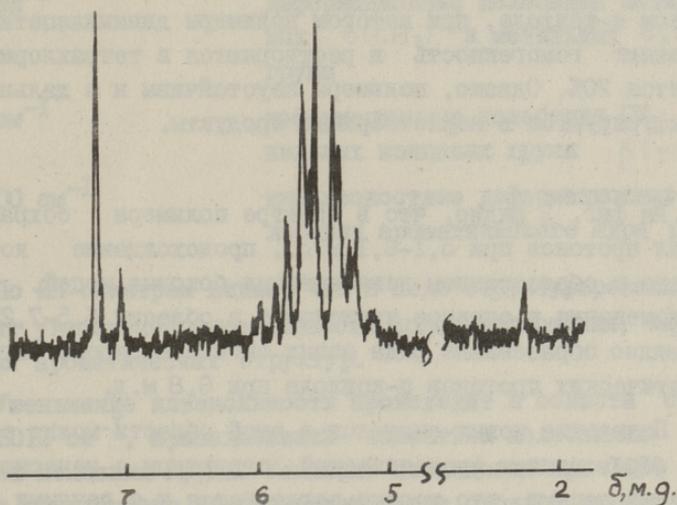
Изучению этого вопроса и посвящено настоящее сообщение.

Экспериментальная часть. В качестве дивинилацетилена использовали фракцию ректификата с температурой кипения 38–40°C (ост. давл. 200 мм рт.ст.), полученную из исходного сырья производства полимеров дивинилацетилена, со следующим по газохроматографическому анализу составом: дивинилацетилена 78%, бензола 11%, толуола 2% и примесей 8%.

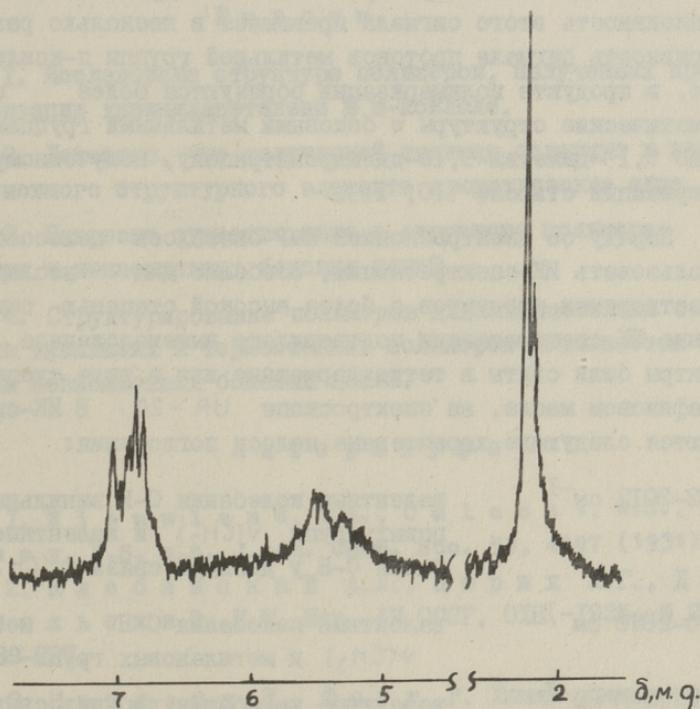
Реакцию полимеризации проводили нагреванием 20%-ного раствора дивинилацетилена в *p*-ксилоле в атмосфере азота в запаянных ампулах в течение 16 часов при 120°C. Полученный продукт концентрировали дистилляцией растворителя в вакууме.

За ходом реакции следили по исчезновению из реакционной смеси дивинилацетилена во времени. Основным методом исследования является спектроскопия ПМР (спектрометр TESLA BC 487 C с рабочей частотой 80 МГц). Характерные химические сдвиги протонов определяли в растворе тетрахлометана от внешнего стандарта гексаметилдисилоксана.

В качестве примера на фиг. 1 и 2 приведены некоторые спектры ПМР в растворе тетрахлометана. В спектре исходного дивинилацетилена находятся сигналы ненасыщенных протонов при 5,1–6,1 м.д. При 7,2 м.д. обнаружен сигнал ароматических протонов бензола, интенсивность которых соответствует газохроматографическому анализу (12%). Также видны сигналы протонов толуола – ароматических при 6,75 м.д. и метильных групп при 2,25 м.д. Концентрацию исходного дивинилацетилена в *p*-ксилоле нельзя увеличить ввиду образования нерастворимых продуктов. Так при концентрации 30% продукт полимеризации выпадает из *p*-ксилола через 5 часов, а при полимеризации в массе нерастворимый продукт получается уже через 2 часа.



Фиг. 1. Спектр ПМР исходного дивинилацетилена.



Фиг. 2. Спектр ПМР полимера дивинилацетилена в присутствии 20% *p*-ксилола.

В ходе исследований было установлено, что предельным количеством п-ксилола, при котором полимеры дивинилацетилена сохраняют гомогенность и растворяются в тетрахлорметане, является 20%. Однако, полимеры неустойчивы и в дальнейшем структурируются в нерастворимые продукты.

Из фиг. 2 видно, что в спектре полимера сохраняется сигнал протонов при 5,1-6,1 м.д., происхождение которого связано с образованием ненасыщенных боковых цепей. Основные изменения в спектре происходят в области 6,5-7,2 м.д., где видно образование ряда новых сигналов, кроме сигнала ароматических протонов п-ксилола при 6,8 м.д.

Появление новых сигналов в этой области можно объяснить образованием ароматической структуры с ненасыщенными боковыми цепями, что хорошо согласуется и с данными о получении стирола при димеризации винилацетилена [7].

Изменения в спектре происходят и в пределе 2,1-2,2 м.д. Интенсивность этого сигнала превышает в несколько раз интенсивность сигнала протонов метильной группы п-ксилола. Видимо, в продукте полимеризации образуются более сложные ароматические структуры с боковыми метильными группами подобно 9,10-диметил-9,10-дигидроантрацену, полученному при димеризации стирола [10, 11].

Наряду со спектроскопией ПМР оказалось целесообразным использовать ИК-спектроскопию, особенно для исследования нерастворимых продуктов с более высокой степенью сшивания. Данные ИК-спектроскопии подтверждают вышеизложенное. ИК-спектры были сняты в тетрахлорметане или в виде суспензии в парафиновом масле, на спектроскопе UR-20. В ИК-спектрах имеются следующие характерные полосы поглощения:

3032-3012 см^{-1} валентные колебания С-Н винильных концевых групп $\nu(\text{CH}_2)$ и валентные колебания С-Н у двойной связи $\nu(\text{CH})$

2970-2870 см^{-1} валентные колебания С-Н метильных $\nu(\text{CH}_3)$ и метиленовых групп $\nu(\text{CH}_2)$

1630-1490 см^{-1} валентные колебания двойных связей ароматического кольца $\nu(\text{C}=\text{C})$

1450 cm^{-1}	деформационные колебания метиленовых $\delta(\text{CH}_2)$ и метильных $\delta(\text{CH}_3)$ групп
1415 cm^{-1}	деформационные колебания CH_2 винильных концевых групп $\beta(=\text{CH}_2)$
680-900 cm^{-1}	внеплоскостные деформационные колебания ароматического ядра $\gamma(=\text{CH})$.

По ИК-спектрам видно, что в ходе структурирования происходит увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для ароматических структур.

Уменьшение интенсивности происходит в области спектра 3032-3012 cm^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям винильных концевых групп. Усиление поглощения при 1450 cm^{-1} видимо обусловлено образованием более сложной ароматической структуры с боковыми метильными группами.

В ы в о д ы

1. Исследована структура полимеров, полученных при полимеризации дивинилацетилена в п-ксилоле.

2. Доказано, что полученный полимер содержит в качестве основного структурного элемента ароматические ядра.

3. Показано существование в структуре полимера метильных и ненасыщенных боковых цепей.

4. Структурирование полимеров дивинилацетилена с получением нешлакких и термостойких полимеров объясняется сшиванием ненасыщенных боковых цепей.

Л и т е р а т у р а

1. Nieuwland, I.A., Calcott, W.S., Dorninau, F.S. e.a. J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).

2. Клебанский А.Л., Цюрих Л.Г., Долгопольский И.М. Изв. АН СССР, ОХН, 1935, № 2, с. 189-227.

3. Ньюланд И., Фогт Р. Химия ацетилена. М., 1947, с. 251-253.

4. Долгопольский И.М., Клебанский А.Л., Красинская Д.М. ЖХХ, т. 31, 1958, с. 1403-1408.
5. Долгопольский И.М., Лабутин А.Л., Лебедев Н.С. и др. Лак этиноль. Л., Госхимиздат, 1968, м. 68.
6. Искра Е.В., Кожевников А.В. Опыт краски судов этинолевыми красками. Судпромгиз, 1957.
7. Ротенберг И.А., Фаворская М.А. ЖОХ, № 6, 1936, с. 185.
8. Alder, K., Ricker, H.F., Ber., 71, 373-377 (1938).
9. Dykstra, H., J. Am. Chem. Soc., 54, 1625-1628 (1934).
10. Reichert, I.S., Nieuwland, I.A., J. Am. Chem. Soc., 45, 3090, (1923).
11. Cook, O.W., Chambers, V.J., J. Am. Chem. Soc., 43, 334-340, (1921).
12. Fields, E.K. Tetrahedron Letters, 571 (1967).
13. Супегу, М.Е., Сагоthers, W. J. Am. Chem. Soc., 56, 1167-1170 (1934).
14. Искра Е.В. "Этинолевые краски". Судпромгиз, 1960.
15. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. "Мир", 1971.
16. Szuhancki, H.A. Interpreted Infrared Vol.1, N.Y. Plenum Press, 1964.

T. Stüld, K. Kiisler

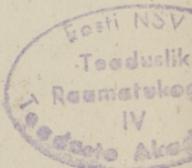
On the Structure of Divinylacetylene Polymers

Summary

The thermal polymerisation of divinylacetylene in the presence of p-xylene has been studied. The polymerisation mechanism, analogous to that of dimerisation of butadiene, is proposed. The soluble part (in xylene) of polymerisation products consists of six-membered ring compounds with unsaturated side chains.

С о д е р ж а н и е

1.	Рямяет Э.Б., Риндал И.А., Саар Ю.Э. О реакциях оксиметилирования и амидометилирования резорцинов. Обзор.	3
2.	Кристьянсон П.Г., Арро Э.В., Суурпере А.О. Реакция амидометилирования. Сообщение УП. Исследование реакции 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом.	13
3.	Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. Реакция амидометилирования. Сообщение УШ. Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии щелочи.	21
4.	Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. Исследование структуры фенолформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщение У. Определение состава хроматографических фракций поликонденсатов 5-метилрезорцина с N-оксиметилкапролактамом.	31
5.	Кийслер К.Р., Старкопф Д.А., Рейспере А.А. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение ХI. О модели реакции.	41
6.	Кийслер К.Р., Старкопф Д.А. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение ХII. Об ассоциации формальдегида при протекании реакции.	51
7.	Кальвик Р.Л., Кийслер К.Р. Каталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение П. Реакция резорцина с формальдегидом в присутствии NaOH	57
8.	Раудсепп Х.Э., Капс Т.К., Кристьянсон П.Г. Количественное определение 5-метилрезорцина в продуктах поликонденсации методом тонкослойной хроматографии.	67
9.	Сьльд Т.Ф., Кийслер К.Р. О структуре полимеров дивинилацетилена.	73



СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ

УДК 542.953:[547.566.2+547.281.1+547.466.3]:543.42

О реакциях оксиметилирования и амидометилирования
резорцинов. Обзор. Рямет Э.Б., Рюндак И.А.,
Саар Ю.Э. "Труды Таллинского политехнического
института", 1977, № 427, с. 3-12.

Реферированы исследования по изучению а) механизма и кинетики некаталитической и каталитической реакции оксиметилирования фенолов типа резорцина, б) влияния ассоциации формальдегида и таутомерии фенолов на кинетику реакции оксиметилирования, в) реакции амидометилирования некоторых аминов и резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом и N-оксиметил-2-пирролидоном, г) структуры продуктов оксиметилирования, поликонденсации и амидометилирования хроматографическими и спектроскопическими (ЯМР ^{13}C и ^1H , ИК) методами.

Библ. наименований - 37.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

Реакция амидометилирования. Сообщение УП
Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Труды
Таллинского политехнического института", 1977,
№ 427, с. 13-20.

Исследована реакция 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом и формальдегидом в присутствии капролактама. Приведены результаты разделения реакционной смеси, получен-

ной при амидометилировании 5-метилрезорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом (I:O,25). Показано, что продукт амидометилирования состоит из двух изомеров N-(5-метил-1,3-диоксибензил)- ϵ -капролактама. Выделены впервые N-(5-метил-1,3-диоксибензил-2)- ϵ -капролактамы и N-(5-метил-1,3-диоксибензил-4)- ϵ -капролактамы и определена их структура методом ПМР.

Таблиц - 4, фигур - 1, библиографических наименований - 6.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

Реакция амидометилирования, Сообщение УШ.

Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил- ϵ -капролактамом в присутствии щелочи. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. "Труды Таллинского политехнического института", 1977, № 427, с. 21-30.

Исследовано влияние щелочи на реакцию резорцина и 5-метилрезорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом и формальдегидом в присутствии ϵ -капролактама. Определены значения констант скорости и равновесия в реакции образования-разложения N-оксиметил- ϵ -капролактама в водных растворах.

Скорость реакции резорцинов с N-оксиметил- ϵ -капролактамом в присутствии щелочи определяется скоростью разложения N-оксиметил- ϵ -капролактама. Приведена обобщенная схема реакций для систем, содержащих резорцины, N-оксиметил- ϵ -капролактамы, ϵ -капролактамы и формальдегид и доказана резкая зависимость скорости реакций образования-разложения N-оксиметил- ϵ -капролактама и оксиметилирования резорцинов от pH реакционных смесей.

Таблиц - 3, библиографических наименований - 9.

Исследование структуры фенолоформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщение У. Липина Х.В., Пехт Т.И., Кристьянсон П.Г. "Труды Таллинского политехнического института", 1977, № 427, с. 31-39.

Исследованы два поликонденсата 5-метилрезорцина (Or) с N-оксиметилкапролактамом (МКЛ) с молярными соотношениями Or:МКЛ = 1:0,5 и 1:1. Поликонденсаты фракционировали на геле Sephadex LH-20. Освобожденные от растворителей (этанол, ДМФ) фракции подвергались спектроскопическому анализу, употребляя ИК-спектроскопию и спектроскопию ЯМР ^{13}C . Во фракциях определены 5-метилрезорцин, N,N'-[(1,3-диокси-5-метилфенил)-2,4-диметил]-ди- ϵ -капролактамы и соответствующий 4,6-изомер, N-[(1,3-диокси-5-метилфенил)-4-метил]- ϵ -капролактамы и соответствующий 2-изомер, N-[(1,3,1',3'-тетраокси-5,5'-диметилдифенилметил-6,2')-4-метил]- ϵ -капролактамы и соответствующие 6,4,4- и 6,4',2-изомеры, 4,4'-метиленди-5-метилрезорцин и его 2,4'-изомер, 4,4',6',4'' и 4,2',4',4''-диметилтри-5-метилрезорцин, ϵ -капролактамы, N-оксиметилкапролактамы, N,N'-метилендикапролактамы, N,N'-диметиленовый эфир капролактама, триметилентетра-5-метилрезорцин, N-[(1,3,1',1',1',3''-гексаокси-5,5',5''-триметилтрифенилдиметил-6,6',4',4'')-4-метил]- ϵ -капролактамы и соответствующий 6,6',4',4'',2-изомер. Реакционная способность положения 2 в кольце резорцина и 5-метилрезорцина приблизительно одинакова и процент 2-замещения не превышает 18-20.

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

УДК 678.652'126'21 547.127.2

Некаталитическая реакция оксиметилирования.
Сообщение XI. О модели реакции. Кийслер К.Р.,
Старкопф Ю.А., Рейспере А.А. "Труды Таллинского
политехнического института", 1977, № 427, с. 41-49.

Сделано обобщение предыдущих исследований. Выведены зависимости описания измерения эффективной константы скорости в широком интервале концентраций компонентов. Предлагается модель реакции, по которой реакция протекает через промежуточные соединения.

Таблиц - I, фигур - 3, библиографических наименований - 5.

УДК 547.281.1:547.318 541.127.2

Некаталитическая реакция оксиметилирования.
Сообщение XII. Об ассоциации формальдегида при
протекании реакции. Кийслер К.Р., Старкопф Ю.А.
"Труды Таллинского политехнического института",
1977, № 427, с. 51-56.

На основе предыдущих исследований рассматривается изменение ассоциации формальдегида в процессе реакции. Выведены зависимости между стехиометрической и фактической концентрациями при условии израсходования формальдегида.

Таблиц - I, фигур - I, библиографических наименований - 4.

УДК 678.632'523'21:541.127:541.128.1

Каталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение
II. Реакция резорцина с формальдегидом в присутствии
NaOH. Кальвик Р.Л., Кийслер К.Р. "Труды Таллин-
ского политехнического института", 1977, № 427, с.57-66.

Исследована каталитическая реакция оксиметилирования в четырехкомпонентной системе из формальдегида, резорцина, этиленгликоля и катализатора NaOH. Обсуждается возможная схема реакции. Выведена зависимость экспериментальной кон-

станты скорости от исходных молярных соотношений компонентов и температуры.

Фигур - 8, библиографических наименований - 6.

УДК 543.544.42:678.632'0'21

Количественное определение 5-метилрезорцина в продуктах поликонденсации методом тонкослойной хроматографии.

Раудсеп Х.Э., Капе Т.К., Кристиансон П.Г. "Труды Таллинского политехнического института", 1977, № 427, с. 67-72.

Разработана методика для количественного определения 5-метилрезорцина в его продуктах поликонденсации при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol^R UV 254". Применяли двухступенчатое хроматографирование. Первый элюент бензол - уксусная кислота - метанол (100:15:10), второй - хлороформ - метанол (100:8). Для измерения количества 5-метилрезорцина использовали два метода: денситометрия или элюирование с последующим измерением оптической плотности элюата при помощи УФ-спектрофотометрии. Относительная ошибка определения 5-метилрезорцина 4%.

Определено содержание свободного 5-метилрезорцина в продуктах его поликонденсации с N-оксиметил-ε-капролактамом и формальдегидом.

Таблиц - 4, библиографических наименований - 11.

УДК 667.633.26

О структуре полимеров дивинилацетилена.

Сильд Т.Ф., Кийслер К.Р. "Труды Таллинского политехнического института", 1977, № 427, с. 73-79.

Исследована структура полимеров, полученных при полимеризации дивинилацетилена в п-ксилоле.

Методом ПМР доказано, что полученный полимер содержит в качестве основного структурного элемента ароматические ядра с ненасыщенными боковыми цепями. Показано, что струк-

турирование полимеров дивинилацетилена с образованием неплавких и термостойких полимеров происходит сшиванием ненасыщенных боковых цепей.

Фигур - 2, библиографические наименования - 16.

Цена 68 коп.