МИНИСТЕРСТВО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ СЛАНЦЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ СЛАНЦЕВ

Ю.Э.Лилле

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Кохтла-Ярве 1973

ISBN 9789949483358 (pdf)

Содержание

стр.

ВВЕДЕНИЕ 6

I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ 9

I.I. Методы синтеза 5-алкилрезорцинов на базе 3,5-дигидроксибензойной кислоты 10

I.2. О реакции сочетания алкилов лития с 3,5-диметоксибензилхлоридом 14

I.3. Метод синтеза 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов на базе 3,5-диметокситолуола 18

I.4. О синтезе 2-алкилрезорцинов 28

I.5. Заключение 32

2. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СПЕКТРАХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ..... 34

2.I. Масс-спектры 34

2.2. ЯМР-спектры углерода-13..... 40

2.3.ИК-спектры 43

2.4. УФ-спектры 47

2.5. Заключение 52

3. ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ИХ ЭФИРОВ 54

3.I. О приблизительных методах расчета величин удерживания 54

3.2. Изотермические величины удерживания 56

3.3. Величины удерживания в условиях программирования температуры 70

3.4. Расчет температур кипения по индексам удерживания 73

3.5. Отклики катарометра и ДИП 74
3.6. Заключение 78
4. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И АЛКИЛТРИОНОВ В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ 80
4.1. Индексы реакционной способности и кислотность 80
4.2. Метилирование гидроксильных групп 84
4.3. Реакция с α,α - дифенил- β - пикрилгидразилом.. 86
4.4. Термические превращения 91
4.4.1. Пиролиз в динамических условиях 91
4.4.2. Термолиз в статических условиях 98
4.5. Сравнение пиролитической и масс-спектральной фрагментации 104
4.6. О свойствах некоторых 2,4,6-алкилтрионов 107
4.7. Заключение 109
5. ВЫБОР И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ФЕНОЛОВ 111
5.1. Химические методы определения углеводородного скелета 111
5.2. Спектральные методы 114
5.2.1. Применение ИК- и УФ-спектров 115
5.2.2. Применение ЯМР-спектров 117
5.2.3. Масс-спектрометрический анализ 123
5.3. Газо-хроматографические методы 128
5.3.1. О выборе колонок и хроматографируемых производных фенолов 128
5.3.2. Интерпретация хроматограмм 133
5.4. Жидкофазное хроматографирование 141
5.5. Общая схема анализа 145

6. АЛКИЛРЕЗОРЦИНЫ И ОКСИНАФТАЛИНЫ В ФЕНОЛАХ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА 146
6.1. О процессе выделения фенолов из смолы 146
6.2. Алкилрезорцины в маслорастворимых фенолах 147
6.3. Алкилрезорцины в водорастворимых фенолах 162
6.4. Оксинафталины в маслорастворимых фенолах 168
6.5. Заключение 175
7. ОБРАЗОВАНИЕ СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ КЕРОГЕНА 177
7.1. Характерные структуры в сланцевых фенолах 177
7.2. Связь состава фенолов с природой керогена кукерсита 178
7.3. Образование алкилрезорцинов при битуминизации 183
7.3.1. Характеристики термобитумов 183
7.3.2. Алкилрезорцины и их предшественники в термобитуме 192
7.4. О механизме образования алкилрезорцинов 201
8. О РЕСУРСАХ И ПЕРСПЕКТИВАХ ПРОИЗВОДСТВА СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ 203
8.1. Ресурсы водорастворимых алкилрезорцинов в смоле различных агрегатов термической переработки сланцев 203
8.2. Увеличение ресурсов водорастворимых алкилрезорцинов коксованием тяжелых фракций смолы 210
8.3. Ресурсы маслорастворимых алкилрезорцинов 215
8.4. О возможности выделения концентратов алкилрезорцинов и индивидуальных веществ 219
8.4.1. Выделение концентрата маслорастворимых алкилрезорцинов 219
8.4.2. О выделении индивидуальных веществ 224

8.5. Перспективы производства сланцевых алкилрезорцинов 227
9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 232
9.1. Проведение синтезов 232
9.1.1. Получение 3,5-диметокси- и 3,5-диацетоксибензойных кислот 232
9.1.2. Проведение опытов с участием алкилов лития 232
9.1.3. Получение 5-н-децилрезорцина 234
9.1.4. Получение 2-н-пропилрезорцина 235
9.2. Хроматографические и спектральные исследования... 236
9.2.1. Газо-хроматографические измерения 236
9.2.2. Жидкофазное хроматографирование 240
9.2.3. Спектральные измерения 242
9.3. Измерение реакционной способности 243
9.3.1. Определение кислотности и метилирование гидроксильных групп 243
9.3.2. Определение констант скорости в реакции с ДФПГ-ом 244
9.3.3. Опыты термического превращения 244
9.3.4. Опыты с β - тропами 247
9.4. Проведение опытов изучения сланцевых фенолов..... 248
9.4.1. Выделение и дистилляция фенолов 248
9.4.2. Гидрогенолиз фенолов и их Ме-эфиров 250
9.4.3. Получение термобитумов и разделение тяжелой смолы 250
9.4.4. Коксование тяжелой смолы 252
9.4.5. Другие опыты и определения 252
10. ВЫВОДЫ 254
11. ЛИТЕРАТУРА 258
12. Приложения 285

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время появились новые области применения резорцина при синтезе различных смол со специфическими свойствами, применяемых, в частности, в резиновой промышленности, в связи с чем резко возросла потребность в этом продукте в химической промышленности [1].

Так в США за последние десять лет объем потребления резорцина возрос примерно в четыре раза [2,3]. В СССР потребность в резорцине в течение 1971-1975 гг. возрастет примерно в 2,5 раза.

Увеличения производства резорцина в ближайшее время можно добиться путем строительства нового завода синтетического резорцина с применением сложного классического способа сульфирования бензола с последующим щелочным плавлением или нового, разработанного за рубежом способа через диизопропилбензол [4]. В стране ведется также интенсивная разработка нового способа получения двухатомных фенолов, в частности резорцина, на базе этилена и бутадиена [5].

Другая возможность состоит в более полном использовании природного резорцина и особенно алкилрезорцинов, способных, по всей вероятности, во многих случаях заменить дорогостоящий синтетический резорцин. Мощным источником алкилрезорцинов (со средней молекулярной массой около 140) являются водорастворимые фенолы, полученные при термическом разложении прибалтийских сланцев. Этот путь также связан с известными трудностями, обусловленными сложностью состава фенолов, полученных при термическом разложении твердых топлив. Тем не менее теоретические и практические интересы науки о сланцах диктуют потребность в проведении исследований

в этом направлении.

На момент начала настоящего исследования, 1963 году, состав, механизм образования и ресурсы сланцевых водорастворимых алкилрезорцинов были изучены недостаточно. В полной мере это относилось и к фенолам, выделенным из смолы водным раствором щелочи (маслорастворимые фенолы), ресурсы которых значительно выше ресурсов водорастворимых. В первую очередь такое положение обуславливалось несовершенством методов, применявшихся в ранних исследованиях. Начатое в свое время промышленное производство маслорастворимых фенолов было в последствии прекращено из-за их низкой конкурентоспособности. К проблеме сланцевых фенолов потребовался новый подход, заключавшийся в подробном изучении и максимальном упрощении состава фенолов, а также в глубокой разработке научных основ синтеза на их базе различных продуктов.

Эти направления разрабатываются совместными усилиями многих исследователей и предпосылкой успеха является огромный прогресс в методах исследования, достигнутый за последнее десять лет, а также усовершенствование технической базы промышленности.

Многие алкилрезорцины известны уже долгое время. Химия этого класса фенолов развивалась и развивается в связи с изучением ряда природных продуктов, в частности, лишайниковых веществ [6], орехового масла [7] и др. Тем не менее индивидуальные алкилрезорцины, из-за трудоемкости методов синтеза, являются относительно труднодоступными веществами. Их физико-химические свойства, особенно хроматографические и спектральные характеристики, изучены недостаточно.

В связи с вышеизложенным, задачами данного физико-химического исследования, выполненного согласно всесоюзному координационного плану научно-исследовательских работ по направлению "Химия

ископаемого твердого топлива", является следующее:

- выбор и разработка методов синтеза эталонных алкилрезорцинов;

- исследование их хроматографических и спектральных характеристик;

- исследование реакционной способности алкилрезорцинов (и родственных веществ) в некоторых реакциях, связанных с их разделением, образованием и использованием;

- разработка методов анализа сланцевых алкилрезорцинов и суммарных фенолов;

- изучение состава, механизма образования и ресурсов сланцевых алкилрезорцинов.

Эти вопросы рассматриваются в восьми разделах диссертации, а девятый раздел посвящен короткому описанию эксперимента. За списком литературы приведены приложения, содержащие дополнительные материалы (спектры, хроматографические данные).

Работа выполнена коллективом под руководством автора, приносящего свою благодарность коллегам-соискателям Х.Кунделю, Л.Биттер, Т.Пурре и сотрудникам А.Мурд, У.Пейнару, Н.Кайдан, И.Кыргене. ЯМР-спектры были сняты в Институте кибернетики АН ЭССР (к.х.н. Т.Пехк), масс-спектры в Институте химии АН ЭССР (к.х.н. С.Ранг) и во ВНИИНП (к.х.н. С.Бродский). Автор приносит этим специалистам свою искреннюю благодарность.

I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ [8,9]

Реакции синтеза алкилрезорцинов имеют свою специфику. Благодаря направляющему влиянию гидроксильных групп получение 4-алкилрезорцинов видоизененными методами Фриделя-Крафтса трудностей не представляет. Так мы получали по [10,11] путем конденсации резорцина с карбоксильными кислотами в присутствии хлористого цинка с последующим восстановлением по Клемменсену 4-алкилрезорцины $C_6H_6O_2(CH_2)_{1-10}$ с чистотой выше 95% [12]. Однако при конденсации изобутилового спирта в присутствии фосфорной кислоты [13] была получена сложная смесь продуктов и поэтому нельзя было применить эту реакцию для получения эталонных веществ.

По данным [14] действием трет.-бутанола на резорцин в присутствии серной кислоты получается 2,4-ди-трет.-бутилрезорцин. Изучение ЯМР-спектров полученного нами продукта показало, что действительно образуется 4,6-изомер (табл. I.I).

Таблица I.I

Спектральная характеристика 4,6-ди-трет.-бутилрезорцина[1)]

Спектр	Сигнал и его происхождение
ЯМР $-^{13}C$, м.д.	163,5(β-C), 159,1(α-C), 39,2(1,3-C), 87,7(2-C), 66,5(4,6-C), 68,8(5-C)
ЯМР $-^{1}H$, м.д. $[в(CH_3)_2SO]$	1,40(β-CH_3), 6,4(2-H), 7,0(5-H), 8,9(OH)
ИК[2)], $см^{-1}$ (KBr)	1600,1509,1479,1463,1400,1358,1316,1274, 1208, 1188,1171,1106,1045,894,855,830

[1)] Химические сдвиги в ^{13}C- и ^{1}H-спектрах выражены здесь и далее соответственно в δ_{CS_2} и δ_{TMS} шкале; обозначение атомов кольца: 1-C (1-H), 2-C(2-H) и т.д., в боковой цепи α, β ... (от кольца), а,в ... (от свободного конца цепи).

[2)] См.подраздел 2.3.

Для введения цепи в 2- и особенно 5 - положение требуются специфические методы, подробно рассматриваемые ниже. Литература по синтезу алкилрезорцинов проанализирована в обзоре [8].

I.I. Методы синтеза 5-н-алкилрезорцинов на базе 3,5-дигидроксибензойной кислоты [15]

Синтез 5-алкилрезорцинов с длинной алкильной цепью проводится в основном по схеме (на стрелках указаны выходы в %) [16-20]:

$$R'\text{-}COOH \xrightarrow{70} R'X \xrightarrow{85\text{-}90} R'C(=O)Alk; \qquad R'CH(OH)Alk \xrightarrow{60\text{-}95} R'CH_2Alk \xrightarrow{50\text{-}65} RCH_2Alk,$$

где R' и R - соответственно 3,5-диметокси- и 3,5-дигидроксифенильный радикал,

X - производные карбоксильной группы или альдегидная группа,

Alk - алкильный радикал.

Исходное вещество получается из 3,5-дигидроксибензойной кислоты, синтезируемой путем сульфирования с последующим щелочным плавлением из бензойной кислоты.

Нами изучены два варианта для упрощения этой схемы.

I. Исходное вещество - 5-метилрезорцин (имеется в виду возможность выделения его из спанцевых водорастворимых алкилрезорцинов см. пункт 8.4.2).

$$R'CH_3 \xrightarrow[95^\circ C]{O_2} R'COOH \xrightarrow[0\text{-}20^\circ C]{SOCl_2} R'OCC \xrightarrow{Cd(C_6H_{13})_2} \longrightarrow R'COC_6H_{13} \xrightarrow{Zn,\ HCl} R'C_7H_{15}$$

Окисление свеженектифицированного 3,5-диметокситолуола

в уксусной кислоте в присутствии известной для ароматических углеводородов катализаторной системы $Co-NaBr-CH_3COC_2H_5$ [21,22] протекает гладко с выходом 60%. Легко осуществимы также последующие две стадии синтеза. Однако восстановление 3,5-диметоксифенилгексилкетона видоизмененным методом Клемменсена [23] не дало удовлетворительных результатов. При восстановлении газо-хроматически очищенного кетона в гомогенной среде этилового спирта образовалась сложная смесь продуктов, главный из которых (около 25%) имел характерный максимум около 260 нм в УФ-спектре (по всей вероятности сопряженная с ядром двойная связь). Лучшие результаты получались в двухфазной системе, но выход целевого продукта оставался низким. По данным [16] 3,5-диметоксифенилгексилкетон восстанавливается удовлетворительно под давлением водорода на хромовокислом катализаторе.

2) $$R''CH_3 \xrightarrow[95^\circ C]{O_2} R''COOH \xrightarrow[80^\circ C]{SOCl_2} R''COCl \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{Cd(C_6H_{13})_2} R''COC_6H_{13} \xrightarrow{H_2O} RCOC_6H_{13} \xrightarrow{N_2H_4\cdot H_2O}$$

$$\longrightarrow RC_7H_{15},$$

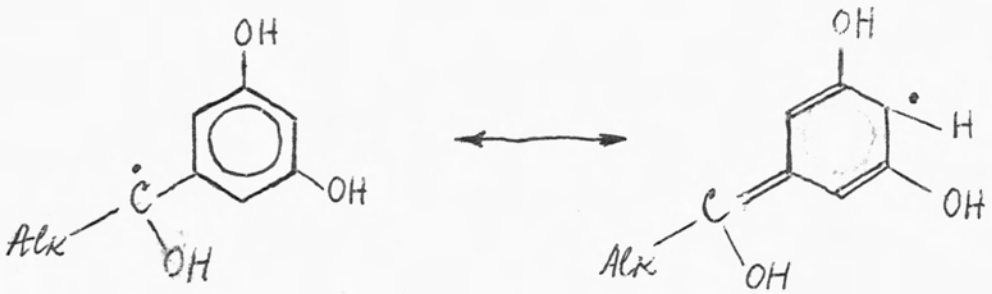
где R'' – диацетоксифенильный радикал.

Окисление 3,5-диацетокситолуола оказалось неустойчивым и часто тормозилось, но природу ингибитора не удалось выяснить (например, монометиловый эфир резорцина не тормозил процесс). Поэтому это окисление нельзя рекомендовать для препаративной цели. Однако 3,5-дигидроксифенилгексилкетон получался гладко по методике [24] из 3,5-дигидроксибензойной кислоты, изготовленной из бензойной кислоты. Остальные стадии синтеза протекали гладко, включая восстановление 3,5-дигидрокси-

фенилгексилкетона гидразингидратом по Хуан-Минлоу [25].

Из опыта восстановления ряда 2,4-диоксифенилалкилкетонов и 3,5-диоксифенилгексилкетона по Клемменсону вытекало, что характерным свойством последнего является образование продуктов уплотнения и зависимость состава продукта от условий реакции. Так в гетерогенной среде разбавленной соляной кислоты из первого образовывалось до 60% продукта уплотнения, а в гомогенной среде этилового спирта опять наблюдалось образование соединений, сильно поглощающих при 250–270 нм в УФ-спектре.

На основе механизма восстановления в кислой среде на поверхности амальгированного цинка [26] образование продуктов уплотнения может быть объяснено стабилизацией указанного ниже свободного радикала с возникновением хиноидных структур.



Далее из них образуются продукты уплотнения. В случае 2,4-дигидроксифенилалкилкетонов подобные радикалы не возникают, поскольку легко происходит анионидный отрыв гидроксильной группы и на свободное место поступает гидрид-ион с поверхности металла.

На основе проделанной работы по синтезу 5-алкилрезорцинов из 3,5-дигидроксибензойной и 3,5-диметоксибензойной кислот с применением для введения алкильной цепи диалкилов кадмия получаются общие выходы соответственно 30–35 и 30% (табл. 2.I). Эти выходы на одном уровне [20] или значительно выше [16–19] уже имеющихся методов. Однако, по сравнению с синтезом через

3,5-диметоксифенилалкилметанол [20], изученные нами методы проще (состоят из меньшего числа ступеней). Отметим, что метод синтеза через циклогександионы-3,5 [27,28] в случае длинных алкильных цепей не изучен, а при Alk = CH_3–CH_7 по сравнению с вышеотмеченными методами дает более низкие выходы.

Таблица 2.I

Выходы при синтезе 5-алкилрезорцинов из 3,5-дигидроксибензойной (I) и 3,5-диметоксибензойной (2) кислот

I		2	
Стадия синтеза	Выход,%	Стадия синтеза	Выход,%
Ацетилирование	65–70	Хлорирование и конденсация	80
Хлорирование	100	Восстановление (по данным [16])	60
Конденсация и гидролиз	55–60	Деметилирование (по данным [16])	65
Восстановление	80–85		
Общий выход	30–35	Общий выход	30

Несмотря на некоторые преимущества применявшихся в этом подразделе методов, они все же довольно трудоемки. Это заставило нас искать более простые методы синтеза 5-алкилрезорцинов.

I.2. О реакции сочетания алкилов лития с 3,5-диметоксибензилхлоридом [29]

Реакция сочетания алкилов лития с 3,5-диметоксибензилхлоридом была исследована с точки зрения применения ее для синтеза 5-алкилрезорцинов, поскольку имелась в виду принципиальная возможность получения исходного хлорида хлорированием 3,5-диметокситолуола.

На основе изучения реакции алкилов лития (RLi) с алкил- и алкенилгалогенидами [30-33] можно представить взаимодействие первых с 3,5-диметоксибензилхлоридом (R_1Cl) следующими реакциями:

$$R^-Li^+ + R_1Cl \longrightarrow R^\cdot + R_1^\cdot + LiCl \quad \text{I}$$

$$R^\cdot + R_1Cl \longrightarrow RCl + R_1^\cdot \quad \text{II}$$

$$R_1^\cdot + R^-Li^+ \longrightarrow R_1Li + R^\cdot \quad \text{III}$$

$$R_1^\cdot + R^\cdot \longrightarrow R_1R \quad \text{IУ}$$

$$2R^\cdot \longrightarrow RR \quad \text{У}$$

$$2R_1^\cdot \longrightarrow R_1R_1 \quad \text{УI}$$

$$2R^\cdot \longrightarrow RH + R'CH=CH_2 \quad \text{УII}$$

$$R_1^\cdot + R^\cdot \longrightarrow R_1H + R'CH=CH_2 \quad \text{УIII}$$

Для обеспечения достаточной концентрации свободных радикалов реакцию проводят в присутствии диэтилового эфира или тетраметилэтилендиамина, которые благодаря комплексообразованию разрушают полимерные агрегаты $(RLi)_n$, существующие в углеводородных растворителях. Дальнейшие превращения образовавшихся радикалов зависят от соотношения скоростей указанных реакций и их трудно предвидеть заранее.

Опыты, проведенные по плану дробной реплики 2^{4-1} [34], показали, что при взаимодействии н-децил-(ДЛ)- и н-бутил-лития (БЛ)

с R_1Cl образуются примерно в равных количествах соответствующие 3,5- диметоксиалкилбензолы (R_1R) и I,2-бис- (3,5-диметоксифенил)- этан (R_1R_1). (табл. 3.I, 4.I).

Результаты опытов описываются следующими уравнениями:

$$y' = 0{,}512\, c_1/c_2 + 105{,}6\, c_2 + 0{,}251 T^* + 0{,}071 \tau + 30{,}33 ;\ \Delta^{1)} = 15{,}9$$

$$y'' = 0{,}144\, c_1/c_2^* + 0{,}325 c_2 + 0{,}008 T - 0{,}001 \tau + 0{,}598 ;\ \Delta = 0{,}10$$

$$y''' = 68{,}63 c_2 + 0{,}119 \tau - 2{,}49\, c_1/c_2^* - 1{,}30 D + 8{,}06 ;\ \Delta = 9{,}9$$

где y' - выход 3,5-диметоксиундецилбензола, %;

y'' - соотношение выходов последнего и R_1R_1;

y''' - соотношение выходов 3,5-диметоксиамилбензола и R_1H;

c_1/c_2 - мольное соотношение RLi и R_1Cl;

c_2 - концентрация R_1Cl, моль/литр;

T - температура опыта, ^oC;

τ - время реакции, мин.;

D - объемное соотношение диэтилового и петролейного эфира (ПЭ).

1) Границы достоверности рассчитанного значения y : $\Delta = t \cdot s_{\tilde{y}}^2$ где t - критерий Стьюдента на уровне вероятности 95% и при данном числе степеней свободы, $s_{\tilde{y}}^2$ - остаточная дисперсия. В данном случае звездочкой отмечены факторы, для которых фактическая дисперсия больше критической.

Таблица 3.I

Условия опытов изучения реакции алкилов лития с 3,5-диметоксибензилхлоридом

	Выходные параметры	c_1/c_2	c_2	τ	T	$\mathcal{D}$
ДД	Основной уровень	2	0,06	25	I0	-
	Интервал варьирования	I	0,02	I5	I0	-
БД	Основной уровень	2	0,03	3	-	0,8
	Интервал варьирования	I	0,02	2	-	0,5

Таблица 4.I

Результаты опытов изучения реакции алкилов лития с 3,5-диметоксибензилхлоридом

Выходные параметры (в.п.)	y'	y''	y'''
Значение в.п. в опыте I	34,9	0,808	5,27
-"- -"- 2	4I,I	0,902	I,7I
-"- -"- 3	42,7	0,797	I0,6
-"- -"- 4	39,4	I,0I6	2,86
-"- -"- 5	4I,3	0,839	4,27
-"- -"- 6	42,4	I,266	I,09
-"- -"- 7	47,2	0,822	7,66
-"- -"- 8	47,3	I,232	2,20

Варьированием условий реакции в указанных пределах, а также добавлением RCl и $SOCl_2$ не удалось существенно изменить соотношения главных продуктов – R_1R и R_1R_1. Наибольшее влияние на выход R_1R оказывала температура. При ее повышении на 20°С выход R_1R увеличивался на 10–15%. Кажется, что средние скорости образования и рекомбинации соответствующих радикалов примерно одинаковые (реакции II, III, IУ, У1). Реакция диспропорционирования УII протекала в значительно меньшей степени. Возможно также, что весь образовавшийся 3,5-диметокситолуол получался путем реакции 3,5-диметоксибензиллития с водой (в ходе обработки реакционной смеси после завершения реакции). Реакция У и УП имела очевидно подчиненное значение.

Наряду с указанными главными компонентами в небольших количествах наблюдались также некоторые побочные продукты. По всей вероятности они образовались в результате металлирования в ядро.

Дополнительно были проведены некоторые поисковые опыты по схеме:

$$R_1OCH_3 \xrightarrow{Li} R_1Li \xrightarrow{C_4H_9X} R_1C_4H_9 \quad ,$$

где $X = Cl, Br, J.$

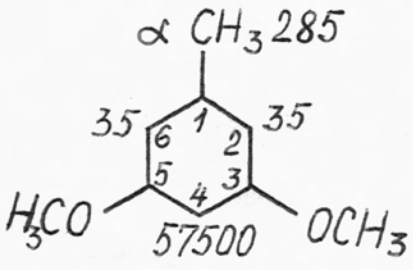
На хроматограмме продукта реакции наблюдалось 12 пиков, содержание $R_1C_4H_9$ колебалось в пределах 1÷44 %, а R_1R_1 – 0÷60%. Ввиду трудоемкости синтеза R_1OCH_3 и особой чувствительности реакции к чистоте инертной атмосферы более подробно эта реакция не исследовалась.

I.3. Метод синтеза 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов на базе 3,5-диметокситолуола [35,36]

Связь С-Н в присутствии сильных диссоциирующих средств проявляет определенную кислотность [37] и синтез моноалкилбензолов путем металлирования толуола с последующим сочетанием алкилгалогенидами известен [38,39] . Это навело нас на мысль применить в качестве кислой функциональной группы, к которой присоединяется алкильная цепь, метильную группу.

Механизм реакции металлирования сходен с механизмом изотопного обмена водорода, катализируемого с сильными основаниями, являющегося мерой кинетической кислотности С-Н связи [37].

Согласно данным [40] и обозначению атомов, указанному ниже, константы скорости обмена водорода в в различных положениях молекулы 3,5-диметокситолуола оцениваются на основе следующих формул (где f – фактор парциальной скорости дейтерообмена):



$$\frac{k_4}{k_{PhH}} = f^{o}_{MeOPh} \cdot f^{o}_{MeOPh} \cdot f^{n}_{MePh}$$

$$\frac{k_{2,6}}{k_{PhH}} = f^{n}_{MeOPh} \cdot f^{o}_{MeOPh} \cdot f^{o}_{MePh}$$

$$\frac{k_\alpha}{k_{PhH}} = \frac{k_{MePh}}{k_{PhH}} \cdot \left(\frac{k_{1\text{-}Me\text{-}3\text{-}OMePh}}{k_{MePh}}\right)^2$$

Полученные значения констант скоростей указаны рядом с формулой. Отметим, что атомы водорода в метоксильных группах в применяемых условиях практически не обмениваются.

Качественно такой же результат получается путем расчета на основе известного уравнения Гаммета [41]

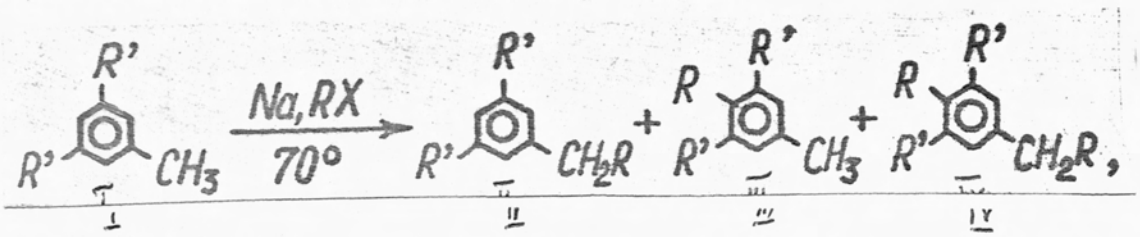
$$\lg k_R/k_0 = \rho \Sigma \sigma \qquad (I.1),$$

где k_R/k_0 – соотношение констант скоростей замещенного бензола и бензола, ρ – реакционная постоянная, σ – постоянная заместителя.

На основе [37,42–43] подвижность атомов водорода в ядре в орто-положении относительно метоксильной группы определяется в основном индукционным эффектом, а подвижность атомов водорода в α – положении к ядру – суммой индукционного и резонансных эффектов.

Результаты расчета хорошо согласуются с известным направляющим влиянием метоксильной группы на реакцию металлирования [44, 45] и являются неблагоприятными с точки зрения синтеза 5-алкилрезорцинов. Однако следует иметь в виду, что скорость суммарной реакции в 4-положении ядра может зависеть также от стерических факторов, трудно учитываемых заранее. Кроме того, на основе данных для ароматических углеводородов [44,46] реакция может быть направлена больше к C_{sp3} атому применением более электроположительного металла и повышенной температуры.

В опытах металлирования 3,5-диметокситолуола в гетерогенных условиях в н-октане с последующим сочетанием алкилгалогенидами образовалась смесь продуктов алкилирования:



где – $R - C_n H_{2n+1}$; $2 \leq n \leq 16$; X – Cl, Br, J; $R' - OCH_3$.

Эта смесь легко разделима методом ректификации (рис. I.I, или препаративной газо-жидкостной хроматографии /ГЖХ/) и поэтому данный способ синтеза весьма удобен для получения 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов на базе 5-метилрезорцина.

Применение вместо натрия калия не повышало выхода 5-изомера, а 3,5-бис- 2-тетрагидропиранилтолуол оказался неустойчивым относительно алкил-натрия.

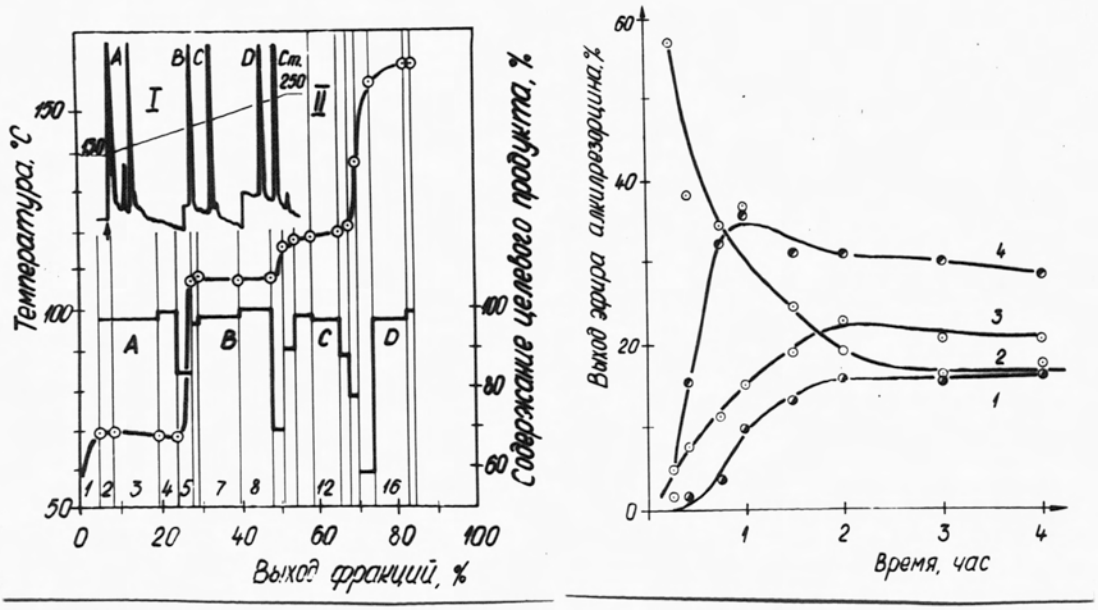


Рис. I.I. Хроматограмма (I) и данные ректификации (II) эфиров алкилрезорцинов.
А,В,С,Д – соответственно диметиловые эфиры 5-метил-, 5-метил-2-н-гексил-, 5-н-гептил- и 5-н-гептил-2-н-гексилрезорцина, Ст.- стандарт ($н\text{-}C_{23}H_{48}$).

Рис. 2.I. Зависимость выхода диметиловых эфиров 5-н-децил-2-нонил-(I), 5-метил-(2), 5-метил-2-н-нонил-(3) и 5-н-децилрезорцина (4) от времени реакции.

На рис. 2.I показана зависимость выхода продуктов алкилирования от времени реакции (при температуре 70°С и концентрации I около 0,60 моль/л; соотношение I:RX:Na = I:3,2:3,2). Видно, что выход 5-изомера достигает максимума в течение часа, а выходы 2-изомера и продукта диалкилирования - примерно в течение двух часов. Поэтому суммарный процесс связывания алкильной цепи к α-атому углерода протекает быстрее по сравнению со связыванием ее к атому углерода в 4-положении ядра.

Тщательный анализ промытой щелочью реакционной смеси методом ГЖХ позволил обнаружить два главных побочных продукта реакции (кроме насыщенного углеводорода RR). Первый из них оказался по ИК-спектру 3,5-диметокси- 4-метилтолуолом (при 70°С примерно 2,5% на исходный I), а второй - гомологом 5-изомера II, содержащим на одну CH_2 - группу больше. Так наряду с эфиром 5-н-децилрезорцина побочно образовался эфир 5-ундецилрезорцина (табл. 5.I). Количество этой примеси, трудно отделяемой от основного 5-изомера, колебалось в основном в пределах 0-10% (от основного 5-изомера).

Образование этих побочных продуктов указывает, что в реакции участвует реакционноспособная частица, содержащая один атом углерода. Логично, что она образуется при разрыве С-О связи в метоксильной группе, поскольку во всех опытах получалось также некоторое количество кислых веществ, особенно при более высокой температуре (при 70°С около 3-10% от исходного эфира, а в опытах, проведенных при температуре выше точки плавления натрия - до 18%).

Таблица 5.I

Спектральные данные для определения структуры диметилового эфира 5-н-ундецилрезорцина (с примесью монометилового эфира 5-н-децилрезорцина)

Спектр	Сигнал и его происхождение
МС, m/e (J > 5%)	292(I9,8) (M)[1], 208(6,I), I66(8,I), I65(I9,0) [M - $(CH_2)_8CH_3$], I52(I00) [M-$(CH_2)_{10}$], I5I (I6,8), 9I (5,7)
ЯМР- H, м.д.	0,89(ω-CH_3), I,24 [$(CH_2)_{8-9}$], 2,42(α-CH_2), 3,66 [(O-CH_3)$_2$], 6,I2 [2,4,6 - (H)$_3$]
ИК, $см^{-I}$	690 и 830 [2,4,6- (H)$_3$], I050, II50 (C-O), II90, I290, I335, I460(CH_2), I600 ($C_{ar} = C_{ar}$)

[1] Молекулярная масса

Отметим, что согласно высоким значениям реакционной постоянной (при изотопном обмене $\rho = 5 \div II$ [42,43]) продукты рекомбинации 3,5-диметоксибензильных и 2,6-диметокси- 4-метилфенильных свободных радикалов в реакционной смеси отсутствуют.

При одинаковых внешних условиях в составе реакционной смеси наблюдались колебания, обусловленные, по всей вероятности, трудностью точного воспроизведения характера поверхности диспергированного натрия (зависимость направления различных реакций от последней показана в [47]). Поэтому для выявления некоторых закономерностей представляющих интерес с препаративной точки зрения, проводилась серия опытов с статистической обработкой результатов на ЭВМ.

Исследовалась зависимость выхода продуктов II, III и IУ (обозна-

чена соответственно $У_I$, $У_2$ и $У_3$,%), зависимость содержания побочного вещества в II ($У_4$,%) и выход насыщенного углеводорода по реакции Вюрца ($У_5$,%) от температуры опыта (X_I, °С), от мольного соотношения нонилгалоденида и натрия (X_2), нонилгалогенида и I (X_3), от скорости вращения мешалки при диспергировании натрия (X_4, оборотов/мин), а также от природы галогенида (хлориды, бромиды и иодиды обозначены соответственно X_5, X_6 и X_7; в присутствии данного алкилгалогенида $X_i = I$, в отсутствии $X_i = 0$/ $i = 5,6,7$/).

После регрессионного анализа входных и выходных параметров (табл. 6.I, 7.I) были выявлены следующие закономерности:

$$У_I = 83,2 - 3,45X_I - 0,135\ X_I X_5 + 0,0388\ X_I^2 \ ;\ \Delta = 13,3;\ R^2 = 81$$

$$У_2 = 9,9 - 0,698X_IX_6 - 0,0175X_IX_4 + 86,0\ X_2X_6 + 20,0\ X_2X_7$$

$$\Delta = 20\ ,\ R^2 = 77$$

$$У_3 = 0,191\ X_IX_2 - 0,100\ X_IX_5 + 0,783\ X_3^2 - 12,3$$

$$\Delta = 5,2\ ,\ R^2 = 72$$

$$У_4 = 4,6 + 0,174\ X_IX_5 + 0,0729\ X_IX_3 - 5,59\ X_2X_3$$

$$\Delta = 8,7\ ,\ R^2 = 76$$

$$У_5 = 178,7 - 4,95\ X_I - 64,9\ X_5 + 0,886\ X_IX_5 + 35,8\ X_2X_7 +$$
$$- 1,62\ X_4X_7 - 0,805\ X_2X_4 + 0,0363\ X_1^2$$

$$\Delta = 6,8\ ,\ R^2 = 94$$

I) R^2 – коэффициент детерминации, %

Таблица 6.I

Условия опытов изучения процесса металлирования-алкилирования 3,5-диметокситолуола

№ п/п	X_1	X_2	X_3	$X_4 \cdot 10^{-3}$	X_5	X_6	X_7
I	2	3	4	5	6	7	8
1	70	0,75	3,2	I2	0	I	0
2	70	0,75	3,2	I2	0	I	0
3	70	0,75	4,0	I2	0	I	0
4	70	I,00	4,0	I2	0	I	0
5	50	0,75	3,2	I2	0	I	0
6	50	I,00	4,0	I2	0	I	0
7	50	0,75	4,I	I2	0	I	0
8	70	I,00	3,2	I2	0	I	0
9	50	I,00	3,2	I2	0	I	0
I0	70	0,75	3,2	I2	0	0	I
II	70	I,00	4,0	I2	0	0	I
I2	70	I,00	4,0	I2	0	0	I
I3	70	0,75	4,0	I2	0	0	I
I4	70	I,00	3,2	I2	0	0	I
I5	70	0,75	4,0	6	0	I	0
I6	35	0,75	4,0	I2	0	I	0
I7	70	0,50	4,0	I2	0	I	0
I8	70	0,50	4,0	6	I	0	0
I9	40	0,50	4,0	6	0	I	0
20	70	0,75	3,9	I2	I	0	0
2I	40	0,75	4,0	6	I	0	0
22	40	0,50	3,9	I2	I	0	0
23	70	0,75	4,I	6	0	0	I

I	2	3	4	5	6	7	8
24	70	0,50	4,0	6	0	0	I
25	50	I,00	3,2	6	0	I	0
26	50	I,00	3,2	6	0	0	I
27	50	I,00	3,3	I2	0	0	I

Таблица 7.I

Результаты опытов изучения процесса металлирования–алкилирования 3,5–диметонситолуола

№ п/п	y_1	y_2	y_3	y_4	№ п/п	y_1	y_2	y_3	y_4
I	6,0	35,9	4,2	I0,6	I4	I3,8	33,4	9,I	I,8
2	7,I	39,I	3,6	7,2	I5	26,3	2I,8	I3,0	3,7
3	I5,2	30,6	I4,4	7,8	I6	23,9	2,9	2,9	0
4	9,6	42,7	I0,6	7,5	I7	I,8	38,I	2,4	I7,8
5	26,2	6,7	7,2	0	I8	I,I	I8,8	0,4	3I,4
6	64,3	2,8	I0,8	0	I9	2I,3	3,9	0,7	0
7	22,0	I0,4	9,8	0	20	2,5	I6,6	0,9	I5,7
8	24,2	2I,2	9,6	4,2	2I	3,2	9,3	I,8	7,5
9	69,2	I,3	4,5	0	22	I,6	9,6	I,6	9,4
I0	I2,0	33,8	7,2	3,3	23	I8,2	28,6	I5,9	0
II	2I,2	24,9	I2,7	2,0	24	3,6	35,7	6,7	23,5
I2	I5,4	27,2	II,3	2,9	25	66,2	2,I	5,I	0
I3	I0,0	38,3	I0,8	3,I	26	2I,5	I2,0	4,8	0
					27	20,3	II,2	5,3	0

На основе этих зависимостей выход 5-изомера, относительно выхода 2-изомера, увеличивается с повышением температуры синтеза. Это согласуется с указанными выше данными для ароматических углеводородов. Соблюдение этой закономерности указывает на важность стадии металлирования в распределении продуктов.

При повышенной температуры уменьшается также выход насыщенного углеводорода по реакции Вюрца , однако повышается содержание побочного вещества в 5-изомере.

Увеличение выхода 2-изомера вызывается, наряду с понижением температуры, также понижением числа оборотов мешалки и повышением количества алкилгалогенида относительно натрия. Для увеличения выхода продукта диалкилирования IУ при данной температуре следует повысить избыток алкилгалогенида относительно 3,5-диметокситолуола.

Природа галогена мало влияет на выход 5-изомера. На выход 2-изомера это влияние больше и применение бромидов значительно повышает выход последнего. Возможно, что это связано с большей ролью стадии сочетания в образовании 2-изомера по сравнению с 5-изомером.

Настоящий способ применим также для получения 2-алкилрезорцинов на базе резорцина. Хотя 2-алкилрезорцины легко изготовляются при гомогенном металлировании фениллитием (см. следующий подраздел), преимуществом гетерогенного металлирования является заметное сокращение ступеней синтеза.

Разработанным способом был синтезирован ряд Ме-эфиров алкилрезорцинов (табл. 8.I). Часть из них подвергалось гидролизу в смеси бромистоводородной и уксусной кислот и получались соответствующие свободные фенолы (П а, Ш а и IУ а). Отметим, что при $n_c \geq 9$ соединение П а легко выделяется из эфирного раствора фенолов экстракцией 10%-ным раствором щелочи, в то время как Ш а и IУа остаются в эфирном растворе.

Таблица 8.I

Выход от исходного эфира и чистота (в скобках) полученных алкилрезорцинов и их эфиров,%

Радикал в молекуле резорцина или его эфира	А	Б	В
5-н-C_3H_7	8	-	-
5-н-C_7H_{15}	10-20	11(98)	8(98)
5-н-$C_{10}H_{21}$	10-40	15(96)	12(97)
5-н-$C_{11}H_{23}$	20-30	-	-
5-н-$C_{17}H_{35}$	10-15	20[1)]	9(79)
5-CH_3-2-C_2H_5	25	-	-
5-CH_3-2-н-C_6H_{13}	10-25	19(98)	12(78)
5-CH_3-2-н-C_9H_{19}	10-60	18(95)	13(90)
5-CH_3-2-н-$C_{10}H_{21}$	5-20	-	-
5-CH_3-2-н-$C_{16}H_{33}$	5-10	см[1)]	-
5-н-C_7H_{15}-2-н-C_6H_{13}	10-20	7(98)	5(98)
5-н-$C_{10}H_{21}$-2-н-C_9H_{19}	5-15	8(80)	4(90)
2-н-C_9H_{19}	35-40	28(95)	21(99)

А- потенциальный выход эфира, определенный методом ГЖХ,

Б - выход ректифицированного эфира,

В - выход перекристаллизованного фенола,

I) В смеси с 5-Ме-2-изомеров

Спектральные и газо-хроматографические характеристики синтезированных эфиров и фенолов рассматриваются в разделах 2,3 (см. также табл. I.I2 - 3.I2 и рис. I.I2).

I.4. О синтезе 2-алкилрезорцинов [48, 49]

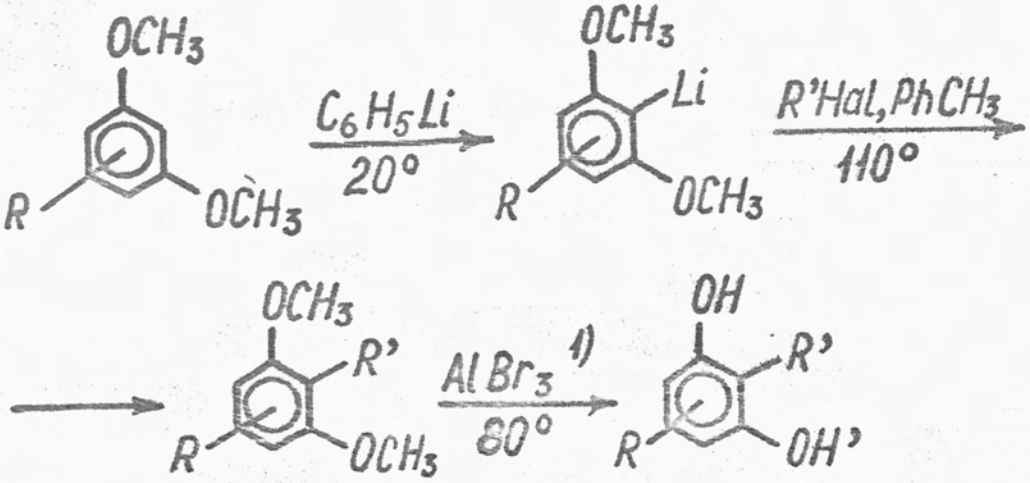
Общими методами получения 2-алкилрезорцинов являются синтезы на базе 2,6-диметоксибензонитрила [50,51] и 2,6-диметоксибензальдегида [52] с введением цепи с помощью магнийорганических соединений. Выходы на исходное вещество составляют 13-20%.

β -Непредельные спирты атакуют также весьма селективно положение 2 в молекуле резорцина [53,54] . Возможно, что это обусловлено взаимодействием протонов гидроксильных групп с π -электронами двойной связи спирта.

Синтез 2,6-диоксифенилалкилкетонов этерификированием 4-метил-7-оксикумарина с последующей перегруппировкой по Фрису и щелочным гидролизом [55,56] применим только для получения 2-алкилрезорцинов с короткими цепями.

С точки зрения доступности исходного вещества для получения 2-алкилрезорцинов весьма заманчиво применить реакцию металлирования 1,3-диметоксибензола селективно в орто-положение относительно обеих метоксильных групп. На основе соображений, изложенных в начале предыдущего подраздела, металлирование следует провести при низкой температуре с применением менее электроположительного металла. Получение 2,6-диметоксифенилиития в гомогенных условиях при комнатной температуре хорошо известно [57] и алкилированием его диметилсульфатом был получен 2,6-диметокситолуол [58].

Учитывая известные данные о реакционной способности алкилгалогенидов относительно литийорганических соединений [59] приведенная ниже схема синтеза должна быть хорошо осуществима.



где Hal – Br, J; R – H, C_nH_{2n+1}

1) при $R \neq H$ HBr в $(Ac)_2O$

В соответствии с ожиданиями синтез протекал гладко с хорошим выходом (табл. 9.1). В случае алкильных заместителей в других положениях ядра наблюдалось только металлирование в 2-положение ядра. Необходимо сказать, что реакцию сочетания следует провести в ароматических углеводородах. Например, недавно стало известно [60], что при проведении ее в диэтиловом эфире с достаточной скоростью реагируют лишь алкенилгалогениды, содержащие двойную связь в β-положении к галогену.

Чистота конечного продукта зависит главным образом от чистоты исходного 1,3-диметоксибензола и поэтому при получении его из резорцина необходимо избежать побочное C-метилирование (см. подраздел 4.2) или подвергать полученный эфир тщательной ректификации.

Данный метод синтеза удобен для введения алкильной цепи в 2-положение молекулы резорцина или его алкилпроизводного. Он несколько сложнее по сравнению с гетерогенным металлированием, рассмотренным в предыдущем подразделе, но более специфичен.

Таблица 9.I

Выход и чистота (в скобках) полученных 2-алкилрезорцинов и их эфиров

Заместители R и R'	Эфиры	Фенолы
H, CH_3	81,I(96)	38 ( )[1]
H, н-C_3H_7	66,0(94)	3I(99)
H, н-C_4H_9	69,I(97)	43(99)
H, н-C_6H_{13}	73,9(99)	45(99)
5-CH_3, C_2H_5	85,4(99)	не опр.(99)
4-C_6H_{13}, C_2H_5	83,0(98)	не опр.

I) Сублимат при атмосферном давлении

В последнее время для гомогенного металлирования применяются комплексы бутиллития с аминами [45,62]. При металлировании 3,5-диметокситолуола в н- гексане действием комплекса бутиллития с тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА) с последующим сочетанием продукта металлирования при помощи хлористого бутила были получены диметиловые эфиры 5-метил - 2-бутилрезорцина (выход 40-48%) и 5-амилрезорцина с выходом 2% (по данным ГЖХ). Поэтому этот способ металлирования не имеет преимуществ перед способом, примененным выше.

В заключение необходимо остановиться на усложнениях при расщеплении метоксильных групп в эфирах алкилрезорцинов.

В случае эфиров 2-алкилрезорцинов метод расщепления метоксильных групп бромистым алюминием дает хорошие результаты. Однако из эфиров 2,4- и 2,5-диалкилрезорцинов образуется сложная

смесь продуктов, содержащих карбонильную группу. Например, при обработке эфира 2-гексил – 5-гетилрезорцина получался продукт с выходом 112%, дистиллят из которого (76% при 0,5 мм рт.ст.) сильно поглощал при 1690 $см^{-1}$ в ИК-спектре и по данным ГЖХ содержал около 35 компонентов. Известно, что при обработке бензольного раствора нафтолов с хлористым алюминием они ведут себя как ненасыщенные кетоны и алкилируются растворителем [61]. Возможно, что это имеет место также при обработке в аналогичных условиях 2,4- и 2,5-диалкилрезорцинов. Этот вопрос требует детального изучения, но можно предположить, что способность алкилрезорцинов вести себя как ненасыщенный кетон увеличивается при накоплении алкильных групп в молекуле.

Эфиры диалкилрезорцинов необходимо расщеплять действием бромистоводородной кислоты в уксусной кислоте. Однако следует иметь в виду, что 2-алкилрезорцины в этих условиях ацилируются в 4-положение ядра. Так при расщеплении эфира 2-нонилрезорцина этим способом получался 2-нонил- 4-ацетилрезорцин (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Спектральные данные для определения структуры 2-нонил- 4-ацетилрезорцина

Спектр	Сигнал и его происхождение
ЯМР- ^{13}C, м.д.	179,5(α-C), 170,5(β-C), 161,3(o-C), 163,4 [$(C)_4$], 164,1(γ-C), 170,5(∝-C), 168,0[C-(CO)], 30,0(1,3-C), 76,2(2-C), 79,8(4-C), 62,9(5-C), 85,4(6-C), -9,9(CO)
ЯМР ^{1}H, м.д.	0,89(α-CH_3), 1,27 [$(CH_2)_7$], 2,56[α-CH_2,CH_3-(CO)], 6,40(6-H, дубл.), 7,43(5-H, дубл.), (5-H:6-H)= 9,0:7,93(OH)
ИК, $см^{-1}$ (CCl_4)	1630 (>C=O.... HO-)

В случае 2,5-диалкилрезорцина ацилирования не происходит (по всей вероятности из-за стерических препятствий).

I.5. Заключение

В данном рааделе были разработаны новые методы синтеза 2-алкил-, 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов на базе 1,3-диметоксибензола и 3,5-диметокситолуола. Изучение реакции металлирования последнего показало, что в гетерогенных условиях действием алкилнатрия при повышенной температуре наряду с заменой водорода в ядре в орто-положении относительно обеих метоксильных групп происходит также замена бензильного водорода на металл. Поэтому при последующем сочетании с алкилгалогенидами образуется легко разделяемая смесь эфиров 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов с выходом до 70%. Побочно образуются продукты С-метилирования 5-изомеров в реакционной смеси. Были изучены выходы главных и побочных продуктов в зависимости от условий реакции и составлена математическая модель процесса.

По сравнению с гетерогенным металлированием более селективным для введения алкильной цепи в ядро в орто-положение относительно обеих метоксильных групп является металлирование в гомогенной среде диэтилового эфира фениллитием с последующим сочетанием алкилгалогенидами в растворе ароматических углеводородов. Выход эфиров 2-алкилрезорцинов составляет до 85% на 1,3-диметоксибензол (или его алкилпроизводное).

Были выяснены подходящие методы для расщепления Ме-эфиров алкилрезорцинов. При обработке эфиров 2-изомеров бромистоводород-

ной кислотой в указанной кислоте происходит ацетилирование в 4-положение ядра, а эфиры диалкилрезорцинов под действием бромистого алюминия образуют смесь соединений, содержащих карбонильную группу.

При взаимодействии 3,5-диметоксибензилхлорида с алкилами лития образуются примерно в равных количествах 3,5-диметоксиалкилбензол и 1,2-бис- (3,5-диметоксифенил)- этан. Изменением концентрации реагентов, температуры, времени и состава реакционной среды не удалось существенно изменить состав продукта реакции.

При синтезе 5-алкилрезорцинов из 3,5-дигидрокси- и 3,5-диметоксибензойных кислот с введением алкильной цепи с помощью диалкилов кадмия общие выходы достигают 30-35%. Однако этот синтез более сложный по сравнению с алкилированием 3,5-диметокситолуола.

При окислении 3,5-диметокситолуола молекулярным кислородом образуется 3,5-диметоксибензойная кислота с выходом до 60%.

При восстановлении 3,5-диоксифенилалкилкетонов по Клемменсону, в противоположность к 2,4-диоксифенилалкилкетонам, образуются продукты уплотнения, по всей вероятности, с хиноидной структурой.

2. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СПЕКТРАХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Алкилрезорцины (и их эфиры) являются относительно простыми соединениями и спектральные характеристики их структурных элементов в общем известны. Тем не менее рассмотрение спектров синтезированных нами многих гомологов изомерных алкилрезорцинов расширяет круг рассматриваемых соединений и тем самым позволят уточнить существующие корреляции, а также найти некоторые новые закономерности.

2.1. Масс- спектры [63,64]

Известно, что под действием электронного удара метиларильные эфиры и фенолы расщепляются с выделением фрагментов CH_2O, CHO, CO, CH_3, H_2O и H [65-68]. Алкильные цепи в ароматических соединениях расщепляются в β- положении относительно ядра [65,69].

Рассмотрим спектры Ме-эфиров 2-метил- (I), 2-н-пропил- (II), 2-н-бутил- (III), 2-н-гексил- (IУ), 2-н- нонил- (У), 5-метил- (УI), 5-н-гептил- (УП), 5-н-децил- (УШ), 5-метил-2-н-гексил- (IX), 5-метил- 2-н-нонил- (X) и 2-н-гексил- 5-н-пептилрезорцина (XI). Типичные спектры приведены на рис. I.2 и ~~2.2~~ (см. также приложение ~~12.1~~).

В спектре I были обнаружены метастабильные ионы с массами 68,4; 80,9; 83,6; 96,3; и 99,6 (обозначены соответственно от m^*_1 до m^*_5). Это позволяет изобразить его расщепление следующей схемой, объясняющей образование интенсивных пиков с м/е I37, I23, I2I, I09, I07, 94, 9I, 79 и 77.

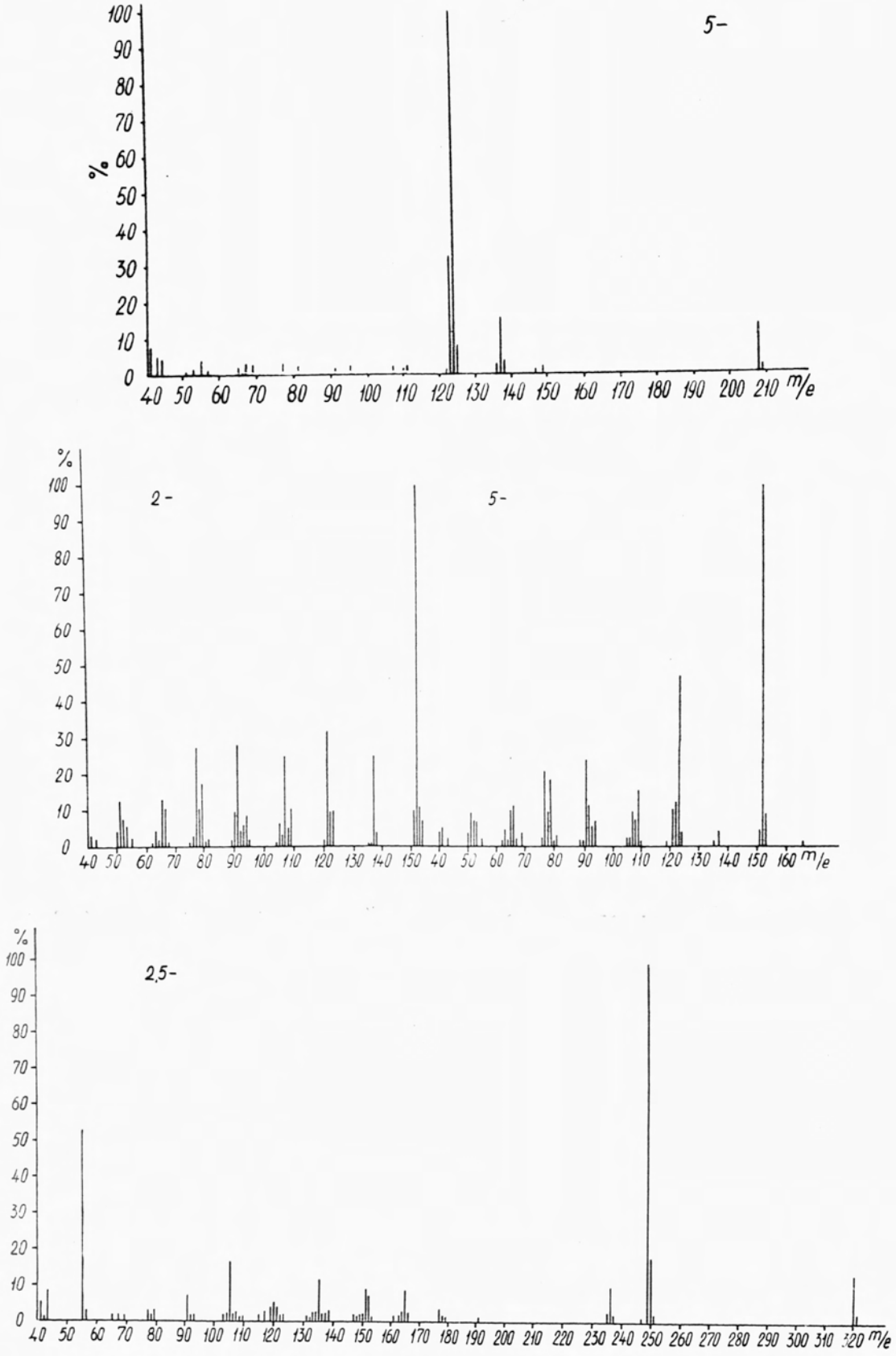
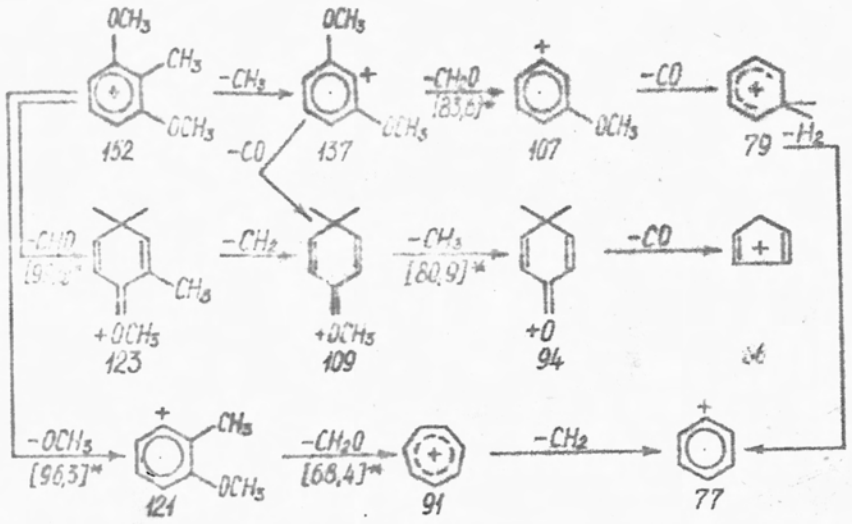
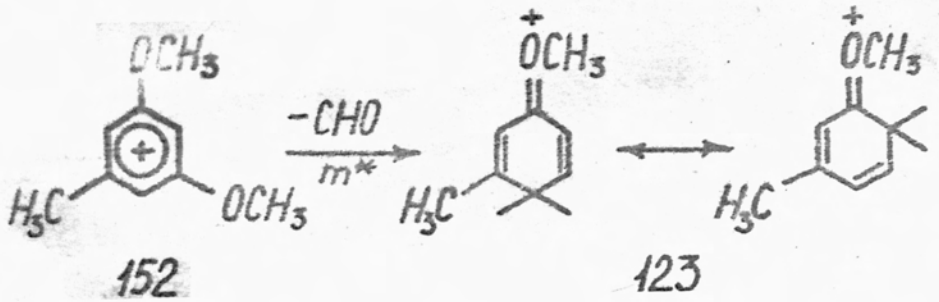


Рис. I.2 Масс-спектры 5-н-гептилрезорцина и Ме-эфиров 2-метил-, 5-метил- и 2-н-гексил-5-н-гептилрезорцина (сверху вниз)



Приведенная схема несколько упрощена, поскольку в спектре имеются также ионы с м/е II–I и двухзарядные ионы. Последние обнаруживаются по ионам с м/е 75; 75,5; 76 и 76,5 с интенсивностями соответственно IO, I, 22 и I5.

Картина распада УI несколько проще по сравнению с распадом I. Доминирует выделение CHO единицы с образованием интенсивного пика с м/е I23 (об этом свидетельствует метастабильный ион с м/е 99,7).



В спектре также содержатся указанные выше двухзарядные ионы.

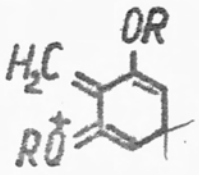
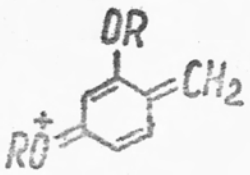
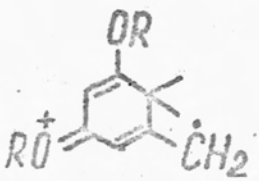
В случае эфиров с длинными боковыми цепями господствующим является β-разрыв этих цепей относительно бензольного ядра. Есть

в 2-положении отщепляется в виде $(CH_2)_{n-2}CH_3$ с образованием иона с массой 151. Для соединений II, III, IУ, У, IX, X и XI наблюдались соответствующие метастабильные ионы с м/е 126,8; 117,5; 102,6; 86,3; 115,4; 98,0 и 193,9. Цепь в 5-положении отщепляется в виде $(CH_2)_{n-1}$ с миграцией атома водорода. В результате образуется ион с м/е 152 (в спектре УП наблюдался соответсующий метастабильный ион с м/е 97,9). В спектре XI наблюдались оба типа разрыва боковых цепей, соответственно их положению в молекуле.

Такое же поведение алкильных цепей наблюдается в спектре ТМС-эфира 5-гептилрезорцина (XII) и в спектрах 2-н-пропил (XIII), 2-н-гексил- (XIУ), 4-н-амил- (ХУ), 4-н-нонил-(ХУI), 5-н-пропил- (ХУII) и 5-н-гептилрезорцина (ХУIII). Для XII, ХУII – ХУIII характерны соответственно ионы с м/е 268 и 124, а для XIII – ХУI ионы с м/е 123 (~~рис. 3.2~~). Это соответствует аналогичным процессам распада алкилфенолов [69], для мета-изомеров которых характерна миграция атома Н с образованием иона с массой 108, в то время как в случае орто- и пара-изомеров отщепление алкильной цепи происходит без миграции атома Н.

Столь большая разница между масс-спектрами изомеров свидетельствует о том, что в отличие от диалкилбензолов, для которых различия между орто-, мета- и пара-изомерами в значительной степени нивелируются благодаря образованию общей промежуточной структуры – тропилиевого цикла, в случае алкилоксибензолов, алкилрезорцинов или их Ме- и ТМС- эфиров структура ионов с м/е 107, 123, 151 и 267 отличается от структуры ионов с м/е 108, 124, 152 и 268. По-видимому, большая вероятность миграции атома Н в случае цепи, находящейся в мета-положении относительно функциональных групп, обусловлена возможностью образования резонансно-стабилизированной метиленциклогексадиеновой структуры, тогда как для

цепи в орто- или пара-положении образование такой резонансно-стабилизированной структуры возможно без миграции атома Н:

123 124 (R = H)

151 152 ($R = CH_3$)

267 268 [$R = Si(CH_3)_3$]

В случае диалкилбензолов разница в протекании распада β-связи у орто-, мета- и пара-изомеров выражена слабее, однако и в этом случае было отмечено, что миграция атома Н к ароматическому циклу имеет несколько большую вероятность в случае мета-изомеров [70].

Очевидно, для дизамещенных ароматических соединений вероятность миграции атома Н при отщеплении алкильной цепи связана с величиной индуктивного эффекта второго заместителя. Известно, что электронодонорный заместитель повышает плотность электронного заряда на атомах, находящихся в орто- и пара-положении к заместителю. В случае 5-алкилрезорцинов эффекты обеих гидроксильных групп складываются, увеличивая вероятность миграции атома Н по сравнению с метаалкилфенолами.

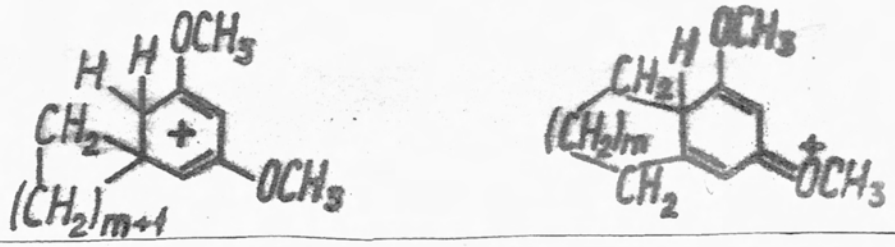
С ростом длины алкильной цепи в масс-спектрах 5-алкилрезорцинов имеет место увеличение относительной интенсивности пика иона с массой 124. Для цепи с тремя, семью и пятнадцатью атомами С отношение интенсивности пиков ионов с массой 123 и 124 равно соответственно, 0,92:1, 0,40:1 и 0,17:1. Однако в случае Me-эфиров в пределах n_c = 1÷7 имеет место обратный эффект (n_c – количество углеродных атомов в боковой цепи).

Характерной чертой спектров 5-изомеров с длинной цепью (УП, УШ, ХП, ХУШ) является образование слабых пиков с четным значением

м/е, равными M–14i ; где $i = 1 \div (n_c - 2)$. Эти пики образуются в результате отрыва CH_2 – единиц, протекающего с миграцией атома водорода. Они сопровождаются пиками с нечетным значением м/е, образующимися при разрыве без миграции водородных атомов. В основном доминируют пики с четным значением м/е (среди них наиболее интенсивный пик с м/е 194 для УП и УШ, 310 для XII и 166 для XVШ). Но характерно, что при γ – разрыве, а также при разрыве связи между вторым и третьим атомом углерода, считая от свободного конца цепи, доминируют пики с нечетным значением м/е – (среди них очень интенсивные пики с м/е, соответствующие γ – разрыву).

В случае 2-изомеров суммарная интенсивность указанных пиков примерно в 3 раза ниже.

Образование этих ионов может быть объяснено следующими структурами.



Для УП предпочтительно $m = 2$, а для УШ $m = 3$ и $m = 6$.

ТМС-эфирам характерны более "чистые" спектры по сравнению с Ме-эфирами. Возможно, что это обусловлено выделением больших $Si(CH_3)_3$ фрагментов (характерный ион с м/е 73, интенсивность пика которого составляет 45% от интенсивности пика с м/е 268, соответствующей β-разрыву), сопровождаемым значительным понижением энергии молекулярного иона. Характерный пик с м/е M–15 по всей вероятности обусловлен отрывом CH_3 единицы из той же функциональной группы.

Стабильность молекулярного иона W_m, определяемая как интенсивность пика молекулярного иона по отношению к полному ионному току, в пределах $n_c = 1 \div 13$ зависит только от длины цепи и резко

падает при увеличении последней. (см. рис. 3.4 в подразделе 4.5). Отсутствие зависимости W_M от положения цепи объясняется резонансными структурами, приведенными на стр. 38.

2.2. ЯМР-спектры углерода-13 [71]

Рассмотрим спектры н-алкилрезорцинов с точки зрения аддитивности химических сдвигов, наблюдаемой в накопленных в последнее время спектрах ароматических соединений [72,73]. Пример одного спектра приведен на рис. 2.2.

В 2-замещенных алкилрезорцинах в положении 2 наблюдается парамагнитный сдвиг по сравнению со сдвигом С-2 в резорцине (табл. 1.2); при этом уменьшение экранирования С-2 примерно равно уменьшению экранирования замещенного атома в соответствующих алкилбензолах [74].

Таблица 1.2

Химические сдвиги ^{13}C в 2- и 5-н-алкилрезорцинах (δ_{CS_2})

n_C	С-1,3	С-2	С-4,6	С-5	Алкильный остаток				
					α	β	γ	δ	ε
-	35,5	90,4	85,7	62,8	-	-	-	-	-
				2-алкилрезорцины					
1	37,5	81,4	85,6	66,8	185,4	-	-	-	-
3	37,3	76,3	85,6	66,7	167,9	170,7	179,5	-	-
4	37,7	76,2	85,4	66,9	170,4	161,6	170,4	179,7	-
6	37,3	75,9	85,3	66,7	169,7	163,6	163,6	161,1	170,2[1]
				5-алкилрезорцины					
1	35,8	93,3	85,0	52,4	172,6	-	-	-	-
2	35,6	92,9	86,2	45,8	164,4	178,3	-	-	-
3	36,2	93,0	85,7	47,5	155,6	169,3	180,0	-	-
7	35,4	93,0	85,9	47,8	157,3	162,0	163,9	163,9	161,3[2]

1) Для ε атома 179,3

2) Для ε и η атомов соответственно 170,6 и 179,6

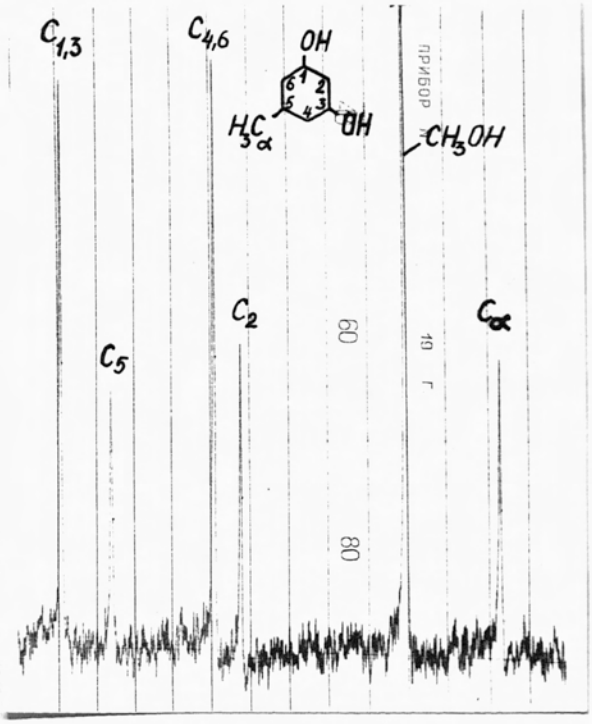


Рис. 2.2 ^{13}C-спектр абсорбции двойного резонанса раствора 5-метилрезорцина в метиловом спирте. Скорость развертки 15 гц/сек.

В спектрах 2-алкилрезорцинов аналогии с алкилбензолами наблюдается также по величине эффектов замещения в других положениях цикла. Меньше всего меняется экранирование атомов, находящихся в мета-положении от заместителя. В пара-положении возникает диамагнитный сдвиг около 4 м.д. (в алкилбензолах около 3 м.д. [74]). Если в алкилбензолах изменение экранирования орто-атомов незначительное, то в 2-алкилрезорцинах из-за стерического взаимодействия экранирование углеродных атомов, связанных с кислородом, сдвиг увеличен на 2 м.д. по сравнению с незамещенным резорцином.

Как и в о-крезоле [75], в α-положении от ароматического ядра наблюдается увеличение экранирования, при этом относительный диамагнитный сдвиг, (в отношении сдвига ароматических углеводородов) равный 13 м.д. немного больше, чем изменение сдвига 2-метильной группы в о-крезоле (3,5 м.д.) или в 1,2,3-триметилбензоле (6,3 м.д.) [76]. Этого и следовало ожидать, так как в 2-алкилзамещенных резорцинах имеется наиболее благоприятные условия для 1,4-взаимодействия между гидроксильными группами и α-углеродными атомами боковой цепи. Примечательным является относительный

диамагнитный сдвиг, равный 2 м.д. для β-углеродных атомов. Увеличение экранирования за счет 1,5-взаимодействия отмечено ранее также в бициклических соединениях [77]. С другой стороны, 1,5- взаимодействие метильных групп приведет к парамагнитному сдвигу в алифатических соединениях [78]. Уменьшение химического сдвига метоксильных групп в мета-оксибензолах [79] и в алкилзамещенных анизолях [80] можно также связать с 1,5 взаимодействием.

Химические сдвиги С-1,3 в спектрах 5-алкилрезорцинов практически совпадают со сдвигом замещенных атомов резорцина. Благодаря влиянию цепи на положения 5 атомы С-2 имеют диамагнитный сдвиг около 3 м.д. В положениях 4,6 и 5 имеется также аналогия с алкилбензолами. Экранирование насыщенных атомов в 5-алкилрезорцинах практически совпадает с данными для алкильных групп в алкилбензолах, что и следовало ожидать на основе отсутствия взаимодействия заместителей, находящихся в мета-положениях.

Хотя в общем случае можно предполагать неравенство химических сдвигов всех ароматических углеродных атомов в изученных 4-алкилрезорцинах, сдвиги С-1 и С-3 при данной разрешающей способности (около 0,2 м.д.) совпадают (табл.2.2). Это несколько неожиданно, так как алкильные заместители в алкилбензолах неодинаково влияют на орто- и пара-положения. Следовательно, можно было ожидать, что экранирование С-1 примерно на 2,5÷3 м.д. более диамагнитно, чем для С-3. Но с другой стороны, стерическое взаимодействие должно привести к некоторому увеличению экранирования С-3, как и в 2-алкилбензолах (положения С-1 и С-3). Этим и объясняется близость химических сдвигов С-1 и С-3 в 4-алкилрезорцинах.

Во влиянии алкильных заместителей на химические сдвиги С-2,6 и С-4 имеется близкая аналогия с алкилбензолами.

Стерическое взаимодействие с алкильной группой в 4-замещенных резорцинах слабее, чем в 2-замещенных производных (относительный диамагнитный сдвиг α-углеродного атома боковой цепи составляет около 6,5 м.д.).

Таблица 2.2

Химические сдвиги ^{13}C в 4-н-алкилрезорцинах

Атомы	δ_C								
	-	I	2	3	4	5	6	7	9
C-I,3	35,5	37,8	33,4	37,5	38,I	37,8	37,7	37,7	37,7
C-2	90,4	90,8	90,3	90,4	89,9	90,I	90,0	90,2	90,2
C-4	85,7	77,3	70,5	72,4	7I,4	7I,6	7I,6	7I,8	7I,8
C-5	62,8	62,2	63,4	62,7	62,4	62,5	62,5	62,6	62,6
C-6	85,7	86,6	86,2	86,5	85,8	86,0	85,9	86,I	86,I
α	-	I78,9	I7I,0	I6I,7	I64,I	I63,8	I63,8	I63,8	I63,7
β	-	-	I79,9	I69,9	I60,6	I63,2	I62,8	I62,8	I62,8
γ	-	-	-	I79,9	I70,6	I6I,3	I63,8	I63,8	I63,7
δ	-	-	-	-	I79,5	I70,5	I6I,I	I63,8	I63,7
ε	-	-	-	-	-	I79,4	I70,4	I6I,I	I63,7
ζ	-	-	-	-	-	-	I79,3	I70,5	I63,7
η	-	-	-	-	-	-	-	I79,5	I6I,I
ϑ	-	-	-	-	-	-	-	-	I70,5
ι	-	-	-	-	-	-	-	-	I79,5

Из приведенных данных следует, что при определении химических сдвигов алкилрезорцинов наблюдаются весьма регулярные эффекты как гидроксильной группы, так и алкильных заместителей. Этим еще раз подтверждается аддитивность влияния заместителей в ароматических соединениях.

2.3. ИК-спектры [8I]

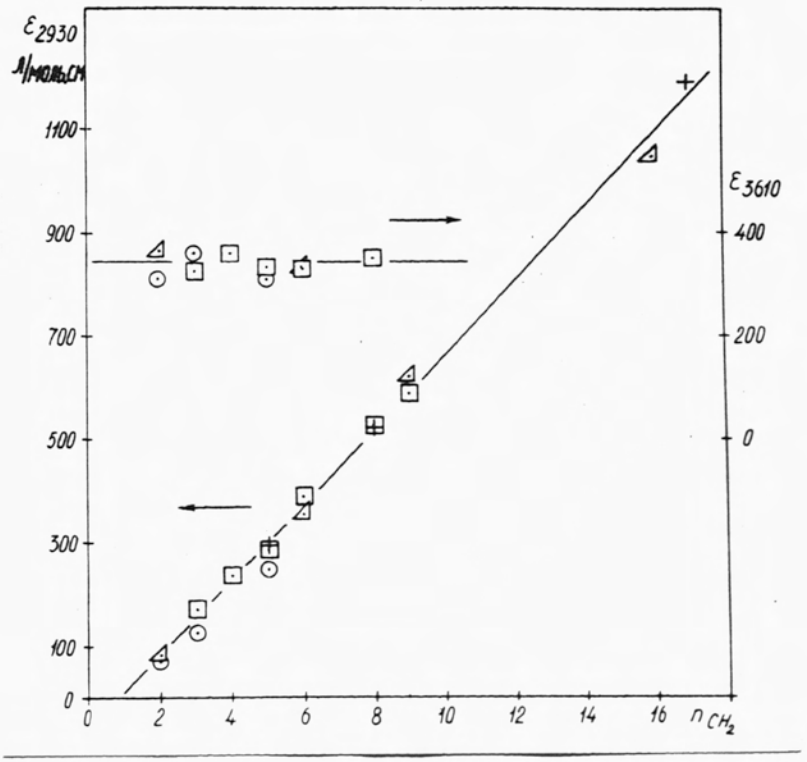
Обобщенный анализ колебаний в фенолах проведен в [82], но количество примеров спектров алкилрезорцинов в литературе весьма ограничено [83]. Некоторые спектры приведены в [32, 4, 35].

Рассмотрим взаимосвязи некоторых областей спектра с различными структурными элементами в молекуле алкилрезорцинов. При этом принимаем обозначения колебаний по [36].

Около 3600 $см^{-1}$ наблюдается ν(OH) (в CCl_4 при концентрации ниже 0,02 моль/л), для которых коэффициент экстинкции $\varepsilon = 337 \pm 7$ л/моль.см, независимо от расположения боковой цепи в молекуле (рис. 3.2). Интегральная интенсивность этой полосы превышает ту же величину для оксибензола примерно в два раза. При введении в молекулу резорцина алкильных цепей наблюдается сдвиг этой полосы в сторону коротких волн (см. табл. 2.4). В спектре резорцина наблюдается δ(OH) около 1380 $см^{-1}$ ($КВ_r$) [87], однако эта область спектра не характерна для алкилрезорцинов (рис. 4.2). Для последних самой интенсивной является полоса около 1150 $см^{-1}$, обусловленная по всей вероятности колебаниями типа ν(CO), но следует иметь в виду, что в этой области имеют место также деформационные колебания группы C_{ar}–H [87].

В области 680–900 $см^{-1}$ наблюдаются колебания типа $\gamma(C_{ar}–H)$. Положение полос примерно соответствует правилам, установленным для ароматических углеводородов [86]. То же самое относится к колебаниям типа $2\gamma(C_{ar}–H)$ в области 1650–2000 $см^{-1}$. Колебания типа $\nu(C_{ar}–H)$ около 3050 $см^{-1}$ мало характерны для алкилрезорцинов.

Колебания типа $\rho(C_{al}–H)$ в метиленовых группах, наблюдаемые около 725 $см^{-1}$, в спектрах 4- и 5-алкилрезорцинов выражены слабо, но в случае 2-изомеров они значительно интенсивнее. Полоса около 1470 $см^{-1}$ [$\delta(C_{al}–H)$] лучше представлена в спектрах 2- и 4-изомеров по сравнению с 5-изомерами. В отношении метиленовых групп наиболее характерными являются колебания $\nu(C_{al}–H)$ около 2855 и 2930 $см^{-1}$. Интенсивность последней полосы выражается следующими уравнениями (в CCl_4):



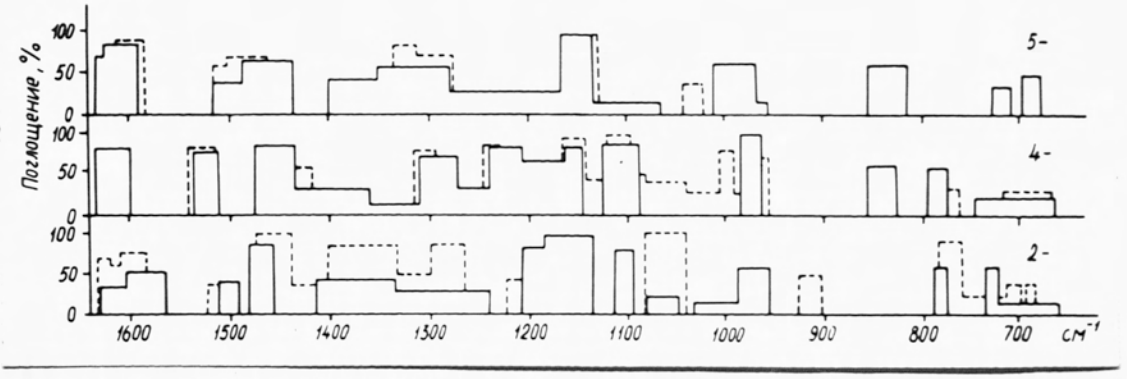


Рис. 3.2 Зависимость интенсивности поглощения при 2930 и 3610 $см^{-1}$ от количества атомов углерода в боковой цепи. ⊙ –2– , ⊡ –4– , ◿ – 5– алкилрезорцины + –2,5– диалкилрезорцины.

Рис. 4.2 Обобщенные спектры моноалкилрезорцинов

$$\varepsilon = 73{,}2(\pm 3{,}4)n_{CH_2} - 75{,}9; \quad \Delta = 78 \qquad (1.2)$$

$$\varepsilon = 76{,}9(\pm 7{,}0)n_{CH_2} - 86{,}6; \quad \Delta = 64 \qquad (2.2)$$

$$\varepsilon = 72{,}3(\pm 5{,}5)n_{CH_2} - 58{,}2; \quad \Delta = 34 \qquad (3.2)$$

$$\varepsilon = 75{,}5(\pm 6{,}5)n_{CH_2} - 100{,}1; \quad \Delta = 46 \qquad (4.2)$$

Уравнение (I.I) относится ко всем алкилрезорцинам в пределах количества метиленовых групп n_{CH_2} = 2–17, а уравнение (2.2), (3.2) и (4.2) соответственно для 5-, 4- и 2-изомеров в пределах CH_2 = 2–9. В алкилбензолах эта зависимость имеет вид [88]:

$$\mathcal{E} = 75n_{CH_2} - 60$$

Те же самые колебания в метильных группах наблюдаются около 2875 и 2960 $см^{-I}$.

Соотношение интенсивностей слабых колебаний около 8700–8800 и 8200–8300 $см^{-I}$ (соответственно обертоны колебаний C_{ar} –H и C_{al} –H) составляет примерно 0,8. По данным [89] для 3,5-диметилфенола эта величина около 0,95.

При рассмотрении колебаний углеродного скелета ν(C=C) около I500 и I600 $см^{-I}$ видно, что 5-изомерам характерно сильное поглощение около I600 $см^{-I}$ (в CCl_4 $\varepsilon \approx 320$ л/моль. см. для алкилбензолов около I00 л/моль.см [24]) и слабое поглощение при I500 $см^{-I}$. Это вообще характерно для производных бензола с полярными мета-заместителями [90].

Таким образом, рассмотрение ИК-спектров гомологов изомерных моно-алкилрезорцинов показывает, что по этим спектрам однозначно

можно определить положение и длину алкильной цепи. Это относится также к их Ме-эфирам. Для 5-изомеров характерны интенсивные линии 1600, 1465, 1210, 1160, 1060, 825 и 690 $см^{-1}$ (в КВr, $\pm$ 5 $см^{-1}$), а для 2-изомеров – 1590, 1465, 1250, 1130, 1090, 770, 720 $см^{-1}$; 4-изомеры характеризуются сильной линией около 1500 $см^{-1}$. Некоторые спектры приведены в приложении 12.1).

2.4. УФ – спектры [91]

Хорошо известно, что алкильная цепь, взаимодействуя с ароматическим ядром путем индукционного эффекта и гиперконъюгации, обуславливает батохромный сдвиг в УФ-спектре производных бензола. В моно- и дизамещенных производных этот сдвиг часто коррелируется с σ – константами [92–94]. Рассмотрим изменения в спектре резорцина, обусловленные введением алкильных цепей. В литературе имеется очень мало данных о спектрах алкилрезорцинов [95,96].

В спектре резорцина и его алкилпроизводных наблюдаются полосы около 195–200, 215–220 и 278–286 нм (табл. 3.2), которые по интенсивностям и по реакции на изменение полярности среды согласно [97] могут быть условно отнесены соответственно к полосам бензола E_{1u}, B_{1u} и B_{2u}. Вторая полоса в анализируемых спектрах видна лишь в виде неразделенного плеча и поэтому подробно не рассматривается.

Для полосы E_{1u} наблюдается следующий порядок уменьшения батохромного сдвига ($\Delta\nu<0$) при введении алкильных цепей в молекулу резорцина:

$$|\Delta\nu_5| > |\Delta\nu_2| > |\Delta\nu_4|.$$

Через 5, 2 и 4 обозначены соответствующие положения алкильных групп в молекуле резорцина.

Сдвиг этой полосы в спектрах моно-, мета-ди- и симметрично тризамещенных производных бензола в случае электронодонорных за-

Таблица 3.2

Положение (в нм) и интенсивность (в скобках указаны значения $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ в л на моль см) максимумов в спектре н-алкилрезорцинов

н-C_nH_{2n+1}	$A_{1g} \rightarrow E_{1u}$		$A_{1g} \rightarrow B_{1u}$		$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$	
	I	II		II	I	II
H	196,5	195(46,25)	215–220	(7,30–5,70)	281	280(1,50)
2–C_2	198	197(45,9)		–	278,5	278(0,81)
2–C_3	199,5	199(45,4)		–	279	278,5(0,97)
2–C_4	198,5	199(47,2)		–	279	278(0,82)
2–C_6	199	199(44,4)		–	279,5	279(0,87)
4–C_1	197	195(43,9)	215–220	(8,07–7,48)	286	285(1,99)
4–C_2	197,5	196(44,9)	215–220	(8,05–7,30)	286	285(2,10)
4–C_5	198	196,5(43,8)	215–220	(8,90–6,90)	286,5	286(2,27)
4–C_6	197,5	196,5(45,1)	215–220	(8,90–6,90)	286	286(2,07)
4–C_7	197,5	197 (46,2)	215–220	(11,6–8,30)	286,5	286(2,37)
4–C_9	197,5	196(40,1)	–"–	(8,15–7,50)	286,5	286(2,21)
5–C_1	200,5	200(45,6)	–"–	(9,65–8,80)	281	280(1,25)
5–C_2	201,5	200(43,7)		–	281	280(1,31)
5–C_3	201	200(47,0)	–"–	(11,5–10,4)	281	280(1,27)
5–C_7	201,5	200(38,2)	217–225	(7,50–5,58)	280,5	279,5(1,11)
2,5–$(C)_2$	203	201,5(42,9)		–	280	279(0,58)
4,6–$(C)_2$	197,5	195 (46,5)	215–220	(7,80–7,03)	290[I)]	290[I)](0,27)
4,5–$(C)_2$	200	200 (46,7)		–	285[I)]	285[I)](1,60)
Бензол	180(47,0)			–	260(0,22)	

I – в н-гептане

II – в подкисленной воде

I) Приближенные значения

местителей, в том числе метильной и этильной групп, зависит линейно от сумм электрофильных констант Брауна (табл. 4.2, рис. 5.2,А). Это понятно, поскольку метильная и этильная группы вступают в гиперконъюгацию с ароматическим ядром, тем самым повышая электронную плотность в пара- (и орто-) положениях ядра. Как и следовало ожидать, при использовании σ^{0} констант линейная связь отсутствует ($r = 0{,}807$). Однако, при увеличении длины алкильной цепи сдвиг несколько увеличивается и поэтому, наряду с эффектом гиперконъюгации, имеет место некоторое индукционное влияние. Полученные данные свидетельствуют о том, что значения электрофильных констант σ^{+} для более длинных алкильных цепей близки к значению этих констант для метильной и этильной групп (около -0,3).

В случае 2- и 4-алкилрезорцинов проявляется эффект насыщения между электронодонорами гидроксильной и алкильной группами.

Полоса B_{2u} молекулы резорцина реагирует на введение алкильных цепей совершенно различно.

$$\Delta\nu_4 < 0\,;\quad \Delta\nu_5 \approx 0\,;\quad \Delta\nu_2 > 0$$

Батохромный сдвиг вызывается только 4-алкильной цепью. Этот сдвиг (а также повышение интенсивности), обусловленный пара-стоящими электронодонорными группами, хорошо известен в спектрах ароматических углеводородов и алкилоксибензолов. Сдвиг полосы B_{2u} коррелируется с σ константами электронодонорных заместителей, стоящих в пара- или орто- положениях относительно метильной группы (рис. 5.2,В). Это свидетельствует также о взаимодействии метильной группы с замещенным фенильным ядром. Однако, смещение электронов от гидроксильных и метильной групп направлено в сторону различных атомов углерода, вследствии чего происходит определенное уравнивание электронных плотностей реакционноспособных атомов кольца.

Таблица 4.2

Значения $(\Delta\nu)$ и $\Sigma\sigma^+$, $\Sigma\sigma$ для некоторых производных бензола

№ п/п	Заместитель	$\lvert\Delta\nu\rvert$, $см^{-1}$	$\Sigma\sigma^+$ [41]	$\Sigma\sigma$ [41]
Полоса E_{1u} ($\Delta\nu$ рассчитан от полосы 55560 $см^{-1}$ бензола)				
I	$-CH_3$	I400 I)	-0,3II	-
2	-OH	I700 I)	-0,92	-
3	$-NH_2$	3570 I)	-I,3	-
4	I,3-$(OH)_2$	4670	-I,84	-
5	I,3-$(OH)_2$, 5-CH_3	5680	-2,I5	-
6	I,3-$(OH)_2$, 5-C_2H_5	5930	-2,I4	-
Полоса B_{2u} ($\Delta\nu$ рассчитан от полосы 37240 $см^{-1}$ толуола)				
7	4-CH_3	760 2)	-	0,I7
8	4-OH	2250 2)	-	-0,37
9	2,4-$(OH)_2$	2270	-	-0,52
10	4-NH_2	4I50 2)	-	-0,66

I) и 2) соответственно по данным [98] и [99].

Кроме того, полоса B_{2u}, в противоположность полосе E_{1u}, чувствительна к пространственным затруднениям. Алкильная цепь в 2- положении вызывает сдвиг в области коротких волн и уменьшение интенсивности спектра. Это обусловлено, очевидно, различиями в положении гидроксильных групп относительно плоскости кольца в основном и в возбужденном состояниях.

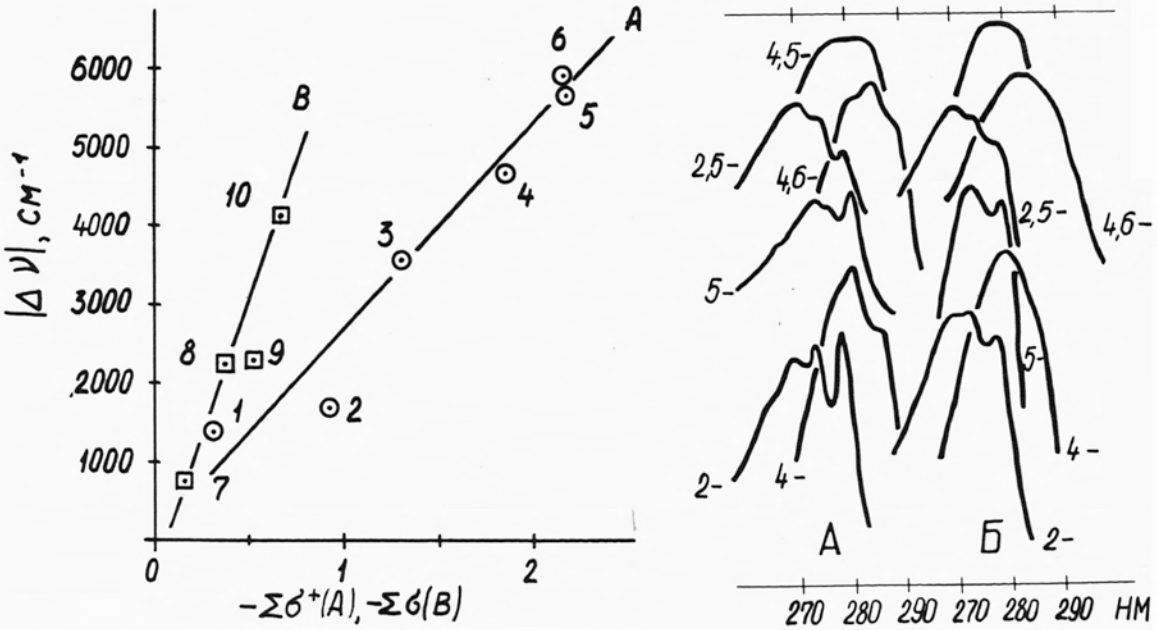


Рис. 5.2 А. $\Delta\nu = (2577 \pm 301)\sigma^{+} - 105$; $r = 0{,}974$

В. $\Delta\nu = (6250 \pm 1532)\sigma + 330$; $r = 0{,}945$

1 – толуол, 2– оксибензол, 3–аминобензол, 4–резорцин, 5,6– 5–метил– и 5–этилрезорцин, 7–п–ксилол, 8–4– метилоксибензол, 9 – 4 – метилрезорцин, 10– 4– метиламинобензол. 1,2,3,7,8,10 – по данным [98,99]

Рис. 6.2 Колебательная структура в УФ–спектрах метилрезорцинов (А–в н–гексане. Б – в подкисленной воде).

Таким образом, несмотря на то, что введение алкильной группы в любое положение молекулы резорцина повышает электронную плотность ядра, и, тем самым, сближает энергетические уровни молекулы, дополнительная активация реакционноспособных 2, 4 или 6 положений выражается батохромным сдвигом только полосы около 197 нм.

В спектрах алкилрезорцинов и их Me–эфиров наблюдается сходная колебательная структура, которая определяется в основном положением алкильного радикала в молекуле и очень мало зависит от длины этого радикала (рис. 6.2).

2.5. Заключение

Результат β – расщепления алкильной цепи алкилрезорцинов или их эфиров в масс-спектрометре определяется возможностями стабилизации возникающихся при этом ионов с циклогексадиеновой структурой. Для 5-изомеров характерен β -разрыв с миграцией атома водорода, а также разрыв связей между более удаленными от ядра углеродными атомами цепи. Для 2- и 4- изомеров характерен β – разрыв без миграции атома водорода.

Различия в химических сдвигах ^{13}C атомов в ЯМР -спектрах алкилрезорцинов по сравнению со спектрами алкилбензолов определяются в основном стерическим взаимодействием между гидроксильными группами и алкильной цепью. Это взаимодействие выражается главным образом в повышении экранируемости орто-углеродных атомов кольца (в отношении цепи), а также α – и β – атомов цепи.

Интенсивность колебаний типа ν(OH) в ИК-спектре резорцина и алкилрезорцинов примерно соответствует удвоенной интенсивности этих колебаний в спектре оксибензола. Интенсивность колебаний типа ν(C=C) значительно превышает их интенсивность в спектрах алкилбензолов. Колебания типа ν (C_{al}–H) и ν (C_{ar}–H) мало отличаются от соответствующих колебаний в последних. Выведено уравнение регрессии для зависимости $\varepsilon_{2930} = f(n_{CH_2})$.

Полосы в УФ-спектре резорцина около 195–200 и 280 нм, обусловленные $\pi - \pi^*$ переходами, по-разному реагируют на введение алкильной цепи в молекулу. Для первой полосы наблюдается батохромный сдвиг, величина которого для мета-замещенных коррелируется с электрофильными постоянными Брауна. Вторая полоса перемещается в сторону длинных волн только при введении алкильной цепи в 4-

положение, и величина этого сдвига коррелируется с σ -постоянными электронодонорных заместителей, стоящих в пара- и орто-положениях относительно цепи. Введение цепи в 2-положение вызывает сдвиг второй полосы в области коротких волн.

Наиболее однозначная структурная информация относительно числа, положения и структуры заместителя в молекуле резорцина вытекает из масс- и ЯМР-спектров углерода-13.

3. ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ИХ ЭФИРОВ

3.1. О приблизительных методах расчета величин удерживания [100,101]

Связь величин удерживания со строением вещества рассмотрена подробно в обзорных статьях [102-104]. Объем удерживания вещества может быть точно предсказан, если известен его коэффициент активности (γ) на неподвижной фазе (НФ) с известной молекулярной массой и давление паров (p). Для производных бензола γ часто подчиняется уравнению Гаммета [105]. Однако в большинстве случаев значения γ и p неизвестны. Поэтому для расчета величин удерживания необходимо применять приблизительные методы, основанные на принципе аддитивности и линейности свободных энергий [106-111]. Эти методы в принципе неточны [109,112], но они позволяют значительно сократить объем необходимых измерений.

Простые аддитивные схемы расчета в случае фенолов или их эфиров дают неудовлетворительные результаты. Достаточная точность для широкого круга производных бензола достигается введением поправки на основе температур кипения [113]. В нашем случае такая схема расчета не применима ввиду отсутствия последних данных.

Индекс удерживания J эфира алкилфенола $RPhOR$ выражается формулой:

$$J_{RPhOR'} = \delta J_{Ph} + \delta J_{OR'} + \delta J_R + \Pi \qquad (I.3)$$

где Π учитывает взаимное влияние отдельных элементов и $R=C_nH_{2n+1}$, для которого $\delta J_R = 100 \cdot n_C$. Для расчета Π отсутствуют какие-либо общие закономерности, и поэтому эта формула дает удовлетво-

рительные результаты лишь в простейших случаях, где $\Pi \approx 0$ (например в случае I-OCH_3-3-CH_3-Ph). При других положениях в ядре и при увеличении длины алкильной цепи Π имеет величину, которой нельзя пренебрегать.

Индукционные эффекты затухают при увеличении n_C пропорционально показателю ε^{n_C}, где ε – трансмиссионный коэффициент и для – CH_2 – группы оно составляет около 0,357 [42]. При $n_C = 5$, индукционное влияние на последний атом цепи составляет лишь 0,6% от влияния на первый атом. Поэтому при отсутствии других влияний значения индексов для алкилфенолов (или их эфиров) при $n_C \geq 6$ могут быть рассчитаны достаточно точно.

Точность результатов приблизительных расчетов во многом зависит от выбора рассмотренных структурных элементов, однако неизбежно остается величина, подобная Π в уравнении (I.3), которую трудно заранее определить.

При определении значения Π (или других подобных величин) число необходимых измерений может быть уменьшено применением методов сравнительного расчета [II4]. Например, если известно значение Π' для членов гомологического ряда RPh' в пределах $n_C = 1 \div 6$, то в другом гомологическом ряду RPh'' необходимо определить значения Π'' только для двух членов гомологического ряда для определения коэффициентов A и B в уравнении

$$\Pi'' = A\Pi' + B \qquad (2.3)$$

Все остальные значения Π'' рассчитываются при помощи этого уравнения. Точность расчета тем выше, чем больше сходство между замещенными фенилами Ph' и Ph''. Сходное уравнение применимо для сравнения величин удерживания на двух НФ или для сравнения удерживания Me- и TMC- эфиров на определенной фазе.

Указанные методы применялись при планировании измерений, результаты которых приведены в следующих подразделах. Отметим, что

температуре кипения, рефракция и др. подобные показатели для эфиров алкилрезорцинов не известны и не могут быть применены при расчете величин удерживания.

3.2. Изотермические величины удерживания [115]

Данных для расчета изотермических величин удерживания недостаточно [116-121]. Это касается особенно взаимодействия бензольного ядра, замещенного кислородосодержащими функциональными группами, с алкильной цепью в различных положениях относительно этих групп.

Данный подраздел посвящен определению величин удерживания Ме- и ТМС- эфиров алкилрезорцинов и некоторых других фенолов (о выборе производных см.пункт 5.3.1).

При обработке экспериментальных данных были использованы следующие зависимости [122]:

$$V_g = A e^{\Delta H'/RT} \qquad (3.3)$$

$$J_T^i = 100 z + \frac{\lg V_i - \lg V_z}{\lg V_{z+m} - \lg V_z} \cdot 100 m \qquad (4.3)$$

$$10 \frac{\delta J}{\delta T} = \frac{10(J_{T_2} - J_{T_1})}{T_2 - T_1} \qquad (5.3)$$

$$\lg V_g = a + b n_c \qquad (6.3)$$

где V_g – удельный объем удерживания, мл/г;

V – приведенный объем удерживания, мл;

$\Delta H'$ – $1.987\ 10^{-3}$ ккал/моль·°К;

– теплота растворения анализируемого вещества в НФ, ккал/моль;

A – постоянная;

T – температура колонки, °К;

J_T – индекс Ковача при температуре колонки T, °С;

i, l и m относятся соответственно к исследуемому соединению и к н-парафинам, содержащим l и $l+m$ атомов углерода в молекуле; a и b – постоянные.

Далее рассчитывались значения коэффициента распределения (К), дифференциальной свободной энергии переноса (ΔG, ккал/моль) и дифференциальной энтропии растворения (ΔS, ккал/моль^{0}К) по следующим формулам [123]:

$$K = V_g^T \cdot \rho_L \qquad (7.3)$$

$$\Delta G = -2{,}303\, RT \lg 273{,}2K/T \qquad (8.3)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \qquad (9.3)$$

где ρ_L – плотность НФ при температуре T (для эпьезона (an.) L $\rho_4^{20} = 0{,}8\,8$ г/мл),

$$\Delta H = -R\left[\frac{\Delta H'}{R} + \left(\frac{T^2}{V_L}\right)\frac{dV_L}{dT}\right] \qquad (10.3),$$

где V_L – объем НФ, мл;

dV_L/dT – $1 \cdot 10^{-3}$ мл/град

При расчете значений К пренебрегали адсорбционными эффектами [124], которые в данном случае должны иметь незначительную величину.

Все расчеты выполнялись на ЭВМ "Наири-С" на уровне вероятности 95%. Отметим, что отклонения опытных данных от соответствующих величин, рассчитанных по уравнению (3.3) находились в основном в пределах 0,1–2,5% (отн.), а стандартное отклонение около 0,015– 0,4 ккал/моль.

Основные данные для расчета величин удерживания Ме-эфиров алкилрезорцинов на эп.L при любой температуре приведены в табл.1.3, 2.3 и на рис.1.3. В табл. 3.3 приведены величины удерживания

Таблица I.3

Величины удерживания Ме-эфиров н-алкилрезорцинов на ап. L

$H\text{-}C_nH_{2n+1}$	V_g^{200}	J_{200}	$10\frac{\delta J}{\delta T}$	$H\text{-}C_nH_{2n+1}$	V_g^{200}	J_{200}	$10\frac{\delta J}{\delta T}$
1	2	3	4	5	6	7	8
-	47,83	1180	3,3	2-C_1	62,86	1256	2,6
5-C_1	71,41	1274	3,2	2-C_2 [1]	78,91	1296	2,6
5-C_2	90,07	1347	3,0	2-C_3	102,1	1350	2,7
5-C_3	150,2	1427	3,2	2-C_4	146,5	1434	2,4
5-C_4 [1]	229,7	1527	3,2	2-C_5 [1]	218,6	1520	2,5
5-C_5 [1]	344,2	1627	3,2	2-C_6	307,7	1610	2,5
5-C_6 [1]	515,6	1728	3,2	2-C_7 [1]	482,5	1710	2,3
5-C_7	783,5	1830	3,3	2-C_8 [1]	716,8	1810	2,3
5-C_8 [1]	1158	1927	3,2	2-C_9	1095	1909	2,0
5-C_9 [1]	1735	2024	3,2	2-C_{10} [1]	1582	2009	2,2
5-C_{10}	2552	2120	3,2	2-C_1-4-C_1	85,61	1303	4,0
4-C_1	64,40	1258	2,9	2-C_1-4-C_2 [1]	114,7	1374	3,4
4-C_2 [1]	89,43	1321	2,9	2-C_1-4-C_3 [1]	161,5	1454	2,9
4-C_3	136,1	1401	2,8	2-C_1-4-C_4 [1]	226,2	1535	2,9
4-C_4	187,1	1490	2,8	2-C_1-4-C_5 [1]	336,7	1619	3,0
4-C_5	298,0	1582	3,0	2-C_1-4-C_6	514,0	1718	2,7
4-C_6	447,4	1681	2,7	2-C_1-4-C_7 [1]	808,3	1812	2,7
4-C_7	644,8	1782	2,7	2-C_1-4-C_8 [1]	1133	1912	2,7
4-C_8 [1]	963,8	1882	2,7	2-C_1-4-C_9 [1]	1673	2012	2,7
4-C_9 [1]	1426	1982	2,7	2-C_1-4-C_{10} [1]	2461	2113	2,8
4-C_{10}	2172	2083	2,7	2-C_1-5-C_1	87,70	1339	2,2
2-C_2-5-C_1	102,8	1360	2,5	2-C_9-5-C_1	1437	1982	1,8
2-C_2-5-C_1 [1]	140,3	1441	2,3	2-C_{10}-5-C_1 [1]	2106	2083	2,1

I	2	3	4	5	6	7	8
2-C_4-5-C_I I)	204,9	I523	2,3	4-C_I-6-C_I	82,I9	I3I9	2,I
2-C_5-5-C_I I)	299,4	I604	2,3	4-C_I-5-C_I	I07,6	I378	2,5
2-C_6-5-C_I	437,5	I636	2,0	5-CH=CH_2	II9,2	I392	3,5
2-C_7-5-C_I I)	639,5	I784	2,I	2,4,5-$(C_I)_3$	I45,3	I4I0	4,0
2-C_8-5-C_I I)	934,4	I884	2,I				

I) Рассчитаны по данным табл. 2.3

Таблица 2.3

Значения постоянных регрессионного уравнения (6.3) для значений $lg\ V_g$ Ме-эфиров алкилрезорцинов на ап. L

Положение R	n_C	T, °C	a	b	$\Delta_{макс.}$	S_t
5-	0-I0	I00	3,087I	0,2652	0,0642	
		200	I,6586	0,I756	0,0430	
4-	0-I0	I00	3,0297	0,2547	0,I836	
		200	I,624I	0,I700	0,035	
2-	5-9	I00	2,7658	0,28I4	0,04I0	
		200	I,4799	0,I7I9	0,04I8	
2-C_I-4-	2-I0	I00	3,0899	0,2658	0,32I6	
		200	I,7007	0,I692	0,04I8	
5-C_I-2-	2-9	I00	3,I782	0,2396	0,I596	
		200	I,0526	0,I647	0,I08	
н-Пара-фины	I0-22	I00	-0,I886	0,2859	0,I954	
		200	-0,5472	0,I884	0,0768	

Таблица 3.3

Величины удерживания Ме-эфиров производных оксибензола на эп. L

Заместитель[1]	V_g^{150}	J_{150}	$10\frac{\delta J}{\delta T}$	Заместитель	V_g^{150}	J_{150}	$10\frac{\delta J}{\delta T}$
–	49,12	935	3,2	2,4,6-$(C_I)_3$	208,5	1178	3,7
2-C_I	80,43	1021	3,2	2,3,4-$(C_I)_3$	299,2	1233	4,1
3-C_I	88,05	1036	3,2	2,3,5-$(C_I)_3$	304,6	1238	3,2
4-C_I	88,05	1036	3,2	3,4,5-$(C_I)_3$	405,9	1281	5,4
2-C_2	120,7	1086	3,2	3,4-$(CH_2)_3$	470,7	1304	7,1
3-C_2	151,6	1124	2,7	2-н-C_4	222,4	1187	4,3
4-C_2	151,6	1124	2,7	4-втор.-C_4	339,5	1254	5,2
2,6-$(C_I)_2$	110,0	1078	3,3	2-изо-C_3-5-C_I	274,4	1219	3,0
2,4-$(C_I)_2$	143,7	1114	2,7	2-C_I-5-изо-C_3	313,9	1244	3,5
2,5-$(C_I)_2$	147,7	1120	2,8	2,3-$(CH)_4$	1254,8	1496	8,0
3,5-$(C_I)_2$	162,7	1136	3,2	2-OCH_3	145,2	1127	2,6
3,4-$(C_I)_2$	189,6	1164	3,3	4-OCH_3	176,7	1159	3,1
3-C_I-5-C_2	247,1	1204	5,0	ОБФ[2]	1156,3	1481	5,7

1) C_n – обозначает C_nH_{2n+1}

2) 2,3 – Диметил– 7–гидроксибензофуран

для эфиров некоторых других фенолов. Последние данные менее точные, поскольку они были найдены методом вторичных стандартов по определенным нами ранее значениям относительных объемов удерживания ($V^{отн}$). Индексы были рассчитаны при помощи зависимости:

$$J_T^i = J_T^a + \frac{lg\, V_{отн}^i - lg\, V_{отн}^a}{lg\, V_{отн}^н - lg\, V_{отн}^a}\left(J_T^н - J_T^a\right) \qquad (II.3)$$

где a относится к анизолу и НК I–метоксинафталину.

Значения коэффициентов распределения Ме-эфиров алкилрезорци–

нов приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Коэффициенты распределения Ме-эфиров алкилрезорцинов при 200°С на ап. L

n_C	Положение 5-	4-	2-	R 2-C_1-4-	5-C_1-2-	n_C	Положение 5-	4-	2-	R 2-C_1-4-	5-C_1-2-
I	87,52	73,97	77,09	I05,0	I07,5	6	632,3	548,6	377,3	630,3	536,5
2	I23,5	I09,7	9677	I40,7	I26,I	7	966,9	790,7	581,7	99I,2	784,2
3	I76,8	I66,9	I25,2	I98,0	I72,0	8	I420	II82	879,0	I389	II46
4	28I,7	229,4	I79,7	277,4	25I,3	9	2I28	I749	I343	2052	I762
5	422,I	365,4	268,I	4I2,9	367,2	I0	3I30	2664	I940	30I8	2583

Наши результаты совпадают с данными [II8, II9] с точностью до I-3 единиц в индексах и до 0,I в значении I0 $\frac{\partial J}{\partial T}$. Расхождения в значениях индексов по сравнению с [II3] достигают порой больше I0 единиц. О величинах удельных объемов удерживания можно судить только на примере н-парафинов. В работе [I25] приводится $V_g^{160} = 60,7$, для н-декана, который отличается от нашего экспериментального значения на 3%.

Из рис. I.3 вытекает приблизительно линейная связь между ΔH и ΔS, которая после расчета этих величин описывается формулой

$$\Delta H = 0,9459\,\Delta S - 4,6834 \qquad \text{ааа°с}$$

$$r = 0,983; \quad \Delta = 0,85$$

На соблюдение изокинетического соотношения вытекает постоянство сохранения порядка выхода изомеров при изменении температуры и правомерность применения аддитивных схем расчета величин удерживания на основе принципа линейности свободных энергий [I04, I09, I26].

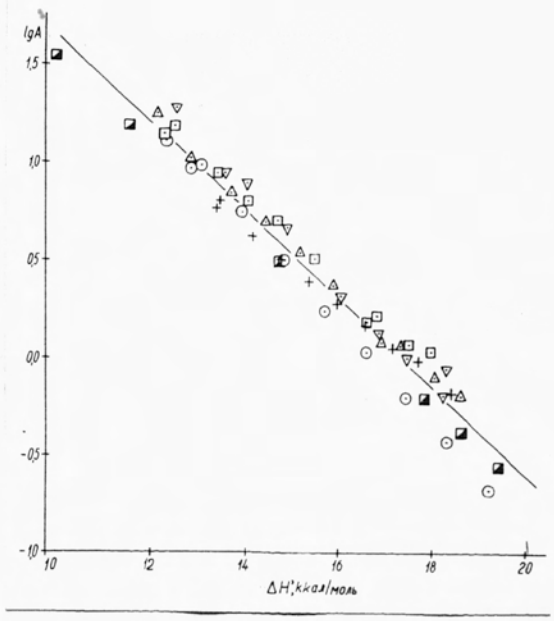


Рис. I.3 Значения A и $\Delta H'$ для Me-эфиров алкилрезорцинов и н-парафинов на ап. L. ⊙, ⊡, ◿ - соответственно 2-, 4- и 5-алкилрезорцины; ▽, + - соответственно 2-метил- 4- и 5-метил- 2-алкилрезорцины; ◪ - н-парафины.

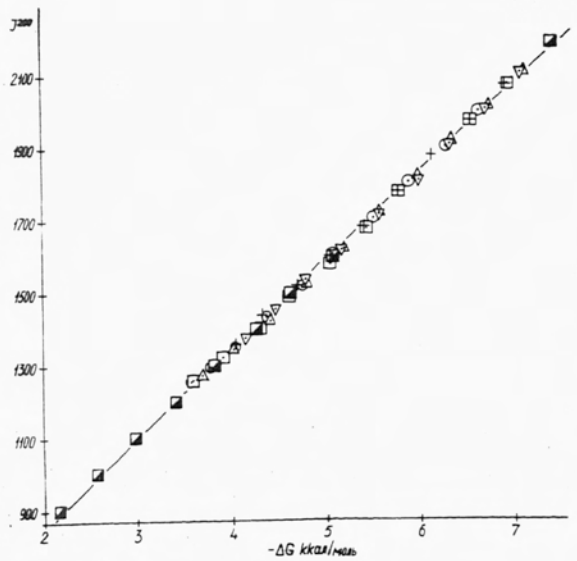


Рис. 2.3 Зависимость индексов Me-эфиров алкилрезорцинов на ап. L от свободной энергии переноса (200°C).

Индексы зависят приблизительно линейно от свободной энергии переноса (рис. 2.3). Однако зависимость $J=f(n_C)$ при n_C=1÷3 в общем не линейна (особенно для 2- и 4-изомеров, рис. 3.3). Кроме того, наблюдается изменение порядка выхода некоторых ди- и тризамещенных изомеров при изменении температуры. Это показывает приблизительность соблюдения изокинетического соотношения. Возможно, что такое явление связано с температурной зависимостью равновесия между различными конформерами этих изомеров, присутствие которых вытекает из измерений дипольных моментов [127].

Как и следовало ожидать, значения ΔH и ΔS линейно зависят от n_C (табл. 5.3). Однако эта линейность нарушена для первых членов гомологического ряда эфиров 5-метил- 2-алкилрезорцинов, и это приводит к пересеканию кривых на рис. 3.3.

По данным [128] порядок выхода изомеров ароматического ряда на неполярном растворителе определяется первичными ($\Delta E_s'$) и вторичными ($\Delta E_s''$) пространственными эффектами, влияющими в противоположных направлениях. Основной вклад в $\Delta E_s'$ вносят атомы водорода в орто-положениях друг к другу, а $\Delta E_s''$ обусловлено нарушением копланарности функциональной группы, содержащей неподеленную пару электронов.

При рассмотрении значения π (табл. 6.3) с этой точки зрения, следует, что большие отрицательные значения ее обусловлены фактором $\Delta E_s''$. Об уменьшении сопряжения свидетельствует также сдвиг полосы 270-280 нм в области коротких волн в спектре Ме-эфира 2-алкилрезорцина (подраздел 2.4) и торможение свободного вращения метоксильных групп в нем [127]. Под влиянием цепи в 2-положении кольца также увеличивается экранирование 1,3-атомов кольца (подраздел 2.2).

В результате этого уменьшается поляризуемость и повышается летучесть, что приводит к уменьшению удерживания.

Таблица 5.3

Константы регрессионных уравнений $\Delta H = a + b n_C$ и $\Delta S = a + b n_C$ для Me-эфиров алкилрезорцинов[1] и н-парафинов на ап. L при 200°C

Положение R	ΔH a	ΔH b	ΔH Δ	ΔS a	ΔS b	ΔS Δ
5-	II,I6I3	0,7299	0,308I	I6,6733	0,74I2	0,63I4
4-	II,0547	0,6786	0,4923	I6,6400	0,6527	I,0I56
2-	I0,7I20	0,7960	0,6524	I6,4667	0,9497	I,0029
2-C_I-4-	II,I553	0,732I	0,8624	I6,3533	0,7903	I,8363
5-C_I-2-	I2,I440	0,5825	0,3362	I8,5437	0,5024	0,4492
C_9-C_{22}[2]	2,99II	0,7427	0,6331	0,2562	0,7254	I,2582

1) В пределах n_C = I÷I0

2) н-парафины

Таблица 6.3

Значения π для метил- и метоксильных производных анизола при 200°C[1]

R	π	R	π	R	π
2-Me	-I4	2,4,6-$(Me)_3$	-55	3-OMe-4-Me	- 30
3-Me	+ I	2,3,4-$(Me)_3$	+ 2	3-OMe-5-Me	- I4
4-Me	+ I	2,3,5-$(Me)_3$	+ 3	3-OMe-2,4$(Me)_2$	- 85
2,6-$(Me)_2$	-I56	3,4,5-$(Me)_3$	+57	3-OMe-4,6$(Me)_2$	-69
2,4-$(Me)_2$	- 23	2-OMe	-48	3-OMe-4,5$(Me)_2$	-I0
2,5-$(Me)_2$	- I7	3-OMe	- 8	3-OMe-2,5$(Me)_2$	-49
3,5-$(Me)_2$	+ I	4-OMe	-I4	3-OMe-	
3,4-$(Me)_2$	+29	3-OMe-2-Me	-32	2,4,5-$(Me)_3$	-78

1) $\delta J_{Ph} = 714$, $\delta J_{OCH_3} = 237$ [113], $\delta J_{CH_3} = 100$

Положительные значения π во всех случаях не коррелируют с числом пар атомов водорода в орто-положениях друг к другу (например 2,3,5 - триметиланизол выходит реньше чем 2,3,4-изомер). С указанной точки зрения также неясно сильное удерживание эфира 4,5-диметилрезорцина. По всей вероятности, важную роль в случае положительных значений π играет возмущение вращательно-колебательного движения метильных групп, стоящих в орто-положениях друг к другу [129].

В подходящих структурах положительные и отрицательные эффекты комбинируются.

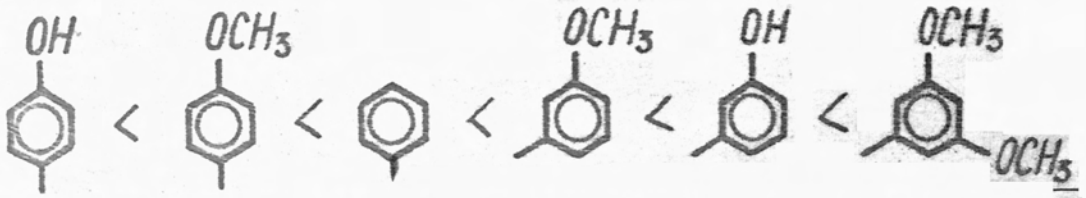
Абсолютные значения π, с удлинением боковой цепи повышаются до определенного постоянного значения, поскольку отклонения отдельных метиленовых групп суммируются (рис. 4.3). Это может вызвать ложное представление о повышении экранируемости бензольного ядра со стороны длинных цепей [130]. Понятно, что наибольшие отклонения от расчета наблюдаются для первых членов гомологических рядов (табл. 7.3).

Можно предположить, что

$$[\pi]_{n_C} = f(\Delta E_S, \varkappa_{PhX}),$$

где $\varkappa_{PhX}$ - электроотрицательность замещенного фенила.

Если принять в качестве меры электроотрицательности индукционную постоянную Тафта σ^*, то замещенные фенилы составят ряд [131]:



На рис. 4.3 видно, что точки для гомологических рядов 4-R-$PhOCH_3$ и 4-R-PhOH стоят слишком высоко, нарушая указанную закономерность.

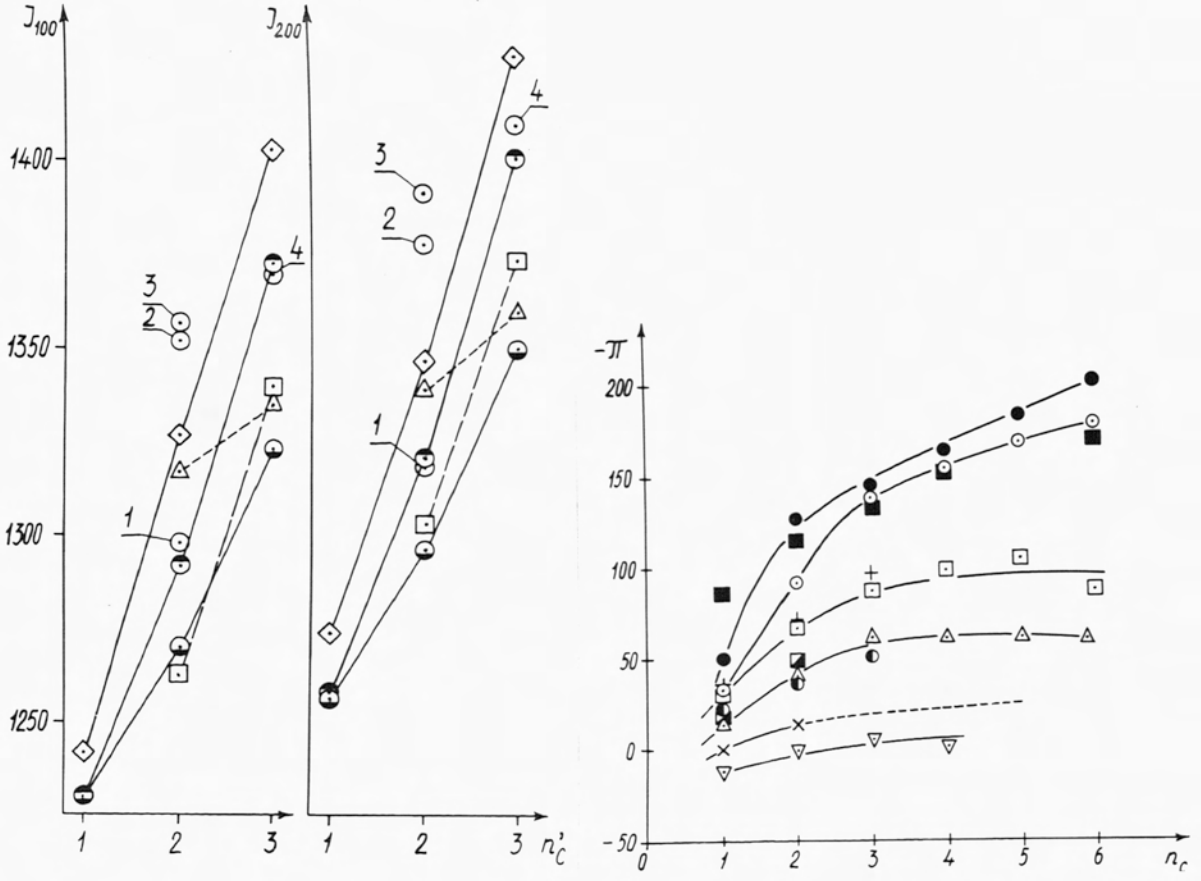


Рис.3.3 Зависимость индексов низших изомеров Ме-эфиров алкилрезорцинов от общего числа атомов углерода в боковых цепях (n'_C) на ап. L при 100 и 200°С. ◇, ◓, ◒ - соответственно 5-,4- и 2-алкилрезорцины; □ и △ - соответственно 2-метил- 4- и 5-метил- 2-алкилрезорцины; ○ - остальные. 1, 2, 3 и 4 - соответственно 4,6-; 4,5-диметил-; 5-аллил- и 2,4,5-триметилрезорцин.

Рис.4.3 $\pi = f(n_c)$ для различных гомологических рядов на ап. L при 200°С. ▽ - R-PhR [113, 118], x- 3- и 4- R-$PhOCH_3$, ◐ - 4-R-PhOH [113, 120, 121], △, □, ○ - соответственно 5-, 4- и 2- R-Ph-1,3-$(OCH_3)_2$, ◙ - 2-R-$PhOCH_3$, + - 2-R-PhOH [120], ● - 2-R-5-CH_3-Ph-1,3-$(OCH_3)_2$, ■ - 4-R-2-CH_3-Ph-1,3-$(OCH_3)_2$.

Таблица 7.3

Инкременты метиленовых групп

n_C	Положение боковой цепи в молекуле								
	Ме-эфира алкилрезорцина, 200°С					Оксибензола, 150°С [120]			Бензола, 150°С, [113]
	2-	4-	5-	2-C_I-4-	5-C_I-2-	2-	4-	4-[1]	
I	76	78	94	43	65	67	78	-	II2
2	40	63	73	7I	2I	6I	86	-	89
3	54	80	80	80	8I	75	85	58	94
4	84	89	I00	8I	82	-	-	8I	I04
5	86	92	I00	84	8I	-	-	94	-
6	90	99	I0I	99	82	-	-	I00	-

1) В цепи I-метил-алкил

Индексы ряда ТМС-эфиров фенолов на двух фазах приведены в табл. 8.3. На апьезоне для ТМС-эфиров алкилрезорцинов характерны отрицательные значения $\partial I/\partial T$, а на полиэтиленгликольсукцинате (ПЭГС) для эфиров большинства фенолов – высокие положительные значения этого величины.

Индексы Ме- и ТМС-эфиров на одной фазе или одних и тех же эфиров на двух различных фазах связаны приблизительно линейно (рис. 5.3, см. уравнение 3.2). Это позволяет оценить отсутствующие значения индексов интерполированием.

Как видно на рис. 6.3, разница индексов на апьезоне и ПЭГС (ΔI) позволяет четко отличить ТМС-эфиры нафтолов и оксибензофуранов (фенолов с сопряженной с ядром двойной связью) от эфиров фенолов с бензольными ядрами. Отметим, что с повышением температуры на 10°С значения ΔI для первых повышаются примерно на 30–40, а для вторых – на 10–20 единиц (при $n_C \geq 4$ на 5–8 единиц).

Таблица 8.3

Значения J_T ТМС-эфиров фенолов

Радикал в молекуле оксибензола	Апьезон L		ПЭГС	
	J_{140}	$10\,\partial J/\partial T$	J_{140}	$10\,\partial J/\partial T$
2-C_2	1161	2,2	1606	17,3
4-C_2	1205	2,0	1691	22,7
2,6-$(C_1)_2$	1225	3,4	1717	20,4
2,3-$(CH)_4$	1543	0,7	2207	40,4
3,4-$(CH)_4$	1543	0,7	2203	44,4
2,3-$(C_1)_2$-6-ОБФ[1]	1558	4,3	2174	38,1
3-OH-5-C_1	1358	-1,8	1796	8,8
3-OH-5-C_2	1428	-3,7	1847	16,0
3-OH-5-C_3	1489	-2,2	1884	14,6
3-OH-5-C_7	1855	-3,1	2188	2,5
3-OH-5-C_{10}	2204	-7,4	2470	-
3-OH-4-C_6	1720	-0,5	-	-
3-OH-2-C_1	1326	2,6	-	-
3-OH-2-C_2	1381	0,7	-	-
3-OH-2-C_3	1441	-0,4	-	-
3-OH-2-C_4	1517	-0,7	1855	4,1
3-OH-2-C_9	1946	-0,8	2258	6,6

1) Оксибензофуран

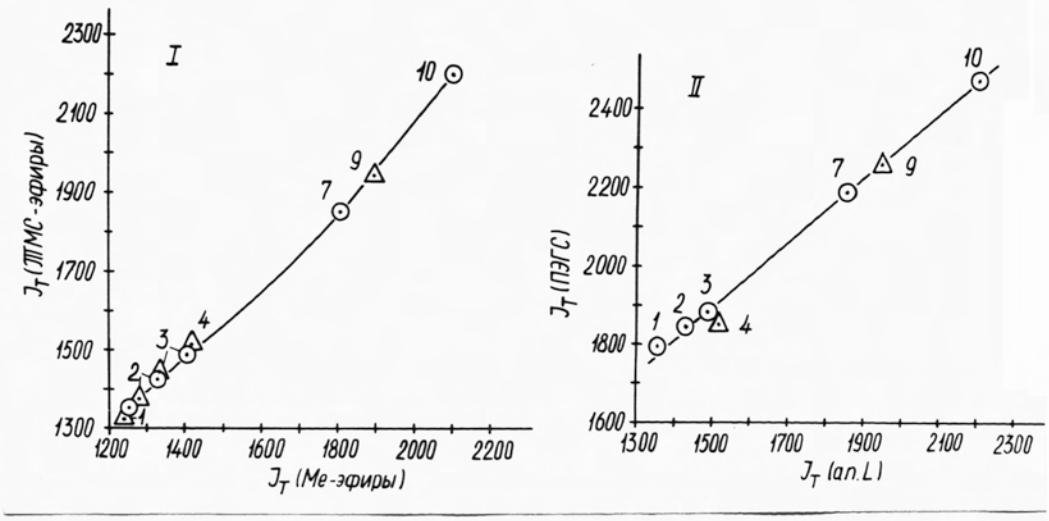


Рис. 5.3 Взаимосвязь индексов Ме- и ТМС-эфиров алкилрезорцинов на ап. L (I) и ТМС -эфиров на ап. L и ПЭГС (II). ⊙ – 5 – изомеры, ◿ – 2-изомеры. Цифрами указаны значения n_C.

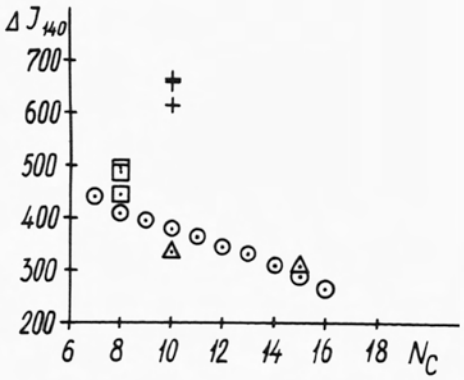


Рис. 6.3 Зависимость значения ΔJ от структуры ТМС- эфира фенолов. ⊙, △ – 5- и 2-алкилрезорцины, ⊡ – алкилпроизводные оксибензола, + – оксинафталины, оксибензофураны (140°С).

3.3. Величины удерживания в условиях программирования температуры [132,133]

На основе значений A и ΔH, определенных в последнем подразделе, используя характеристические уравнения [122], можно рассчитать температуры и индексы удерживания в любых условиях линейного программирования температуры. При расчете температур удерживания (T_R) с точностью до 1^0 ошибка в значениях программированных индексов (J_n) составляет примерно ± 10 единиц. Это соответствует приблизительно пределам, в которых колеблются экспериментальные значения J_n (в зависимости от рабочих условий).

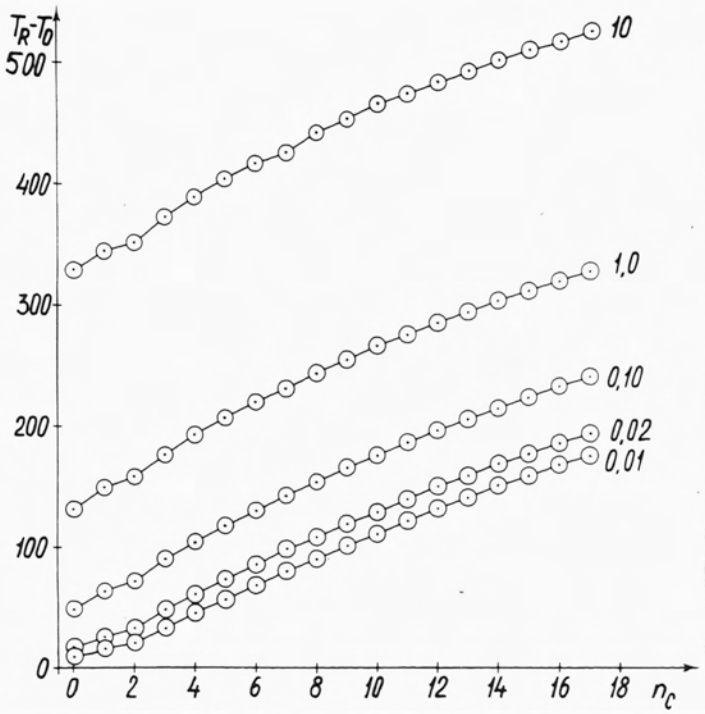
Расчеты на основе характеристических уравнений с применением ЭВМ позволяют быстро выбирать оптимальную программу для широкого ряда соединений. На рис. 7.3 показаны расчетные значения T_R (за вычетом начальной температуры T_0) для гомологического ряда Me-эфиров 5-алкилрезорцинов при различных программах. Видно, что для выхода из колонки при реальной температуре последнего члена ряда – эфира 5-гептадецилрезорцина – потребуется программа около 0,01 град.г/мл.

Расчетные и экспериментальные значения J_n приведены в табл. 8.12 – 11.12.

Значения экспериментальных индексов для фенолов, их эфиров и ряда других соединений были обобщены в виде следующей приблизительной формулы, позволяющей их грубо предсказать на основе структуры рассматриваемого соединения.

$$J_n = 254\,n_{OH} + 233\,n_{МЭ} + 274\,n_{ТМС} + 129\,C_н + 120\,C_б + 118\,C_ц + 98\,C_м + 95\,C_{о,п} + 82\,C_о - 43, \qquad A = 66$$

где: n_{OH}, $n_{МЭ}$, $n_{ТМС}$ – соответственно чило гидроксильных, метоксильных и триметилсилоксильных групп в молекуле;



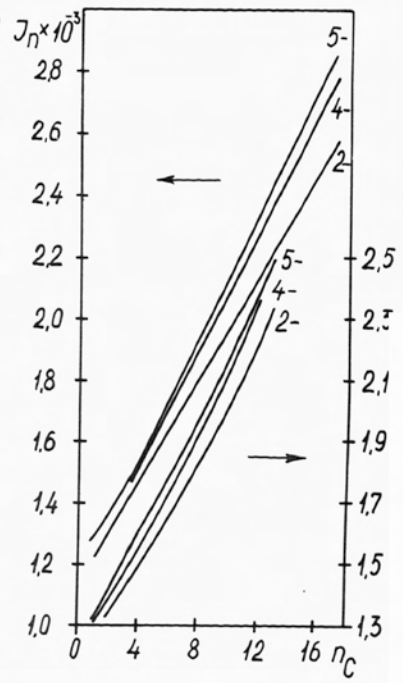


Рис.7.3. Вычисленные значения $T_R - T_0$ для Ме-эфиров 5-алкилрезорцинов при различных прогрешах, указанных на кривых (в град.г/мл). Мерный объем колонки 12 мл/г. $T_0 = 100^0$C.

Рис.8.3. $J_n = f(n_C)$ изомерных алкилрезорцинов в виде Ме-эфиров (налево) и свободных фенолов (направо).

$C_н$, $C_б$ – число атомов углерода в ядре нафталина и бензола;

$C_ц$, $C_м$, $C_{о,п}$ $C_о$ – число насыщенных атомов углерода в боковых цепях и циклах; индексы обозначают ц – циклический, м –, о, п –, о – положение боковой цепи относительного функциональной группы (групп).

Рассмотрение значений J_n показывает следующее (рис.8.3). Соблюдается порядок выхода изомеров из колонны 2- < 4- < 5- независимо от того, разделяются алкилрезорцины в виде фенолов или их эфиров. В случае более коротких цепей все соединения выходят в порядке увеличения молекулярной массы. Начиная от определенной длины цепи 2- изомер выходит раньше, чем 5- изомер, содержащий на один углеродный атом меньше. В этой области перехода (для эфиров при $n_C \approx 6$-8, для фенолов 3-4) происходит недостаточное разделение по числу углеродных атомов.

Разделение 2- и 4- изомеров наилучшее в виде метиловых эфиров, а 4- и 5- изомеров при $n_C < 10$ - в виде фенолов. При $n_C > 10$ последние разделяются лучше также в виде метиловых эфиров. Разделение в виде производных улучшается с увеличением молекулярной массы, а в виде фенолов - ухудшается.

Шкала углеродных чисел, введенная в подразделе 5.3.2 для сокращения объема работы при анализе сланцевых алкилрезорцинов, связана со шкалой индексов Ковача при помощи следующей зависимости (для 5- изомеров):

Ме- эфиры	$J_n^i = 99{,}392\ C_i + 542{,}236$,	$\Delta = 31{,}5$
ТМС- эфиры	$J_n^i = 92{,}196\ C_i + 684{,}824$,	$\Delta = 21{,}1$
фенолы	$J_n^i = 97{,}753\ C_i + 616{,}184$,	$\Delta = 38{,}5$

Эти зависимости точно соблюдаются для всех веществ, где $J_n = f(n_C)$ параллельны к ним в указанных рядах стандартов (в случае моно- и диалкилрезорцинов и их эфиров при $n_C \geq 6$).

3.4. Расчет температур кипения по индексам удерживания [101]

При программировании температуры колонки линейная зависимость между T_R и температурой кипения (T_k) соблюдается точнее по сравнению с зависимостью между T_R и n_C [122]. Поэтому по первой зависимости можно определить неизвестные значения T_k (например [134]).

Из определения J_n [135] вытекает

$$T_k^i = T_k^l + \frac{J_n^i - 100l}{100}\left(T_k^{l+1} - T_k^l\right) \qquad (12.3),$$

где T_k^{l+1} и T_k^l относятся к двум H – парафинам, выбранным так, что $T_k^l < T_k^i < T_k^{l+1}$.

По этой приближенной формуле, не учитывающей различия в коэффициентах активностей, были рассчитаны значения T_k для Ме- и ТМС- эфиров алкилрезорцинов, отсутствующие в литературе (табл. 9.3). Для Ме- эфира резорцина T_k = 216,5– 217,7 (760 мм. рт.)[116], рассчитано – 216°С. Различия между значениями T_k, рассчитанными из программированных и изотермических индексов, составляют, в основном меньше 5°, что находится в пределах ошибки такого приближенного расчета.

Таблица 9.3

Температуры кипения производных алкилрезорцинов, вычисленные по значениям J_n

n_C	Ме- эфиры			ТМС- эфиры		
	5-	4-	2-	5-	4-	2-
1	2	3	4	5	6	7
0						
1	231(230)[1]	230	220(227)[1]	239	238	238
2	245(244)	244	235(235)	261	260	258

I	2	3	4	5	6	7
3	259(258)	258	248(244)	275	274	271
4	276(275)	273	262(259)	288	287	283
5	290(291)	289	278(274)	302	300	294
6	305(307)	304	292(288)	315	313	305
7	320(321)	318	305(304)	328	326	316
8	334(335)	331	317(319)	340	338	326
9	348(348)	344	328(332)	352	350	336
10	361(361)	357	340(346)	365	363	347
11	374	369	350	377	374	357
12	386	380	361	387	385	366
13	397	392	372	398	395	376
14	408	402	382	408	405	385
15	420	413	392	418	415	394
16	431	424	402	429	426	403
17	441	434	411	439	435	412

1) Рассчитаны по J_{200}

3.5. Отклики катарометра и ДИП [135,136]

При интерпретации хроматограмм сложных смесей (см. подраздел 5.3.2) наблюдаются значительные различия между фактической и рассчитанной по внутренним стандартам общей интенсивностью сигнала детектора. Поэтому для определения истинного содержания алкилрезорцинов, в основном 5- изомеров, были определены отклики катарометра (кат.) и детектора ионизации в пламени (ДИП) относительно ряда фенолов и их эфиров.

Относительный мольный отклик Q, определяемый соотношением

$$\frac{Q_i}{Q_c} = \frac{S_i M_i w_c}{S_c M_c w_i} \qquad (13.3)$$

зависит линейно от молекулярной массы и в алкилароматических соединениях от n_C [123,137].

$$Q = a + bM \qquad (14.3)$$

$$Q = a + bn_C \qquad (15.3)$$

где S – площадь пика на хроматограмме,

w – весовая доля компонента в смеси,

a, b – константы,

i, c – обозначают исследуемое и стандартное соединение.

Для 16 моноалкилрезорцинов и ряда их Ме– и ТМС– эфиров были определены мольные отклики на основе которых определялись коэффициенты регрессии a и b (табл. 10.3). На основе выведенных уравнений были рассчитаны относительные весовые отклики для всех моно– алкилрезорцинов (n_C= 1÷10) и для эфиров 5–изомеров (n_C=1÷17, рис. 9.3).

Рассмотрим отклики свободных фенолов. В катарометре отклики существенно зависят от молекулярной массы. При этом зависимость сильнее, чем в алкилбензолах. В обоих детекторах 2– алкилрезорцины имеют более высокие отклики по сравнению с 4– и 5– алкилрезорцинами. В ДИП экспериментально определенные значения мольных откликов удовлетворительно согласуются с рассчитанными на основе пропорциональной зависимости отклика от N_C молекулы 4– и 5– алкилрезорцина. Весовые отклики последних постоянны в пределах ошибки опыта, однако для 2– алкилрезорцинов следует применить общий поправочный коэффициент 0,74.

Таблица 10.3

Значения постоянных уравнений регрессии для откликов Кат. и ДИП относительно алкилрезорцинов и их эфиров (отклик бензола принят за 100)

Постоянное	Уравнение 14.3		Уравнение 15.3	
	Кат.	ДИП	Кат.	ДИП
	2- Алкилрезорцины (n_C= 1÷10)			
a	-113	9,73	135	83,2
в	2,26	0,665	31,6	9,33
$\Delta_{макс.}$	54	22	54	22
	4-, 5- Алкилрезорцины (n_C = 1÷10)			
a	-82,3(17,9)[1]	4,88(-15,7)[2]	118	60,5
в	1,82(1,06)[1]	0,506(0,604)[2]	25,5	7,08
$\Delta_{макс.}$	56	24	56	24
	Ме- эфиры 5-алкилрезорцинов (n_C= 1÷17)			
a	- 3,7	-	179	-
в	1,32	-	18,5	-
$\Delta_{макс.}$	96	-	96	-
	ТМС- эфиры 5-алкилрезорцинов (n_C= 1÷17)			
a	-56,7	-	239	-
в	1,16	-	16,3	-
$\Delta_{макс}$	93	-	93	-

1) Данные для моноалкилбензолов [137].

2) Рассчитаны при предположении, что значения Q пропорциональны к числу атомов углерода в молекуле (N_C) [123].

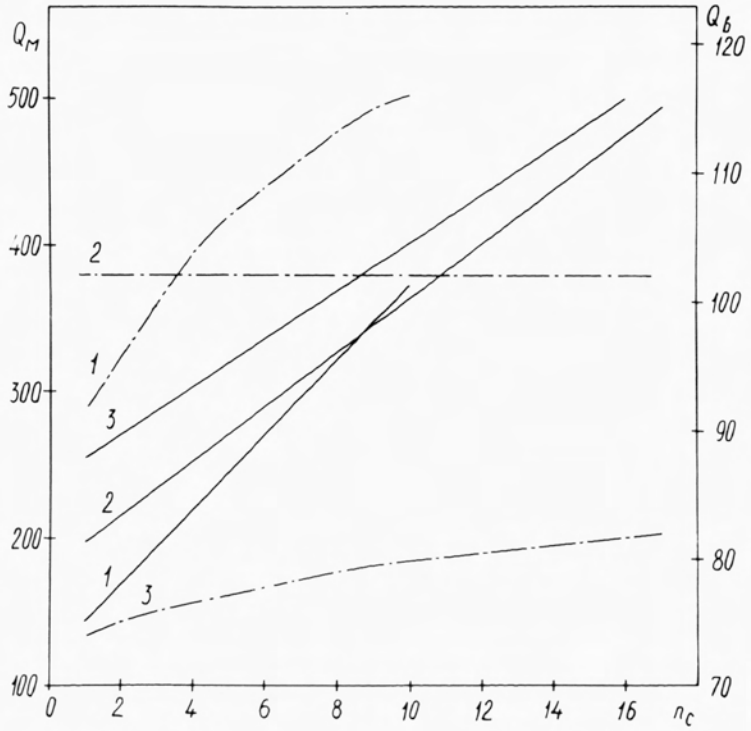


Рис. 9.3 $Q_м^{кат} = f(n_c)$ (сплошная линия) и $Q_в^{кат} = f(n_c)$ (пунктирная линия) для 5-алкилрезорцинов в виде феноло (I), Ме- (2) и ТМС- эфиров (3).

На основе откликов в ДИП были рассчитаны т.н. числа эффективных углеродов N_C' [138].

$$N_C' = 0{,}07\, Q_в \cdot M_i \qquad (16.3),$$

где $Q_в$ – весовой отклик относительно н-гептана.

С удлинением алкильной цепи значения N_C' увеличивались от 4,18 (5,57) для метилрезорцинов до 7,87 (10,6) для децилрезорцинов (в скобках указаны значения для 2- алкилрезорцинов). Низкие значения N_C' обусловлены, по всей вероятности, особенностями детектирования алкилрезорцинов, а с другой стороны тем обстоятельством, что при хроматографировании высококипящих полярных соединений не вся проба доходит до детектора (например, в применяемой аппаратуре не удалось хроматографировать в виде фенола 5- н- гептадецилрезорцина).

Прирост величины мольного отклика с увеличением M или n_C для эфиров феноло̀в значительно меньше по сравнению со свободными фенолами. Прямая регрессии для ТМС- эфиров почти параллельна соответствующей прямой для алкилбензолов [137], но сдвинута по оси ординат в сторону меньших величин. Мольные отклики метиловых эфиров практически прямо пропорциональны молекулярной массе, и поэтому весовые отклики все гомологов равны. Весовые отклики ТМС- эфиров в пределах n_C I÷I7 различаются не более чем на I0%.

Отсюда следует, что в отличие от свободных фенолов, при анализе их метиловых или триметилсилиловых эфиров, различиями в весовых откликах отдельных гомологов можно пренебречь. Дополнительные измерения свидетельствовали о правомерности этого вывода также в случае небольших концентраций (порядка I0%) определяемых компонентов в отношении стандарта.

Заключение

Определение величин удерживания и их температурной зависимости для большого числа Ме- эфиров алкилрезорцинов на ап. L показало, что в основном соблюдается изокинетическое соотношение, а также линейная зависимость величин ΔH и ΔS от количества углеродных атомов в боковой цепи. Тем не менее наблюдаются отклонения от аддитивной схемы расчета индексов удерживания. Основную роль в последних играют вторичные пространственные эффекты, которые подтверждаются также спектральными данными.

Использование системы Ме- эфиры - ап. L в качестве стандарта позволило высчитать индексы ряда ТМС- эфиров на апьезоне, а также индексы Ме- эфиров на ПЭГС. Значения ΔJ на двух указанных фазах характеризуют размеры системы π -электронов в моле-

куле эфира фенола и позволяют уверенно различить эфиры окси-нафталинов и оксибензофуранов от эфиров окси- и диоксипроизводных бензола.

Расчет температур удерживания решением характеристических уравнений для ряда Me- эфиров при различных значениях программ позволило выбрать наиболее целесообразную программу. Расчетные значения индексов удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Для оценки последних выведена формула путем применения метода групповых инкрементов.

На основе значений программированных индексов рассчитаны температуры кипения для 102 Me- и TMC - эфиров алкилрезорцинов. Определены мольные и весовые отклики для ряда алкилрезорцинов и их эфиров. Весовые отклики эфиров, в противоположность свободным фенолам, различаются незначительно.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ТРИОНОВ В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ

4.1. Индексы реакционной способности и кислотность [139]

В данном подразделе предпринята попытка выяснения закономерностей изменения реакционной способности резорцина в электрофильных (S_E) и радикальных реакциях замещения (S_R), обусловленного введением метильной группы в молекулу, методами молекулярных орбит (МО) и корреляционного анализа.

В рамках метода МО влияние метильной группы на π-электронную систему молекулы выражается эмпирическими параметрами к кулоновскому и резонансному интегралам (соответственно h и k). Введение этих параметров изменяет расчетные значения π-электронных плотностей и индексов свободной валентности, определяющих по статическому методу соответственно места атаки электрофильными частицами и свободными радикалами.

Результаты расчета, выполненного без учета перекрывания на ЭВМ Минск-22 с использованием специальной программы [140] и значений параметров $h_C = -0,1$, $h_y = 0$, $h_z = -0,5$, $k_{C-y} = 0,8$ и $k_{y-z} = 3$ для конъюгационной модели $>C-y-z$ метильной группы и $h_o = 2$, $h_C = 0,2$ $k_{C-O} = 0,8$ для OH- группы [141], приведены на рис.1.4 (как показывают прежние расчеты молекулы резорцина [140, 142] возможны также другие наборы значений параметров OH- группы).

Полученные значения π-электронных плотностей согласуются с химическими данными в отношении места атаки электрофильными частицами молекул метилрезорцинов [143,144], в отношении пони-

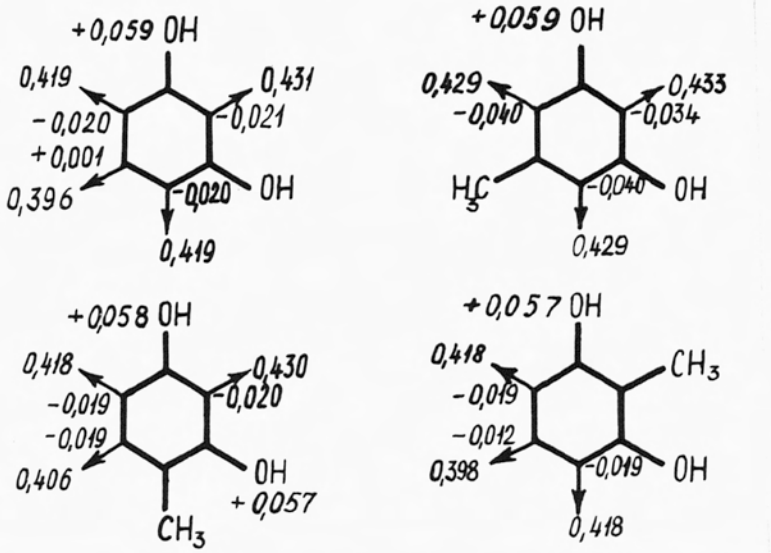


Рис. I.4 Значения π - электронных плотностей и индексов свободных валентностей в молекуле резорцина и метилрезорцинов.

менной реакционной способности 5-метилрезорцина по сравнению с резорцином [I45], а также в отношении кислотностей метилрезорцинов (см. ниже). Это внушает уверенность в достоверности выводов, следующих из расчета.

Реакционные центры в молекуле 5-метилрезорцина значительно более активированы в отношении электрофильных частиц по сравнению с центрами в молекулах 2- и 4- метилрезорцинов.

Различия в реакционной способности метилрезорцинов по сравнению с резорцином, а также между собой в реакциях типа S_R выражены слабее чем в реакциях S_E.

Эти выводы согласуются с результатами корреляционного анализа.

Для использования уравнения (I.I) обозначим наблюдаемые константы скорости реакции метилрезорцина и резорцина k_{MP} и k_P и примем исходные величины, приведенные в табл. I.4 (по данным [4I]).

Таблица I.4

Исходные данные для корреляционного расчета

Заместитель	σ^{+} 1)	σ 2)	σ^{o}
м-CH_3	-0,066	-0,069	-0,07
о-CH_3	-0,311	-0,170	-0,15
п-CH_3			-0,19
м-OH	-	-	0,13
м-$O^{(-)}$	-	-	-0,69

1) $\rho = -7$ для реакции типа S_R

2) $\rho = -0,7$ для реакции типа S_E

Расчет показывает, что k_{MP}/k_P в реакции типа S_E для 5-метилрезорцина составляет 150, а в реакции S_R -1,3. Для остальных метилрезорцинов эти цифры составляют 1,9 и 0,8 (с учетом статистического фактора). Это хорошо согласуется с опытными данными [145], согласно которым 5-метилрезорцин реагирует с формальдегидом примерно в 80 раз быстрее, чем резорцин. Теперь это вполне понятно. Очевидно, скорость реакции 2- и 4-метилрезорцина с формальдегидом должна быть значительно ниже. В практике использования смесей важное значение имеет уравнение скоростей реакции всех компонентов смеси. По-видимому это достигается уменьшением ρ, т.е. выбором таких условий реакции, где переходный комплекс является менее полярным. Меньшая активация 5-метилрезорцина в реакциях типа S_R позволяет объяснить известное из практики явление об относительно небольшом влиянии автоокисления на индивидуальный состав олиноцевых алкилрезорцинов.

Кислотность фенолов описывается следующим корреляционным уравнением [I46]:

$$pK_a = 9{,}83 - 1{,}94\,\sigma^{\circ}_{м} - 2{,}43\,\sigma^{\circ}_{о} - 2{,}96\,\sigma^{\circ}_{п}.$$

Результаты определения кислотностей (табл. 2.4) в случае $R = H,\ CH_3$ также удовлетворительно согласуются с рассчитанными значениями (с учетом статистического фактора). Опытные данные показывают, что небольшие различия в кислотностях, предсказанные на основе квантомеханической модели, действительно обусловлены внутримолекулярными электронными явлениями, а не эффектами сольватации.

Таблица 2.4

Значения pK алкилрезорцинов (± 0,02)

н-C_nH_{2n+1}	В воде		В 50%-ном этаноле		$\Delta\nu$, $см^{-1}$ в CCl_4
	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	
-	9,34(9,28)[1]	II,I3(II,I7)[1]	-	-	0
2-C_I	9,80(9,74)[1]	II,68(II,63)[1]	II,5I	I2,I8	4
2-C_4	I0,43[2]	II,64[2]	I2,00	I2,39	-
2-C_6	I0,30[2]	II,75[2]	II,87	I2,50	5
2-C_9	I0,30[2]	II,79[2]	II,87	I2,54	-
4-C_I	9,55(9,73)[1]	II,42(II,6I)[1]	I0,98	I2,09	2
5-C_I	9,38(9,42)[1]	II,I5(II,3I)[1]	I0,93	I2,I3	0
5-C_7	9,52[2]	II,44[2]	II,09	I2,I9	3
5-C_{I0}	9,59[2]	II,38[2]	II,I6	I2,I3	-

1) Значения, рассчитанные по корреляционному уравнению

2) Приблизительные значения

3) Относительно ν_{OH} оксибензола [I27]

Удлинение алкильной цепи понижает кислотность. Понятно, что это понижение больше для цепи в орто- положении относительно OH-

групп по сравнению с цепью в мета- положении, но влияние последних на pK_a также ощутимо.

4.2. Метилирование гидроксильных групп [147, 148, 149]

Наиболее распространенными метилирующими средствами являются моно- и диметилсульфат (ДМС), а также диазометан. Скорость реакции замещенных оксибензолов с ДМС коррелируется с σ - постоянными ($\rho = -0,8$, уравнение I.I) [150] и этот способ метилирования в сильнощелочной среде неоднократно применялся для метилирования ОН- групп в производных резорцина [151-153].

Нами было найдено, что при метилировании 5-метилрезорцина в сильнощелочной среде с ДМС содержание диметилового эфира в продукте реакции составляет лишь около 75% и остальная часть представляет собой продукты С - метилирования (табл. 3.4). У 2- и 4- изомеров это явление выражено несколько слабее, а в случае резорцина содержание основного продукта реакции выше 90%. Побочное С- метилирование при реакции резорцина с иодистым метилом известно давно [154], но сущность этого явления подробно изучено лишь недавно [155], параллельно с нашей работой.

Известно, что феноксид - ион в определенных условиях, благодаря перераспределению плотности электронного заряда может образовать, наряду с O - производными, также и ароматические С - производные, хотя истинной таутомерии для феноксид- иона не обнаружено. По данным квантомеханического расчета делокализация отрицательного заряда в молекуле 5-метилрезорцина выражена значительно сильнее по сравнению с резорцином, и на этой основе можно предсказать повышенное С- метилирование первого.

На основе изучения реакций т.н. амбидентных анионов [156], флороглюцина [157-159] и обобщений в этой области [160] можно зак-

Таблица 3.4

Выход и состав диметиловых эфиров, полученных действием ДМС на 5-метилрезорцин в различных условиях

Показатель	I	2	3	4	5	6
Выход, %	80-95	до 95	98-99	98-99	60-75	90
Содержание эфира,%						
5-МР[1]	73-79	92,9	97	100	98	76
2,5-ДМР[2]	5-6	3,3	3	-	2	24
4,5-ДМР	11-14			-		
Прочие	3-4	3,8		-		

I- Вода + $NaOH$, pH 13-14; 2- то же, pH ~ 9; 3- метанол + $NaOH$; 4- ацетон + K_2CO_3; 5- диметилформамид + Na- этилат; 6- диоксан + Na. МР - метилрезорцин, ДМР - диметилрезорцин.

[1])Метилрезорцин; [2])Диметилрезорцин.

лючить, что С- алкилирование подавляется при проведении реакции без участия дифенолят- анионов или при алкилировании последних в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (ε'), хорошо сольватирующих катион. Данные табл. 3.4 подтверждают эти выводы. Понижение pH среды до pK_1 фенола равносильно проведению реакции в метаноле, где pK фенола повышается (см. табл. 2.4). По всей вероятности метанол также слабее сольватирует анионы чем вода и тем самым благоприятствует О- метилированию. Значение ε' для диоксана примерно в 20 раз ниже по сравнению с ε' для диметилформамида и диметилсульфоксида и поэтому С - метилирование в первом не подавляется.

Наиболее эффективным способом , разработанным для флороглюцина [161], является метилирование в ацетоне в присутствии углекислого калия. В этом случае, благодаря высокой концентрации ДМС в гомогенной среде, а также активирующему влиянию самого ацетона, реакция возможна без участия феноляг- анионов.

Диазометан метилирует в среде диэтилового эфира при 20–80°С в 5–метил- резорцина преимущественно лишь одну гидроксильную группу, и попытки катализа реакции с трехфтористым бором не дали результатов. Действием диазометана в щелочной среде образуется сложный спектр продуктов.

Удобным экспресс- методом получения Ме- эфиров для ГЖХ анализа является пиролиз тетраметиламмониевых солей [162]. По нашим данным в случае алкилрезорцинов выход диметилового эфира составляет 90–95%.

Изготовление диметиловых эфиров диоксинафталинов действием ДМС в сильнощелочной среде также усложняется, особенно в случае 1,3- изомера (выход целевого продукта около 50%; для 1,5- ; 1,7- и 2,3- изомеров 85%), однако структура побочных продуктов не была выяснена.

4.3. Реакция с α,α- дифенил- β - пикрилгидразилом [163]

Хотя зависимость реакционной способности от структуры фенолов [164, 165] и конечные продукты окисления [166] относительно хорошо изучены, в соответствующих корреляционных уравнениях мало представителей алкилрезорцинов. Поэтому для расширения круга рассматриваемых соединений и проверки известных корреляций, учитывая специфику окисления резорцина [167] и возможного влияния длинных алкильных цепей [168], решили измерить скорость реакции

ряда алкилрезорцинов с α,α – дифенил– β – пикрилгидразилом (ДФПГ) – стабильным свободным радикалом, применяемым для оценки наклонности фенолов к окислению. Взаимодействие одноатомных фенолов с ДФПГ–ом является реакцией второго порядка, протекающей либо через ионный [169,170] , либо свободнорадикальный механизм [171].

Для реакции второго порядка

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2 [R][F],$$

где $[R]$ – концентрация реагента (около $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л),

$[F]$ – концентрация фенола ($10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л),

k_2 – константа скорости второго порядка.

Скорость расходования реагента в отношении концентрации фенола выражается уравнением

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1 \cdot [F],$$

поэтому

$$k_2 = k_1 / [R].$$

По данным измерений порядок реакции относительно алкилрезорцинов оказался близким к единице (рис. 2.4). Для 5–метил – и 2–метилрезорцина наблюдались соответственно следующие зависимости

$$\lg d[R]/dt = 0{,}946 \lg [F] - 2{,}679 \quad ; \Delta = 0{,}125$$
$$S_{\tilde{y}} = 0{,}056 , \quad n = 10$$

$$\lg d[R]/dt = 0{,}866 \lg [F] - 2{,}023 \quad ; \Delta = 0{,}156$$
$$S_{\tilde{y}} = 0{,}069 , \quad n = 11$$

Известно, что реакция нитрофенолов с ДФПГ–ом протекает относительно фенола по нулевому порядку и сильно ускоряется светом [169]. Согласно наблюдаемому первому порядку реакции в данной работе ускоряющего влияния света на скорость реакции алкилрезорцинов не замечалось.

Корреляция констант скоростей, определенных в четыреххлористом углероде [169, 170], и найденных нами констант (табл.4.4)

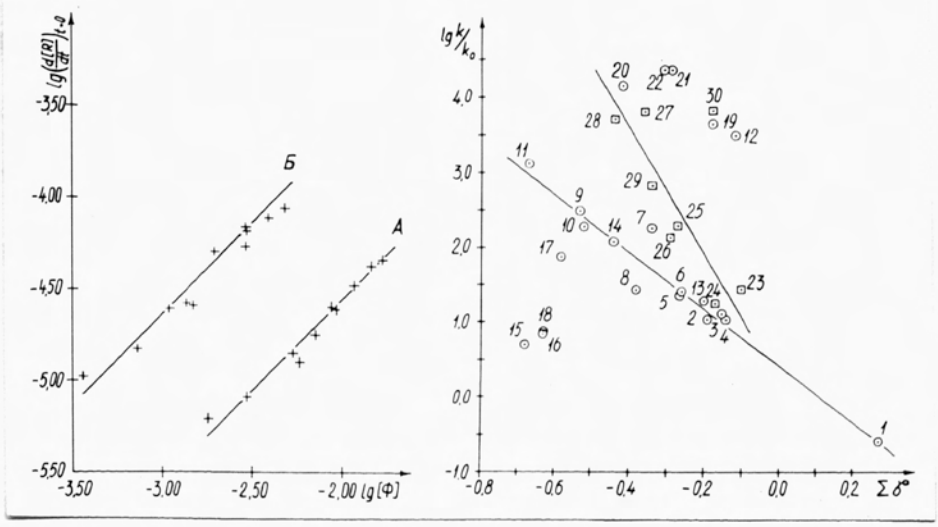


Рис. 2.4 Зависимость скорости расходования ДФПГ-а от концентрации 5-метил- (А) и 2-метилрезорцина (Б).

Рис. 3.4 Корреляция констант скорости реакции фенолов с ДФПГ-ом с индукционными постоянными σ°. Положение заместителей в ядре оксибензола:

I – 4-Cl. 2 – 2-CH_3. 3 – 4-CH_3. 4 – 3,5-$(CH_3)_2$.
5 – 2,3-$(CH_3)_2$. 6 – 2,5-$(CH_3)_2$. 7 – 2,4-$(CH_3)_2$.
8 – 2,6-$(CH_3)_2$. 9 – 2,4,6-$(CH_3)_3$. IO – 2,3,5,6-$(CH_3)_4$.
II – $(CH_3)_5$. I2 – 4-OCH_3. I3 – 4-$C(CH_3)_3$.
I4 – 2,4-$[C(CH_3)_3]_2$. I5 – 2,4,6-$[C(CH_3)_3]_3$.
I6 – 4-CH_3-2,6-$[C(CH_3)_3]_2$. I7 – 2,4-$(CH_3)_2$ – 6-$C(CH_3)_3$
I8 – 4-C_2H_5 – 2,6-$[C(CH_3)_3]_2$. I9 – 4-OCH_3-3-$C(CH_3)_3$.
20 – 4-OCH_3-2,5-$[C(CH_3)_3]_2$. 21 – 2-OH-4-CH_3.
22 – 2-OH-4-$C(CH_3)_3$. 23 – 3-OH. 24 – 3-OH-5-CH_3.
25 – 3-OH-4-CH_3. 26 – 3-OH-2-CH_3. 27 – 3-OH-2,5-$(CH_3)_2$.
28 – 3-OH-4,6-$(CH_3)_2$. 29 – 3-OH-4,5-$(CH_3)_2$. (30 – 4-OH.
⊙ – данные из [I69]. ⊡ – данные из табл. 5.4

Таблица 4.4

Константы скорости реакции алкилрезорцинов с α,α - дифенил- β - пикрилгидразилом в метаноле ($л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$)

Заместитель	k_2	Заместитель	k_2	Заместитель	k_2
-	110	4-н-C_5H_{11}	1500	2-н-C_4H_9	410
5-CH_3	71	4-н-C_6H_{13}	1550	2-н-C_6H_{13}	360
5-н-C_7H_{15}	98	4-н-C_7H_{15}	2150	2,5-$(CH_3)_2$	26300
4-CH_3	800	4-н-C_9H_{19}	1950	4,6-$(CH_3)_2$	20900
4-C_2H_5	1450	4-н-$C_{10}H_{21}$	1850	4,5-$(CH_3)_2$	2750
4-н-C_3H_7	1600	2-CH_3	550	оксибензол	2,0
				гидрохинон	27600

Таблица 5.4

Значения постоянных корреляционного расчета [41, 146]

Заместитель	σ°_{o}	$\sigma^{\circ}_{м}$	$\sigma^{\circ}_{п}$	σ^{+}_{c}	E_s
- CH_3	-0,19	-0,07	-0,15	-0,26	-
-$C(CH_3)_3$	-0,24	-0,06	-0,20	-0,19	-1,54
-OH	-0,18	-0,10 x)	-0,18 x)	-1,17	-
-OCH_3	-	-	-0,12	-1,03	-
- Cl	-	-	0,27	-0,36	-
-C_6H_5	-0,01	-	-0,01	-0,28	-0,90

x) Значение для σ^{H}

с индукционными постоянными σ^0 показана на рис. 3.4 (точки для заместителей 2-C_6H_5, 4-C_6H_5, 2-C_6H_5 - 4-$C(CH_3)_3$ и 2-C_6H_5 - 6-$C(CH_3)_3$ на рисунке не показаны, см. постоянные заместителей в табл. 5.4.).

Видно, что экспериментальные точки лежат в основном около двух линий с разными наклонами. По большей абсолютной величине реакционной постоянной $\bar{\rho}$ для реакции в метаноле можно судить, что в первом растворителе переходное состояние имеет более полярное строение. От указанных линий отклоняются точки для фенолов, содержащих трет.бутильные радикалы в орто положении к гидроксильной группе (точки I5-I8, см. [I69]) или сильные электронодонорные заместители (OH, OCH_3) в пара- (орто-) положении (точки I2, I9-22, 30, 28). Последнее явление может быть объяснено прямым полярным сопряжением между этими группами и реакционным центром (+C - эффект), оно вытекает непосредственно из предложенного в работе [I69] ионного механизма реакции. Однако до сих пор этому факту не придавалось значения. Для некоторых веществ разные эффекты компенсируют друг друга (например, точки I и I4 на рис. 3.4).

С учетом пространственного торможения объемистыми орто- заместителями (E_s) и ускорения реакции положительным прямым полярным сопряжением (σ_c^+) константы скорости реакции фенолов с ДФПГ-ом описываются следующими уравнениями.

В четыреххлористом углероде:

$$\lg k/k_0 = 0{,}134 - 3{,}674 \Sigma \sigma_n^0 - 5{,}724 \Sigma \sigma_M^0 + 0{,}414 E_s - 2{,}673 \sigma_c^+$$

$$r = 0{,}950\,,\quad S_{\bar{y}} = 0{,}444\,,\quad n = 26$$

В метиловом спирте (алкилпроизводные резорцина и гидрохинона без объемистых орто- заместителей):

$$\lg k/k_0 = 0{,}620 - 5{,}219 \Sigma \sigma^0 - 1{,}895 \Sigma \sigma_c^+\,,\quad r = 0{,}922\,,\quad \Delta = \frac{1{,}18}{1{,}95}$$

$$r = 0{,}922\,,\quad S_{\bar{y}} = 0{,}483\,,\quad n = 8$$

Отметим, что влияния орто- заместителей, описываемого σ_o^o - постоянными, статистически доказать не удалось. Поэтому σ_o^o - постоянные не были включены при выводе уравнения для реакции в CCl_4.

Некоторое ускорение реакции с удлинением неразветвленной алкильной цепи в положении 4- молекулы алкилрезорцина указывает на большую электронодонорную способность длинных цепей по сравнению с метильными группами. Это согласуется с данными [I72].

Неразветвленная длинная цепь в мета- положении относительно гидроксильных групп не оказывает значительного влияния на скорость реакции, а цепь в орто- положении увеличивает пространственные затруднения к протеканию реакции.

После расчета констант скоростей алкилрезорцинов в CCl_4 были оценены значения их потенциалов окисления, с использованием линейной зависимости последних от значений k_2 по данным [I69, I73]. Однако полученные значения потенциалов окисления не более точные, чем значения, рассчитанные по инкрементам метильных групп по [I73].

4.4. Термическое превращения

4.4.I. Пиролиз в динамических условиях [I74, I75]

Рассмотрение энергии разрыва связей [I76] позволяет заключить, что наиболее вероятным при термическом воздействии является разрыв $C_{al} - C_{al}$ связей молекулы алкилрезорцина. Однако, относительно места этого разрыва нельзя сделать вполне однозначного вывода. Согласно экспериментальным данным [I77,I78] наиболее вероятным является разрыв $C_{al} - C_{al}$ связей в β - положении относительно ароматического ядра, однако с увеличением длины це-

ми преобладающим может стать разрыв в α – положении [179]. Кроме того, некоторые значения энергии разрыва связей говорят в пользу разрыва γ – и δ – связей. Например, в пропилбензоле энергии разрыва α, β и γ связей составляют соответственно 86, 9, 69 и 62,2 ккал/моль [176].

После первичного разрыва $C_{al} - C_{al}$ связей в фенилалканах дальнейшими направлениями реакции являются отщепление водорода, дегидроциклизация, рекомбинация и перегруппировка образующихся радикалов [179, 180]. При крекинге гидроксифенилалканов наименьшей стабильностью обладают орто- изомеры и наблюдается также разрушение фенильного ядра [181, 182].

Термические превращения дигидроксифенилалканов безусловно имеют свой специфический характер, и выяснение последнего является основной целью данной работы.

Результаты опытов, проведенных в газо- хроматографическом микрореакторе (рис. 4.4), приведены в табл. 6.4 – 8.4. Понятно, что наиболее стабильной являлась алкильная цепь в мета- положении относительно гидроксильных групп. Однако расщепление молекулы алкилрезорцинов при одной и той же температуре имело значительные различия в зависимости от положения алкильной цепи. Среди ароматических продуктов пиролиза 5-н-гептилрезорцина, преобладающими оказались соединения, имеющие сопряженную с ароматическим ядром двойную связь в алкильной цепи (интенсивное поглощение в области 240-260 нм спектра). Это свидетельствует о значительном разрыве С-С связей в β- и δ – положениях относительно бензольного ядра. Количество этих соединений уменьшилось с увеличением степени превращения. Выход 5-метилрезорцина (идентифицированного по максимуми 275 и 281 нм) составлял 30-35% (мольн.). Выход газа пиролиза высокий. Главными фенольными про-

Таблица 6.4

Выход продуктов пиролиза алкилрезорцинов

(в мольных % на превращенное вещество)

$n-C_nH_{2n+1}$ в молекуле алкилрезорцина	Температура пиролиза, °С	Степень превращения, %	Углеводороды C_1-C_3 ($+CO, CO_2$), M^1)=30(22)	Алифатические углеводороды C_4-C_7, M=70(60)	Бензол	Алкилбензолы, фенол, алкилфенолы, M=140	Резорцин[2]	Метилрезорцин	Высшие алкилрезорцины[3] M=165	Сумма продуктов на ароматической структуры	Сумма продуктов ароматической структуры
			№ пиков на рис. 4.4								
			I	2	3	4	5	6	7		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2
	700	I4	320	60	< I	0	0	35	55	380	90
	750	33	36I	38	I	I	2	30	50	399	84
$5-C_7$	800	8I	337	28	2	3	3	30	30	365	68
	850	~I00	433	22	6	5	3	29	I3	455	56
	900	~I00	545	II	I4	I6	3	I7	6	556	56
	600	7	I40	90	I	0	0	70	20	230	9I
$4-C_7$	650	32	I50	84	I	0	0	73	9	234	83
	700	8I	I40	54	I	0	I0	56	I3	I94	80
	750	~I00	230	59	2	I	8	58	< I	289	69
	800	~I00	260	I05	2	2	I2	4I	< I	365	57
	600	I0	59	I05	0	0	–[4]	77	3	I64	80
$2-C_6$	700	9I	77	6I	0	0	8	63	I3	I38	84
	750	~I00	II6	48	0	I	I0	70	I3	I64	94
	700	3	II7	43	9	0	32	–	< I	I60	4I
$5-C_1$	800	24	85	5	2	0	22	–	< I	90	24
	900	79	285	5	7	6	< I	–	< I	290	I4

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2
	700	7	25	0	0	0	-	-	I	25	-
4-C_1	800	26	85	6	2	2	25	-	I	9I	29
	900	83	256	6	6	3	I0	-	I	242	I9
	700	6	43	5	0	0	40	-	I	48	40
2-C_1	800	29	I33	8	6	I	32	-	I	I4I	39
	900	I00	277	5	I0	3	I0	-	I	232	23

I) Применяемые при расчете значения молекулярных масс, в скобках значения для продуктов пиролиза метилрезорцинов

2) Плюс соединения с бензофурановым или циклогексадиеновым ядром.

3) Плюс соединения с сопряженной с ядром двойной связью, в т.ч. оксибензофураны.

4) Не определялся.

Таблица 7.4

Состав газов пиролиза алкилрезорцинов, % объем

Компонент газа	5-гептил-резорцин	4-гептил-резорцин	2-гексил-резорцин
Метан (+ CO)	2I,9	I6,6	I6,3
Этан	8,I	7,4	I0,0
Этилен (+CO_2)	37,4	3I,4	27,6
Пропан	0,3	0,4	0,I
Пропилен	I2,8	I5,I	II,4
Бутен-I	4,0	3,4	4,4
Бутадиен	I,2	2,I	3,4
Пентен-I	2,2	2,7	25,0
Гексен-I	I2,I	20,9	I,8
Степень превращения	I4	34	36

Таблица 8.4

Зависимость выхода продуктов пиролиза 4-алкилрезорцинов (в мольных % на превращенное вещество) от длины алкильной цепи (при 650°С)

Продукт пиролиза	н-C_nH_{2n+1} в молекуле алкилрезорцина						
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
Метан (+CO)	18,3	73,4	55	25	21	23	22
Этан	-	14,6	22	14	12	17	12
Этилен (+CO_2)	13,6	39,1	77	29	35	49	40
Пропан	-	-	4	1	1	1	1
Пропилен	-	-	7	79	10	14	20
Бутен-1	-	-	-	1	49	6	5
Бутадиен	-	-	-	-	+	2	3
Пентен-1	-	-	-	-	1	45	5
Гексен-1	-	-	-	-	-	2	37
Бензен	-	-	-	-		-	2
Резорцин[1]	21,4	56	19	11	15	11	10
4-метилрезорцин	-	16	37	49	53	42	38
Остальные	-	-	-	6	10	14	14
Сумма алифатических продуктов	36,9	127,1	165	149	131	158	145
Сумма ароматических продуктов	21,4	72	56	66	80	67	64

[1] Плюс соединения типа оксибензофурана

дуктами пиролиза 4-н-гептил- и 2-н-гексилрезорцина являлись соответствующие метилрезорцины (280-285 и 279, 270-274 нм соответственно), т.е. продукты β - распада. Выходы при низких степенях превращения достигали 70-75% (мольн.). Выход газа ниже. В продукте

пиролиза 4-н-гептилрезорцина было установлено присутствие алкилпроизводного оксибензофурана по максимумам при 244, 251 и 299 нм (для 3-метил-6-оксибензофурана 247, 254 и 301 нм).

Согласно этому, состав легких углеводородных продуктов разложения (табл. 7.4) свидетельствовал о менее селективном β - расщеплении алкильной цепи, стоящей в мета- положении относительно гидроксильных групп. Наивысшее содержание 1-олефинов, образующихся в результате β - расщепления цепи, наблюдалось в случае 2-гексилрезорцина.

Глубина и направление пиролиза зависели от количества углеродных атомов в цепи, однако при $n \geq 4$ существенных различий в общей картине процесса нет (табл. 8.4). В случае 4-этилрезорцина селективно отщеплялась C_2- единица (α - распад) и образовывался резорцин (276 и 282 нм) с выходом 50-60% (моль.). С увеличением длины цепи содержание резорцина в его газохроматографической фракции уменьшалось.

Стабильность метил- и этилрезорцинов значительно выше стабильности алкилрезорцинов с более длинными цепями. При этом, в противоположность последним, стабильность метилрезорцинов близка друг другу. После отщепления метильной группы от 2- и 4-метилрезорцинов образовался резорцин с низким выходом, но из 5-метилрезорцина получалось соединение, содержащее по всей вероятности циклогексадиеновую структуру (296 нм, для метилен- 2,4-циклогексадиена и 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-2,5-циклогексадиенона соответственно 303 и 300 нм). Выход одноатомных фенолов и ароматических углеводородов также низкий. Поэтому в случае пиролиза метилрезорцинов в продуктах реакции особенно велик недостаток соединений с ароматической структурой. Это свидетельствует о димеризации и разложении ароматических ядер (в продуктах пиролиза 4-метилрезорцина обнаружили CO_2 и CO).

Для сравнения были определены степени превращения фенола, гидрохинона, резорцина и пирокатехина, составляющие при 900°С соответственно 22, 36,46 и ~ 100%. Двухатомные фенолы выделяли значительно больше газообразных продуктов, чем фенол, что свидетельствует о меньшей стабильности ароматического ядра в первых.

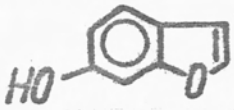
Полученные результаты могут быть объяснены следующими реакциями:

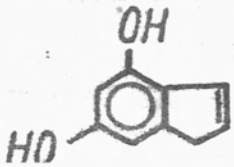
$$Ph(OH)_2CH_2CH_2CH_2CH_2- \longrightarrow Ph(OH)_2\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2CH_2CH_2- \quad (1)$$

$$Ph(OH)_2CH_2CH_2CH_2CH_2- + \dot{R} \longrightarrow Ph(OH)_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_2- + RH \quad (2)$$

$$Ph(OH)_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_2- \longrightarrow Ph(OH)_2CH=CHCH_2CH_2- + \dot{H} \quad (3)$$

В последнем соединении цепь опять расщепляется, и образующиеся радикалы либо рекомбинируются с атомами водорода, либо подвергаются реакциям дегидроциклизации:

$$Ph(OH)_2CH=\dot{C}H \longrightarrow$$  $+ \dot{H}$ (4)

$$Ph(OH)_2CH=CH\dot{C}H_2 \longrightarrow$$  $+ \dot{H}$ (5)

Образование гетероциклов показано также при пиролизе алкилфенолов [183,184]. О реакции (5) мы не имели непосредственного доказательства, но она крайне вероятна, поскольку $Ph(CH_2)_3\dot{C}H_2$ циклизируется уже при 65°С [185]. Далее возможно образование 1,3-диоксинафталинов, не выходящих из колонки с апьезоном даже при ее длине 15 см.

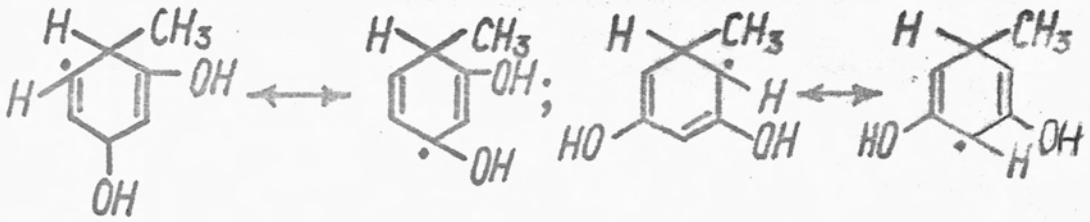
Более высокая стабильность и менее селективный β - разрыв цепи в 5-н-алкилрезорцинах по сравнению с 4- и 2-н-алкилрезорцинами объясняется стабилизацией переходного состояния в последних с циклизацией через кислород (см. подраздел 4.5). Об отсутствии такой стабилизации свидетельствует близкая стабильность метилрезорцинов друг к другу. Для последних первичными актами пиролиза

являются следующие реакции [см.также I3I,I36]

$$Ph(OH)_2CH_2H \longrightarrow Ph(OH)_2\dot{C}H_2 + H^{\cdot} \qquad (6)$$

$$Ph(OH)_2CH_2H \xrightarrow{\dot{H}} Ph(OH)_2\dot{C}H_2 + \underline{I} + \underline{II} + H_2 \qquad (7)$$

Различия в составе конечных продуктов пиролиза метилрезорцинов объясняются различными путями стабилизации радикалов I и II:



I Ia II IIa

Структуры I, Ia дают при столкновении с атомами водорода резорцин, структуры II, IIa – соединение с циклогексадиеновым ядром.

После процесса расщепления и стабилизации боковых цепей (а частично уже параллельно с этим) начинаются более глубокие превращения, приводящие к образованию ароматических углеводородов и одноатомных фенолов (гидрокрекинг), а главным образом – к продуктам разложения и димеризации ядер.

4.4.2. Термолиз в статических условиях [187]

В данном подразделе изучались кинетика и состав продуктов превращения 5-н-гептилрезорцина (I), его диметилового эфира (II), 5-н-децилрезорцина (Ia) и 2-н-гексилрезорцина (III) в температурном интервале 350–420°С в статических условиях под небольшим давлением.

На рис.5.4 приведена хроматограмма продуктов термолиза (II), а на рис.6.4 – данные термолиза (I).

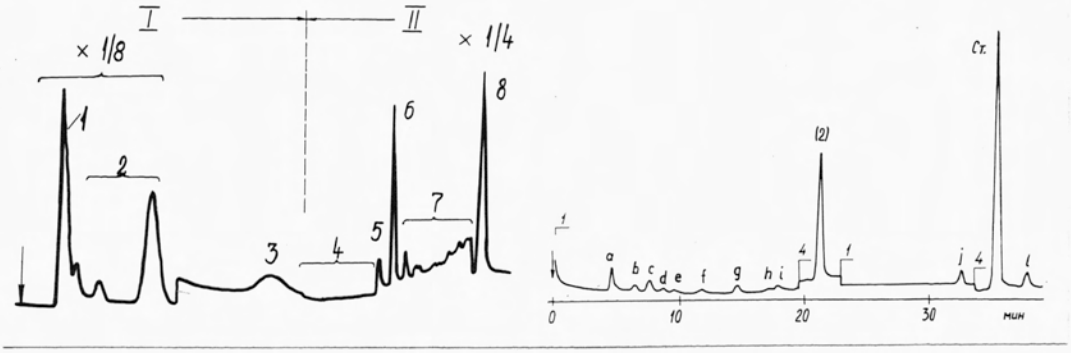


Рис.4.4. Пирограмма 4-н-гептилрезорцина (8). Обозначение пиков см.табл.6.4.

I и II – скорость диаграммной ленты соответственно 80 и 2,5 мм в мин.

Рис.5.4. Хроматограмма продукта термолиза диметилового эфира 5-гептилрезорцина (2) при температуре 653°К.

a - i – продукты разложения, ст (j, l) – стандарт.

1-4 – переключение чувствительности.

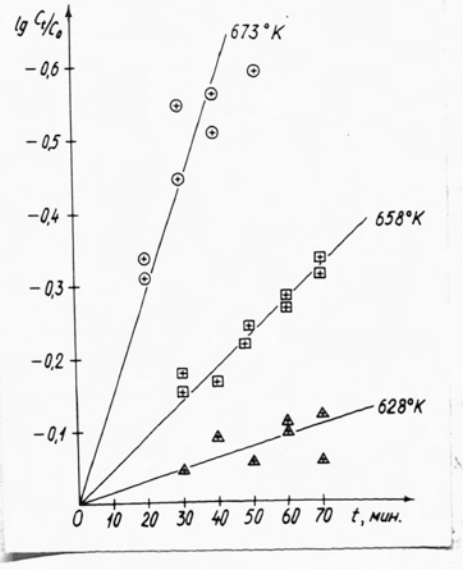


Рис.6.4

Кинетика термолиза 5-н-гептилрезорцина.

C_0 – соотношение площадей исходного вещества и стандарта на хроматограмме при времени $t = 0$; C_t – то же после времени t.

При температуре выше 350°С изученные соединения неустойчивы. Степени превращения (рассчитанные как $1-C_t/C_0$ см.рис.6.4) лежат в пределах 0,1–0,9. В интервале 350–400°С 3,5-диметоксигептилбензол несколько стабильнее, чем соответствующий свободный фенол. При более высокой температуре различия практически нет.

Выходы продуктов разложения, пики которых расположены на хроматограмме от пика резорцина до пика исходного вещества, значительно ниже по сравнению с выходами при пиролизе в токе инертного газа. Они не превышают 25% и сильно уменьшается в ряде (III) > (II) > (I).

Во фракциях тонкослойного хроматографирования продукта термолиза (I) был доказан 5-метилрезорцин (275, 281 нм в УФ спектре), а в продукте термолиза (III) – резорцин (276, 282 нм) и 2-метилрезорцин (279, 270–274 нм).

С другой стороны, потери в весе изучаемых веществ после открытия ампул не превышали 10% (при степени превращения ниже 0,75). Это свидетельствовало об интенсивном образовании продуктов уплотнения, не определяемых методом газовой хроматографии. Изучение продукта термолиза 5-н-децилрезорцина показало, что в нем присутствовали 2 цикла и более или менее длинная алифатическая цепь (табл.9.4). ИК-спектры фракции тонкослойного хроматографирования продукта указывали на образование новых C–O–C и C–C связей (1030–1100 $см^{-1}$), двойных связей (710–780 $см^{-1}$) и C=O группы (1680 $см^{-1}$), а также на уменьшение количества ароматических C=C связей (1500$см^{-1}$) и фенольной C–O связи (1150 $см^{-1}$).

Сводные данные кинетики термолиза приведены в табл.10.4. Суммарные константы скоростей, рассчитанные по уравнению первого порядка ($К_с^I$) и по дифференциальному методу ($К_с^{II}$), имеют близкие значения, хотя различие в соответствующих энергиях активации доходит до 5000 кал. Поэтому скорость реакции подчиняется уравнению

первого порядка во всей изученной области температур лишь приближительно. Это относится особенно к кинетике термолиза фенола (I) (рис.6.4).

Таблица 9.4

Характеристика фракций продуктов термолиза 5-децилрезорцина, выделенных из тонкого слоя окиси алюминия

№ фракции	М	С, %	Н,%	Брутто-формула	ε, л/моль.см при 260нм	280нм	2930см$^{-1}$	3600см$^{-1}$
I	257	72,95	8,72	$C_{15,6}H_{22,4}O_{2,94}$	2950	3400	230(4,6)[II]	205(0,7)[2]
II	335	76,72	8,38	$C_{24,6}H_{32,2}O_{3,6}$	9350	8100	420(7,2)	200(0,7)
III	334	79,44	9,43	$C_{22,1}H_{31,5}O_{2,32}$	6550	4950	500(8,3)	120(0,4)

I) и 2) соответственно количество CH_2 и OH групп в средней молекуле.

В соответствии с изложенным выше константы скорости термолиза соединений (II) и (III) не зависят от давления (рис.7.4), при пересчете констант скорости на температуру 653°К использовались параметры активации из табл.10.4). Однако константа скорости фенола (I) увеличивается линейно с повышением давления (p) в реакционном сосуде согласно нижеприведенному уравнению.

$$10^5 K_0^I = 2,138p - 3,247; \quad \Delta_{K_c} = 0,5 \cdot 10^{-5}$$

Это указывает на большую роль участия реакции уплотнения при превращении 5-алкилрезорцинов по сравнению с превращением 2-алкилрезорцинов.

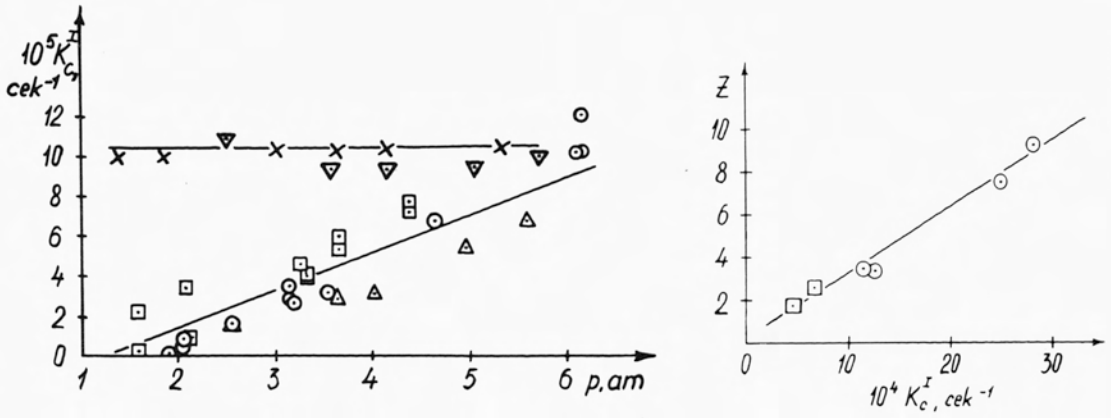


Рис.7.4. Зависимость константы скорости 5-гептилрезорцина (⊙ - 653°К, ⊡ - 673°К, △ - 693°К), его диметилового эфира (x) и 2-н-гексилрезорцина (▽) от давления.

Рис.8.4. Зависимость константы скорости связывания 5-гептилрезорцина с окисью кальция при 573°К от количества молей окиси на моль фенола (m). ⊙ - 3,6-3,8 ат. ⊡ - 5,5 ат.

Значение E_a для суммарной реакции термолиза изученных фенолов значительно ниже по сравнению со значениями E_a в случае пиролиза алкилбензолов. Для последних E_a = 60÷70 ккал/моль [188]. Порядок уменьшения E_a (II) > (III) > (I) соответствует повышению роли реакции уплотнения. В связи с небольшими пиками на хроматограммах значения E_a для реакции отщепления боковой цепи особенно неточны. Но кажется, что в случае 5-гептилрезорцина эта величина ниже энергии активации суммарной реакции, что вполне естественно. Исходя из значений E_a = 55,5 ккал/моль, $\lg A$=12,8 (Табл.10.4) и t =1 сек, при 600°С степень превращения составляет ~ 0,1, что примерно соответствует данным, полученным в токе гелия (с учетом поправки на

Таблица IO.4

Суммарные константы скорости (K_c, $сек^{-I}$), константы скорости образования продуктов разложения ($K_{пр.}$, $сек^{-I}$) и параметры активации термолиза (p=5,9–6,5 ат)

I				II				III			
T, °K	$10^5 K_c^{I}$	$10^5 K_c^{II}$	$10^6 K_{пр}$ [1]	T, °K	$10^5 K_c^{I}$	$10^5 K_c^{II}$	$10^6 K_{пр}$	T, °K	$10^5 K_c^{I}$	$10^5 K_c^{II}$	$10^6 K_{пр}$
628	6,I8	9,80	0,7	633	I,67	2,28	2,8	633	6,66	7,08	-
658	I8,3	20,9	I,9	643	7,50	6,67	20,0	655	I2,3	I4,2	-
673	58,7	52,6	7,7	653	II,3	I2,3	30,6	668	4I,6	37,4	79
694	I22,5	I46	58,6	663	2I,8	I6,2	46,2	693	I52	I75,0	423
-	-	-	-	673	33,7	3I,7	69,I	-	-	-	-
-	-	-	-	693	I44	I20	2II	-	-	-	-
$\lg A$ [2]	9,8	8,3	I2,8	-	I6,0	I4,I	I2,7	-	I2,0	I2,I	-
E_a [3]	40,6	35,6	55,6	-	63,5	54,I	5I,8	-	47,I	47,3	-
ΔE_a [4]	3,6	I6,3	II,7	-	6,I	7,7	7,5	-	4,I	I8,7	-

1) $K_{пр}$ – рассчитан по уравнению первого порядка, где средние молекулярные массы продуктов приняты из (I), (II) и (III) соответственно I50, I80 и I40;

2) A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;

3) E_a – энергия активации, ккал/моль;

4) ΔE_a – максимальная абсолютная ошибка.

кающуюся температуру).

Согласно полученным данным термолиз алкилрезорцинов и их метиловых эфиров в статических условиях под давлением является сложным процессом, в котором параллельно протекают реакции отщепления алкильной цепи, димеризация образующихся радикалов и разрушение части ароматических ядер. Среди них доминируют реакции синтеза, выход первых членов гомологических рядов алкилрезорцинов низкий.

В случае сложных смесей или в присутствии неорганических веществ превращения алкилрезорцинов могут протекать значительно глубже по сравнению с чистыми веществами. Например, свободная окись кальция связывает (I) энергично при 300°С (рис.3.4).

4.5. Сравнение пиролитической и масс-спектральной фрагментации алкилрезорцинов [189]

Хорошо известно, что электронные факторы обуславливают преимущественное расщепление алкильной цепи в β -положении относительно ароматического ядра. По данным МО расчета вероятности β - разрыва в пиролитической и масс-спектрометрической реакциях равны [190]. Однако фактически свободнорадикальный характер первых и возможности перегруппировок вследствие высокого энергетического уровня в последних реакциях могут сильно искажать аналогию между ними. Так, например, в продуктах пиролиза н-бутилбензола вследствие процессов абстракции водорода, дегидрогенизации и дегидроциклизации наряду с толуолом в больших количествах содержатся стирол и нафталин [179]. Тем не менее сопоставление результатов пиролиза и масс-спектрометрической фрагментации имеет значение для понимания этих процессов [191,192].

Алкилрезорцины, в зависимости от положения боковой цепи в молекуле, ведут себя по разному при пиролитической и масс-спектральной фрагментации (рис.9.4).

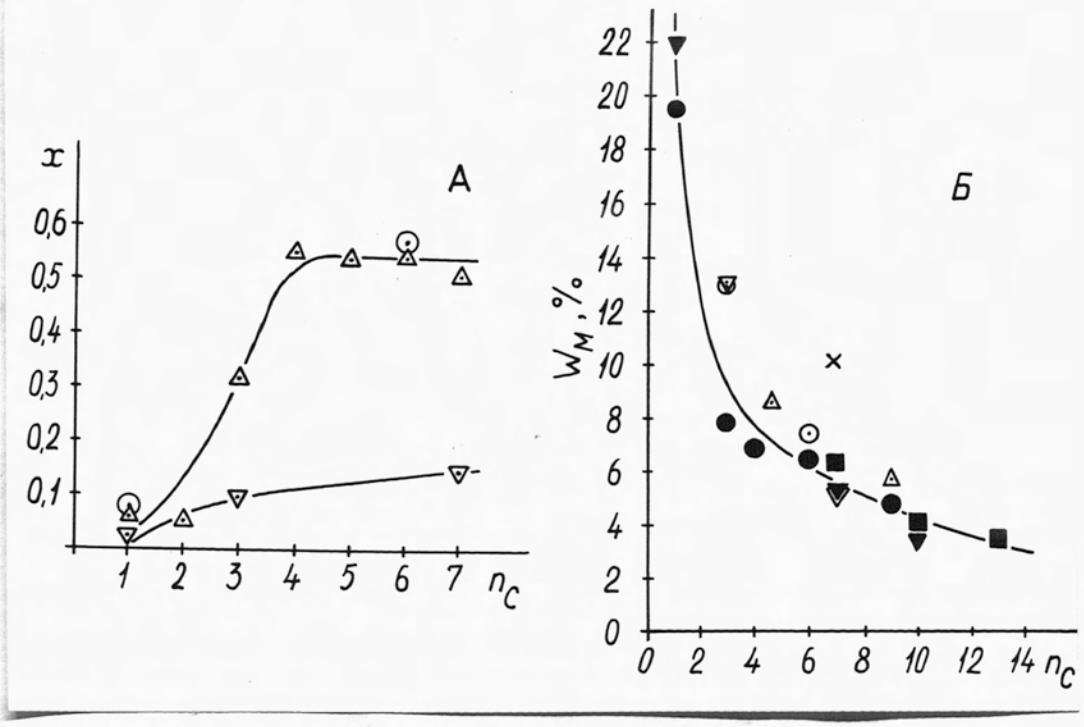
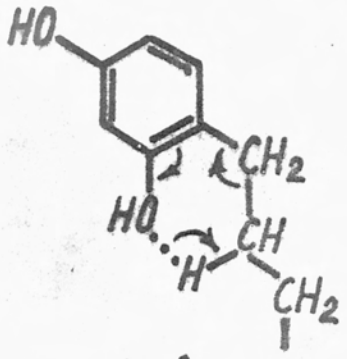


Рис.9.4. Зависимость стабильности алкилрезорцина (или его эфира) от n_C при пиролитической (А) и масс-спектральной фрагментации (Б). x – степень превращения (в весовых долях). W_M – стабильность к электронному удару. ▽ – 5-; △ – 4-, ○ – 2- и □ – 2,5- изомеры. Неокрашенные фигуры – фенолы, черные фигуры – Me – эфиры, x – TMC- эфир (5-изомер).

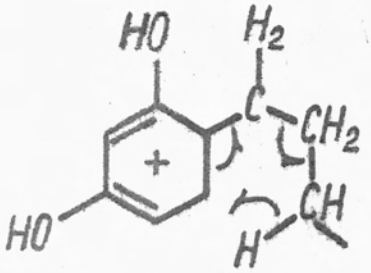
Меньшая термическая стабильность и высокая селективность β -разрыва в случае 2- и 4- алкилрезорцинов по сравнению с таковыми для 5- изомеров (или ароматическими углеводородами) объясняется: I) стабилизацией переходного состояния в первых путем кругового смещения электронных пар в шестичленном цикле (A; 2) большей сте-

билизацией радикала типа 1,3-$(OH)_2$-Ph-4-$\dot{C}H_2$ по сравнению с радикалом 1,3-$(OH)_2$-Ph-5-$\dot{C}H_2$. По-видимому, поэтому при отщеплении боковой цепи в 5-изомерах значение реакции дегидрогенизации и дегидроциклизации ниже.

При электронном ударе известная перегруппировка [69] молекулярного ион-радикала (B) обеспечивает дополнительную стабилизацию продукте β -разрыва цепи в 5-алкилрезорцине (см. резонансную структуру на стр.). Возможно, что поэтому стабильность ее мало зависит от положения относительно OH-групп.



A



B 1)

1) смещение одиночного электрона.

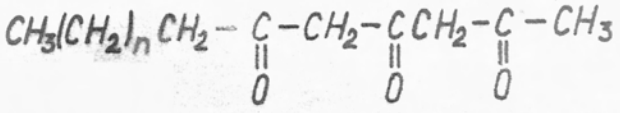
Таким образом, в случае 2- и 4- алкилрезорцинов OH-группы в орто, пара положениях относительно боковой цепи влияют на пиролитическую и масс-спектрометрическую реакции в одном направлении, обеспечивая их высокую селективность. Однако, для 5-изомера более низкий энергетический уровень пиролитической реакции не допускает миграции атома водорода аналогично таковой в масс-спектрометрической реакции. По всей вероятности поэтому пиролитическая и масс-спектрометрическая фрагментации алкильной цепи в 5-алкилрезорцинах ведут к существенно различным результатам.

4.6. О свойствах некоторых 2,4,6- алкилтрионов [193]

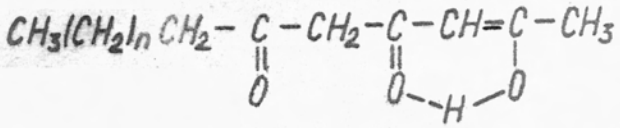
Алифатические β -поликетоны с неразветвленной цепью являются относительно малоизученными соединениями. Соединения типа $R(COCH_2)_nCOCH_3$ при $R > C_7H_{15}$ и $n > 2$ пока неизвестны [194,195].

Исследованием ИК- и ^1H -спектров трикетонов, в основном циклического строения, показано, что β -трикетоны существуют почти полностью в энольных формах. При этом между энольными гидроксильными и карбонильными группами существуют очень сильные водородные связи, обуславливающие сдвиг сигнала протона в слабое поле до 19 м.д., сдвиг полосы поглощения карбонильной группы в длинноволновую область (до 1520 $см^{-1}$) и очень слабую абсорбцию гидроксильных групп (~ 20 л/моль·см в области 1900-3200 $см^{-1}$) [196-201].

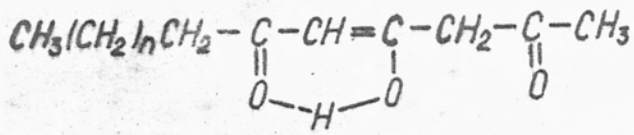
Спектральные характеристики синтезированных нами 2,4,6- триденон и 2,4,6- пентадекатриона мало отличались от известных данных (см.табл. 12) и поэтому можно представить, что они существуют в виде следующих таутомеров (без учета форм, отличающихся пространственной геометрией, содержание отдельных форм указано для 26%-ного раствора в CCl_4,%).



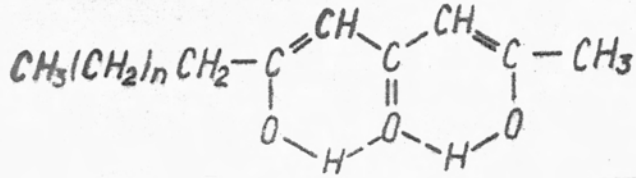
I, 2%



II 20%



III 20%



IV 58 %

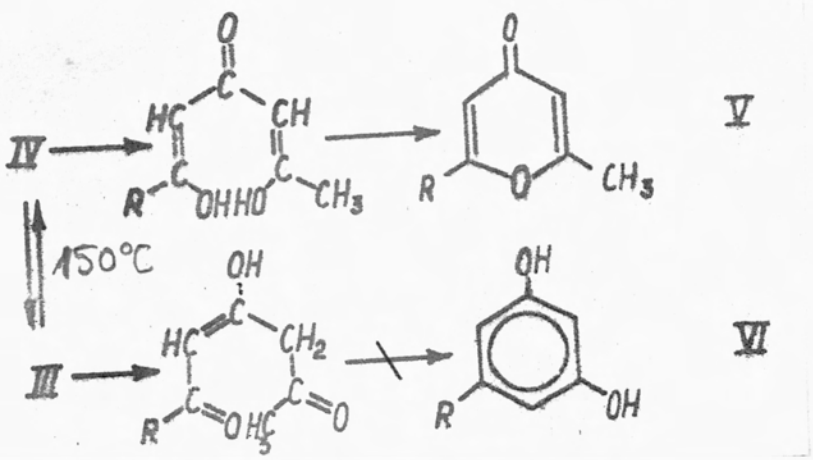
Содержание различных таутомерных форм обуславливает физико-химические и химические свойства алкилтрионов. Рассмотрим из них наиболее важные для данной работы.

При элюировании на колонке с силикагелем триденентрион распределялся между фракциями петролейного эфира, бензола и этанола, а из слоя окиси алюминия (II степени активности) трионы не вымываются даже этанолом.

Количество активного водорода в трикетонах, определенное по Чугаеву-Церевитинову, составляло 8-9%, что соответствует примерно 1,2 гидроксильным группам в молекуле.

Энольные гидроксильные группы не реагировали с гексаметилдисилазаном с образованием триметилсилиловых эфиров. В ИК-спектре продукта реакции появились сильные полосы при 1500-1550 ($N-H$) и 1620-1680 $см^{-1}$ ($N-H$, $C=C$, $C=O$). При 1250 $см^{-1}$ ($Si-C$) максимума нет. По-видимому, образовался пиридон, поскольку трикетоны под действием аммиака переходят в такие соединения [202].

При нагреве в стеклянной ампуле при 100°С трикетоны устойчивы, а при 150°С образовался с высоким выходом пирон V (в УФ-спектре максимум 248 нм, в ИК-спектре 1670, 1610-1620, 1390 $см^{-1}$, как в продукте кислотной циклизации по [202], а не ожидаемый 5-алкилрезорцин VI.



Полученный пирон оказался устойчивым относительно гексаметилдисилазана.

В условиях газо-хроматографического микрореактора признаки разложения тридеканотриона появились уже при 250°С. Отклик кетометра относительно триона был в несколько раз ниже отклика тридекана. При 500°С основная часть трикетона разлагалась с выделением углекислого газа и образованием алифатического кетона, содержащего 7-9 атомов углерода.

Отметим, что комплексы 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандиона с щелочноземельными металлами стабильны до 200-300°С (в зависимости от металла) [205].

Заключение

Расчет молекулы метилрезорцинов методом МО дает значения распределения π -электронных плотностей, удовлетворительно согласующихся с химическими данными, что позволяет предсказать значительную активацию молекулы 5-метилрезорцина в реакции типа S_E в противоположность реакции S_R по сравнению с другими изомерами. Это согласуется также с данными корреляционного анализа. Рассчитанные последним методом кислотности и константы скорости алкилрезорцинов с дифенилпикрилгидразилом удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями.

При взаимодействии с диметилсульфатом в щелочной среде алкилрезорцины, особенно 5-изомеры, ведут себя как амбидентные анионы, давая как *О*- так и С- производные. Образование последних подавляется проведением реакции в растворителях с высокой диэлект-

рической проницаемостью или без участия диаминов.

При пиролизе алкилрезорцинов в динамических условиях в газохроматографическом микрореакторе при температуре 600–800°С и времени контакта несколько секунд алкильная цепь, стоящая в о- и п- положениях относительно гидроксильных групп, расщепляется селективно в β -положении к ядру. Показано побочное образование оксибензофуранов. Цепь в м-положении относительно гидроксильных групп более стабильная и ее β -расщепление менее селективно. Показано образование соединений, содержащих в боковой цепи сопряженную с ядром двойную связь. Метилрезорцины отличаются более высокой стабильностью и последняя мало зависит от положения метильного радикала.

По зависимости характера расщепления боковых цепей ($n_C \geq 2$) от их расположения в молекуле пиролитическая фрагментация сильно отличается от таковой же при электронном ударе, где этой зависимости не наблюдается.

В статических условиях под небольшим давлением при температуре 350–420°С и времени реакции 10–70 мин основным направлением превращения алкилрезорцинов являются реакции уплотнения с образованием соединений, содержащих несколько циклов и более или менее длинную боковую цепь. Константы скорости термолиза 5-изомеров, в противоположность к 2- изомерам, зависят линейно от давления. Роль реакции уплотнения уменьшается в ряду

$$3,5\text{-}(OH)_2Ph \rightarrow 2,6\text{-}(OH)_2\ Ph \rightarrow 3,5\text{-}(OCH_3)_2\ Ph\text{-}$$

В этом же направлении возрастает энергия активации суммарной реакции (от 38 до 57 ккал/моль).

При 150°С алкантрионы переходят с выделением воды в пироны, а выше 250°С разлагаются с выделением CO_2 и образованием алифатического кетона.

5. ВЫБОР И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ФЕНОЛОВ

Основной методикой работ по исследованию составов сланцевых фенолов, выполненных в 1950–1962 гг., являлась ректификация фенолов с последующей характеристикой полученных узких фракций при помощи физико-химических показателей (М, ОН %, d_4^{20}, n_D^{20}) [204,205]. Такой подход был большим шагом вперед по сравнению с более ранним периодом выделения отдельных индивидуальных соединений химическими методами (см. обзоры [204,206]), и он был доведен до совершенства разработкой метода статистического структурно-группового анализа [206]. Но к сожалению, низкий выход при ректификации (не более 25 %) позволил характеризовать лишь небольшую часть всех фенолов. Хроматографические и спектральные методы нашли органическое применение [205,207]. Мы ставили целью, в соответствии с новыми аналитическими возможностями, появившимися в результате быстрого развития в этой области, провести многокомпонентный групповой анализ всей массы фенолов, а также выделение и определение структуры главных индивидуальных соединений.

5.1. Химические методы определения углеводородного скелета [208–211]

В связи с развитием реакционной газовой хроматографии [212, 213] особое значение при определении углеводородного скелета приобрел каталитический гидрогенолиз [214, 215]. Применительно к сланцевым фенолам этот метод был использован одновременно в наших исследованиях и в работах Института химии АН ЭССР [216], где гидрогенолиз фенолов получил в дальнейшем

широкое развитие [217–219] . В отличие от последних работ, нами были подвергнуты гидрогенолизу как фенолы, так и их Me эфиры (в зависимости от общей схемы анализа).

Согласно термодинамике реакции $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$ [220] при гидрогенолизе фенолов или их Me – эфиров при температуре выше 300°С образуются в основном ароматические углеводороды. В табл. I.5 приведены результаты гидрогенолиза некоторых Me – эфиров фенолов. Наряду с основной реакцией – выделением кислорода – наблюдается побочное отщепление боковых цепей, стоящих в о – положении относительно метоксильных групп, а также миграрование метильных групп из последних в ароматическое ядро (в о – положение к метоксильной группе). Известно, что при нагревании в присутствии кислых катализаторов в простых фенольных эфирах мигрируют вторичные и третичные алкильные группы [221]. Создается впечатление, что металлический палладий на носителе АПЗ–600 ведет себя как бифункциональный катализатор [222]. В случае чистых соединений эта миграция дает дополнительные данные о расположении боковых цепей в молекуле (см.табл. 7.6).

При гидрогенолизе фенолов также имеет место отщепление боковых цепей, в т.ч. расположенных в м – положении относительно ОН – групп. О последнем свидетельствует высокое содержание бензола в продуктах гидрогенолиза двухатомных фенолов камерных [216] и туннельных печей [223].

Для превращения фенолов в соответствующие ароматические углеводороды был испытан также известный метод перегонки с цинковой пылью. Однако в продукте перегонки 4–гексилрезорцина содержалось только 33 % гексилбензола и поэтому метод в дальнейшем не применялся.

Известно, что восстановительное отщепление *п* – толуолсульфогруппы может протекать по двум направлениям [224]

Таблица I.5

Состав ароматических углеводородов (RPh), полученных при гидрогенолизе Me-эфиров фенолов (MeOXPh), %

X в MeOXPh	R в RPh							
	H	Me	1,3-(Me)$_2$	1,2-(Me)$_2$	1,4-(Me)$_2$	Et	Pr	i-But
H	89,5	10,5	-	-	-	-	-	-
2,4-(Me)$_2$	-	8,3	86,2	-	-	-	-	5,5[1]
3,4,5-(Me)$_3$			3,3					96,7[2]
3-4-(CH$_2$)$_3$	1,9	1,7	3,4				80,3[3]	12,7[4]
3-OMe	73,1	18,2	8,7	-	-	-	-	-
3-OMe-5-Me	2,9	71,1	-	9,1	8,5	-	-	5,2[2]
2,3-(CH)$_4$	-	-	-	-	-	-	81,2[5]	18,6[6]
3-4-(CH)$_4$	-	-	-	-	-	-	91,1[3]	8,9[6]
ОБФ [7]	41,6	22,0	-	0,3	1,3	6,7	3,3	24,8
ОБФ [8]	51,0	19,3	1,4	-	-	5,4	2,0	20,9
ОБФ [9]	37,2	21,4	-	-	1,9	9,1	5,1	25,3

Me-CH$_3$; Et - C$_2$H$_5$, Pr - C$_3$H$_7$, i-But - изо-C$_4$H$_9$

1) 1,3,5-(Me)$_3$; 2) 1,2,3-(Me)$_3$; 3) 1,2-(CH$_2$)$_3$; 4) 1,2-(CH$_2$)$_3$-Me; 5) 1,2-(CH)$_4$; 6) 1,2-(CH)$_4$-Me; 7), 8) и 9) соответственно 5-, 6- и 7-окиси - 2,3-диметилбензофураны.

$$RH \xleftarrow{a} ROSO_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow{б} ROH$$

а. R = Alk ; б. R = Ph

Тозилаты подвергаются гидрогенолизу в очень мягких условиях, и этот метод был применен для определения углеводородного скелета одноатомных фенолов [225]. Нами были синтезированы дитозилаты резорцина, 2-н-гексил- и 4-н-гексилрезорцина соответственно с выходами 91 ; 85 и 98 %. Однако при гидрогенолизе их при комнатной температуре на никеле Ренея образовались в основном соответствующие одноатомные фенолы. Наблюдалось также образование толуола из тозильной группы. Поэтому данный способ не применялся в последующем исследовании.

Для получения сведений об углеродном скелете узких фракций фенолов применялся также метод окисления марганцовокислым калием в щелочной среде по [226].

5.2. Спектральные методы

На основе УФ, ИК- , ЯМР- и масс-спектра определение структуры органического вещества с $M \leq 250$ не представляет трудностей [227]. В настоящее время для этого требуется около 50 мг вещества [228]. В самом благоприятном случае, если $c_i \gg c_j$ (где c_i, c_j – концентрации произвольно выбранных компонентов смеси), выделение таких главных индивидуальных соединений в необходимых количествах из сланцевых фенолов путем применения комплекса физико-химических методов разделения возможно. Однако при этом в любом случае останется определенная доля фенолов в виде смеси. Поэтому ниже рассматривается возможности получения информации по спектрам смеси фенолов. Конечно следует учесть, что в этом случае спектральные методы (особенно абсорбционные), благодаря неполному разделению сигналов и проблеме нулевой линии,

не позволяют открыть всех деталей пробы.

5.2.I. Применение ИК- и УФ- спектров [229-231]

Корреляции, рассмотренные в подразделе 2.3. для ОН и CH_2 - групп, а также для соотношения H_{ar}/H_{al} вполне применимы в случае смесей (для определения первой группы применялся также метод [232]). Для выявления преобладающего типа замещенных бензольных ядер полезным оказалось также определение интенсивности полосы около I600 $см^{-I}$ и рассмотрение положения полос в областях 680-900, I000-I300 и I600-2000 $см^{-I}$.

Ценную информацию о количестве и состоянии карбонильных групп дает изучение спектра в области I650-I750 $см^{-I}$ до и после этерификирования ОН-групп.

УФ-спектры оказались полезными для установления присутствия ОН-группы по красному сдвигу при повышении pH среды [233], для получения сведений о характере и размерах системы π - электронов (ε в пределах 220-400 нм), а также для характеристики смеси алкилрезорцинов как класса веществ (максимум около 270-280 нм, минимум около 250 нм).

При расшифровке спектров были использованы руководства [234-237, 86].

Проработка спектральных данных на ЭВМ экономит время и повышает объективность информации [238-240] . Главной проблемой при этом является разработка подходящей системы кодирования спектров. В литературе нами не обнаружено подобной системы для такого узкого класса веществ как фенолы. Поэтому для сравнения ИК- спектров проб фенолов со спектрами каталога (кроме снятых у нас, были использованы спектры из каталогов [82, 84]) была разработана следующая система.

Спектры сравниваются на основе критерия q

$$q = \sum_{i=1}^{n} \left(x'_{i_1} - x'_{i_2} \right)^2$$

где: x'_{i_1} и x'_{i_2} – стандартизованные значения $x = \ln J/J_0$ в сравниваемых спектрах I и 2.

Стандартизация позволяет сравнить спектры, снятые в различных условиях (в растворе, в KBr или без растворителя) и проводится на основе формулы, основанной на представлении суммарной интенсивности спектра как вектора в i -мерном пространстве,

$$x_i' = \frac{x_i}{\sqrt{\sum x_i^2}}$$

Значения x_i в пределах 670–1750 $см^{-1}$ через 10 $см^{-1}$ были нанесены на перфоленту ЭВМ Наири-С. Сравниваемый спектр кодировался аналогичным образом.

Значения q находятся в пределах 0 – 1,5, а для близких членов одного гомологического ряда $q = 0,1 \div 0,2$ (в табл. 2.5 показаны результаты первых шести сравнений спектров трех веществ).

Такая система позволяет объективно выбирать из каталога структуры, спектральные признаки которых близки к таковым для изучаемой пробы. Недостатком системы является слишком подробное кодирование, обуславливающее необходимость применения для расчетов более мощной ЭВМ по сравнению с Наири-С.

Пока в каталоге находится 77 спектров фенолов, из них 30 алкилрезорцинов.

Таблица 2.5

Результаты сравнения ИК-спектров 2-метилрезорцина (А), 4-гексилрезорцина (Б) и 5-гептилрезорцина (В) со спектрами каталога на ЭВМ

I	2	q	I	2	q
А	2,5-Диметилрезорцин	0,5007	Б	4-Пентилрезорцин	0,1500
	5-Пентадецил -"-	0,5596		4-Бутил -"-	0,3767
	2,4-Диметил -"-	0,5981		4-Нонил -"-	0,4277
	Конифериловый спирт	0,6072	В	5-Гептадецил-"-	0,1364
	1,3-Диоксинафталин	0,6039		5-Пропил -"-	0,1541
	1,6- -"-	0,6187		5-Децил -"-	0,1866
Б	4-Гептилрезорцин	0,1143		5-Пентадецил-"-	0,2752
	4-Децил -"-	0,1280		4,4-Дирезорцин	0,3989

5.2.2. Применение ЯМР-спектров [241,242]

ЯМР-спектры на ядрах ^{1}H и ^{13}C дают сведения о распределении водородных и углеродных атомов между структурными элементами молекулы [245]. На основе такого распределения, учитывая данные элементарного анализа, для смесей нефтяных алкил- и смешанных нафтенароматических углеводородов можно провести подробный статистический групповый анализ [244,245]. При этом количество ароматических групп в молекуле (R_G) и количество бензольных ядер в группе (R_{ar}) были определены по зависимостям :

$$R_G = \frac{C_{ar}}{7\left(\frac{C_{ar}}{C_{ar}^{s,u}}\right)^2 - 1} \qquad (1.5),$$

$$R_{ar} = \frac{C_{ar} - C_{ar}^{s,u}}{2} + 1 \qquad (2.5),$$

где C_{ar} и $C_{ar}^{s,u}$ – соответственно общее количество атомов углерода в ароматических структурах и количество замещенных атомов углерода в тех же структурах.

По ЯМР-спектрам углерода нельзя в общем случае различить углеродные атомы в ароматических кольцах и в двойных связях, а определение последних по ИК-спектрам в сложных смесях связано с трудностями. Однако наш расчет ряда гетероатомных структур, содержащих двойные связи (в том числе бензофурановые и пироновые кольца) показал приблизительную применимость этих зависимостей также в нашем случае (учет гетероатомов см.ниже). Примеры спектров приведены на рис. 1.5 и 2.5.

Обработка опытных данных проводилась на ЭВМ "Напри-С" по выведенным нами формулам:

$$H_i = a_i \cdot H\% \cdot M/100$$
$$C_i = A_i \cdot C\% \cdot M/1200$$
$$H'_{I2} = H_I + H_2 + 2\,(O - OH)$$
$$C'_I = C_I + (O - OH)$$
$$C'_2 = C_2 - CO$$

$$R_G = \frac{C'_2}{7\left(\frac{C'_2 \cdot H'_{I2}}{H_3 \cdot H'_{I2} + C'_I \cdot H_2}\right)^2 + 1}$$

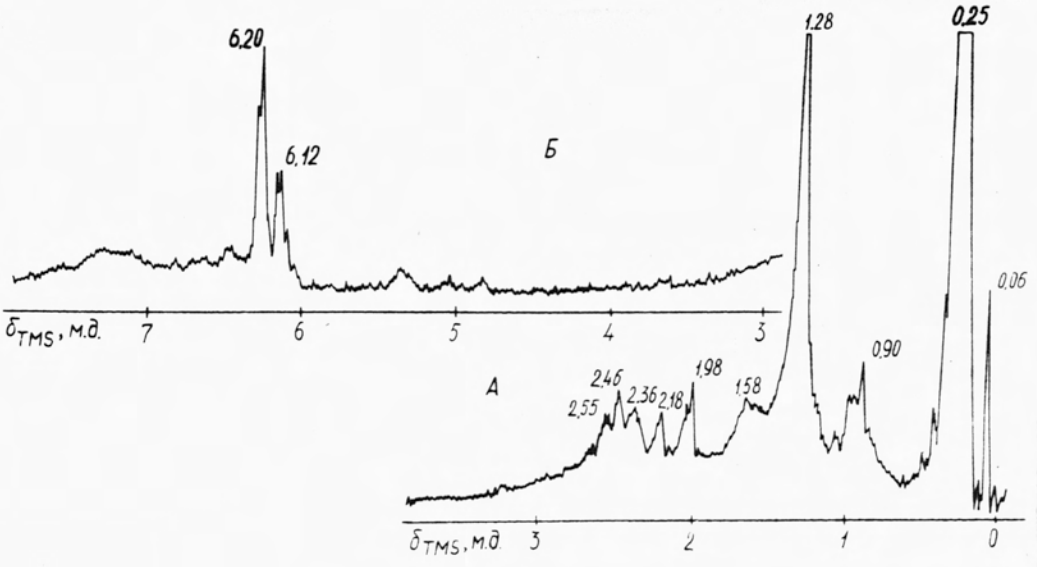


Рис. I.5. ^{1}H-спектр ТМС-эфиров пробы 2 (табл.I.6) в области 0–3 м.д. (А) и 3–8 м.д. (δ – шкала) (Б).

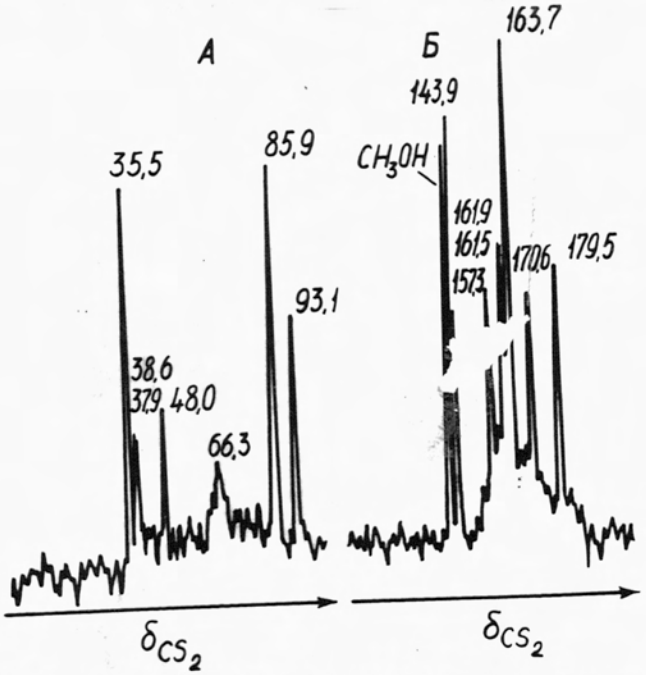


Рис. 2.5. ^{13}C-спектр пробы 7 (табл.I.6) в области 25–I00 м.д. (А) и I20–I90 м.д. (Б).

$$R_{ar} = \frac{C_2' \cdot H_{12}' - H_3 H_{12}' - C_1' H_2}{2 H_{12}'} + 1 ,$$

где (в скобках показаны ошибки соответствующих величин):

C % (± 0,3), H% (± 0,2), O% (± 0,5) – процентное содержание указанных элементов;

M (± 10) – молекулярная масса (по [246])

a_I (± 0,04) – доля поверхности сигналов в области 0,5–1,8 м.д. по δ –шкале, обусловленных протонами в метиленовых и метильных группах;

a_2 (± 0,02) – то же, 1,8–3,5 м.д., протоны в этих же группах, соединенных к углероду в sp^2 состоянии;

a_3 (± 0,02) – то же, 5,5–8,0 м.д., протоны в ароматических структурах, в двойных связях и в гидроксильных группах (в этерифицированных пробах протоны гидроксильных групп измерялись отдельно по сигналу около 0,25 м.д.);

A_I (± 0,02) – то же, 145–195 м.д. ($\delta_{CS_2} = 0$), насыщенные атомы углерода;

A_2 (± 0,02) – то же, 35–100 м.д., углерод в ароматических и ненасыщенных структурах;

OH (± 0,1) и CO (± 0,1) – соответственно количество гидроксильных групп (по [246]) и карбонильных групп (по ИК-спектру) в молекуле;

H_I (± 2), H_2 (± 1), H_3(± 1), C_I(± 0,8), C_2 (± 0,8), O (± 0,2) – количество соответствующих атомов водорода, углерода и кислорода;

H_{I2}'/H_2 (± 1) – число углеродных атомов на средний насыщенный заместитель.

Ошибки значений a_i и A_i представляют собой средние абсолютные ошибки, полученные при измерении спектров ^1H пяти алкилрезорцинов (или их эфиров) и ^{13}C-спектров 17 алкилрезорцинов (табл.3.5). Ошибки остальных величин являются максимальными ошибками соответствующих анализов. На основе ошибок исходных данных (Δx) были найдены ошибки расчетных величин (Δy) при помощи известной зависимости:

$$\Delta y = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)\Delta x_1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)\Delta x_2 + \ldots$$

Значения $\Delta R_G = \pm 0{,}7$ и $\Delta R_{ar} = \pm 1{,}0$ весьма большие (последнюю величину даже нет смысла рассчитывать). Рассмотрение составляющих ΔR_G для одной пробы (табл.4.5) показало, что основная ошибка связана с измерением ЯМР-спектров. Если $\Delta R_G = \pm 0{,}2$, то $\Delta a_i = \Delta A_i = 0{,}01$ и $\Delta H_i = 0{,}2$ (при пренебрежении ошибками других исходных данных). В этом случае $\Delta R_{ar} = \pm 0{,}4$. Поэтому при использовании зависимости (2.5) требуется очень высокая точность определения величина $C_{ar}^{s,u}$.

По данным [247], определение количества C_{sp^3} атомов дает несколько завышенные результаты. Причиной этого являются различия в усилении сигналов C_{sp^3} и C_{sp^2} атомов, обусловленном эффектом Овергаусера (на импульсном режиме добавляются еще различия во времени релаксации). Ясно, что в случае смазцевых фенолов и особенно смолы нельзя ориентироваться на определение поправочного коэффициента на основе какого-нибудь индивидуального соединения. Но все же для расширения данных, на основе которых интерпретируются спектры сложной смеси, считалось целесообразным еще замерить спектры некоторых эталонных веществ. На основе данных табл. 5.5 в дальнейшем сигналы C_{sp^2} атомов умножаются на фактор, равный 1,2.

Таблица 3.5

Результаты определения количества углеродных атомов в модельных алкилрезорцинах [1]

н-C_nH_{2n+1}	Количество			н-C_nH_{2n+1}	Количество		
	$C_{ar}^{1,3}$	C_{ar}^{1-6}	C_{al}		$C^{I,3}$	C^{I-6}	C_{al}
5-C_I	I,83	5,87	I,I2	4-C_7	I,90	5,77	7,20
5-C_2	2,I0	5,75	2,23	4-C_9	2,05	5,98	8,98
5-C_7	2,08	5,46	7,53	4-C_{I0}	I,94	6,06	9,90
5-C_{I0}	2,I6	6,I6	9,80	2-C_I	I,72	6,0I	0,98
4-C_I	2,I0	6,I5	0,84	2-C_3	I,7I	5,83	3,I4
4-C_2	I,78	6,00	2,00	2-C_4	2,0I	5,79	4,I9
4-C_3	I,96	6,02	2,97	2-C_6	I,89	6,I2	5,88
4-C_5	I,77	5,37	5,59	5-C_I-2-C_9	I,85	6,I0	9,90
4-C_6	I,96	5,5I	6,46	$\bar{x} \pm 2s_{\bar{x}}$	I,93±0,07	5,88±0,I2	0,24 [2]

[1] На режиме непрерывной волны

[2] Средняя абсолютная ошибка

Таблица 4.5

Составляющие значения ΔR_G для одной пробы

x	$\frac{\partial y}{\partial x} \cdot 10^3$	$\frac{\partial y}{\partial x} \Delta x$	x	$\frac{\partial y}{\partial x} \cdot 10^3$	$\frac{\partial y}{\partial x} \Delta x$
C %	8,29	0,002	a_I	I530	0,06I
H %	243,4	0,048	a_2	3256	0,065
O %	I,I3	0,00I	a_3	I0058	0,20I
M	3,94	0,039	A_I	2448	0,049
OH.	4,9I	0,000	A_2	3748	0,075
CO	I55,9	0,0I6		Сумма	0,45I
	Сумма	0,I06		ΔR_G	0,559

Таблица 5.5

Результаты определения углерода в sp^3 и sp^2 состояниях, включая конденсированные ароматические структуры, % масс.

Смесь и соединение	Рассчитано		Определено	
	C_{sp^3}	C_{sp^2}	C_{sp^3}	C_{sp^2}
Нафталин + н-декан	48,3	51,7	51,6	48,4
Фенантрен + н-декан	49,4	50,6	54,1	45,9
2,9-Диметил-нафталин [I)]	15,4	76,9	16,0	76,3

I) на импульсном режиме.

Отметим, что триметилсилилирование ОН-групп в фенолах до снятия ^{1}H-спектра оказывается весьма выгодным, поскольку повышается точность определения a_1 и a_2 и появляется возможность контроля содержания спиртовых гидроксильных групп (девять протонов группы $(CH_3)_3Si$ – в эфире фенола и спирта поглощают соответственно при 0,25 и 0,06 м.д. (последние по [248]).

При расшифровке спектров были использованы [249, 72].

5.2.3. Масс-спектрометрический анализ [242, 250]

Масс-спектрометрический метод позволяет в случае сложных смесей провести многокомпонентный групповой анализ [251, 252]. Формула $C_n H_{2n-z}$ полученная после замены атома (атомов) кислорода равной по массе группой CH_4, в пределах $z = 0,2,4...$ ...16 охватывает все возможные фенольные структуры, представляющие интерес с точки зрения анализа сланцевых фенолов. При $M \leq 500$

на спектрометре с разрешением ($M/\Delta M$) около 500 в принципе возможно количественное определение в такой сложной смеси семи групп гомологических рядов, для которых показатель z составляет соответственно 0(I4), 2(I6), 4, 6, 8, IOи I2 ($z = -2$ соответствует четырехатомным фенолам). На приборах с высоким разрешением (до I0000) [253] разделяется дублет $O - CH_4$ ($\Delta M = 0{,}0364$) и поэтому можно разделить структуры, содержание различные количества атомов кислорода. Однако, на более доступных приборах легко разделить также одно- и многоатомные фенолы после этерификирования ОН-групп [254].

В случае анализа сложных смесей ароматических соединений целесообразно снимать спектр при низкой энергии ионизирующих электронов (лишь несколько выше потенциала ионизации). В таком случае в спектре содержатся в основном только молекулярные ионы (M^+) и осколочные ионы с m/e M-I) и количественный расчет спектра сводится к элементарным вычислениям на основе интенсивностей первых с учетом поправки на тяжелые изотопы и коэффициентов чувствительности отдельных структур [253-257].

С другой стороны, характерные осколочные ионы, содержащиеся в "обыкновенных" спектрах (снятых при 50-70 эв) дадут сведения для идентификации структур внутри групп. В случае ароматических соединений такими ионами являются в первую очередь те, которые образуются в результате разрыва боковой цепи в β -положении относительно ароматического ядра [65].

На основании вышесказанного из каждой пробы были сняты 4 спектра: низковольтные спектры фенолов и ТМС-эфиров (обозначены соответственно спектры I и П) и те же спектры при 50-70 эв (соответственно спектры Ш и IУ). Пример одного спектра приведен в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Масс-спектр фенолов (проба 8 в табл. I.6) снятый при I2 эв

N_C \ Z	II	I0	9	8	7	6	5	4	3	2 (I6)	I (I5)	0 (I4)	-I (I3)	-2 (I2)
7	II5	II6	II7	II8	II9	I20	I2I	I22	I23	I24	I25	I26	I27	I28
						2	4	12	30	280	21	3	1	–
8	I29	I30	I3I	I32	I33	I34	I35	I36	I37	I38	I39	I40	I4I	I42
	1	1	1	3	5	5	4	15	56	130	17	1	–	–
9	I43	I44	I45	I46	I47	I48	I49	I50	I5I	I52	I53	I54	I55	I56
	–	34	5	4	9	15	22	25	19	94	10	–	–	–
I0	I57	I58	I59	I60	I6I	I62	I63	I64	I65	I66	I67	I68	I69	I70
	–	33	6	12	10	27	42	73	12	72	9	2	–	2
II	I7I	I72	I73	I74	I75	I76	I77	I78	I79	I80	I8I	I82	I83	I84
	2	15	3	10	6	27	19	89	12	85	10	2	1	5
I2	I85	I86	I87	I88	I89	I90	I9I	I92	I93	I94	I95	I96	I97	I98
	–	10	2	8	5	24	5	52	5	70	9	3	10	10
I3	I99	200	20I	202	203	204	205	206	207	208	209	2I0	2II	2I2
	2	10	2	9	2	16	2	25	8	68	10	2	–	16
I4.	2I3	2I4	2I5	2I6	2I7	2I8	2I9	220	22I	222	223	224	225	226
	2	4	–	4	–	10	–	16	2	47	8	2	–	4
I5	227	228	229	230	23I	232	233	234	235	236	237	238	239	240
	–	4	–	4	–	6	–	6	–	22	2	–	–	1
I6.	24I	242	243	244	245	246	247	248	249	250	25I	252	253	254
	–	–	–	3	–	3	–	4	–	9	–	–	–	–
I7	255	256	257	258	259	260	26I	262	263	264	265	266	267	268
	–	–	–	2	–	2	–	2	–	5	–	–	–	–

Примечание: N_C указано для гомологического ряда алкилрезорцинов (Z = 2). Под значениями m/e указаны соответствующие интенсивности (мелкий шрифт).

Ионизация молекулы с ароматической структурой происходит при удалении электрона из кольца, а не из замещающей группы [257]. Поэтому влияние последней на коэффициент чувствительности [Q] молекулярного иона оказывается лишь в той мере, в какой замещающаяся группа (R) изменяет электронную плотность ароматического кольца. Поэтому можно ожидать, что Q_R мало изменяется при удлинении алкильной цепи у ароматического ядра. Такое предположение лежит в основе метода расчета значений Q, предложенного Лемпкиным [255]. Мы убедились в правильности этого предположения путем установления корреляции Q_R (по данным [254-257]) с электрофильными константами σ_n^+ [43] (рис.3.5). При этом удалось показать, что при переходе от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным имеет место изменение коэффициента чувствительности. Это указывает на изменение в механизме удаления электрона.

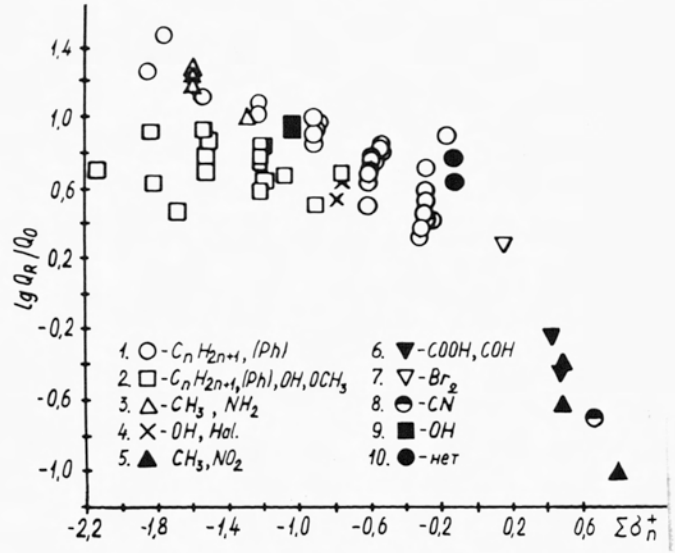


Рис. 3.5. Корреляция $lg\, Q_R/Q_0$ с σ_n^+ замещенных бензолов (1-8) и нафталинов (9-10) в низковольтных масс-спектрах.

Были получены следующие уравнения:

$$\lg Q_R = \lg Q_0 + 0{,}5188 - 0{,}2489 \Sigma \sigma_n^+ \; ; \; \Sigma \sigma_n^+ < 0$$

$$\Delta_{ср} = \overset{0{,}40}{0{,}050} \qquad r = -0{,}55$$

$$\lg Q_R = \lg Q_0 + 0{,}5539 - 2{,}0381 \sigma_n^+ \; ; \; \Sigma \sigma_n^+ > 0$$

$$\Delta_{ср} = \overset{0{,}333}{0{,}111} \qquad r = -0{,}968 \; ,$$

где Q_0 – коэффициент мольной чувствительности бензола.

После установления качественного состава анализируемых фенолов в количественных расчетах были использованы значения Q_R (z) : I,3 (2), 2,2 (4,6), 3,0 (8) 2,7 (I0) и 2,4 (I2,I4).

На основе низковольтного масс-спектра были рассчитаны на ЭВМ "Наири-С" следующие данные: распределение по N_C (в % молн.) в каждой группе и в суммарной пробе, содержание отдельных групп, значения молекулярной массы (обозначены как $M_{мс}$) групп и суммарной пробы; количество атомов С, Н и О в суммарной пробе (для этого на основе качественного состава к каждой группе приписывалась средняя эмпирическая формула и молекулярная масса – $M_{пр}$, см.табл. 6.6).

Расчет молекулярной массы и элементарного состава позволяет проверить самосогласованность полученных данных. Однако из-за приблизительности значений Q_R, а также из-за учете осколочных ионов, содержащихся в низковольтных спектрах, подобный расчет носит полуколичественный характер. Кроме того, при интерпретации спектров было найдено, что очень большое значение имеет контроль за полнотой испарения пробы. С этой точки зрения следует отдать предпочтение методу внутренних стандартов, вместо метода внутрен-

ней нормализации, принятого в данной работе. Но с точки зрения техники эксперимента последний метод менее трудоемкий.

5.3. Газо-хроматографические методы

Об анализе методом ГЖХ фенольных смесей, в основном одноатомных фенолов, накоплен обширный материал, который рассмотрен в обзорных статьях и библиографиях [258, 259] . Данных об анализе двухатомных фенолов значительно меньше, и они посвящены в основном первым членам гомологических рядов диоксипроизводных бензола [260-265] . Сланцевые фенолы представляют собой смесь моно- и диоксипроизводных бензола, нафталина и др. ядер (в том числе гетероциклических) и поэтому анализ такой сложной высококипящей смеси фенолов сильно усложняется по сравнению с простыми смесями одноатомных фенолов. До начала данной работы было известно лишь одно исследование состава сланцевых фенолов, в котором методом ГЖХ идентифицировался ряд алкилпроизводных оксибензола [266].

5.3.1. О выборе колонок и хроматографируемых производных фенолов [267, 268]

Рассмотрим связь между критерием разделения R и количеством компонентов в анализируемой смеси x (при $c_i \approx c_j$), выходящих равномерно из колонки в определенном диапазоне значений N_c эфиров 5-алкилрезорцинов в условиях линейного программирования температуры.

В общем случае при достаточном разделении [123]

$$\Delta t_R \geq 2(\sigma_i + \sigma_j),$$

где t_R – параметр удерживания,

σ – среднее квадратичное отклонение от осевой линии пика.

В нашем случае $\sigma_i = \sigma_j$, поэтому

$$\Delta t_R \geq 4\sigma_i$$

Так же получается, что при

$$\Delta t_R \leq 2\sigma_i$$

детектор регистрирует два пика в виде одного концентрационного профиля.

Исходя из сказанного выше и из определения R можно написать условия для получения дискретных пиков на хроматограмме:

$$x_{кр} = 2[\Delta N_c (R-1) + \Delta N_c]$$

$$x_{кр} = 2\Delta N_c R > x \qquad (3.5)$$

При $x > x_{кр}$ на хроматограмме образуется равномерный непрерывный фон неразделенных компонентов.

По масс-спектрам сланцевых фенолов (табл.5.6 и рис. 3.6) $X > 500$ и поэтому для их разделения требуются колонки, для которых $R > 15$ (в пределах $N_c = 6 - 23$). Разделительная способность заполненных колонок, применяемых для анализа фенолов и их эфиров, явно недостаточна (табл. 7.5). Поэтому при принятых в начале условиях образование дискретных пиков на хроматограмме можно объяснить лишь выполнением требования $c_i \gg c_j$, т.е.

содержанием главных индивидуальных соединений.

Таблица 7.5

Значения R для некоторых колонок

Колонка	Разделяемая смесь	R
Заполненная	н-Парафины[1)]	6–17 [123]
То же (I табл.2.9)	ТМС-эфиры 5-гептил- и 5-октилрезорцина	4
Заполненная	5-гептил- и 5-октилрезорцин	3[2)]
Капиллярная	н-Парафины[1)]	до 80 [123]
То же	Оксибензол- и -крезол	21[3)]
То же (4 табл. 2.9)	Ме-эфиры 5-алкилрезорцинов в пределах = 7–16[1)]	13

1) Для последовательных гомологов

2) и 3) Рассчитано по хроматограмме в [269] и [270].

Действительно распределение пиков на хроматограмме неравномерное, и это приводит к появлению дискретных пиков со сложным составом при $x > x_{кр}$.

При выборе колонки, наряду с разделительной способностью, следует учесть также необходимость разделения фенолов в широком диапазоне N_C и выделения индивидуальных соединений для их идентификации методами абсорбционной спектроскопии. Эти цели достигаются применением менее эффективных колонок, в т.ч. заполненных коротких колонок диаметром 3–4 мм.

Одно- и двухатомные фенолы хроматографируются в виде фенолов [260, 265, 269–274], так и в виде производных (в основном Ме-

и ТМС-эфиров [275-278]. Выбор зависит от конкретной задачи анализа, но в общем разделение свободных двухатомных фенолов предъявляет более жесткие требования к носителю неподвижной фазы (НФ) (в противном случае искажается физическая сущность характеристик удерживания) и пока очень затрудняет применение капиллярных колонок. На колонке апьезон L на политетрафторэтилене (инталит F) при 150°С нами были получены пики 5-метилрезорцина с коэффициентом асимметрии по [279] 1,0-1,5 (на хромосорбе W и G -около 2,0 - 2,5), однако максимальная рабочая температура для первого 180°С [123] (по нашим данным 200°С). На основе сопоставления всех аспектов анализа сложные смеси в данной работе хромотографируются в основном в виде Ме- и ТМС-эфиров. Способы метилирования были рассмотрены в подразделе 4.2, а триметилсилилирование в случае сланцевых фенолов не вызывает никаких усложнений.

Выбор НФ ограничен высокой температурой кипения сланцевых фенолов и их эфиров (в основном выше 250°С). Исходя из известных принципов следует эфиры фенолов (особенно в случае длинных боковых цепей) разделить по N_C на аполярной фазе, а по типу ядер - не более полярной фазе. В качестве первой применялись апьезоны, а второй - умеренно селективные полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), поли-ди- и полиэталенгликольсукцинат (ПДЭГС) и ПЭГС.

При анализе узких дистиллятных фракций был применен также обратный принцип - после разделения по типу ядер проводили разделение по величине молекул.

Подробная характеристика примененных колонок и их рабочие условия приведены в табл. 1.9 и 2.9. На рис. 4.5 - 6.5 показаны некоторые типовые хромотограммы (см.также приложение 12.3).

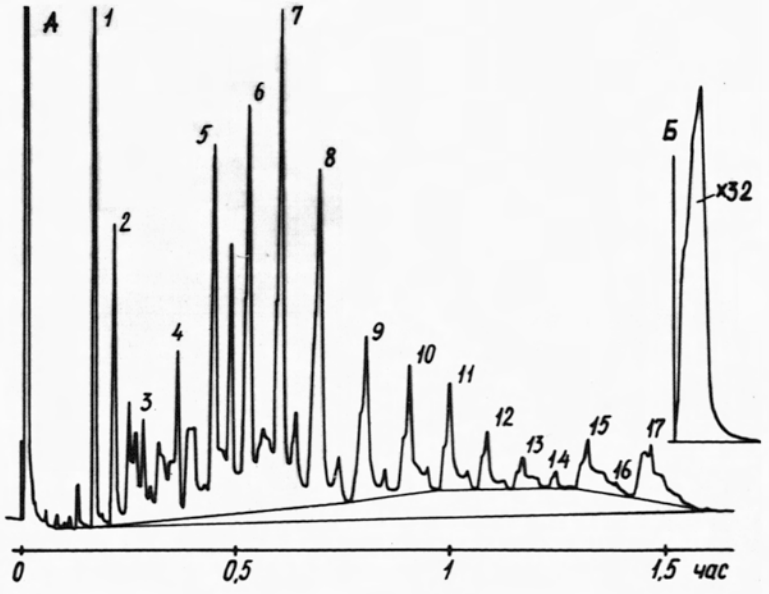


Рис. 4.5. Хроматограмма ТМС-эфиров дистиллята суммарных фенолов (проба 2 в табл. I.6) на заполненной колонке с ап. L (If в табл. 2.9, I,I м) (А), то же (Ih; 0,3 м) (Б). На пиках указаны значения n_C 5-алкилрезорцинов

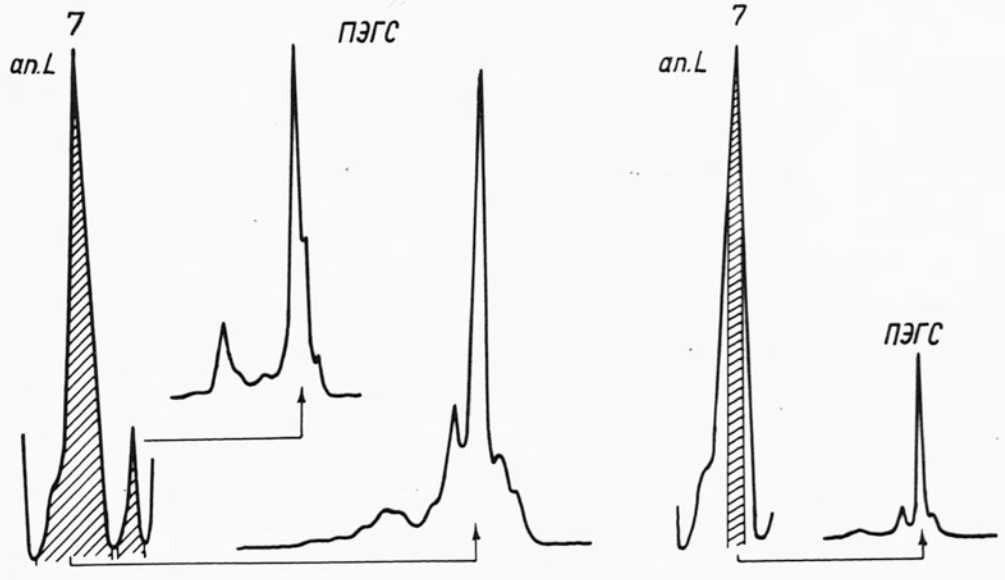


Рис.5.5. Хроматограммы фракции N_C =7 на колонке с сп. L (Ic в табл. 2.9) на колонке с ПЭГС (5 в табл. 2.9, ввод фракции на первой во вторую колонку – без промежуточной конденсации).

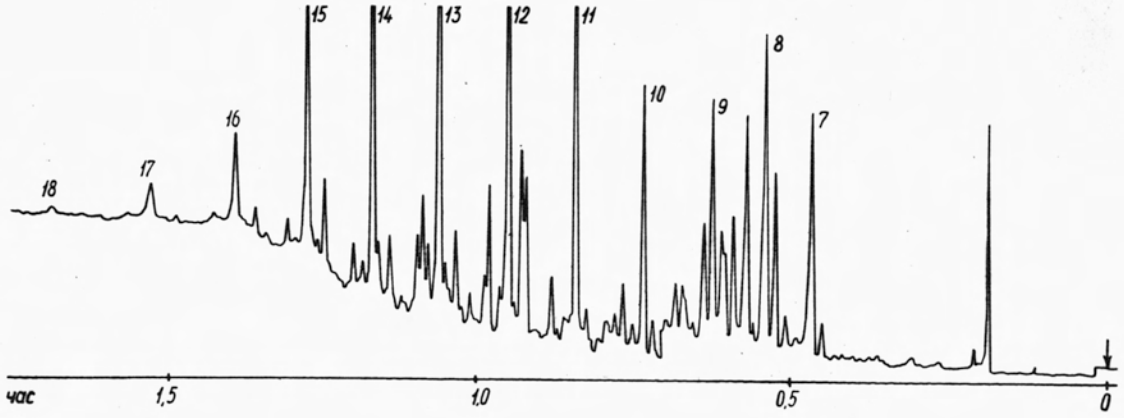


Рис.6.5. Хроматограмма Ме-эфиров дистиллята двухатомных фенолов (проба 8 в табл.1.6) на капиллярной колонке с ап. L (4 в табл.2.9).

5.3.2. Интерпретация хроматограмм [136,250,280,281]

На изотермическом режиме при выражении относительного времени удерживания (t_R) в качестве стандарта (СТ) был принят в основном Ме-эфир резорцина. Принимаем это и для н-парафинов и запишем известное уравнение

$$\lg t_R = a + b N_C' \qquad (4.5)$$

где $N_C' = J/100$

Для самого стандарта $a = -b N_C'$, а с другой стороны $N_C' = J_{CT}/100$. Подставляя эти величины в уравнение [282]

$$J_i = 100\left(\frac{\lg t_{Ri} - a}{b}\right)$$

получим формулу, связывающую обе шкалы

$$J_i = J_{CT} + 100\,\frac{\lg t_{Ri}}{b} \qquad (5.5),$$

где величина b не зависит от выбора стандарта для выражения удерживания н-парафинов.

В случае программирования температуры вводилась т.н. шкала углеродных чисел [122]. В качестве стандарта был принят гомологический ряд эфиров 5-н-алкилрезорцинов.

$$C_i = C_h + \left(\frac{T_{Ri} - T_{Rh}}{T_{Rj} - T_{Rh}}\right)(C_j - C_h) \qquad (6.5),$$

где C – углеродное число,

i – определяемое вещество,

h и j – эфиры двух 5-алкилрезорцинов, различающиеся на один углеродный атом, выбранных так, что $T_{Rj} > T_{Ri} > T_{Rh}$,

T_R – температура удерживания.

Каждому члену гомологического ряда эфиров 5- н-алкилрезорцинов приписывается углеродное число, равное числу углеродных атомов в соответствующем феноле.

Распределение фенолов по целочисленным значениям углеродных чисел на аполярной колонке соответствует примерно их распределению по количеству атомов углерода. Это обозначается в дальнейшем $c = f(N_C)$, где c – содержание фенола в % масс.

Шкала углеродных чисел линейно связана со шкалой индексов Ковача при помощи уравнений, приведенных в подразделе 3.3.2. Эти уравнения были использованы при определении температур кипения ТМС-эфиров фенолов. При расчете кривых кипения фенолов принималось, что последние кипят в среднем при температуре на 20^0 выше по сравнению с ТМС-эфирами.

Рассмотрим расчет содержания 5-алкилрезорцинов ($c_{5\text{-AP}}$ %). По данным подраздела 3.5 принимаем, что

$$Q_{6i} \approx Q_{6j} \qquad (7.5)$$

Тогда

$$\sum c_{5\text{-}AP} = \sum_{i=1}^{i=N_c^k} \frac{f_i S_i}{f_{ст} S_{ст}} \cdot C_{ст} \qquad (8.5)$$

где f – стехиометрический коэффициент, учитывающий увеличение веса при этерификации;

S_i, $S_{ст}$, $c_{ст}$ – соответственно площадь пика компонента, стандарта и количество стандарта от пробы (оба в виде фенолов), % (при режиме $\Delta p = const$ необходимо учесть поправки на изменение скорости газа-носителя по [122];

$N_c^k - N_c$ для последнего определяемого гомолога; для заполненной колонки (1,1 м) – 23, для капиллярной колонки – 19, для двухступенчатой колонки – 17 (колонки i, $i+4$ и $i+5$ соответственно в табл. 2.9).

Содержание 5-алкилрезорцинов, определенное нами различными методами (табл. 8.5), колеблется в относительно узких пределах (± 10 % отн.) и это определение можно считать достоверным. В распределении отдельных гомологов наблюдаются определенные различия между отдельными методами (рис. 7.5). Результаты определения этил- и октилрезорцина завышены во всех случаях кроме двухступенчатого разделения, а гексилрезорцин определяется наиболее правильно на капиллярной колонке после предварительного разделения методом ТСХ.

В разделах 7 и 8 применялся в основном экспресс-метод 2 (см.табл. 8.5 если не указано иначе).

Содержание 5-алкилрезорцинов, определенное в цикле работ [269, 272-274] без применения внутренних стандартов, сильно завышено, но относительное распределение гомологов в пределах

N_C = 7 ÷ I8 в основном согласуется с нашими данными.

Таблица 8.5

Сопоставление результатов определения содержания 5-н-алкилрезорцинов ($N_C \leq$ I7, проба 2 в табл. I.6)

№	Метод	$\sum c_{5\text{-}AP}$
I	Заполненная колонка (I,I м), Ме -эфиры	22,4
2	То же, ТМС-эфиры	I8,2
3	То же, предварительное ТСХ[I] разделение	I9,5
4	Капиллярная колонка (50 м), Ме-эфиры	I8,4
5	То же, предварительное ТСХ разделение	I7,8
6	Заполненные колонки (2+2 м), двухступенчатое разделение, ТМС-эфиры	I8,9
	Среднее по методам I-6	I9,2±I,7
7	Заполненная колонка (6 м), фенолы, предварительное ТСХ разделение	40[2]

[I] Тонкослойная хроматография

[2] Рассчитано по данным [269].

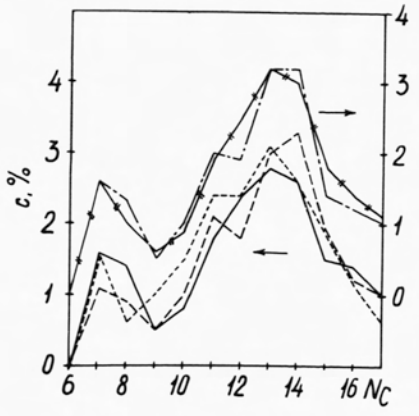


Рис.7.5. Сопоставление результатов определения $c = f(N_C)$ в пробе 2 (табл.I.6) различными методами. Обозначение (см.табл. 8.5):

2 ——— , 3 — // — , 4 — · — ·

5 — — — , 6 - - - -

Если компоненты выходят из колонки в виде дискретных пиков и соблюдается равенство (7.5), тогда

$$\sum_{i=1}^{i=x} c = 100\, m_6 \qquad (9.5),$$

где с – концентрация компонента по внутреннему стандарту,

m_6 – весовая доля пробы, вышедшей из колонки.

Действительно $\sum c < 100\, m_6$ и зависит от пробы, длины колонки и способа установления нулевой линии (табл.9.5). При длине колонки I,I м в случае некоторых недистиллированных проб $\sum c$ составляет лишь 20 % от m_6. Отметим, что указанная на рис. 4.5 нижняя нулевая линия с точки зрения воспроизводимости мало оправдана, несмотря на применение двойной системы практически одинаковых колонок. Неоднократно было установлено, что особенно большой недостаток площади на хроматограмме имеет место для фенолов второй тонкослойной фракции.

Такие расхождения объясняются, на наш взгляд, тем, что не все компоненты находятся в дискретных пиках, отклики детектора в отношении многих компонентов отличаются от откликов стандартов (3,4-ксиленол, 5-метил-, 5-децил- и 5-гептадецилрезорцин) и учет стехиометрии этерифицирования вносит дополнительную погрешность. Одноатомные фенолы отличаются от двухатомных более равномерным распределением по концентрации и по удерживанию, а также меньшими откликами катарометра.

На основе вышеизложенного $c = f(N_C)$ может быть установлено лишь приблизительно. Для этого принимаем, что соблюдается равенство (9.5) и распределим недостаток площади ("фон") пропорционально площади дискретных пиков (за исключением пиков с C_i = 7–9, "фон" которых прибавляется к площади пиков с C_i = I8–23).

Таблица 3.5

Результаты расчета хроматограмм, снятых на заполненной колонке (см.рис. 4.5)

№	Пробы в виде ТМС-эфиров	Длина колонки, м				
		0,3		I,I		
		$I00 m_6$	Σc	Σc	$M_{гх}$	$M_{экс}$
I	I из табл. I.6	77	76	3I	I98	308
2	2 —"—	98	93	40	200	226
3.	То же	-	-	37[1]	-	-
4	То же	-	-	45[2]	-	-
5	То же	-	-	57[3]	-	-
6	7 из табл. I.6	96	88	64	I90	203
7	8 —"—	99	-	80	I89	I95
8	Суммарные фенолы[4]	53	58	I8	224	4I4
9	То же[5]	92	85	36	2I0	246
I0	5-н-Децилрезорцин	99	I00	I00	-	-

I) Стеклянная колонка, непосредственный ввод пробы в колонку.

2) ДИП, режим $F = const$

3) Капиллярная колонка 4 в табл. 2.9, Ме-эфиры.

4) Выделенные из пробы 4 табл. I.7.

5) Выделенные из дистиллята коксования, полученного при выходе кокса 26 %.

Полученное в результате такого расчета распределение проверяется формулой, вытекающей из элементарных соотношений:

$$M_{тх} \cdot m_м = M_{экс} \cdot m_б ,$$

где $M_{тх}$ и $M_{экс}$ – соответственно рассчитанная и экспериментальная молекулярная масса пробы,

$m_м$ – мольная доля пробы, вышедшей из колонки.

При $m_б \geq 0{,}9$ $M_{тх} \approx M_{экс}$. Но по данным табл. 9.5 $M_{тх} < M_{экс}$ и поэтому $c = f(N_c)$, определенное из хроматограммы, несколько смещено в сторону уменьшения количества атомов углерода (см. сравнение с результатами масс-спектрального анализа на рис. 5.6).

В расчете на основе внутренних стандартов без учета $m_б$ создается неправильное впечатление о потере значительной доли пробы (что может быть обусловлено различными причинами) и получается завышенная концентрация 5-алкилрезорцинов в отношении других компонентов, вышедших из колонки (табл. 10.5). На основе общего содержания 5-алкилрезорцинов наиболее правильными следует считать цифры в столбце А.

Отметим, что в случае недистиллированных проб $m_б$ является верхним пределом содержания дистиллятных фракций (полученных при 0,5 мм рт.ст).

Водорастворимые алкилрезорцины анализировались в основном на изотермическом режиме в виде Ме-эфиров (колонка 6 табл. 2.9). Их состав проще по сравнению с рассмотренными ранее фенолами и поэтому количественное истолкование хроматограмм дистиллированных эфиров не представляет особого труда. Воспроизводимость анализов хорошая. Доверительные границы среднего значения из девяти независимых определений (на уровне 95 %) составляли $\pm$ 0,1 при $c < 10$, $\pm$ 0,3 при $10 < c < 15$ и $\pm$ 0,9 при $35 < c < 40$.

Таблица I0.5

Сравнение концентраций 5-алкилрезорцинов, определенных различными методами, во фракциях фенолов по N_C (проба 2 в табл. I.6), %

N_C	А	Б	В	N_C	А	Б	В
7	87	87	94	I3	26	43	3I
8	55[I)]	55[I)]	37	I4	25	42	4I
9	I5	I5	I8	I5	22	36	33
I0	22	39	24	I6	28	46	27
II	22	35	36	I7	20	33	26
I2	22	35	26	-	-	-	-

А – по разделению на капиллярной колонке с учетом m_C

Б – то же, без учета m_C

В – по двухступенчатому разделению (ап. + НЭГС)

I) Совместно 2,5-диметилрезорцином.

Различий в количественном результате анализа при использовании вместо катарометра ДИП практически нет.

Разработанная методика анализа водорастворимых алкилрезорцинов применялась в ряде исследований [283-286].

Анализ в виде фенолов [269, 287] вследствие плохого разделения и недостаточного контроля состава газо-хроматографических фракций дал неудовлетворительные результаты и привел к ошибочным выводам (см. подраздел 6.3).

5.4. Жидкофазное хроматографирование [149, 231, 238, 289]

В литературе имеется много примеров разделения фенольных смесей методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) и результаты ежегодно реферируются (например [290]). Применительно к сланцевым фенолам первая основательная работа по применению метода ТСХ посвящена в основном одноатомным фенолам [291]. Далее метод широко применялся для разделения одно- и двухатомных фенолов [272-274, 292].

В данной работе применялись известные системы растворителей и сорбенты [293] для получения структурной информации (см.табл. 6.12), для дополнительного аналитического разделения газо-хроматографических и дистиллатных фракций с последующим спектральным изучением тонкослойных фракций (см.подраздел 6.4) и для препаративного разделения широких фракций суммарных фенолов на одно- и двухатомные.

В ходе исследования было установлено следующее. Длина 4- и 5-алкильной цепи в молекуле резорцина мало влияет на индекс удерживания R_f и разделить эти изомеры трудно (табл. II.5). 2-Изомеры хорошо отделяются от последних, длина 2-цепи очень сильно влияет на R_f. Это вполне логично и объясняется высокой ролью ОН-групп в удерживании. Из узких дистиллятных фракций ($\Delta T_{кип} < 10^0C$) легко выделить в спектральных количествах (для УФ-области) чистые алкилрезорцины (как группа фенолов), однако разделение широких фракций фенолов четко на одно- и двухатомные затруднительно, особенно при препаративной работе. Так при разделении смесей индивидуальных алкилрезорцинов на слое толщиной около 2 мм удовлетворительное разделение 4- и 5-изомеров от 2-изомеров наблюдается при количестве пробы около 100 мг на пластинку с размерами 20х24 см (табл. I2.5). Однако при разделении такого же количества дистиллята сум-

Таблица II.5

Значения R_f алкилрезорцинов при тонкослойном хроматографировании

R [1]	Условия А	Б	В	Г	R [1]	Условия А	Б	В	Г
–	I,0	I,0	I,0	I,0	5-C_2	I,4	I,4	–	I,I
2-C_I	II,8	3,I	II,I [2]	2,7	5-C_3	I,4	I,7	–	I,3
2-C_3	25,3	6,3	–	4,3	5-C_7	I,3	2,2	–	I,9
2-C_4	23,9	7,I	–	4,6	5-C_{I0}	–	–	I,3 [6]	–
2-C_6	32,2	8,I	–	5,2	5-C_{I7}	–	–	I,4 [7]	–
4-C_I	I,0	I,4	I,0 [3]	I,4	2,4-$(C_I)_2$	–	5,2	–	3,5
4-C_4	I,0	2,2	–	I,7	2,5-$(C_I)_2$	–	4,4	–	2,4
4-C_6	I,3	2,4	–	I,9	5-C_I-2-C_9	–	–	25,4 [8]	–
4-C_7	I,4	2,5	–	2,0	4,5-$(C_I)_2$	–	I,7	–	I,3
4-C_9	I,4	2,6	–	2,I	4,6-$(C_I)_2$	–	I,9	–	I,3
4-C_{I0}	I,9	2,9	I,6 [4]	2,3	4,6-$[C(CH_3)_3]_2$	–	4,8	–	3,9
5-C_I	–	–	I,4 [5]	–					

I) $R = C_nH_{2n+I}$

2)–8) После шестикратного элюирования получены соответственно 7,I; I,4; 3,2; I,6; 2,3; 2,9 и на фронте.

А – Al_2O_3 (I0% воды) $CHCl_3$ – $CH_3COOC_2H_5$ (3:I).

Б – Al_2O_3 (второй степени активности). C_6H_6–CH_3OH (9:I),

В – Al_2O_3 (второй степени активности). $CH_3COOC_2H_5$–CH_2Cl_2–CH_2Cl (4:I). В этой системе значения R_f для I- и 2-нафтола; 2,3-диметил-6- и 2,3-диметил-7-гидроксибензофурана составляли соответственно I2,6; 9,I; I[illegible],0 и 4,5

Г – силикагель КСК, петролейный эфир – CH_3COCH_3 (I7:3).

марных сланцевых фенолов наблюдается значительно больше перекрывания фракций (см. табл. 4.6 и газовые хроматограммы в работе [269]). Несмотря на этот недостаток, метод ТСХ на данном уровне эксперимента весьма полезен при селективном выделении двухатомных фенолов.

Таблица I2.5

Результаты препаративного разделения смеси алкилрезорцинов на окиси алюминия

Количество смеси, мг	Выход фракций, %	№ фракций	Состав фракции, % [1]					Выход, %[1]
			2-C_1	2-C_6	4-C_7	5-C_7	5-C_{17}	
99,3	85,5	I	4,4	0,7	44,I	48,4	-	92,7
		II	43,5	5I,2	I,6	I,0	-	89,0
4I2,2	7I,2	I	2,5	-	42,I	53,2	-	97,5
		II	36,0	28,8	I5,9	I2,7	-	9I,6

[1] По ГЖХ с применением внутренних стандартов

Метод распределительной хроматографии, разработанный в [294], дал удовлетворительные результаты при разделении фракций фенолов с пределами кипения 260-335°С на одно- и двухатомные. Однако в случае фенолов, кипящих до 430°С, разделение неудовлетворительное. Это объяснимо повышенной гидрофобностью алкилрезорцинов с длинными боковыми цепями (рис. 8.5).

В пределах n_C = I-7 $\delta \lg k$ на одну CH_2-группу составляет около 0,5 для 5-изомеров и 0,6 для 2- и 4-изомеров. Из рис. 8.5 вытекает также, что в принципе в узких фракциях противоточное распределение должно привести к лучшему разделению 4- и 5-изомеров по сравнению с разделением на тонком слое.

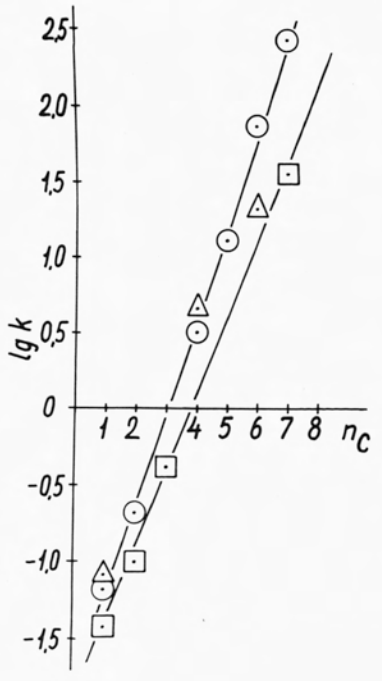


Рис. 8.5. Зависимость коэффициента распределения k между бензолом и водой от n_C (20–22°С, с < 0,01 моль/л). ⊡ –5–, ⊙ –4–, ◿ –2–алкилрезорцины.

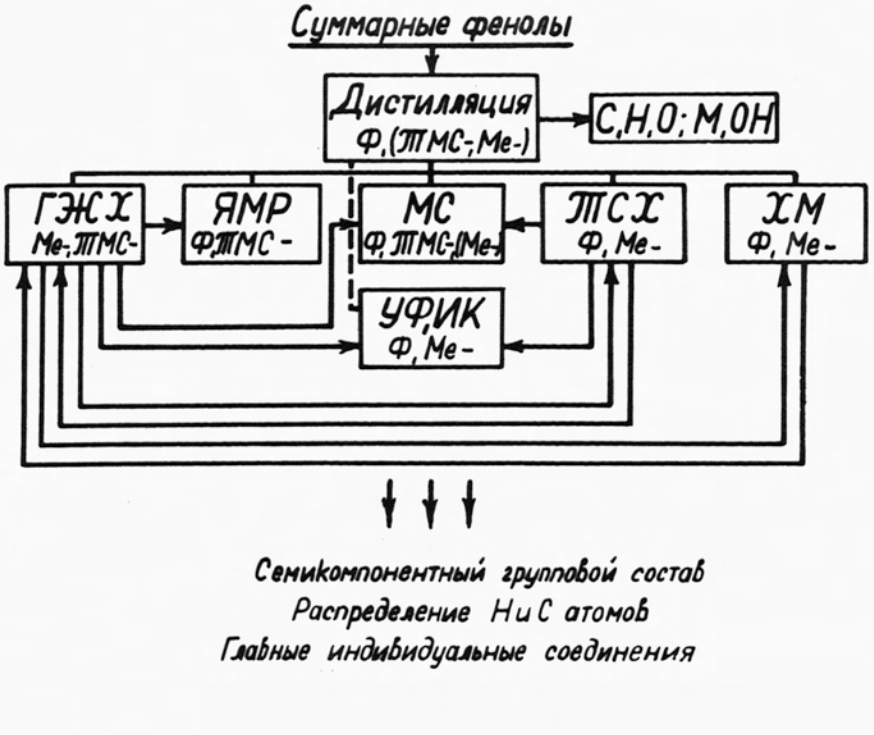


Рис. 9.5. Схема анализа сложных смесей и высококипящих фенолов.

5.5 Общая схема анализа

На основе вышеизложенного схема анализа выглядит как показано на рис. 9.5. Согласно этой схеме семикомпонентный групповой анализ выполняется при помощи низковольтной масс-спектрометрии, распределение атомов H и C между характерными структурными элементами определяется из ЯМР-спектров на ядрах ^{1}H и ^{13}C с использованием также ИК- и УФ-спектров. Содержание индивидуальных соединений определяется газо-хроматографически. Для установления структуры последних применяются спектральные и химические методы (ХМ). В случае доступности первых нет необходимости применять для этой цели химические методы.

Установленные газо-хроматографические и спектральные характеристики эфиров фенолов являются основой для дальнейшего развития этой схемы в направлении введения метода ГЖХ в препаративном масштабе и хромато-масс-спектрометрии.

6. АЛКИЛРЕЗОРЦИНЫ И ОКСИНАФТАЛИНЫ В ФЕНОЛАХ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

6.I. Процесс выделения фенолов из смолы [295, 296]

В смоле полукоксования сланца-кукерсита содержится 60-70 % кислородных соединений. Небольшая часть этих веществ имеет ярко выраженные кислотные ($pK_a \approx 5$), а основная часть слабокислотные или нейтральные свойства ($pK_a > 9$). Четкое проведение границ между фенолами и т.н. "нейтральными кислородными соединениями" затруднено вследствие их сложного состава.

Основные закономерности статики выделения фенолов из смолы щелочью хорошо известны [297-300]. В первом приближении можно принять, что способность фенолов к диссоциации и образованию молекулярных комплексов мало зависит от их структуры и различия в распределении отдельных фенолов между масляной и фенолятной фазами определяются в основном истинным коэффициентом распределения (к). Значения к лежат в очень широких пределах и определяются соотношением количества гидрофильных и гидрофобных структурных элементов в молекуле (φ). Практикой хроматографирования на бумаге установлены следующие соотношения между гидрофильными и гидрофобными структурными элементами: $OH \approx 3\ CH_2$, $O \approx 1{,}5 CH_2$, $C_6H_6 \approx 4\ CH_2$ [301]. Имея в виду известные значения к алкилрезорцинов [302, 303], а также опыт по межфазному распределению алкилрезорцинов (рис. 8.5 и подраздел I.3) можно различные фенольные структуры в смоле можно сгруппировать следующим образом: водорастворимые - $\varphi > 0{,}75$; маслорастворимые двухатомные, выделяемые при обработке смолы при недостатке щелочи по сравнению с её стехиометрическим количеством - $\varphi = 0{,}5 - 0{,}75$; суммарные мас-

лорастворимые, выделяемые при достаточном количестве 10%-ного раствора щелочи - $\chi = 0,3 - 0,5$; т.н. "нейтральные", не выделяемые в указанных условиях щелочью - $\chi < 0,3$.

Равновесный характер процесса выделения фенолов, неустойчивость самих фенолов в отношении реакции конденсации и присутствия энолов (см.стр 199) позволяет объяснить ряд специфических явлений при обесфеноливании смолы (зависимость состава и количества фенолов от способа их извлечения и условий дистилляции смолы, загрязнения фенолов нейтральными соединениями).

Ниже рассматриваются подробнее масло- и водорастворимые фенолы генераторной смолы.

Зависимость состава этих фенолов от различных факторов обсуждается в разделах 7 и 8.

6.2. Алкилрезорцины в маслорастворимых фенолах [250, 289, 304 - 306]

Выход суммарных фенолов из генераторной смолы составляет около 20-30 %. Для получаемых фенолов характерны следующие показатели: $M \approx 300$, содержание кислорода 2,3 - 2,6 атомов на молекулу, содержание ОН-групп - 1,5-2,0 экв/моль, выход дистиллята при простой перегонке около 25 % (температура в парах до 210°С при 10 мм рт.ст. [307]). По данным окисления [308] тяжелые сланцевые фенолы являются оксипроизводными конденсированных ароматических соединений с длинными боковыми цепями, содержащими более 50 % всего углерода фенолов. Более подробные данные о составе суммарных фенолов отсутствуют. Согласно классической точке зрения Х.Раудсеппа [298] в суммарных фенолах содержатся все ароматические оксисоединения, кипящие в их пределах кипения. По мнению Н.А.Зеленина [309], термин "фенолы"

применительно к сланцевой смоле не отражает химического существа этих соединений, а служит обозначением некой суммарной группы веществ, объединяемой наличием гетерогенного водорода".

Количество двухатомных фенолов в дистиллятных фракциях фенолов (~ до 360°С) составляет 25–50 % [205,296, 310] . О составе этих двухатомных фенолов в литературе нет единого мнения. По одним данным [310] предполагается, что они представляют собой в основном алкилпроизводные резорцина по другим – диоксинафталинов [205,311]. О.Эйзен [312] также считает, что в высококипящей сланцевой смоле содержатся в основном фенолы с структурой конденсированных ароматических углеводородов.

Преобладание 5-алкилрезорцинов с длинными боковыми цепями было нами установлено в 1966–1967 г.г. в узких фракциях ТМС-эфиров двухатомных фенолов (см.подраздел 8.4 и табл. 14.12–16). Однако природа фенолов генераторной смолы нагляднее характеризуется более поздними спектральными и газо-хроматографическими характеристиками проб, приведенных ниже.

Нумерация проб в табл. 1.6 следующая: 1 – суммарные фенолы из суммарной смолы 5-й генераторной станции сланцеперерабатывающего комбината (СПК) им. В.И.Ленина (как и ниже, если не указано иначе), 1971 г. (см.табл. 4.7); 2 – суммарный дистиллят из этих фенолов; 3 – остаток той же дистилляции; 4 и 5 – две последовательных фракции второй дистилляции той же пробы суммарных фенолов; 6 – остаток второй дистилляции; 7 – концентрат маслорастворимых двухатомных фенолов, выделенных из дистиллятного мазута смолы при недостатке щелочи (см.подраздел 8.4.1 опыт 1); 8 – суммарный дистиллят из тех же фенолов.

На остаточном давлении около 0,5 мм рт.ст. (максимальная температура в парах для пробы 2 – 206°, для пробы 5 – 240°С) суммарные фенолы перегонялись с высоким выходом. Так суммарный выход дистиллятов 4 и 5 составляет 70,9 % масс. (около 90 % молъ.) на исходные

Таблица 1.6.

Характеристика проб фенолов и продуктов их дистилляции

№ пробы	M	C, %	H, %	Брутто-формула	ОН/моль	Выход, %	
						А[1]	Б[1]
I	308	77,95	8,74	$C_{20,0}H_{26,9}O_{2,6}$ [2]	2,I0	I00,0	24,3
2	226	77,65	9,03	$C_{I4,6}H_{20,4}O_{I,9}$	I,70	53,2	I2,9
3	745	80,76	8,60	$C_{50,I}H_{64,I}O_{5,0}$	4,I0	43,4	I0,5
4	I69	77,32	8,I2	$C_{I0,9}H_{I3,7}O_{I,5}$	I,70	I8,I	4,4
5	272	78,58	9,I9	$C_{I7,8}H_{25,0}O_{2,I}$	2,I3	52,8	I2,9
6	970	83,00	7,82	$C_{67,I}H_{75,8}O_{5,6}$	-	20,2	4,9
7	203	75,00	9,6I	$C_{I2,8}H_{I6,2}O_{2,I}$	I,80	5,2	I,3
8	I95	74,58	8,82	$C_{I2,I}H_{I7,2}O_{2,0}$	I,90	4,4	I,I

I) А и Б соответственно от суммарных фенолов и от суммарной смолы

2) по балансу первой и второй дистилляции брутто-формула составляет соответственно $C_{I9,5}H_{26,2}O_{2,3}$ и $C_{I8,5}H_{24,3}O_{2,I}$.

фенолы и 17,3 % на смолу. Кривые кипения проб фенолов показаны на рис. I.6.

Балансы элементов продуктов дистилляции удовлетворительно согласуются с элементарным составом исходных фенолов (см.также рис. 7.8). Распределение фенолов по N_C в исходных фенолах слагается аддитивно из соответствующих цифр для двух фракций, полученных из них (рис. 2.6.). Поэтому эти фенолы содержались уже в исходной пробе и перегонялась без изменений. Некоторые исключения наблюдались при N_C = 11 – 12 и 22 – 23. Газохроматографический весовой выход из исходных фенолов составляет 77,3 % и эта согласуется с предельным выходом дистиллята.

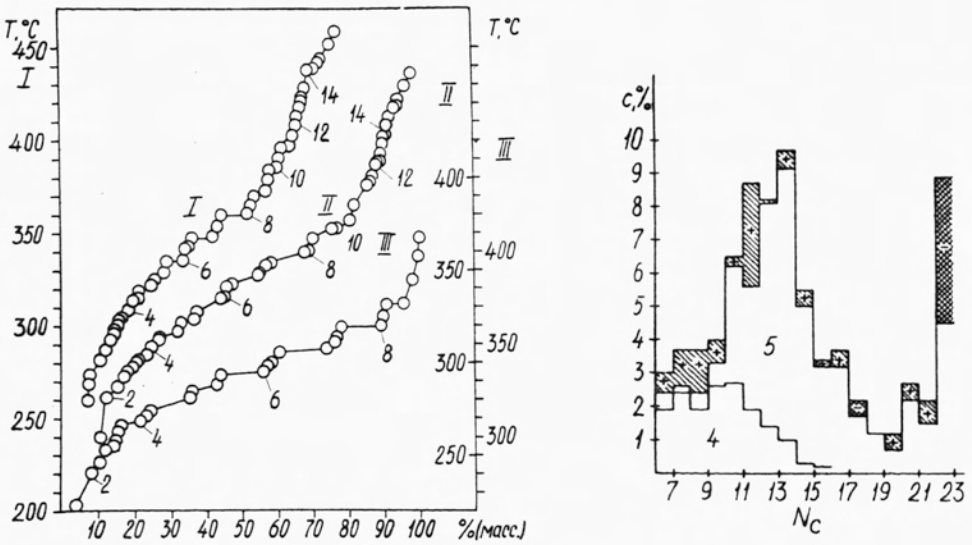


Рис. I.6. Кривые кипения фенолов. I, II и III соответственно пробы I, 2 и 7 из табл. I.6. Арабскими цифрами указаны значения n_C алкилрезорцинов

Рис. 2.6. $c = f(N_C)$ для дистиллированных (пробы 4 и 5) и исходных фенолов (в % от пробы I) Заштрихованная область – неувязка баланса.

Кажется, что богатый кислородом остаток дистилляции является не продуктом превращения фенолов, а классом веществ, содержащихся в смоле. При дистилляции фенолов в виде Ме-эфиров выход дистиллята не увеличивался.

ИК-спектр дистиллята суммарных фенолов (проба 2) довольно сходен со спектрами 5-н-гептадецил и 5-н-децилрезорцина (q =0,20), а также 4,4'- дирезорцина (q = 0,21). То же самое относится к спектру пробы 7. Истинная интегральная интенсивность полосы около 1600 $см^{-1}$ для суммарных фенолов составляет 2,2 10^4, а для их ТМС-эфиров 2,6 10^4 $л/моль.см^2$ (для 5-метилрезорцина соответственно 3,0 10^4 и 3,9 10^4 $л/моль.см^2$). Это свидетельствует о расположении полярных гидроксильных групп в 1,3- или 1,3,5-положениях ароматического ядра. По ИК-спектру реакция триметилсалицилирования протекает количественно и поэтому пространственно затрудненные фенолы отсутствуют. Гидроксильная группа суммарных фенолов, растворенных в четыреххлористом углероде, поглощала в виде острого пика при 3610 $см^{-1}$, соответствующего свободной гидроксильной группе. Небольшой максимум при 3570 $см^{-1}$ указывал на некоторое количество внутримолекулярных водородных связей (растворение суммарных фенолов в нагретом четыреххлористом углероде было не количественное).

ЯМР-спектры проб 2,5 и 7 приведены в табл. 2.6 (см.также рис. 1,5 и 2,5), а распределение атомов по группам структурных элементов в табл. 3.6.

Метиленовые группы находятся в основном в неразветвленных боковых цепях, однако нельзя отрицать некоторого количества их также в циклах (и в разветвленных цепях). Эти боковые цепи находятся в основном в мета-положении относительно гидроксильных групп (об этом свидетельствует сигнал около 157 м.д. в ^{13}C-спектре и сигналы ароматических протонов в орто-,пара-положениях относительно ОН-групп около 6,1 - 6,3 м.д.). Обращает на себя внимание

разнообразие CH_2 и CH_3 групп в α-положении к атомам C_{sp^2} (2,0–2,6), а также разнообразие ароматических протонов (6–8 м.д.).

Таблица 2.6

Характерные сигналы и соответствующие им структурные элементы в ЯМР-спектрах сланцевых фенолов

Структурный элемент	^{1}H-спектр, δ_{TMS}, м.д.	^{13}C-спектр, δ_{CS_2} м.д.
$>\overset{|}{C}-CH_3$	0,90	179,5
$-CH_2-$(н-цепь)	1,25 – 1,30	161–162,163,4; 170,5
$-CH_2-$(цикл)	1,40 – 1,65	–
$\geq C-CH_2$, CH_3	2,0 – 2,6	157,1 ; 185,4
$C=C$	5,3	64 (60–68)
Ph	6,9 – 7,3	64 (60–68)
1,3-$(OH)_2$-5-R-Ph	6,1 – 6,3	36(1,3-C); 47,8(5-C), 85,9(4,6-C); 92,9(2-C)
Alk$O-\overset{Si}{C}(CH_3)_3$	0,06	не опр.
Ph$O-\overset{Si}{C}(CH_3)_3$	0,24	не опр.

Характерной структурой, состоящей из C_{sp^2} атомов, являются 1,3,5-замещенные бензольные ядра типа 1,3-$(OH)_2$-5-R-Ph, а также незамещенные ароматические ядра и ненасыщенные связи. Соотношение протонов во всех ароматических структурах и в ненасыщенных связях равнялось примерно 10:1.

В дистиллятах количество спиртовых гидроксильных групп (0,06 м.д.) весьма низкое по сравнению с фенольной (0,24 м.д.),

Таблица 3.6

Распределение атомов водорода, углерода и кислорода в пробах фенолов по данным ЯМР – спектров

Атомы или группы	I	2	5	7
$H_I^{I)}$	I2,6	II,0	I4,5	8,6
H_2	6,7	5,5	6,7	4,3
H_3	7,6	3,9	3,8	3,3
ΣH	26,9	20,4	25,0	I6,2
в т.ч. H(O)	2,I	I,5	2,I	I,8
H_3 [2)]$/\Sigma H$	0,20	0,I2	0,07	0,I0
C_{sp^3}	9,6	6,4	8,0	5,6
C_{sp^2}	I0,4	8,2	9,8	7,2
ΣC	20,0	I4,6	I7,8	I2,8
$C_{sp^2}/\Sigma C$	0,52	0,56	0,55	0,55
O	2,6	I,9	2,I	2,I
в т.ч. > C=O [3)]	0,2	0,2	0,2	0,I

I) см. подраздел 5.2.2.

2) за вычетом количества H(O)

3) по ИК-спектру.

но в исходной суммарной пробе I количество первых достигло I5 % от вторых.

В спектре пробы 4 сигнал около I63,5 м.д. слабый. Это показало, что 5-алкилрезорцины с длинными цепями расположены преимущественно в более высококипящей части (проба 5). По выходу и молекулярной массе пробы 4 создается впечатление, что в подробной работе [307] изучалась именно часть фенолов, сходная с этой пробой.

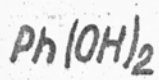
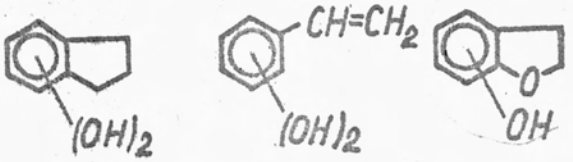
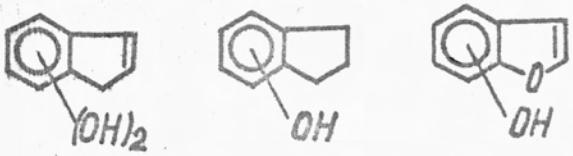
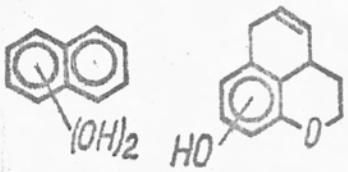
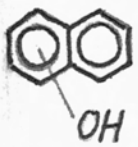
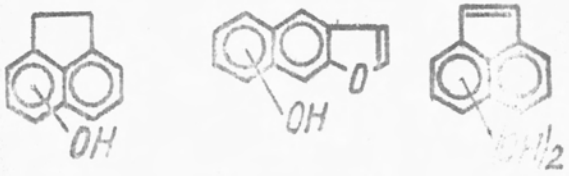
Количество протонов, связанных к C_{sp^3} атомам в отношении их общего количества, а также количество C_{sp^3} атомов от общего количества углеродных атомов свидетельствует об относительно высокой роли насыщенных структурных элементов в составе фенолов (табл. 3.6). Обращает на себя внимание также довольно низкое количество карбонильных групп (по ИК-спектру) по сравнению с данными химических методов. Это было показано недавно также в [313] и свидетельствует о погрешности последних методов определения карбонильных групп в фенолах. По всей вероятности это связано с кето-енольными свойствами фенолов [314] , а также с содержанием энолов.

Наряду с суммарными дистиллятами (и недистиллированными фенолами) изучались также их фракции одно- и двухатомных фенолов, выделенных методом ТСХ, однако существенно новой информации из последних спектров не получили.

По масс-спектрам в фенолах содержится около I0-I5 гомологических рядов компонентов. В таблице 4.6 приведены наиболее вероятные структуры. Учитывая различие в положении заместителей при ядрах и в размерах алифатических циклов можно предположить, что это число в несколько раз больше и в пределах N_C = 7-23 содержится не менее 500 компонентов. Отметим отсутствие трехатомных фенолов и двухатомных фенолов типа дифенила. Значения М и брутто-формулы, рассчитанные для проб 3 и 5 по основным

Таблица 4.6

Распределение фенолов по группам гомологических рядов (%, мольн.) по данным масс-спектров

N	Первые члены гомологического ряда	8	2	2/I	2/II
2		57	34 (42) I)	62	26
4 2)		I6	I5 (I8)	I9	I7
6		I0	I6 (I0)	9	I0
8		4	6 (5)	2	8
I0		9	I4 (II)	4	I5
I2		3	I0 (8)	3	I3
I4		I	5 (6)	I	II

I) Рассчитаны по данным тонкослойных фракций I и II.

2) В эту группу входят также алкилпроизводные оксибензола.

средних данных групп гомологических рядов (табл.5.6) составляли соответственно 190 и 216, $C_{11,9}H_{16,3}O_{1,9}$ и $C_{13,9}H_{18,3}O_{1,7}$, что удовлетворительно согласуется с значениями в табл. 1.6.

В двухатомной части суммарных фенолов, выделенных методом ТСХ в количестве около 40 %, содержится около 60 % алкилрезорцинов формулы $C_6H_6O_2(CH_2)_n$ (здесь и ниже игнорируется различие между мольными и массовыми %-тами). Остальная часть представляет собой в основном также производные резорцина с насыщенными и ненасыщенными пяти- и шестичленными циклами или с боковой цепью, содержащей сопряженную с ароматическим ядром двойную связь. Во всех этих структурах содержание водорода на 2 или 4 атома меньше по сравнению с указанной выше формулой. Содержание диоксинафталинов низкое.

Суммарное распределение по углеродным атомам, рассчитанное на основании распределения внутри групп гомологических рядов (рис.3.6 и 4.6) в случае пробы 2 смещено вправо по сравнению с распределением по ГАХ (рис.5.6). По всей вероятности, истинное распределение смещено еще больше в сторону увеличения N_C (см.ниже). Это связано с приблизительностью определения распределения по N_C на основе газо-хроматографических данных.

Сводные результаты газо-хроматографического разделения фенолов в виде Ме-эфиров на капиллярной колонке (4 в табл. 2.9) приведены в табл. 6.6 (в случае пробы 2 учтены водорастворимые алкилрезорцины, извлеченные в количестве 8,9 % от пробы и проанализированные раздельно). На хроматограммах было всего определено 143 пика, значения C_i, J_n и c для пик приведены в табл. 12.12. Все 5-алкилрезорцины в пределах N_C = 7-23 были доказаны, наряду с газо-хроматографическими данными, хроматографированием соответствующих свободных фенолов на тонком слое окиси алюминия и определением максимумов при 275-275 и 280-281 нм в УФ-спектре

(фенолы были выделены гидролизом газо-хроматографических фракций ТМС-эфиров, полученных на заполненной колонке с апьезоном, см.табл. 6.12).

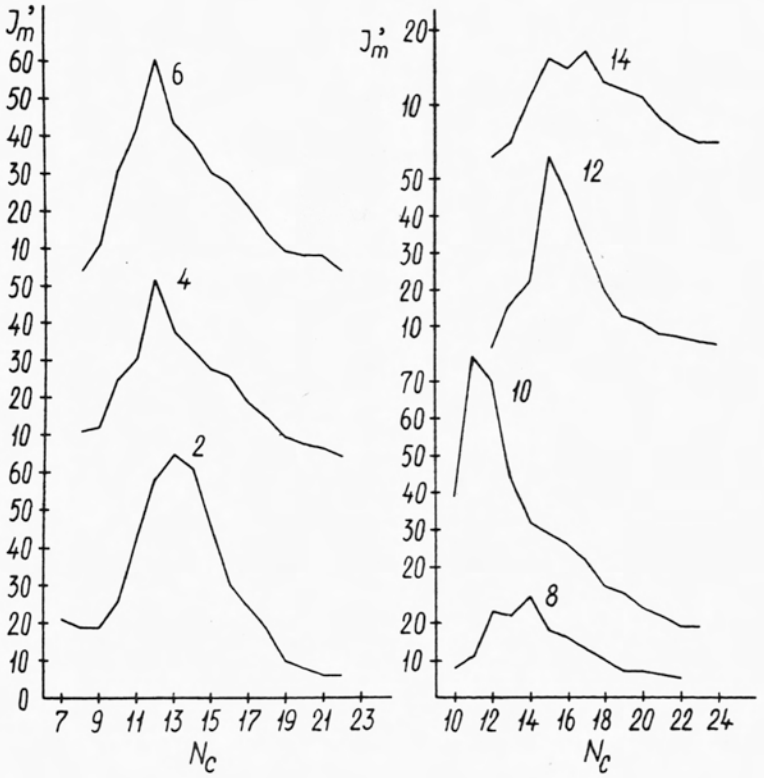


Рис.3.6. $J_M' = f(N_C)$ для гомологических рядов фенолов из пробы 2 (на кривых указаны значения z). J_M' – исправленное значение ионного тока)

Присутствие гомологического ряда 5-алкилрезорцинов в фенолах туннельной смолы доказано на основе $T_R = f(n_C)$ также в работах [274, 315].

По табл.6.6. максимумы содержания 5-алкилрезорцинов встречаются при $N_C = 7$ и $N_C = 11-14$. Примечательно также, что в области длины цепи $n_C = 5-8$ и 14 – 17 доминируют гомологи с нечетным числом атомов углерода.[1)]

1) Отсутствие такого явления в масс-спектре (см.кривую в $z = 2$ на рис. 3.6) объясняется некоторой потерей высококипящей части пробы на приборе МС-1303. В последних спектрах, снятых на прибо-

Таблица 5.6

Характеристика групп гомологических рядов, определенных по масс-спектрам

Z	Проба	Принятая формула	$M_{пр}$	$M_{мс}$	Характерные ионы в спектре.
2	8	$C_{I2}H_{I8}O_2$	I94	I98	I24 и сл.(I), 268 и сл.(П), I23, I24, I37, I38(Ш), 267, 268, 28I, 282(IУ)
	2	$C_{I3}H_{20}O_2$	208	2I2	
4	8	$C_{II,5}H_{I5}O_2$	I85	I95	I50 и сл.(I), 308 и сл.(П), I63, I64, I78(Ш), 308, 308(IУ)
	2	$C_{I4}H_{20}O_2$	220	2I7	
6	8	$C_{II,5}H_{I3}O_2$	I83	I92	I48 и сл.(I), 306 и сл., 234–2[illegible]0(П), I47 и сл.(Ш), 2[illegible]I и сл.(Ш)
	2	$C_{I4}H_{I8}O_2$	2I8	2I5	
8	8	$C_{I2,5}H_{I3}O_2$	I95	I94	I60 и сл.(I), 304 и сл.(П), 274 и сл.(П)
	2	$C_{I4}H_{I6}O_2$	2I6	229	
I0	8	$C_{II,5}H_{II}O$	I65	I67	I44 и сл.(I), 2I6 и сл.(П)
	2	$C_{I3}H_{I4}O$	I86	I96	
I2	8	$C_{I5}H_{I6}O$	222	207	I84 и сл.(I), 270 и сл.(П), I97, I98, 2II(Ш), 269, 270(IУ)
	2	$C_{I6}H_{I8}O$	226	235	
I4	8	$C_{I5}H_{I6}O$	222	I94	I96 и сл.(I), I8I, I95, 209(Ш)
	2	$C_{I8}H_{20}O$	252	247	

ре JMS-OISG-2 JOEL LTD четко обнаруживается такое же чередование интенсивностей в пределах n_C = I3 – I7.

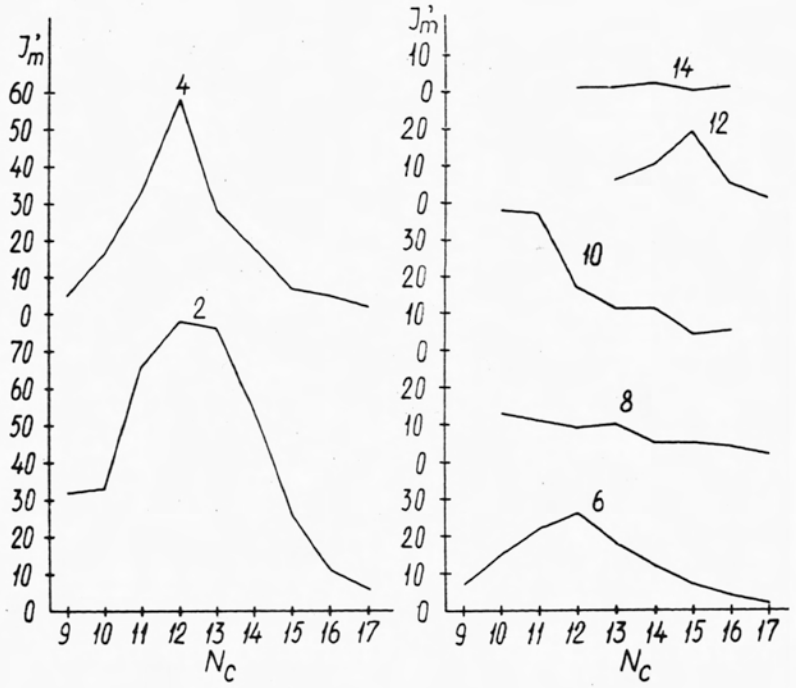


Рис.4.6. $J_M' = f(N_C)$ для гомологических рядов из пробы 8 (см.рис. 3.6).

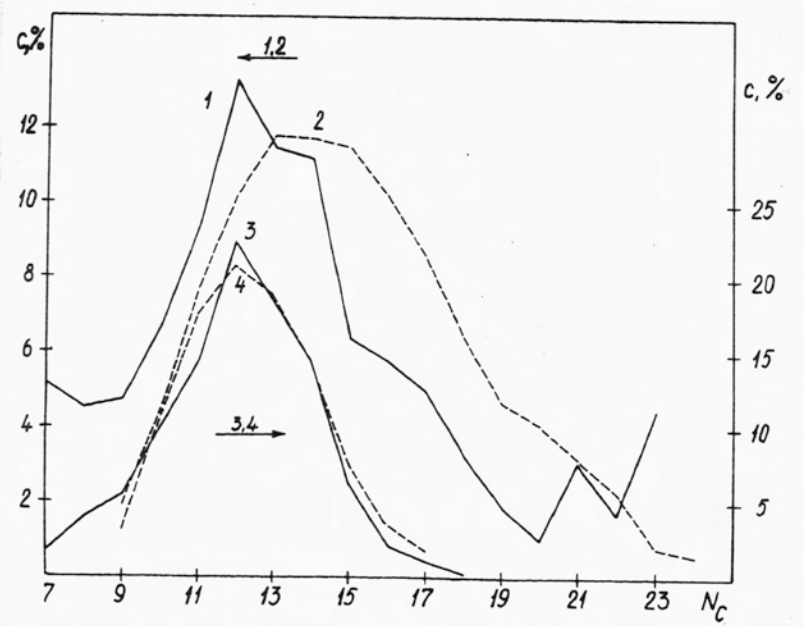


Рис. 5.6. $c = f(N_C)$ (1,3) и $J_M' = f(N_C)$ (2,4).
1,2 – проба 2; 3,4 – проба 8.

Суммарное содержание 5-изомеров в пробе 2 [а также в пробе (4+5)] составляет около 20% (а с учетом водорастворимой части – 23-24%). На основе характерных сигналов в ЯМР- и ИК-спектрах можно было ожидать более высокое содержание 5-алкилрезорцинов. Результат, полученный методом ГЖХ, свидетельствует об ограничениях при количественной интерпретации спектров сложных смесей.

В дистилляте концентрата маслорастворимых двухатомных фенолов (проба 3) содержание 5-изомеров примерно в два раза больше. Приблизительно такое же содержание 5-алкилрезорцинов следует из масс-спектров.

Путем последовательного газо-хроматографического разделения на апьезоне и ПЭГС из пробы 2 было выделено около 115 компонентов с $N_C \leq 17$ (табл. 13.12). По значениям $\Delta\Delta J$ (ΔJ относительно эфиров 5-алкилрезорцинов) 10% от всей пробы относится к фенолам с конденсированными ядрами (и с сопряженной с бензольным ядром двойной связью), для которых $\Delta\Delta J > 30$, а около 55% ($\Delta\Delta J < 30$) – к оксипроизводным бензола (без сопряженных двойных связей рис.6.6). Недостаток баланса по внутренним стандартам составляет около 20%. Область с N_C = 18-23 пока недоступна разделению этим способом.

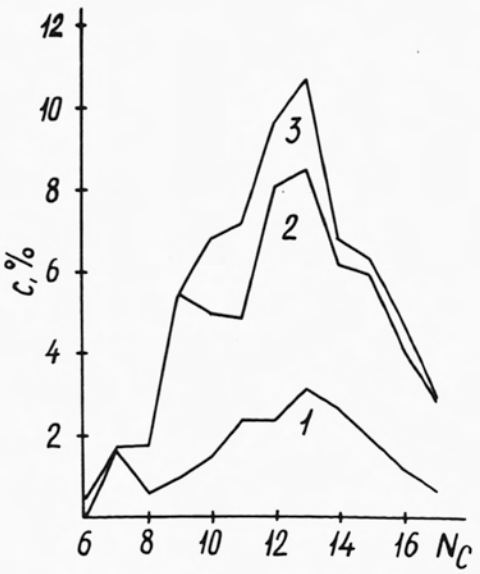


Рис. 6.6. Результаты разделения пробы 2 последовательно на апьезоне и ПЭГС. 1-5-алкилрезорцины, 2- другие фенолы с бензольными ядрами, 3- фенолы с конденсированными ядрами.

четко обнаруживается такое же чередование интенсивностей в пределах = 15-17.

Таблица 6.6.

$c = \varphi(N_c)$ для суммарных фенолов (проба 2 с учетом проб 4 и 5) и концентрата маслорастворимых двухатомных феноло (проба 8), %

N_c	Проба 2		$100c_{5-AP}/c$	Проба 8		$100c_{5-AP}/c$
	c	c_{5-AP}		c	c_{5-AP}	
< 6	I,7	-	-	0,9	-	-
6	0,6	0,3[1]	50	0,I	0,I[1]	I00
7	4,9	4,4	90	2,4	2,I	88
8	5,0	I,5[2]	30	5,0	2,8	56
9	4,3	0,5	I2	7,7	2,0	26
I0	4,6	I,0	22	7,5	4,3	57
II	9,2	2,0	22	I6,3	9,9	6I
I2	9,I	2,0	22	I7,7	7,5	42
I3	I2,5	3,2	26	I7,8	9,0	5I
I4	I2,8	2,7[2]	2I	I6,2	7,I	44
I5	6,3	I,4	22	5,4	2,4	44
I6	4,4	I,3	30	I,8	I,0	56
I7	5,2	I,I	2I	0,7	0,5	7I
I8	3,7	0,5	I4	0,5	0,2	40
I9	2,5	0,3	I2	-	-	-
20	I,9	0,2	II	-	-	-
2I	3,8	0,4	II	-	-	-
22	2,5	0,I	4	-	-	-
≥23	5,0	0,4	8	-	-	-
Сумма	I00,0	23,3	-	I00,0	48,9	-
На смолу	I7,0	4,0	-	I,I	0,5	-
На кероген	8,7	2,0	-	0,6	0,3	-
$M_{гх}$ ($M_{экс}$)	I92 (2I3)	I76	-	I87(I95)	I86	-

1) Резорцин

2) С учетом двухступенчатого разделения на ап. L и ПЭГС.

В общем эти результаты согласуются с данными окисления в отношении содержания алифатических цепей, а также структур, способных образовать при окислении фталевые кислоты. По данным табл. 4.6 содержание таких структур (для которых $z \geq 8$) в суммарных фенолах составляет около 40 %. В узких фракциях суммарных фенолов, кипящих до 365°С, содержание этих структур установлено методом окисления в пределах 35–60 % [311]. Это соответствует данным ЯМР, согласно которым в самих высококипящих фенолах наблюдается наибольшее количество насыщенных атомов углерода. Создается впечатление, что значения молекулярных масс в работе [311] завышены (и в результате этого завышено также количество ОН-групп на среднюю молекулу).

Полученные данные показывают, что содержание истинных фенольных веществ в генераторной смоле составляет не менее 16–18 % на смолу (~ 70 % от суммарных фенолов). Это примерно в три раза больше выхода фенолов, охарактеризованных физико-химическими показателями в работе [307] . При этом молекулярная масса наших дистиллятов приблизительно 50 единиц (~ 40) выше молекулярной массы суммарного дистиллята простой перегонки в указанной работе. Это приблизительно соответствует разнице остаточного давления при перегонке.

Установление преобладания 5-н-алкилрезорцинов среди маслорастворимых двухатомных фенолов проливает новый свет на механизм образования слабцевых фенолов и откроет перспективы для их более успешного использования.

6.3. Алкилрезорцины в водорастворимых фенолах [210, 316, 317]

50–60 % водорастворимых фенолов выкипает в пределах 270–310°С и имеет соответствующую диметилрезорцину эмпирическую формулу

$C_8H_{10}O_2$. Из индивидуальных соединений выделены 5-метилрезорцин и все четыре изомера диметилрезорцина. Предполагают наличие также триметилрезорцина и трехатомных фенолов [318-326]. Относительно количественного содержания индивидуальных соединений имеющиеся данные расходятся. Одни исследователи считают, что в наибольшем количестве содержится 4,6-диметилрезорцина [320], другие - 2,5-диметилрезорцина [323].

Для определения структуры главных индивидуальных соединений нами была исследована проба товарных водорастворимых фенолов (июнь, 1964 г.). В табл. 7.6 приведены соответствующие данные для ряда соединений, выделенных методом ГЖХ из четырех дистиллятных фракций фенолов, выкипающих в пределах 160-180°С (15 мм рт.ст.). Отметим, что структура соединения с t_R = 1,00-2,51 и 2,90 была в дальнейшем подтверждена эталонными веществами.

Данные для определения структуры соединения с t_R = 3,03 (ниже) приведены в табл. 8.6. Концентрация его значительно выше в водорастворимых фенолах камерной смолы, по сравнению с генераторной (см. подраздел 8.1.). Поэтому оно было выделено из дистиллятной фракции (с температурой кипения около 96°С при 2 мм рт.ст.) не-эфиров первых (проба отобрана в 1972 г.).

Средние результаты анализа двух проб водорастворимых фенолов, выделенных из суммарной генераторной смолы (май, 1965 г., апрель, 1966 г.) в количестве 1,5 % на смолу, приведены в табл. 9.6 (ИК-спектры компонентов показаны на 4.12).

Видно, что водорастворимым алкилрезорцинам характерно:

- высокое содержание четырех главных индивидуальных соединений (сумма их доходит до 60 %);
- расположение метильных и этильных радикалов в положении 5 молекулы резорцина (содержание 5-метил- и 5-этилрезорцина соответственно до 30 и 10 %, сумма 2,5- и 4,5- диметилрезорцинов 15-20 %).

Таблица 7.6.

Данные для установления структуры Me-эфиров алкилрезорцинов из водорастворимых фенолов (см.табл.9.6 и рис. 2.I2)

Метод	Результат определения для соединения с (I80°C, ап.М)			
	I,49	I,79	I,93	2,38
ИК, $см^{-I}$	700,770, 790,835	690,830	790	8I0
Гидрогенолиз	MePh* PhH I,3-$(Me)_2$Ph	MePh* I,2-$(Me)_2$Ph	MePh* I,3-$(Me)_2$Ph	MePh I,2-$(Me)_2$Ph I,4-$(Me)_2$Ph* I,2,4-$(Me)_3$Ph
	2,5I	2,63	2,90	3,23
ИК, $см^{-I}$	690,830	8I0	840	8I0
Гидрогенолиз	EtPh* I-Me-2-EtPh I-Me-4-EtPh	I-Me-4-EtPh*	MePh I,2-$(Me)_2$Ph* I,2,3-$(Me)_3$Ph	I-Me-4-EtPh*
	3,44	3,62	3,80	5,38
ИК, $см^{-I}$	830	695,830	не опр.	695,830
Гидрогенолиз	MePh I,3-$(Me)_2$Ph* I,2,3-$(Me)_3$Ph I,2,4-$(Me)_3$Ph	PrPh*	I-Me-2-EtPh*	BuPh*

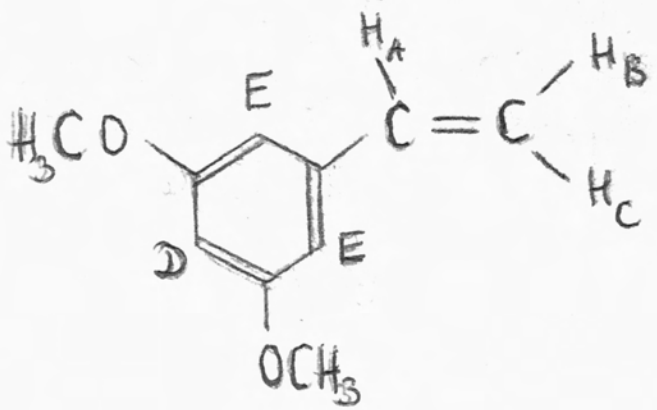
*) Главные продукты гидрогенолиза

Таблица 8.6

Данные ^{1}H-спектра для соединения с t_R 3,03

Атом водорода[1]	Сигнал, м.д. определено	Сигнал, м.д. расчитано[2]	Количество атомов	J, гц[3]
OCH_3	3,70	3,72	6	
H_B	5,17	5,16	1	$J_{BC} = J_{CB} = 1$
H_C	5,63	5,66	1	$J_{CA} = J_{AC} = 18$
H_D	6,25	6,28	1	$J_{DE} = J_{ED} = 2$
H_E	6,42	6,39	2	
H_A	6,58	6,64	1	$J_{AB} = J_{BA} = 11$

1)



2) По данным для диметилового эфира резорцина [327] и винильной группы [328]

3) Константа спин-спинового взаимодействия

Таблица 9.6

Состав водорастворимых фенолов генераторной смолы (~ 1,5 % на смолу)

№[1]	t_R 180°С, ап.м	Компонент	Содержание, %
I	2	3	4
I	0,29	Оксибензол	
2	0,48	2-Метилфенол	
3	0,52	3- и 4-Метилфенолы	
-	0,66	2-Этилфенол	7,5
4	0,80	Пирокатехин, 3- и 4-этилфенолы	
5	0,87	3,5-Диметилфенол	
6	I,28	3-Метил-5-этилфенол	
6	I,00	Резорцин[2], 3,4-диметилфенол	2,5
7	I,49	2- и 4-Метилрезорцины[2),3)]	I,5
8	I,79	5-Метилрезорцин	30,9
I0	I,93	2,4-Диметилрезорцин[4)]	I,7
II	2,08	4,6-Диметил-4-этилрезорцин[2),3)]	I,5
I2	2,38	2,5-Диметилрезорцин[3)]	6,5
I3	2,5I	5-Этилрезорцин[2)]	8,I
I4	2,63	2-Этил-5-метилрезорцин[2)]	0,6
I5	2,90	4,5-Диметилрезорцин	8,2
I6	3,03	5-Этенилрезорцин	2,0
I7	3,23	2-Метил-5-этилрезорцин[2),4)]	2,I
I8	3,44	2,4,5-Триметилрезорцин[2)]	3,0
I9	3,62	5-н-Пропилрезорцин[2)]	2,0
20	3,80	4-Метил-5-этилрезорцин[2),3)]	I,7
22	4,I9	Алкилрезорцины или производные оксибензофурана	0,8
23	4,33		0,7

I	2	3	4
26	5,30	α-β-Оксинафталины	0,5
-	5,38	5-н-Бутилрезорцин[2]	0,3
		Неизвестные соединения (t_R = I,87(9); 3,92(2I); 4,5I(24); 5,09(25); 5,64(27) и выше	5,3
		Остаток дистилляции	I3,2
		Всего	I00,0
		В том числе 5-алкилрезорцинов	45,5
		2,5- и 4,5-Диметилрезорцинов	I4,7

I) см.рис.7.6.

2) Идентифицирован впервые

3) Плюс примесь неизвестного соединения

4) Плюс примесь соединения, содержащего карбонильную группу

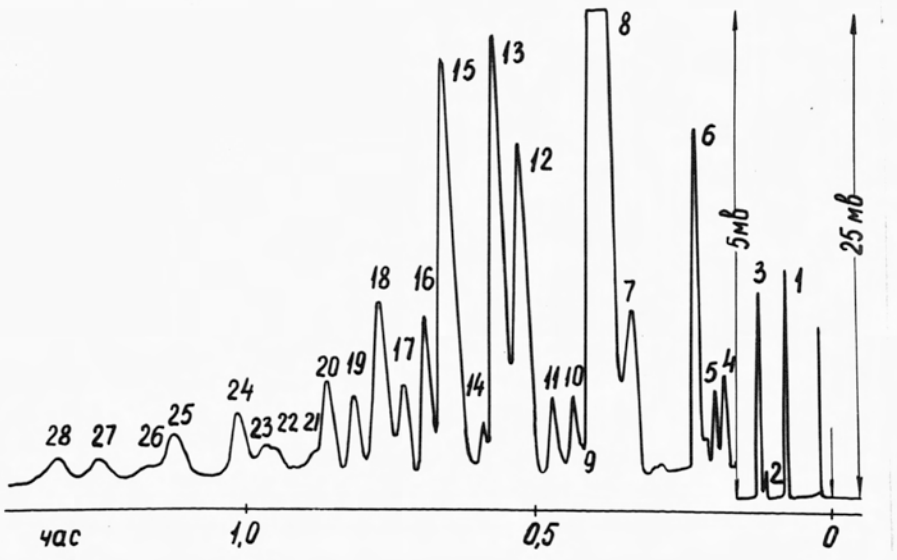


Рис.7.6. Хроматограмма Ме-эфиров суммарных водорастворимых алкилрезорцинов на заполненной колонке с ап.М (6 в табл.2.9). Обозначения пиков см. в табл.9.6).

Всего в фенолах содержится не менее 40 соединений, содержание которых выше 0,1 %. Общее содержание пирокатехинов 1,5–5 %, производных гидрохинона, а также трехатомных фенолов не было обнаружено. Водорастворимые одноатомные фенолы состояли в основном из оксибензола, крезолов и ксиленолов, в т.ч. содержание крезолов 40–50 %. Всего было идентифицировано 29 индивидуальных соединений, из них 11 впервые. Идентифицированная часть составляет около 3/4 от выпускаемых промышленностью фенолов.

Исследования состава содового раствора, получаемого при разложении фенолатов из дизельной фракции [329, 330] и концентратов индивидуальных алкилрезорцинов [331,332] , выполненные с применением новой методики, подтвердили приведенные выше результаты. При этом в [331, 332] выяснилось, что обыкновенно при выделении алкилрезорцинов из смеси путем кристаллизации образуются смешанные кристаллы. Характеристика последних только определением элементарного состава, точек плавления и УФ-спектров [321, 333] недостаточна и приводит к ошибочным выводам.

Данные работ [287, 334] о значительном содержании 2-метилрезорцина объясняются недостаточным контролем хроматографического разделения спектральными методами и не подтверждаются нашими многочисленными анализами (см.подраздел 8.1).

Полученные результаты имеют принципиальное значение и применялись при разработке промышленной технологии выделения главных индивидуальных соединений путем кристаллизации [331, 332] , а также при разработке основ технологии получения клеевых смол на базе сланцевых алкилрезорцинов [283, 284, 286].

6.4. Оксинафталины в маслорастворимых фенолах [149, 238]

Моно- и диоксинафталины являются большой группой фенолов с относительно хорошо изученными свойствами. В отношении их содержа-

ния в сланцевой смоле имеющиеся данные сильно расходятся. По данным [307, 316] содержание моно-оксинафталинов в фенолах генераторной смолы с пределами кипения 265–345°С составляет 10–20 %, но по [205, 311] оксипроизводные нефталина являются основными компонентами высококипящих фенолов (см.также подраздел 6.2). Из индивидуальных соединений выделены 1- и 2-монооксинафталины [335] (но их относительное количество неизвестно), 1,5- , 2,7- и 2,4-диоксинафталины [205].

По спектральным характеристикам суммарных фенолов ясно, что количество истинных оксинафталинов в фенолах относительно небольшое (порядка 20 %). Но общее содержание фенольных конденсированных структур доходит до 40 % (табл.4.6).

Для более подробного исследования были выделены суммарные фенолы из широкой промышленной дистиллятной фракции генераторной смолы, содержащей также около 20 % туннельной смолы (проба отобрана в 1963 г.). Разделение узких фракций фенолов, выкипающих в пределах 270–350°С в виде Ме-эфиров последовательно методами ГЖХ и ТСХ и исследование полученных фракций УФ-спектроскопией показало, что монооксинафталины представлены в основном первыми членами гомологических рядов (табл.10.6, 11.6, [illegible]). В указанных пределах кипения содержание монооксинафталинов составляет примерно 25–30 % (1- и 2-монооксинафталины и их метил-, диметил- и этилпроизводные). Это согласуется с данными масс-спектров относительно распределения оксинафталинов в суммарных фенолах (рис.3.6). Соотношение 1- и 2-изомеров составляет примерно 1,4.

В более высококипящих фракциях содержание монооксинафталинов меньше и в пределах кипения 345–350°С уже трудно различить максимум оксинафталинов (330–340 нм, в щелочной среде), в УФ-спектре дистиллятных фракций. Но это конечно не означает полного отсутствия фенолов с конденсированными ядрами в этих фракциях.

Таблица 10.6

Свойства выделенных метоксинафталинов

Радикалы в нафталиновом ядре	Характерный максимум в УФ-спектре, нм	t_R на ПЭГА при 200°С [1]	Максимально содержится в фракции фенолов, °С
1-MeO	319	1,00	277–284
1-MeO-Me	324	1,4–1,5	294–303
1-MeO-Me	323	1,7–1,8	299–305
1-MeO-$(Me)_2$ / 1-MeO-Et	326	2,2–2,5	305–314
1-MeO-$(Me)_2$ / 1-MeO-Et	325	2,6–2,9	322–328
2-MeO	327	1,1–1,2	289–294
2-MeO-Me	330	1,9–2,1	303–314
2-MeO-Me	329	2,2–2,5	305–314

1) Колонка 8 в табл. 2.9.

Таблица II.6

Содержание метоксинафталинов в Ме-эфирах фенолов генераторной смолы, %

Пределы кипения фенолов, °С (760 мм рт.ст)	Выход, % (от дистиллята)[1]	Радикалы в нафталиновом ядре				Сумма	Б[3]
		1-MeO	2-MeO	1-MeO, -R^2)	2-MeO, -R^2)		
268–274	2,00	1,2	–	–	–	1,2	
274–279	2,15	4,0	0,2	–	–	4,2	20,0
277–279	4,30	14,1	2,5	–	–	16,6	5,6
279–284	5,93	17,4	5,0	–	–	22,4	3,5
284–289	5,38	9,7	13,2	1,2	–	24,1	0,8
289–294	5,86	4,1	19,2	2,3	–	25,6	0,3
294–299	14,06	0,8	12,4	19,8	–	33,0	1,7
299–303	6,40	–	1,4	22,8	3,3	27,5	4,9
303–305	4,64	–	0,5	14,1	13,6	27,7	1,0
305–314	10,95	–	–	12,2	15,6	27,8	0,8
314–322	2,42	–	–	9,1	6,1	15,2	1,5
322–328	3,94	–	–	3,5	2,8	11,3	3,0
328–335	3,81	–	–	2,9		2,9	

1) Суммарный выход дистиллята составил 3,5 % от суммарной смолы

2) R = CH_3, $(CH_3)_2$, C_2H_5

3) Б – соотношение 1- и 2-изомеров

По спектрам газо-хроматографических фракций метоксинафталинов в них часто присутствуют соединения, сильно поглощающие около 250-260 нм (см.пример анализа на рис. 8.6). Только дополнительная очистка этих фракций на тонком слое силикагеля позволила отделить их от метоксинафталинов. Среди указанных соединений доминируют по всей вероятности Ме-эфиры фенолов, содержащих в боковой цепи сопряженную с ароматическим ядром двойную связь (например, этенилрезорцина, описанным в предыдущем подразделе), а также оксибензофуранов, представитель которых выделен в [204].

В применяемых условиях газо-хроматографического разделения диметоксинафталины не вышли из колонки, содержащей 15 % ПЭГА на носителе К-2. Однако они хорошо хроматографировались на колонке, содержащей 5 % апьезона М на хромособре W (колонка 9 в табл. 2.9). Исследование в этих условиях фракций Ме-эфиров фенолов, а также Уф-спектров фракций свободных фенолов, полученных с тонкого слоя ~~окси~~силикагеля (рис. 9.6) не позволило установить в этих заметных количеств диоксинафталинов. Рассмотрение спектральных свойств диокси- и диметоксинафталинов показало, что по Уф-спектрам их трудно отделять от соответствующих моно-соединений. Некоторые диоксинафталины также хорошо растворяются в горячей воде [336], но в водорастворимых фенолах их практически нет. Поэтому весьма вероятно, что в работе [205] монооксинафталины были приняты за диоксинафталины (тем более, что последние выделялись из фракции 290-293°С).

Из дистиллятной фракции 70 ТЫС-эфиров маслорастворимых алкилрезорцинов (подраздел 8.4.2) было выделено после гидролиза путем кристаллизации вещество (табл. 12.6), которое по всей вероятности, представляло собой метилпроизводное двухатомного фенола типа аценафтилена.

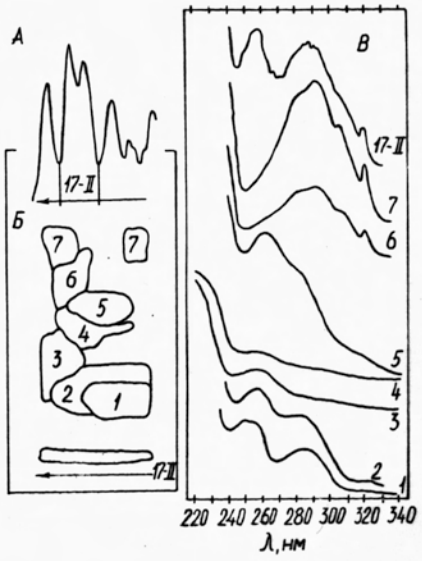


Рис. 8.6. Пример анализа Ме-эфиров фракции 284-289°С (I7) путем непосредственного комбинирования газо-хроматографического и тонкослойного разделения. А - участок газовой хроматограммы на колонке 8 (табл.2.9); Б - тонкослойная хроматограмма веществ из пика I7-II на силикагеле АСК; В - УФ-спектры из пятен тонкого слоя.

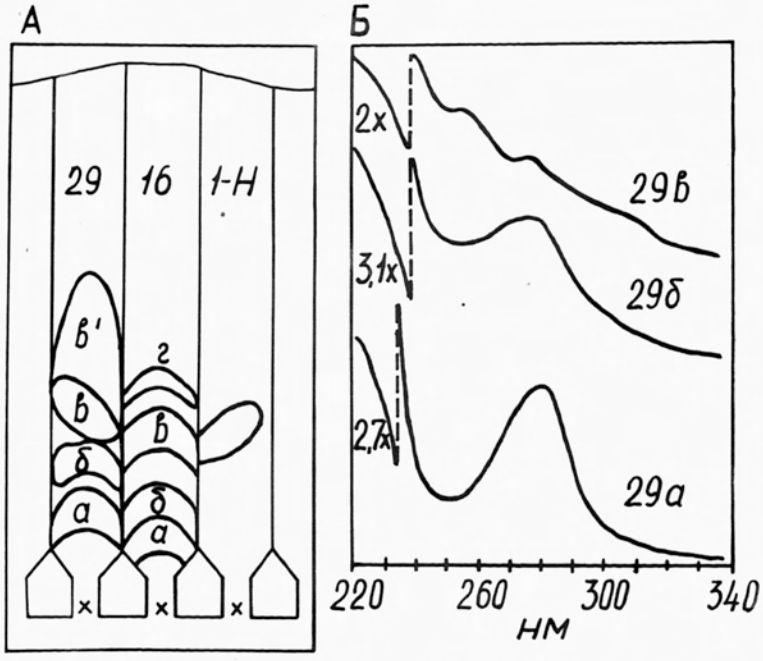


Рис. 9.6. Пример исследования фракции фенолов 345-349°С (29) и 279-284°С (I6) на клиновидных полосах тонкого слоя силикагеля (А) и УФ-спектры веществ из пятен фракции 29 (Б) (I-Н - I-оксинафталин, х - старт).

Таблица I2.6

Характеристика фенола конденсированной ароматической структуры, выделенного из фракции 70[1] маслорастворимых алкилрезорцинов

Сигнал	Происхождение сигнала
МС, м/е	I99 (30), I98 (I00)(M), I97 (78)
(J_M>I0 %)	I8I(29), I52(I7), I4I(I0), I39(I5)
	II5(I3), I09(I0), 76(I4), 69(I3);
W_M, %	I7
УФ, нм	225, 235, 270 ($\lg \varepsilon$ = 4,4)
ИК, $см^{-1}$	725, 760, 827, 909, I078, II04, II62, II93,
(KBr)	I250, I28I, I308, I329, I355, I442, I477,
	I500, I6I3, 1634, 330
экв.OH/моль	I,93 (по [232])
ТСХ, R_f	I,3 (условия А в табл. I0.5)

I) см. рис. 9.8

Полученные в данном подразделе результаты применялись при разработке на базе дистиллятной фракции суммарных фенолов дубителя ЛИС [337].

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

Суммарные фенолы генераторной смолы (около 25 % на смолу) перегоняются при остаточном давлении ниже одного мм рт.ст. без существенных изменений с выходом до 70 % (масс) или свыше 90 % (молън.). Эти фенолы выкипают в основном в пределах 230–460°С (при 760 мм рт.ст.). Общее содержание двухатомных фенолов в них составляет не менее 40 %.

Содержание алкилрезорцинов формулы $C_6H_6O_2(CH_2)_n$, где $n = 1 \div 17$, в двухатомных фенолах составляет около 60 %. Остальная часть представляет собой циклоалкил-, циклоалкенил- и алкенилрезорцины, а в меньшей мере двухатомные фенолы с конденсированными ароматическими ядрами. Доказано отсутствие трехатомных фенолов.

Уже рассмотрение ИК-, ЯМР- и масс-спектров суммарных фенолов позволило установить в них наиболее характерные компоненты – 5-н-алкилрезорцины.

Методами ГЖХ и ТСХ были выделены и спектрально доказаны 5-н-алкилрезорцины в пределах $N_C = 7 \div 23$. Содержание 5-изомеров среди алкилрезорцинов составляет около 60 %, а на суммарные фенолы около 20 %.(с учетом водорастворимых алкилрезорцинов, вымытых до извлечения суммарных фенолов, до 23–24 %). Среди 5-изомеров доминируют члены с одним (около 20 % от всех 5-изомеров) и 5-8 атомами углерода в боковой цепи (в сумме около 40 % от всех 5-изомеров). Содержание 5-алкилрезорцинов в фракциях фенолов по количеству углеродных атомов составляет около 20–25 % (концентрация 5-метилре-

зорцина значительно выше и составляет около 90 %).

Концентрату маслорастворимых двухатомных фенолов, выделенных из дистиллятного мазута при количестве щелочи около 20 % от эквивалентного, характерно содержание алкилрезорцинов примерно в два раза выше по сравнению с суммарными фенолами.

Для водорастворимых фенолов характерно высокое содержание 5-метил- и 5-этилрезорцина (около 40 % при выходе водорастворимых фенолов около 1,5 % на смолу), а также 2,5- и 4,5-диметилрезорцинов (около 15 %). Наряду с другими структурами доказано также присутствие 5-этенилрезорцина.

Среди одноатомных фенолов доминируют бедные водородом структуры с конденсированными ароматическими ядрами, а также гетероциклические фенолы. Монооксинафталины сконцентрированы в основном в пределах кипения 280-330°С, где их среднее содержание составляет примерно 25 % (на суммарные фенолы, кипящие в этих пределах).

Всего газохроматографически охарактеризовано было в суммарных фенолах 143 компонента, кипящих в основном выше 270°С, из них спектральные характеристики определены для 25 соединений. Впервые определено 24 соединения.

Полученные результаты являются основой концепции | сланцевых алкилрезорцинов, образование которых рассматривается более подробно в следующем разделе.

7. ОБРАЗОВАНИЕ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ КЕРОГЕНА

7.I. Характерные структуры в сланцевых фенолах [295, 338, 339]

Рассмотрим состав фенолов с точки зрения термодинамического и кинетического распределений.

Известно, что мета-изомеры являются термодинамически наиболее стабильными, хотя для диоксибензолов значения свободных энергий отсутствуют [340] . Преобладание мета-изомеров характерно для многих смесей легких одноатомных фенолов термического происхождения [I82]. Однако преобладание мета-изомеров среди сланцевых фенолов (по крайней мере в диоксибензолах) вряд ли обусловлено состоянием термодинамического равновесия, поскольку

— сланцевая смола весьма нестабильна [34I–344],

— в ароматических углеводородах доминируют о-изомеры [3I2],

— среди двухатомных фенолов смолы полукоксования других топлив преобладают другие изомеры (например, в случае бурых углей–пирокатехины [I82].

О кинетическом распределении дают представление значения свободных валентностей в молекуле резорцина (см.рис. 1.4).При атаке алкильными радикалами последние могут присоединяться преимущественно в орто-положении к гидроксильной группе. Однако соотношение 2-, 4- и 5-метилрезорцинов в смоле составляет примерно I : I : 20. Следовательно, присутствие алкилрезорцинов в смоле трудно объяснить также кинетическими факторами.

С другой стороны, в сланцевых алкилрезорцинах содержатся одни и те же главные индивидуальные соединения с преимущественным расположением боковой цепи в мета-положении относительно

гидроксильных групп, независимо от глубины термического разложения смолы и способа выделения алкилрезорцинов (см.подразделы 3.1 – 3.3).

Наши опыты нагрева генераторной смолы при температуре 320–330°С в течение 1,5 часа с последующим анализом методами ГЖХ и УФ-спектроскопии не позволили установить резкие изменения в качественном составе фенолов, выделенных в количестве 3–9 % на смолу.

Такое преимущественное содержание мета-изомеров и относительное постоянство качественного состава сланцевых диоксибензолов объясняется лишь тем, что сланцевая смола представляет собой не случайную смесь органических соединений с реакционноспособными функциональными группами, а является продуктом термического разложения керогена с определенным характерным химическим строением.

7.2. Связь состава фенолов с природой керогена кукерсита [174, 345, 346]

Кероген сланца – кукерсита является высокомолекулярным веществом с эмпирической формулой $(C_{308}H_{457}O_{29,6}N_{1,38}S_{2,67}Cl)_x$ [347]. Он представляет собой продукт диагенетического превращения остатков морских организмов. Однако относительно роли отдельных составляющих этих организмов при формировании керогена, а также относительно условий их превращения взгляды исследователей расходятся [348–351]. Отличительной чертой керогена-кукерсита является образование фенолов при его термолизе, но о присутствии [352–354] или отсутствии в керогене [347,355] ароматических ядер до сих пор нет единого мнения.

Образование фенолов из основного составляющего материнского вещества керогена- непредельных жирных кислот - объяснено следующей схемой (включая термолиз керогена) [349, 356]: изомеризация двойных связей в сопряженную систему - циклизация по Дильсу-Альдеру с возникновением циклогексеневого ядра - окисление с образованием связей $C_{цикл} - O - C_{al}$ и OH-групп - дегидратация и ароматизация - образование фенолов при термолизе путем разрыва связей $C_{ar} - O - C_{al}$ и $C_{al} - C_{al}$ в основном остове керогена. Образование фенолов из алкилариловой эфирной группировки и гидроароматических циклов принимается также в работах [353, 357].

Согласно более поздней гипотезе [347] фенолы образуются при термолизе керогена из углеводов, сохранившихся в керогене в виде этерифицированных и ангидридизованных форм.

Анализ всех опытных данных с точки зрения современных взглядов деструкции макромолекул, приводит к выводу, что после образования в ходе термолиза ароматических ядер путем циклизации и дегидрирования, фенолы могут образовываться по любому из вышеуказанных путей [355].

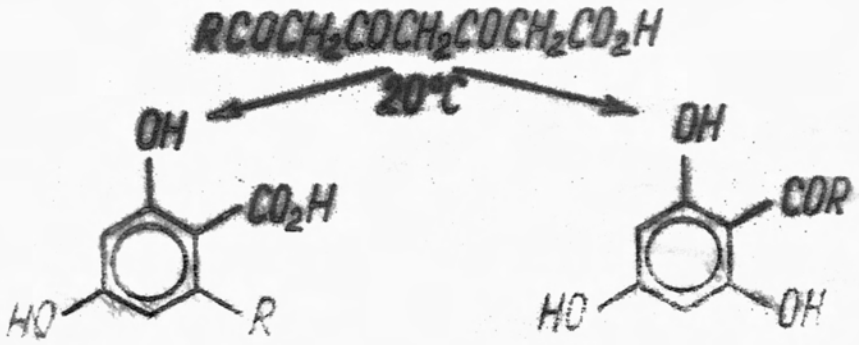
Рассмотренные схемы не объясняют селективного образования алкилрезорцинов (и особенно 5-изомеров) в ходе термолиза керогена. По нашему мнению, селективное образование последних может быть объяснено только их происхождением из кислотного, т.е. из жирового составляющего керогена.

Рассмотрение методов синтеза 5-алкилрезорцинов позволило нам уже в середине 1967 года высказать мнение об образовании сланцевых алкилрезорцинов путем циклизации β-кето- и β-оксикислотных элементов керогена [338].

В монографии [347] впервые рассматривается генезис сланцевых фенолов с точки зрения образования последних в живых организмах.

но при этом внимание уделяется только углеродам, из которых фенолы образуются через шикимовую кислоту. Однако в природе производные резорцина образуются в основном другим путем при помощи конденсации ацетатных фрагментов [358–362]. Например, методом меченных атомов доказано, что орселлиновая кислота образуется в метаболите грибов и в лишайниках из четырех ацетатных единиц путем циклизации гипотетической β-поликетометиленовой цепи [362].

В лабораторных условиях возможность получения 5-алкилрезорцинов через подобные цепи известна давно [363], но относительно удобный метод разработан только недавно [195]:



где $R = CH_3 - C_7H_{15}$

Циклизация поликетометиленовой цепи происходит, в зависимости от условий, либо по типу альдольной конденсации, либо по типу конденсации Кляйзена.

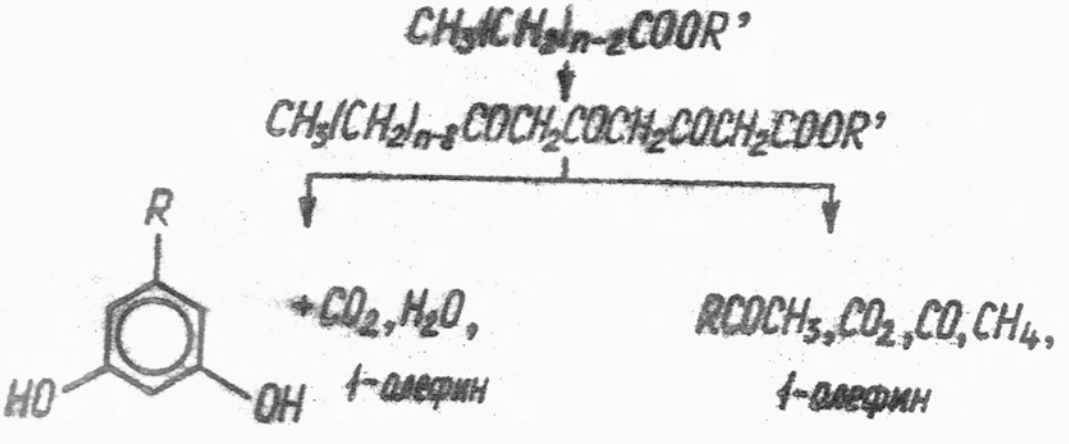
Подобные β-кетометиленовые цепи могут образоваться в природе путем β-окисления карбоксильных кислот. Вообще β-окисление является хорошо известным в природе процессом [364], и уже А.Б.Добрынский [365] указывает на него в связи с анализом путей образования олефинов и кетонов сланцевой смолы. Представим сейчас, что образовавшаяся в результате β-окисления карбонильная группа стабилизировалась в результате комплексообразования или образования водородных связей. Эти свойства β-поликетонов хорошо известны (см.раздел 4.6). В этом случае процесс

окисления переносится на следующий β-углеродный атом и т.д. Таким образом возможно образование β-поликетометиленовых цепей, которые могли бы сохраниться в керогене в виде энолизованных форм.

Наряду с содержанием алкилрезорцинов, свойствами β-поликетонов хорошо объяснимо высокое содержание метилалкилкетонов (см.подраздел 4.6) и 9,10 - антрахинона в смоле [366], а также преобладание 3-метил- и 3,5-диметилоксибензола, в легких одноатомных фенолах. Образование последних из β-дикетонов на алюмосиликате при 400-410°С показано в [367]).

Известно, что в природных карбоновых кислотах в основном $N_C \leqslant 24$ [364], где N_C - почти всегда четное число. Поэтому после выделения в ходе декарбоксилирования одного моля углекислоты в живой природе всегда образуются алкилрезорцины с нечетным числом атомов углерода в боковой цепи. Доказательство подобного распределения в сланцевых алкилрезорцинах в пределах n_C = 14-17 является сильным аргументом в пользу выдвинутой гипотизы об образовании их через β-поликетометиленовые цепи.

В итоге образования алкилрезорцинов из материнского вещества керогена может быть представлено следующей гипотетической схемой:



где R – насыщенный углеводородный радикал, содержащий 1–17 атомов углерода, в случае первичных цепей $R = CH_3(CH_2)_{n-8}$; R' – углеводородный радикал.

Обращаем внимание, что в процессе циклизации выделяется вода, а в дальнейшем – двуокись углерода (карбоксильная группа у ароматического ядра в орто-положении относительно гидроксильных групп весьма лабильна).

В дальнейшем Л.Г.Клесмент [368] обосновал эту гипотезу, сущность которой была изложена в [345], более широко объяснив преобладание орто-изомеров в ароматических углеводородах в смоле их происхождением путем циклизации карбоксильных кислот. В отношении фенолов он отдает предпочтение окислению ненасыщенных связей в β-карбонильные группы.

Таким образом, содержание характерных структур в сланцевых фенолах, а также других групп соединений в смоле, может быть объяснено их образованием из жирового составляющего керогена путем термического разложения – сложного комплекса реакций деструкции и стабилизации. При этом только на основе состава фенолов нельзя утверждать, в какой стадии синтеза находятся предшественники 5-алкилрезорцинов в керогене. С этой точки зрения неважно, образовались ароматические ядра в ходе формирования керогена или в процессе его термического разложения.

Исследование свойств некоторых алкантрионов показало (см. раздел 4.6.), что в принципе содержание поликарбонильных цепей в керогене в виде энольных и сильно ассоциированных форм возможно. В таком случае сильная полоса в ИК-спектре керогена около 1600 $см^{-1}$ обусловлена хелатными циклами поликетонов, интенсивно поглощающихся в этой области, а часть неизвестного кислорода, принятого за эфирный, находится в скрытых карбонильных группах.

На эти вопросы может дать ответ дальнейшее исследование структуры керогена, однако некоторый свет проливает также изучение

термобитумов и тяжелой смолы, полученных при термолизе керогена.

7.3. Образование алкилрезорцинов при битуминизации [242, 369-374]

По данным дегидрирования с серой около 60 % углерода и 40 % водорода керогена находится в гидроароматических циклах [372] и поэтому в термобитуме можно предположить в основном циклическую структуру. Результаты исследования состава продуктов восстановления термобитума [373-375], гидрирования асфальтенов [376] и силикагелевых смол [377], а также окисления тяжелой смолы [378] показывают присутствие как циклических (в т.ч. ароматических ядер), так и неразветвленных углеродных структурных единиц. Из функциональных групп в термобитуме присутствуют гидроксильная, карбонильная, карбоксильная, а также сложно- и простоэфирные функции [376, 379, 380]. Фенольные структуры в составе термобитума доказаны [374, 376, 379, 381], но более подробные данные о них отсутствуют.

Мы попытались получить новые данные о составе термобитумов методом ЯМР-спектроскопии (на ядрах ^{1}H и ^{13}C), имеющим некоторые преимущества перед другими, в частности, химическими методами.

7.3.1. Характеристика термобитумов

В качестве объектов исследования были выбраны различные термобитумы и выделенные из них мальтены (Мт) и асфальтены (Ат), тяжелая смола полукоксования и её групповые компоненты – углеводороды (УВ), нейтральные кислородные соединения (НКС) и фенолы (Ф) (табл.I.7-3.7). Пробы I и 2 в табл. I.7 получены методом термического растворения в дитолилметане, а проба 3- в присутствии водяных паров. Проба 4 представляет собой остаток атмосферной

дистилляции генераторной смолы (проба 5). Групповые компоненты выделялись обработкой органическими растворителями.

Таблица I.7

Характеристика термобитумов

Показатель	I	2	3	4
Молекулярная масса	490	348	436	412
Элементарный состав, %				
C	82,79	84,75	81,70	83,40
H	9,18	8,58	9,40	8,40
O (по разности)	8,03	6,67	8,90	8,20
Количество "OH" групп на молекулу	I,4	0,5	I,5	0,9
Брутто-формула	$C_{33,8}H_{45}O_{2,I}$	$C_{24,6}H_{29,8}O_{I,4}$	$C_{29,7}H_{4I}O_{2,4}$	$C_{28,6}H_{34,6}O_{2,I}$

По ИК-спектрам видно содержание ароматических ядер в термобитуме (C_{ar}–H– 3030 – 3060 и 835 $см^{-I}$, табл. 4.7, 5.7, см. также [376]) и можно установить определенную генетическую связь с структурными элементами керогена (см. спектры последнего в [382]). Общим в указанных спектрах является поглощение около 2930 и I450 $см^{-I}$ (CH_2), I600 $см^{-I}$ (по всей вероятности эта полоса в керогене обусловлена структурами, легко переходящими при битуминизации в ядра типа I,3–$(OH)_2$ – Ph –5–R , сильно поглощающие в этой области), II50 $см^{-I}$ (C – O –, отсутствует в спектре мальтенов).

Отсутствие существенных изменений в области спектра I500–I700 $см^{-I}$ после триметилсилилирования проб (табл.4.7) указывает на то, что полоса около I600 $см^{-I}$ в спектрах термобитумов не может быть обусловлена хелатными циклами поликетонов. Отсутствие последних

Таблица 2.7

Характеристика мальтенов и асфальтенов

Показатель	Термобитум I		Термобитум 2	
	Мт	Ат	Мт	Ат
Выход, %	25,0	75,0	57,2	42,6
Молекулярная масса	274	676	295	645
Элементарный состав, %				
C	88,2I	8I,59	86,76	82,80
H	9,35	9,27	8,86	8,3I
O (по разности)	2,44	9,I4	4,38	8,89
Количество "OH"групп на молекулу	0,2	I,9	0,4	2,5
Брутто-формула	$C_{20,I}H_{25,6}O_{0,4}$	$C_{46.0}H_{62.7}O_{3.9}$	$C_{2I,3}H_{26,I}O_{I,2}$	$C_{445}H_{536}O_{3,6}$
Количество C_{sp^3}	7,2	30,4	8,7	28,5
C_{sp^2}	I2,9	I5,6	I2,6	I6,0
Соотношение $C_{sp^2}/\Sigma C$	0,64	0,34	0,59	0,36

Таблица 3.7

Характеристика смол и их групповых компонентов

№ пробы	M	C,%	H,%	O,%	OH/моль	Выход от суммарной смолы, %
5	308	84,24	9,25	6,5I	0,7	I00,0
4	4I2	83,42	8,38	8,20	0,9	60,0
УВ из 4	355	85,99	9,58	4,43	0,5	26,4
НКС из 4	426	82,6I	9,I0	8,29	I,I	25,7
Ф из 4	298	79,0	8,32	I2,08	I,4	7,9

Таблица 4.7

Характерные общие линии в ИК-спектрах термобитумов, $см^{-1}$

До триметилсилилирования	После триметилсилилирования
3600	-
3030-3060 (ε =40) [1]	3030-3060
2930 (ε =520) [1]	2930
2860	2860
I675-I720 (ср)	I7I0 (ср)
I580-I625 (с)	I570-I6I0 (с)
I430-I470 (с)	I420-I470 (с)
-	I250 (с)
II40-II60 (ср)	II40-II60 (ср)
830-840 (ср)	840-870 (ос)

Таблица 5.7

Характерные линии в ИК-спектре мальтенов и асфальтенов из термобитума I, $см^{-1}$

Мт	Ат
3600	3600
3030-3060	3030-3060(ε =40)
2930 (ε =200) [1]	2930 (ε -775) [2]
2860	2860
I675-I7I0 (ср)	I690 (ср)
I580-I630 (с)	I580-I630 (с)
I430-I460 (с)	I430-I460 (с)
-	II40-II60 (ср)
830-840 (сл.)	830-840 (сл)

1) n_c = 3,8 2) n_c = II,7

вытекает также из ИК-спектров гидрированных компонентов термобитума [376].

Сводные данные, полученные при обработке ЯМР-спектров компонентов термобитумов и тяжелой смолы приведены в табл. 6.7 и 7.7.

Для асфальтенов характерно высокое содержание кислорода в средней молекуле (3-4 атома), который находится в основном в гидроксильных, эфирных и карбонильных группах (около 70 % от всего кислорода). Соотношение фенольной и спиртовой гидроксильной группы составляет примерно 5:1.

Основное количество протонов (~ 90 %) и углеродных атомов (~ 60 %) в асфальтенах находится в насыщенных структурных элементах. Среди последних наиболее характерными являются углеводородные неразветвленные цепи (Σn_{CH_2} = 11-12 на среднюю молекулу, около 25 % от углерода) и метильные (метиленовые) группы в α -положении к ароматическим и ненасыщенным связям (~ 35 % от углерода). О высокой доле таких метильных групп свидетельствует также небольшое количество атомов углерода на средний насыщенный заместитель по сравнению с суммой метиленовых групп на среднюю молекулу. Очевидно термолиз керогена связан с обильным образованием метильных групп.

Основное количество протонов, присоединенных в асфальтенах к C_{sp^2} углероду, находится в структурных элементах ароматической структуры. Среди последних присутствуют ядра типа 1,3-$(OH)_2$-Ph-5-R (см. рис. 6.12).

В мальтенах содержание кислорода значительно ниже (0,4-1,2 атомов на среднюю молекулу) и количество C_{sp^3} углерода составляет только 30-40 % от углерода. При этом сумма метиленовых групп в молекуле (3,8) значительно меньше по сравнению с асфальтенами. Характерных сигналов для фенолов и их эфиров в ^{13}C-спектре около 39-38 м.д. нельзя было отделить от пика и поглощение в ИК-спектре около 3600 $см^{-1}$ значительно ниже по сравнению с асфальтенами.

Таблица 6.7

Характерные сигналы в ЯМР-спектрах компонентов термобитумов и тяжелой смолы
(+ и – обозначают присутствие и отсутствие сигнала)

Структурный элемент	^1H - спектр						^{13}C- спектр					
	Сигнал м.д.	Ат	Мт	УВ	НКС	Ф	Сигнал м.д.	Ат	Мт	УВ	НКС	Ф
$>\overset{1}{C}-CH_3$	0,90	+	+	+	+	+	179,5	+	+	+	+	+
$-CH_2-$(н-цепь)	1,25–1,30	+	+	+	+	+	163,5; 170,5; 161,5	+	+	+	+	+
$-CH_2-$(цикл)	1,3–1,5	–	–	–	–	–	172	–	+	–	–	–
$\gg C-CH_2$, CH_3	2,0; 2,06; 2,20 (1,8–3,5)	+	+	+	+	+	157 (152–185)	+	+	–	+	+
$-O-CH_2$, CH_3 [1]	3,6–3,8	+	+	–	–	–		–	–	–	–	–
C=C	5,2–5,4	+	+	+	+	+	64 (60–68)	+	+	+	+	+
Ph	6,9–7,3	+	+	+	+	+	64 (60–68)	+	+	+	+	+
$1,3-(OR_1)_2Ph-5-R_2$	6,1–6,3	+	+	+	+	+	36 (1,3-C), 85 (4,6-C)	+	–	–	+	+
$>C=C$	–	–	–	–	–	–	15	+	–	–	–	–
$AlkO-C(CH_3)_3$ [2]	0,06	+	+	+	+	–	не опр.					
$PhO-C(CH_3)_3$ [2]	0,24	+	+	+	+	+	не опр.					

1) Возможно также $PhCH_2Ph$

2) После триметилсилилирования

Таблица 7.7

Распределение атомов водорода и углерода в компонентах исследуемых проб

Атом или группа	Проба I, Ат[1)]	Проба 4				Проба 5
		суммарная	УВ	НЖС	Ф	
H_I	36,2	20,9	I8,9	2I,5	I0,4	I6,4
H_2	20,I	9,5	I0,9	I0,2	6,3	8,3
H_3	6,3	4,2	4,I	7,I	8,I	3,8
Σ H	62,6	34,6	33,9	38,8	24,8	28,5
в т.ч. H(O)	I,9	I,0	0,I	0,7	I,4	0,4
$H_3/\Sigma H$	0,07	0,09	0,I2	0,I6	0,27	0,I2
C_I	30,3	-	I6,0	I6,7	9,3	I3,4
C_2	I5,6	-	9,5	I2,6	I0,4	8,2
ΣC	45,9	28,6	25,5	29,3	I9,7	2I,6
в т.ч. C_2(O)	2,2	-	-	I,0	I,4	-
$C_2/\Sigma C$	0,34	-	0,37	0,43	0,53	0,38
O	3,9	2,I	I,0	2,2	2,2	I,3
в т.ч. (C)O	0,5	-	0,2	0,2	0,2	-
H_{I2}/H_2	3,0	-	2,8	3,3	2,9	-
R_G	3,38	-	I,83	2,I0	2,4	-

I) За вычетом H(O)

Относительные количества насыщенных и ароматических (ненасыщенных) структурных элементов в углеводородной и "нейтральной" составляющих тяжелой смолы и структуры этих элементов характеризуется сказанным выше в отношении асфальтенов (см.также табл.3.7). Однако углеводородные цепи в них несколько короче (Σn_{CH_2} = = 8,5 - 9,5).

Таблица 8.7

Значения ε (в л/моль·см) компонентов пробы 4 в УФ- и ИК-области спектра (длина волны указана соответственно в нм и $см^{-1}$)

№ пробы	нм				$см^{-1}$				n_{CH_2}
	240	280	320	360	I600	I700	2930	3610	
УВ	9800[1]	6300	4300	2000	70	30	615	50	9,4
НКС	I5200[2]	8200	4800	2300	I45	40	570	I20	8,8
Ф	9750[3]	5000	I800	850	I95	30	300	2I0	5,I

I) Максимумы около 247 и 255 нм.

2) Максимумы около 245 и 260 нм

3) Точка перегиба около 258 нм.

В фенольной части тяжелой смолы количество атомов углерода в ароматических структурах превышает 50 %. Концентрация характерного элемента 1,3-$(OH)_2$-5-R-Ph в фенольной, а также в "нейтральной" частях тяжелой смолы значительно выше по сравнению с асфальтенами.

В ЯМР-спектрах компонентов тяжелой смолы не были обнаружены сигналы разветвленных алифатических цепей, нафтеновых колец, кетонов, энолов, алкоксильных, карбоксильных и сложно-эфирных групп, хотя в основном все эти элементы в смоле присутствуют. Это объясняется тем, что в случае сложных смесей по спектрам можно определить лишь наиболее характерные структурные элементы, хорошо разделенные сигналы которых находятся на "фоне" неразделенных сигналов остальных элементов, содержащихся в меньших концентрациях по сравнению с первыми (но при определении более общих показателей таких, как количества C_{sp^3} и C_{sp^2} атомов этот фон над нулевой линией в основном учитывается).

Кроме того, следует иметь в виду, что сигнал карбонильных групп слабо усиливается эффектом Оверхаузера [383] и поэтому в смеси молекул, содержащих 20–30 атомов углерода по ^{13}C-спектрам трудно обнаружить эти группы (даже при содержании одной группы на молекулу). Карбонильные группы интенсивно поглощают в ИК-области спектра (ε_{1700} = 300–500 л/моль·см). В исследованных пробах (до и после этерификации) коэффициент поглощения около 1670–1750 $см^{-1}$ не превышал 20–50 л/моль·см (табл. 8.7) и поэтому содержание C=O групп не может быть выше 0,2 на молекулу.

Все значения R_G выше единицы и поэтому можно предположить, несмотря на значительную погрешность этой величины, что в тяжелой сланцевой смоле наряду с конденсированными ароматическими кольцами содержатся также структуры, имеющие насыщенную алифатическую цепь между двумя ароматическими (ненасыщенными) группами. Умеренно высокие значения ε в УФ-спектрах не позволяют сделать определенных выводов в отношении той или другой структуры (табл. 8.7).

Полученные данные расширяют сведения об углеродном скелете керогена и полученного из него термобитума. Количество насыщенного углерода в термобитуме составляет около 50 % от углерода керогена (или ~ 80 % от C_{sp^3} атомов керогена, установленных гидрогенизацией серой [372]), а количество углерода в метиленовых группах около 20 % (или ~ 70 % от метиленовых групп в неразветвленных цепях керогена, установленных методом окисления [347]). Учитывая ограничения при количественной интерпретации ^{13}C-спектров, общее количество C_{sp^3} углерода может быть несколько ниже. Но все же значительная доля насыщенного углерода в керогене переходит в термобитум без изменений валентного состояния.

Следует сказать, что суммарная сланцевая смола полукоксования не является столь глубоко ароматизированным продуктом, как предполагалось ранее. По крайней мере 50 % углерода смолы находится в первом валентном состоянии.

Длинные алифатические цепи связаны с более богатой функциональными группами частью термобитума – источником образования алкилрезорцинов – что подтверждается составом смолы полукоксования и в частности, фенолов.

7.3.2. Алкилрезорцины и их предшественники в термобитуме

Количество экстрагируемых из термобитумов щелочью веществ зависило от способа получения термобитума и не подчинялось простой зависимости от его молекулярной массы или элементарного состава (табл.9.7, выход фенолов из термобитума I ниже двух %). Однако вполне логично, что для термобитумов, полученных в одинаковых условиях, выход веществ кислого характера тем больше, чем ниже их молекулярная масса и соотношения атомов H/C и O/C.

В результате обработки бромистым алюминием выход экстрагируемых щелочью веществ из термобитума I увеличивался примерно в три раза, но все же остался на уровне 25–30 % от количества фенолов, полученных при термолизе битума в ходе полукоксования. При гидролизе разбавленной соляной кислотой выход летучих с водяным паром фенолов не увеличивался по сравнению с глухим опытом.

Эти данные показывают, что фенильное ядро с кислородными функциями в термобитуме связано как с C–O, так и с C–C связями.

Доля хромотографируемой методом ГЖХ части (m_2) в выделенных щелочью веществах довольно высокая, но все же ниже по сравнению с фенолами промышленной генераторной смолы (для последнего эта цифра около 75 %). Содержание 5-алкилрезорцинов в этой части примерно такое же как в фенолах указанной смолы (около 20 %).

Таблица 9.7

Характеристика выделенных из термобитумов фенолов

Показатель	Проба термобитума			
	I[I)]	2	3	4
Выход, %	7,6	I3,6	20,8	27,3
Внешний вид	Хрупкие	Хрупкие	Вязкие	Вязкие
Молекулярная масса	460	430	350	4I4
Элементарный состав, %				
C	77,56	77,30	76,44	78,5I
H	8,03	8,3I	9,64	8,75
O (по разности)	I4,36	I4,39	I3,92	I2,74
Количество "OH" групп на молекулу	I,3	I,7	I,5	2,I
Брутто-формула	$C_{29,7}H_{37,2}O_{4,I}$	$C_{27,7}H_{35,7}O_{3,9}$	$C_{22,3}H_{33,7}O_{3,0}$	$C_{27,I}H_{36,2}O_{3,3}$
Количество хроматографируемой методом ГЖХ части, %	33	52	57	53
в т.ч. 5-алкилрезорцинов	6	I0	I2	I0
на кероген	0,46	I,36	2,50	0,98

I) Обработанный с $AlBr_3$

Дополнительно исследовались фенолы, выделенные в количестве I7 % из дистиллята, образовавшегося при битуминизации концентрата керогена (70 %-ного) по [376] с выходом I4 % (на 100%-ный кероген). Эти фенолы также по содержанию 5-изомеров сходны с фенолами генераторной смолы.

Сопоставление кривых распределения по молекулярной массе

5-н-алкилрезорцинов, выделенных из промышленной генераторной смолы и из различных термобитумов, показывает (рис.I.7), что маслорастворимые алкилрезорцины являются промежуточным при образовании водорастворимых алкилрезорцинов.

С точки зрения предшественников фенолов представляет интерес нехроматографируемая часть (остаток дистилляций) выделенных щелочью веществ. Если принять, что хроматографируемая часть ("дистиллят") по своему составу близка к дистилляту фенолов смолы полукоксования, то можно оценить элементарный состав и молекулярную массу остатка. Расчет показывает, что остатки фенолов из термобитумов действительно похожи на остатки дистилляции фенолов смолы полукоксования (табл.10.7). Эти сложные относительно высокомолекулярные вещества по своей общей характеристике похожи на нефтяные смолы (см. [384]) и для них свойственно поглощение в ИК-спектре в области около 1600 $см^{-I}$, характерной для мета-замещенных бензольных ядер и насыщенных связей, а также около 1460 $см^{-I}$ (CH_2-группы). Поглощение в области карбональной группы 1650-1700 $см^{-I}$ несколько слабее. Все эти полосы характерны также для генераторной смолы (см.ниже).

Эти богатые кислородом соединения являются при дальнейшем термическом разложении источником более низкомолекулярных фенолов, в т.ч. алкилрезорцинов.

Так при коксовании остатков дистилляции суммарных фенолов (пробы I,2 в табл. 6.8, проба 4 в табл. 9.7) смол полукоксования было получено 24 % дистиллята (и 61,4 % кокса), содержащего 52,6 % фенолов, среди которых гомологический ряд 5-алкилрезорцинов (N_C = 7 - 23) составил около 20 %. Об образовании фенолов из подробных веществ свидетельствуют также данные коксования нерастворимого в н-гексане остатка смолы полукоксования [385].

Таблица 10.7

Сопоставление состава смол с высоким содержанием кислорода

Смола	Соотношение атомов C:H:O
Остатки дистилляции фенолов	
Из смолы полукоксования	10:12,8:1,0
То же	10:1[illegible],3:0,8
Из термобитума I[1)]	10:11,9:1,5
-"- 2	10:12,1:1,6
-"- 3	10:17,2:1,6
-"- 4	10:13,1:1,2
Кислые вещества из межфазного слоя[2)]	10:12:2,1
Тяжелая смола[3)]	10:12,7:1,6
То же, метанольная фракция[4)]	10:13,8:1,0
Соли калия из термобитума [375] ~~[395]~~	10:13:0,7
Продукты превращения 5-децилрезорцина	
вторая фракция[5)]	10:13,1:1,5
третья фракция[5)]	10:14,2:1,0

1) После обработки термобитума с $AlBr_3$

2) Полученные при обесфеноливании термобитума 2

3) Нерастворимая в н-гексане часть смолы полукоксования (данные [385])

4) На колонке с силикагелем

5) См. табл. 9.4.

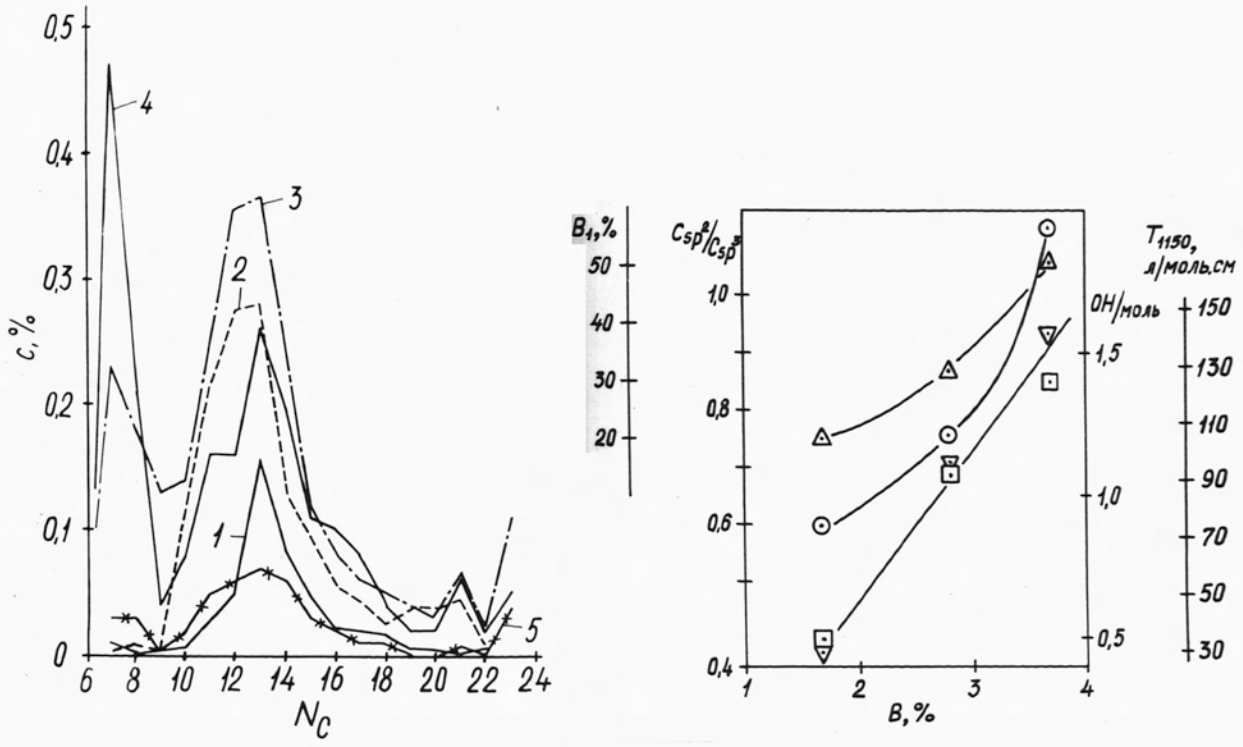


Рис. I.7. c = $f(N_C)$ (на кероген) для 5-алкилрезорцинов, выделенных из термобитума I (после обработки с $AlBr_3$), из термобитумов 2,3, из суммарной генераторной смолы (4) и из дистиллята битуминизации керогена (5).

Рис. 2.7. Зависимость выхода водорастворимых фенолов (B) от соотношения C_{sp^2} / C_{sp^3} (⊙), количества OH-групп в молекуле (⊡), выхода первой ТХС фракции (B_I, △) и интенсивности поглощения при 1150 $см^{-1}$ в ИК-спектре (T_{1150}, ▽) исходного сырья при коксовании групповых компонентов тяжелой смолы.

С другой стороны, логично предположить, что в этих веществах содержится некоторая доля продуктов конденсации реакционноспособных 1,3-дигидрокси-5-алкил-фенольных ядер.

Если предшественники фенолов являются сложными полифункциональными соединениями, молекулярная масса которых находится в широких пределах, то логично, что при разделении битума органическими растворителями они распределяются между фракциями соответственно полярности и величине молекул. О таком распределении свидетельствовали результаты коксования групповых компонентов тяжелой смолы (пробы 4) (табл.II.7). Образование фенолов, в т.ч. алкилрезорцинов, наблюдалось как при коксовании фенольной части и НКС, так и углеводородной части. Однако выход фенолов явно увеличивался при повышении содержания фенольной гидроксильной группы и С-О связей в исходном веществе коксования (рис.2.7). Но выход на первую тонкослойную фракцию исходного вещества, соответствующую по значению R_f 4- и 5-алкилрезорцинам, имел относительно постоянное значение. Это показывает, что в этой части накопились предшественники фенолов. ИК-спектр этой фракции, выделенной из углеводородной части, содержал указанные выше спектральные признаки. Существенно, что в области 900-1350 $см^{-1}$ в спектре нет хорошо разделенных полос. Следовательно, среди С-О связей, поглощающей в этой области, не преобладает какая-нибудь одна связь. Отметим, что в углеводородной части растворимых в водном растворе щелочи веществ было меньше одного %, а в указанной ТСХ фракции методом ГЖХ фенолы обнаружить не удалось.

По составу водорастворимые алкилрезорцины, полученные из различных компонентов тяжелой смолы, сходны и не отличались от алкилрезорцинов смолы полукоксования. Однако, как в случае водорастворимых, так и маслорастворимых фенолов наблюдалось повышенное содержание 5-алкилрезорцинов в дистилляте коксования фенольной части тяжелой смолы.

Таблица II.7

Содержание и состав фенолов в дистиллятах коксования групповых компонентов тяжелой смолы, %

Показатель	Тяжелая смола	УВ	НКС	Ф
Выход ВРФ[1] на				
тяжелую смолу	2,68	0,73	I,I9	0,50
компонент	2,68	I,66	2,78	3,70
ТСХ фракцию компонента[2]	6,7	8,3	8,7	7,3
Содержание (на ВРФ)				
5-метилрезорцина	28,0	26,9	25,2	36,4
5-этилрезорцина	I0,3	I2,9	I2,7	I2,8
2,5-диметилрезорцина	I4,7	I2,9	I4,8	I2,6
4,5-диметилрезорцина	I0,I	I0,3	9,5	7,6
Выход МРФ[3] на				
тяжелую смолу	6,85	I,92	3,08	0,95
компонент	6,85	4,56	7,20	7,I0
ТСХ фракцию компонента	I7,I	22,8	22,5	I3,9
Содержание (на МРФ)				
5-алкилрезорцинов,	I5,3	I3,5	I3,3	I9,8
в т.ч. с $n_C = 5 - 9$	II,7	9,7	I0,I	I4,3

I) Водорастворимые фенолы. 2) От старта до 2-метилрезорцина.

3) Маслорастворимые фенолы.

Это соответствует накоплению в фенольной части 5-алкилов, содержащихся в исходной тяжелой смоле.

Выход фенолов при коксовании суммарной тяжелой смолы слагался

аддитивно из выходов, полученных при коксовании отдельных групп (рис. 3.7). Поэтому образование фенолов путем межмолекулярной циклизации, на что указывают авторы работы [386] , маловероятно.

При коксовании НКС с молекулярной массы ниже 300 . выделенных более селективно хроматографированием на силикагеле узких дистиллятных фракций генераторной смолы в качестве до 40 % на фракцию, фенолы не образовались (характеристика НКС из одной фракции приведена в табл. 7.12). Количество выделенных щелочью веществ составило 8 % на дистиллят коксования, но по спектральным признакам ($\varepsilon_{1700} \approx 110$, $\varepsilon_{3600} \approx 65$) эти вещества имели энольный характер

Согласно данным [368] в смоле присутствуют β- дикетоны. Содержание β-трикетонов или продуктов их стабилизации - 4-пиронов - в смоле было бы хорошим доказательством образования из них фенолов при термолизе керогена. Кроме того, при окислении пиронов легко образуются фенолы [360], и это позволило бы объяснить выводы работы [387] об образовании последних при обработке смолы щелочью.

Для определения β-трионов и 4-пиронов было использовано их свойство образовывать пиридоны, N-H связи которых сильно поглощают в ИК-спектре около 1500-1550 и 1620-1680 $см^{-1}$ (см.подраздел 4.6). Однако опыты показали, что в смоле нет в заметных количествах ни β-трионов, ни 4-пиронов (рис.4.7). Этих структурных элементов не удалось доказать также в термобитумах. На наш взгляд это не является доказательством отсутствия β-поликетометиленовых цепей в керогене и объясняется неадекватностью наших модельных веществ с положением в нем. Что касается данных [387], то они объясняются равновесным характером выделения фенолов из смолы и несовершенством метода определения, т.н. нейтральных масел.

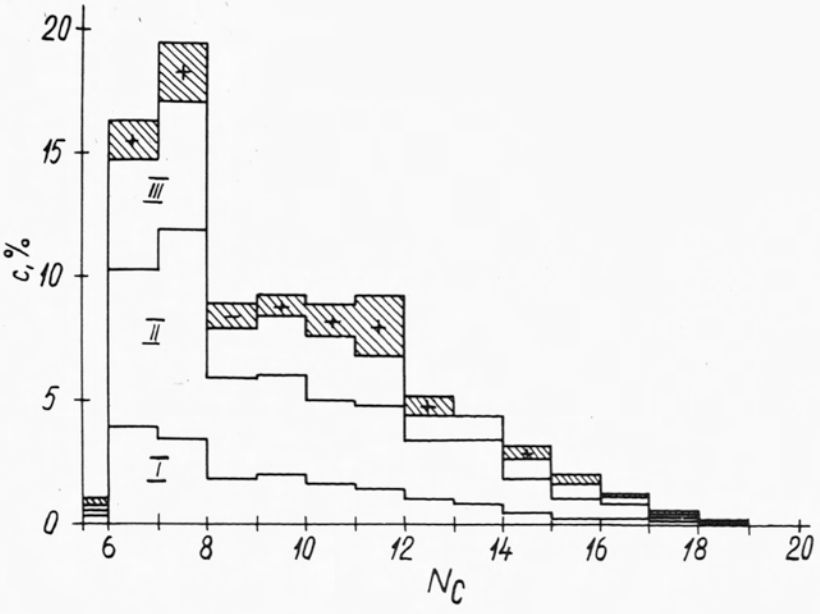


Рис. 3.7 $c = f(N_C)$ (на фенолы дистиллята коксования тяжелой смолы) для фенолов, выделенных из дистиллятов коксования фенольной (I), НКС (II) и углеводородной части (III) тяжелой смолы (заштрихованная область – неувязка баланса).

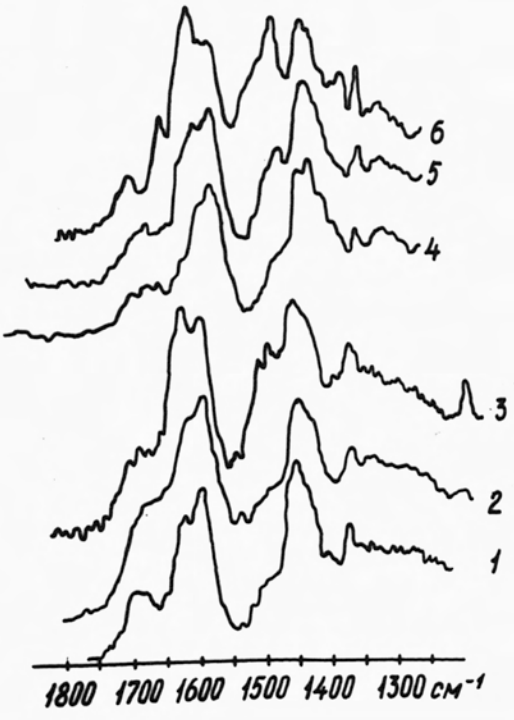


Рис. 4.7. ИК-спектры генераторной смолы в области 1300–1700 $см^{-1}$ до (1) и после обработки с NH_3 (2,3) и гексаметилдисилазаном (4,5,6). К смоле прибавлялось до обработки: 3– 5% 2-метил-6-гептилпирона – 4; 5,6– 5 и 18% тридеканпирона.

7.4. О механизме образования алкилрезорцинов [388]

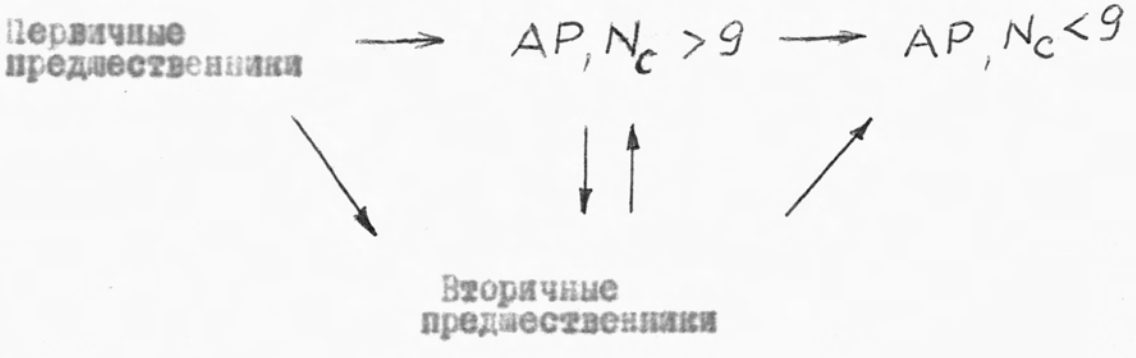
Результаты, полученные в последнем подразделе, а также в подразделе 4.4., сводятся в основном к следующему.

I. Алкилрезорцины, в основном маслорастворимые, образуются уже в стадии битуминизации керогена, наряду с селективным выделением воды и двуокиси углерода.

2. При дальнейшем разложении термобитума, а также тяжелой смолы, образуются как масло-, так и водорастворимые алкилрезорцины. При этом, наряду с образованием последних из первых, водорастворимые алкилрезорцины образуются также из структур, богатых кислородом и не вымываемых из смолы водным раствором щелочи.

3. В условиях битуминизации алкилрезорцинов подвергаются реакциям конденсации с образованием продуктов, сходных с богатыми кислородом соединениями, упомянутыми выше. При более высокой температуре боковые цепи либо отрываются в β-положении относительно ароматического ядра, либо стабилизируются путем образования двойной связи (сопряженной с ядром) и цикла.

На основании сказанного образование алкилрезорцинов при термолизе керогена может быть представлено следующей схемой:



Относительно первичных предшественников алкилрезорцинов в керогене нельзя сделать окончательных выводов без изучения самого керогена, но образование алкилрезорцинов в ранней стадии термолиза показывает, что более вероятной структурой первичных предшественников являются поликетометиленовые цепи (или продукты их стабилизации неароматической структуры), чем алкиларильные эфиры. Вторичные предшественники в термобитуме являются полифункциональными соединениями формулы $C_xH_yO_z$, где соотношение x : y : z составляет примерно 10:12:1,3. Их молекулярная масса находится в широких пределах выше 300–400.

8. О РЕСУРСАХ И ПЕРСПЕКТИВАХ ПРОИЗВОДСТВА СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Для принятия обоснованных решений о перспективах производства и использования сланцевых алкилрезорцинов наряду с данными об их составе, необходимо иметь также данные о ресурсах. Этому вопросу и посвящены следующие разделы данной главы.

8.1. Ресурсы водорастворимых алкилрезорцинов в смоле различных агрегатов термической переработки сланцев [210, 339, 389, 390]

Потенциальное содержание водорастворимых фенолов, определенное путем многократной экстракции смолы водой до прекращения перехода фенолов в воду, зависит от температуры процесса, pH воды, вида смолы и доходит до 3–4 % от суммарной генераторной смолы [391–394]. Понятно, что с изменением степени извлечения фенолов из смолы изменяется их состав, но данных относительно изменения индивидуального состава нет. Известно только, что при выходе водорастворимых фенолов из суммарной смолы СПК им. В.И. Ленина около 2 % их групповой состав относительно мало отличается от фенолов подсмольной воды [395]. Имеющиеся сведения также недостаточны для определения зависимости состава водорастворимых фенолов от типа сланцеперерабатывающего агрегата [396].

Опыты многократного промывания суммарных смол различных агрегатов (отработанных в 1965–1968 г.г.), а также смолы стандартной лабораторной реторты водой при комнатной температуры с последующим анализом фенолов и анализ подсмольных вод этих агрегатов позволили установить зависимость состава фенолов от их извлеченного из смолы количества (В, рис. I.8). При комнатной температуре селективность воды относительно алкилрезорцинов

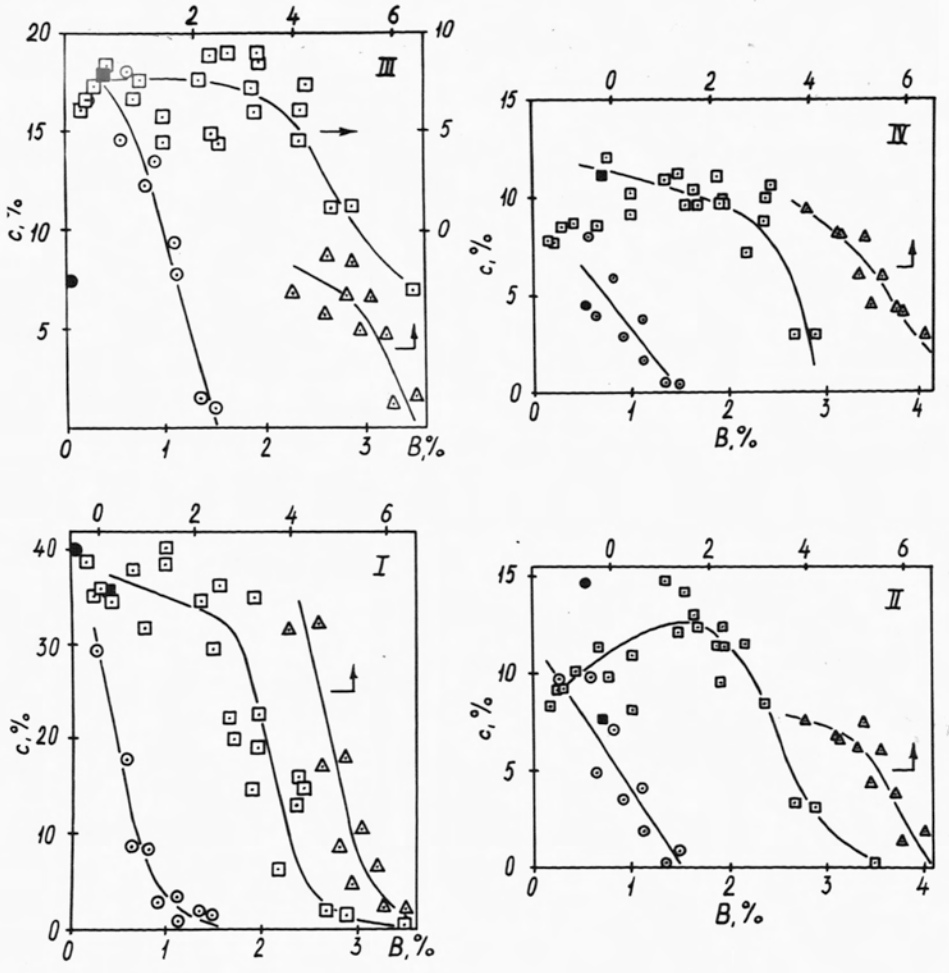


Рис. I.8 Зависимость содержания (с) 5-метил (II), 2,5-диметил- (III) и 4,5- диметилрезорцина (IV) от выхода водорастворимых фенолов (В). ⊡, △ ственно генераторная и камерная смола, ⊙ - ■ - смола лабораторной реторты, ● - то же ствии CaO.

наивысшая и поэтому можно полагать, что определенное нами общее количество водорастворимых фенолов несколько занижено (по сравнению с извлечением фенолов при повышенной температуре) и содержание в них алкилрезорцинов завышено. Полное извлечение всех алкилрезорцинов C_7 – C_8 при комнатной температуре было проверено дополнительной экстракцией остаточных смол 0,5 %-ным раствором углекислого натрия. По УФ-спектрам газо-хроматографических фракций последние фенолы содержали весьма мало указанных алкилрезорцинов.

При увеличении общего выхода фенолов из смолы их состав непрерывно меняется. Содержание главных индивидуальных соединений, а особенно 5-алкилрезорцина уменьшается, и за счет этого содержание более гидрофобных алкилрезорцинов, а также одноатомных фенолов повышается. По ТУ 38-9-40-69 содержание фракций 270–300°С в товарных водорастворимых фенолах должно быть не менее 54 %. По данным ГЖХ этой фракции соответствует примерно сумма компонентов с t_R = 1,00–2,90 (180°С на ап.И). По рис. 2.8 видно, что выход этой фракции резко падает при общем выходе фенолов выше 1,8 %.

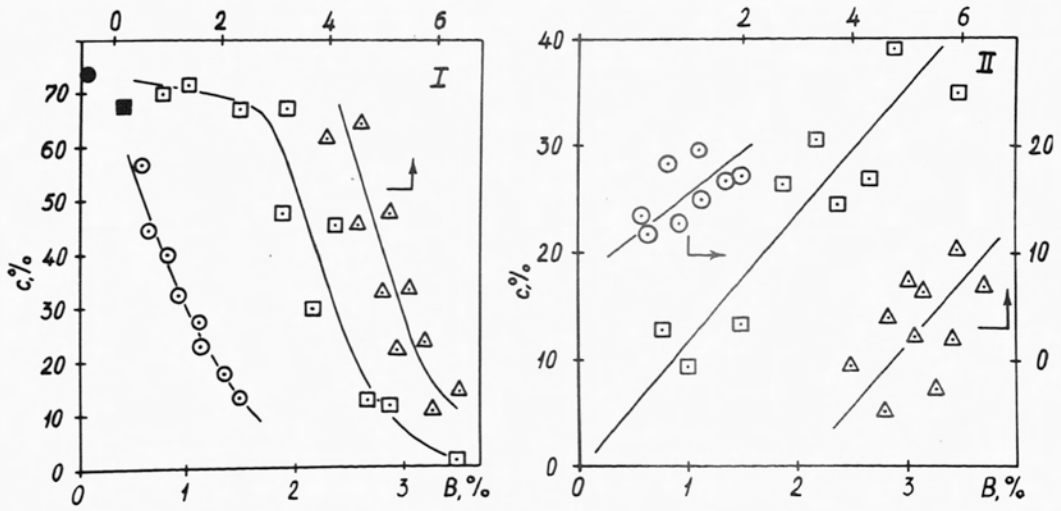


Рис. 2.8. Зависимость содержания фракции с t_R=1,00–2,90 и 3,80–13,70(П) от выхода водорастворимых фенолов (см. табл. 9.6 и обозначения на рис. 1.8)

От типа агрегата содержание главных компонентов алкилрезорциновой части C_7–8_8 зависит относительно мало. На рис. I.8 и 2.8 не показаны данные для фенолов смолы туннельных печей, но эти фенолы мало отличались от фенолов генераторной смолы. Исключением является установка с твердым теплоносителем (УТТ). В суммарных водорастворимых фенолах смолы УТТ 5-алкилрезорцинов содержится значительно меньше по сравнению с фенолами генераторной смолы. По всей вероятности это обусловлено взаимодействием парогазовой смеси с окисью кальция, содержащейся в золе[I] (см. подраздел 8.3).

Содержание продукта термических превращений 5-н-алкилрезорцинов – 5-этенилрезорцина – в смоле камерных печей значительно выше, чем в генераторной смоле (соответственно около 6 и 2 %), что хорошо согласуется с условиями образования этих смол.

Состав водорастворимых одноатомных фенолов C_7–C_8, выделенных суммарно из смолы 10%-ным раствором щелочи, также мало зависит от типа агрегата термической переработки сланца (табл. I.8).

Общее количество водорастворимых фенолов и содержание в них одноатомных фенолов сильно зависит от типа агрегата.

Наибольший выход водорастворимых алкилрезорцинов на органическую массу сланца достигается в генераторах (табл. 2.8).

Вопрос о том, сколько фенолов выделить водой, зависит от схемы дальнейшей их переработки. Выход фенолов, сходных по составу с фенолами подсмольной воды и удовлетворяющих технические требования на суммарные водорастворимые фенолы, составляет соответственно для генераторной, камерной и смолы УТТ около 1,8; 4,5 и 0,5–0,6 %. При осуществлении схемы использования фенолов

I) Недавно Ю.В.Аранович извлекал водным раствором щелочи из полукокса, выходящего из реактора установки УТТ-500, около 1,5% фенолов, которые по нашим анализам содержат около 40 % 5-метилрезорцина.

Таблица I.8

Сравнение состава сланцевых фенолов, кипящих до 230°С, из различных смол[1)]

Радикал в молекуле оксибензола	Содержание, % масс			
	I	2	3	4
-	I0,5	5,6	I2,6	I0,5
2-Me	4,6	4,2	9,4	4,3
3- и 4-Me [2)]	23,2	2I,4	23,6	28,2
2,6-$(Me)_2$	0,3	0,9	I,2	-
2,4- и 2,5-$(Me)_2$	I0,6	I2,4	I4,7	I0,9
2,3-$(Me)_2$	6,5	7,5	5,6	5,0
3,5-$(Me)_2$ 3- и 4-Et	I9,2	I8,7	I3,5	I8,7
3,4-$(Me)_2$	5,4	4,5	3,I	4,4
Всего	80,3	75,2	83,7	82,0
Выход фракций 230°С [3)]	0,3	0,3	0,4	I,3

I,2 и 4 – соответственно генераторная, туннельная и камерная смола.

3 – смола установки УТТ-250 (номер обозначает производительность в т/сутки)

I) Средние данные из трех параллельных проб

2) Количество м-крезола составляет около 90 % от смеси м,п-крезолов

3) На суммарную смолу.

Таблица 2.8

Сравнение содержания главных компонентов в водорастворимых фенолах различных смол, % масс.
(см.обозначения в табл. I.8)

Наименование компонента	I	3	4	5[2)]
Одноатомные фенолы[I)]	4,I	I4,0	I3,6	8,3
5-метилрезорцины	I9,6	5,6	20,0	I6,9
2,5-диметилрезорцин	4,4	II,2	6,0	7,3
5-этилрезорцин	8,7	4,6	6,5	3,5
4,5-диметилрезорцин	8,9	3,9	7,9	9,4
2,4,5-триметилрезорцин	4,4	6,I	3,I	4,6
Сумма главных двухатомных компонентов	46,0	3I,4	43,5	46,7
Выход на смолу, %				
одноатомных	0,I	0,2	0,8	0,I
главных двухатомных	I,5	0,5	2,7	0,6
суммарный	3,2	I,4	6,2	-
Выход не кероген, %				
одноатомных	0,06	0,09	0,I2	0,06
Главных двухатомных	0,83	0,22	0,39	0,33
суммарный	I,76	0,62	0,70	-

I) Содержание оксибензола 25–40 % и крезолов 40-50 % (в основном м-крезол).

2) Дистиллят коксования остатка дистилляции смеси смол (до выхода кокса I7 %).

в виде дистиллятных фракций и кристаллических концентратов (см.раздел 8.5). Эти цифры могут быть увеличены, поскольку тогда различия в фракционном составе нивелируются.

Следует отметить, что при экстракции фенолов при высокой температуре (до 180°С) селективность воды сильно снижается и полученные фенолы по своему составу приближаются к маслорастворимым алкилрезорцинам, выделенным парциально щелочью. Однако их выход значительно меньше по сравнению с выходом при щелочном способе (см.табл. 8.8).

Определенное влияние на ресурсы фенолов может оказать процесс дистилляции смолы [397]. Но дальнейшие исследования, проведенные на основе разработанной методики технологами института, подтвердили полученные выше результаты и не позволили установить заметного влияния процесса дистилляции смолы на состав и количество водорастворимых фенолов. Однако наши опыты длительного нагрева этих фенолов показали, что в них значительно уменьшается количество главных индивидуальных соединений и повышается доля более высокомолекулярных фенолов и нейтральных компонентах (табл. 3.8). Это свидетельствует о важности правильной организации процессов разделения и переработки сланцевых алкилрезорцинов (см. подраздел 8.5.).

Полученные данные использовались при планировании увеличения производства водорастворимых фенолов в промышленности. Выработка этих фенолов на СПК им.В.И.Ленина в последние 10 лет увеличивалась примерно в 2,8 раза.

Таблица 3.8

Изменение состава водорастворимых фенолов при их нагреве в течение шести часов в автоклаве

Компонент	Содержание компонента, % масс		
	исходные фенолы	нагретые при 320°С	нагретые при 350°С
Одноатомные фенолы	8,6	8,8	I0,0
Резорцин	2,I	I,5	0,9
2- и 4-метилрезорцин	2,4	I,2	0,5
5-метилрезорцин	22,3	I8,3	II,5
2,5-диметилрезорцин	4,9	4,8	4,2
5-этилрезорцин	7,4	6,4	4,3
4,5-диметилрезорцин	8,6	6,8	4,7
2,4,5-триметилрезорцин	3,I	2,8	2,I
I- и 2-оксинафталины	0,9	0,6	0,2
Остальные	I5,6	I5,0	24,4
Остатки дистилляции	24,I	33,8	37,2
Нейтральные компоненты[I)]	2,I	5,6	I4,5
	I00	I00	I4,

I) Выделенные до синтеза Ме-эфиров.

8.2. Увеличение ресурсов водорастворимых алкилрезорцинов коксованием тяжелых фракций смолы [398, 399]

Процесс коксования тяжелых фракций сланцевой смолы [400] в кубах периодического действия внедрен в промышленность в I964-I965 г.г. с целью получения электродного кокса. При этом получает-

ся также до 1,5 % (на суммарную смолу) водорастворимых фенолов [401], которые по нашим анализам мало отличаются от водорастворимых фенолов генераторной смолы (см.табл. 2.8).

В последние годы выявлены возможности повышения выхода кокса в кубах путем более полного разложения смолы различными способами [402–404] и разрабатываются также новые методы непрерывного коксования и пиролиза сланцевых смол [405–408]. Из последних наиболее перспективным является метод замедленного коксования в необогреваемых камерах [409–410]. Однако данные о количестве и составе алкилрезорцинов в полученных дистиллятах коксования отсутствуют. Целью данного подраздела является выяснение зависимости количества и состава алкилрезорцинов от глубины коксования и тем самым дать основу для выбора оптимальных режимов коксования с точки зрения увеличения ресурсов алкилрезорцинов, особенно водорастворимых.

Сырьем для коксования служил остаток атмосферной дистилляции генераторной смолы, полученной на промышленной установке (проба 4 в табл. 1.7). Коксование проводилось в пределах выхода кокса 14–42 % в лабораторных кубах периодического действия и на лабораторной установке непрерывного замедленного коксования.

Основные результаты опытов приведены на рис. 3.8 и 4.8. Суммарный выход водорастворимых фенолов от коксуемого сырья (B, %) увеличивается пропорционально с повышением суммы выходов кокса и газа (L, %).

$$B = 0{,}055\,L + 0{,}226; \qquad \Delta_{ср} = 0{,}42$$

Эта зависимость наблюдается независимо от способа коксования. В то же время состав водорастворимых алкилрезорцинов, а также состав легких одноатомных фенолов, извлеченных из дистиллятов, изменяется незначительно (это иллюстрируется данными в табл. 4.8).

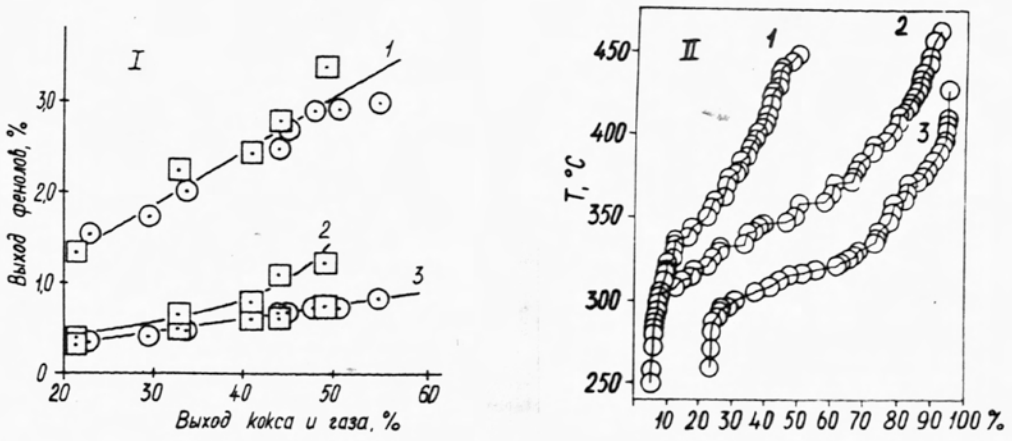


Рис. 3.8. Зависимость выхода суммарных водорастворимых фенолов (I), одноатомных фенолов C_6–C_{10} (2) и 5-метилрезорцина (3) от суммы выходов кокса и газа при непрерывном (⊡) и периодическом (⊙) коксовании тяжелой смолы (I); кривые кипения маслорастворимых фенолов исходного сырья (I) и дистиллятов коксования до выхода кокса 26% (2) и 38 % (3) (II).

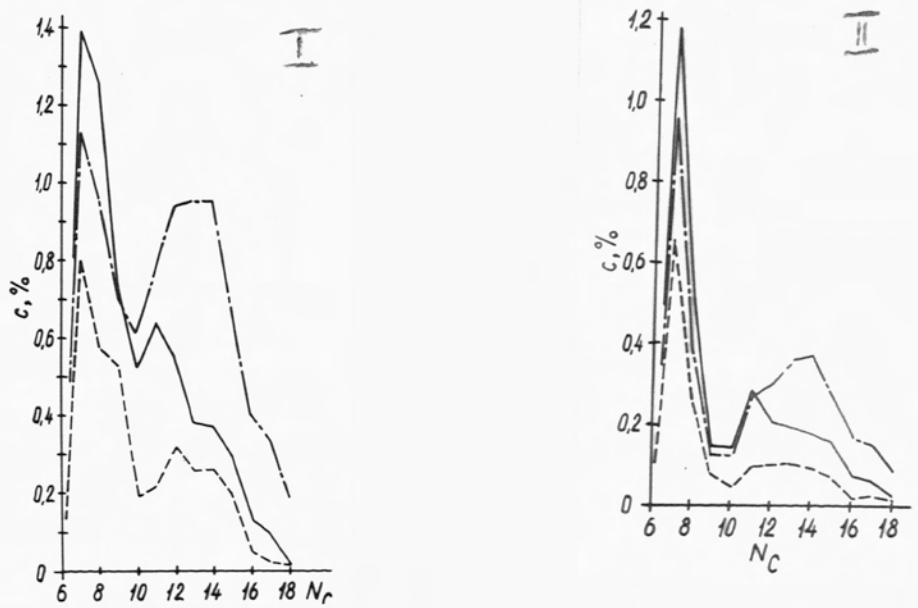


Рис.4.8 $c = f(N_C)$ (на генераторную смолу) для двухатомных фенолов (I) и 5-алкилрезорцинов (II). – – – феноли из дистиллятных фракций смолы; – · – · – и ——— то же с учетом фенолов из дистиллятов коксования, полученных соответственно при выходе кокса 26 и 38 %.

Таблица 4.8

Состав алкилфенолов и водорастворимых алкилрезорцинов из дистиллятов коксования тяжелой смолы на непрерывной установке

Радикал в молекуле оксибензола	Алкилфенолы[1] I	Алкилфенолы[1] II	Радикал в молекуле резорцина	Алкилрезорцины[2] I	Алкилрезорцины[2] II
-	2,9	3,2	-	0,7	0,5
2-Me	5,3	4,9	2-Me	1,4	1,1
3-Me	11,5	11,7	5-Me	24,3	22,5
4-Me	1,9	1,9	2,5-$(Me)_2$	10,4	11,5
2,6-$(Me)_2$ и 2-Et	2,3	1,7	5-Et	16,1	17,6
2,4- и 2,5-$(Me)_2$	15,5	17,7	4,5-$(Me)_2$	13,8	10,9
3,5-$(Me)_2$	13,2	12,5	2-Me-5-Et	4,4	5,2
2,3- и 3,4-$(Me)_2$	5,7	4,3	2,4,5-$(Me)_3$	4,8	4,0
Остальные[3]	41,7	42,1	Остальные	22,6	25,4
Выход, %			Выход, %		
на дистиллят	6,6	7,3	на дистиллят	5,5	9,6
на сырье	0,39	1,10	на сырье	0,32	0,63

I - давление в реакторе - 1 ата, коэффициент рециркуляции - 0, выход кокса 14,1 %.

II - соответственно 3, 1,3 и 27,4.

1) и 2) Соответственно из дистиллятов с пределами кипения 150-250 и 250-360°C

3) C_9 и C_{10} алкилфенолы.

Поэтому выходы главных индивидуальных алкилрезорцинов также повышаются аналогично вышеприведенной зависимости. Например, выход 5-метилрезорцина (B_1 , %) описывается уравнением:

$$B_1 = 0{,}015L - 0{,}016; \qquad \Delta_{ср} = 0{,}011$$

Одновременно с повышением выхода водорастворимых фенолов повышается выход легких одноатомных фенолов. Выход маслорастворимых двухатомных фенолов и 5-алкилрезорцинов при средних выходах кокса близко к выходам из суммарной генераторной смолы, однако при дальнейшем углублении превращения сырья резко снижается (рис.4.8, табл.5.8)

Таблица 5.8

Содержание двухатомных фенолов и 5-алкилрезорцинов в генераторной смоле при различных схемах её переработки,%

Фенолы	I	II	III	IУ
Двухатомные (N_C = 6-I8)	7,63	3,40	8,60	6,36
в т.ч. N_C = 7-9	2,06	I,9I	2,79	3,07
N_C = I0-I4	4,II	I,49	4,23	2,76
5-алкилрезорцины (N_C = 7-I8)	3,7I	I,56	3,58	3,I4
в т.ч. N_C = 7 - 9	I,I0	0,99	I,47	I,82
N_C =I0 -I4	I,87	0,44	I,42	I,0I

I - потенциальный выход из суммарной смолы;

II - выход из дистиллятных фракций смолы, отобранных в количестве 36 % от суммарной смолы;

III и IУ - то же с учетом фенолов из дистиллятов коксования соответственно до выхода кокса 26 и 38 %.

Результаты данного подраздела свидетельствуют о том, что путем коксования тяжелых фракций смолы ресурсы двухатомных фенолов могут быть увеличены примерно в два раза по сравнению с

ресурсами в дистиллятных фракциях смолы, в т.ч. ресурсы водорастворимых алкилрезорцинов в 1,75 раза.

8.3. Ресурсы маслорастворимых алкилрезорцинов [250,370]

Для уточнения ресурсов маслорастворимых алкилрезорцинов кроме пробы I (табл.I.6) был изучен еще ряд проб суммарных фенолов, выделенных из следующих суммарных смол (табл.6.8): I и 2 из смолы опытного газогенератора производительностью 500 т сланца в сутки [411], соответственно при расходе обратного газа 400 кг/т сланца и без него; 3 - из смолы стандартной лабораторной реторты; 4 - то же, в присутствии CaO; 5 - из смолы установки УТТ-500 (май,1972). Результаты анализов приведены в той же таблице и на рис. 5.8 - 7.8.

Фенолы из смолы опытного генератора мало отличаются друг от друга. Но все же наблюдается тенденция понижения содержания как водно- так и маслорастворимых 5-алкилрезорцинов в ряду: промышленный генератор - опытный генератор, режим с обратным газом - опытный генератор, режим без обратного газа. В том же ряду понижается содержание водорода в фенолах. Наивысшее содержание водорода наблюдается в фенолах смолы лабораторной реторты, но это может быть обусловлено тем, что исследовалась только первая щелочная вытяжка из смолы (около 10 % на смолу).

При пересчете на кероген среднее содержание 5-алкилрезорцинов в генераторной смоле составляет примерно I,8-I,9 % (за исключением смолы, полученной на режиме без обратного газа). На основе масс-спектров (табл.5.8) суммарное содержание всех алкилрезорцинов формулы $C_6H_6O_2(CH_2)_n$ примерно в I,4-I,8 раза выше, а всех двухатомных фенолов в 2-3 раза выше.

Таблица 6.8

Характеристика дистиллятов суммарных фенолов

Показатель	I	2	3	4	5
Баланс дистилляции, %					
дистиллят	67,4	66,9	65,2	78,2	78,2
Остаток	27,9	27,7	I9,7	I6,7	I6,7
потери	4,7	5,4	I5,2	5,I	5,2
Молекулярная масса	220	220	202	I97	20I
Элементарный состав,%					
C	77,I4	78,06	77,63	79,I8	78,70
H	8,62	8,6I	9,62	8,00	8,08
O	I4,24	I3,33	I2,75	I2,82	I3,22
Брутто-формула	$C_{I4,I}H_{I90}O_{20}$	$C_{I43}H_{I89}O_{I8}$	$C_{I3I}H_{I94}O_{I6}$	$C_{I30}H_{I58}O_{I6}$	$C_{I32}H_{I62}O_{I7}$
Содержание					
OH-групп,экв/моль	I,7	I,6	I,5	I,3	I,4
двухатомные фенолы по ТСХ, %	40,0[I)]	-	-	20,0	20,0
Содержание - 5-АР,%					
на дистиллят[2)]	20,2	I6,3	23,4	I0,3	I0,5
на смолу[2)]	2,44	I,94	-	0,65	I,88
на смолу с учетом подсмольной воды[2)]	2,64	2,I4	-	0,68	I,9
на кероген[2)]	I,7	I,I	-	0,38	0,9

I) Для пробы 2 в табл. I.6, то же 40 %

2) Для пробы 2 (с учетом проб 4 и 5) в табл. I,6 эти цифры составляют соответственно 23,3; 3,4; 4,0 и 2,0

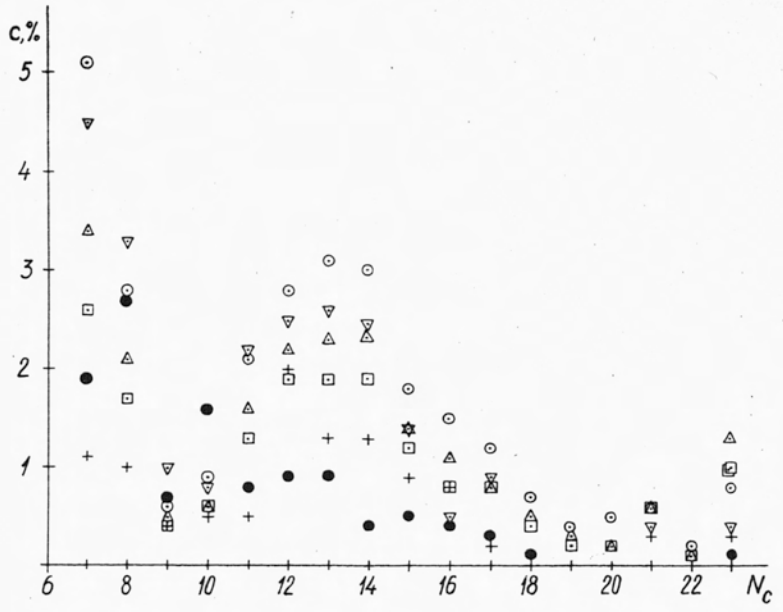


Рис. 5.8 $c = f(N_c)$ 5-алкилрезорцинов в дистиллятах суммарных фенолов. ⊙ – проба 2 из табл. I.6, △ – I, ⊡ – 2, ▽ – 3, + – 4, ● – 5 (все из табл. 6.8).

По данным [269, 272–274], а также по данным наших спектральных измерений можно судить, что состав маслорастворимых фенолов смолы туннельных печей мало отличается от их состава в генераторной смоле.

Состав фенолов, выделенных из смолы полукоксования керогена (80%-ного) в лабораторной реторте, не отличался от состава фенолов, полученных при полукоксовании сланца. Этим подтверждается установленный ранее факт [412], что в условиях полукоксования минеральная часть сланца мало влияет на состав смолы полукоксования.

Фенолы из смолы УТТ характеризуются более низким содержанием водорода и двухатомных фенолов, в т.ч. 5-алкилрезорцинов.

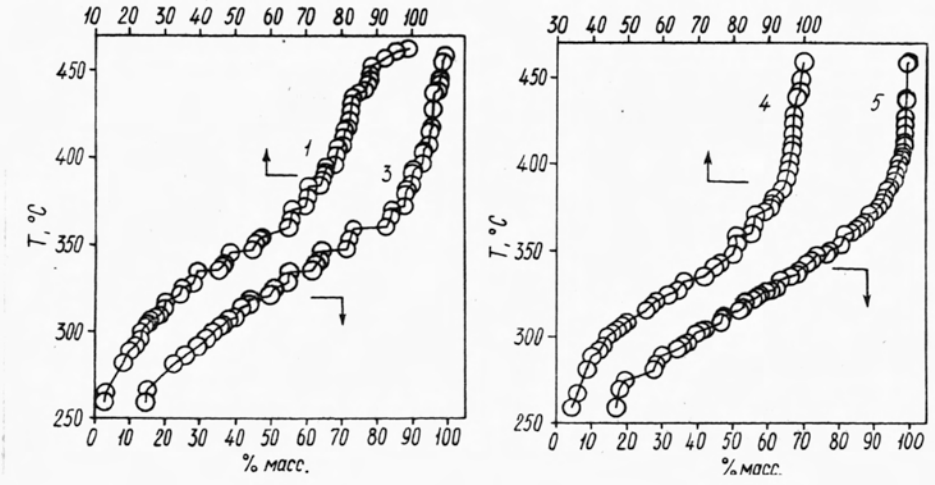


Рис. 6.8. Кривые кипения дистиллятов суммарных фенолов (см. обозначения проб в тексте)

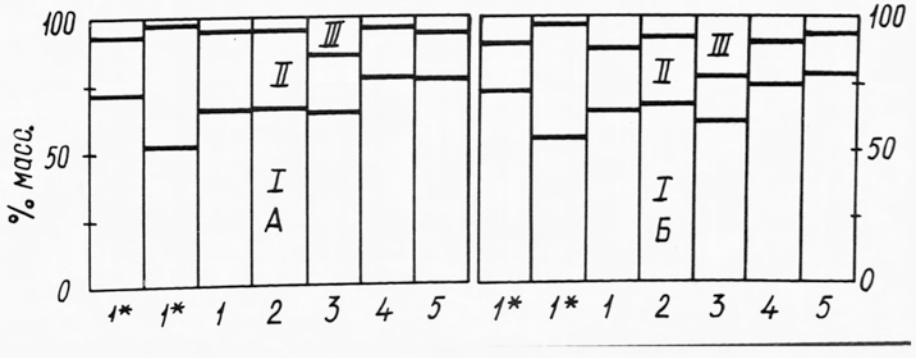


Рис. 7.8. Балансы углерода (А) и водорода (Б) при дистилляции суммарных фенолов. I, II и III – соответственно дистиллят, остаток и потери.

I* – две дистилляции пробы I в табл. I.6

I – 5 пробы из табл. 6.8.

Известно, что свободная окись кальция, содержащаяся в зольном теплоносителе установки УТТ, связывает фенолы как кислые компоненты [413] и ~~уменьшает~~ увеличивает также содержание олефиновых углеводородов в смоле [414]. Селективное уменьшение концентрации двухатомных фенолов отчётливо видно из состава фенолов смолы полукоксования, полученной в лабораторной реторте в присутствии окиси кальция (проба 4). Этим согласуется также сделанное нами ранее наблюдение, о пониженной концентрации 5-метилрезорцина в воднорастворимых фенолах УТТ (см.подраздел 3.I) и интенсивное связывание алкилрезорцинов окисью кальция при температуре 300-400°С (подраздел 4.4.2).

По всей вероятности действие окиси кальция заключается не только в физической адсорбции уже имеющихся фенолов, а является более сложным процессом, где вновь образуются фенолы из более сложных адсорбированных на поверхности окиси структур.

8.4. О возможности выделения концентратов алкилрезорцинов и индивидуальных веществ

8.4.I. Выделение концентрата маслорастворимых алкилрезорцинов [415]

Для выделения концентратов маслорастворимых двухатомных фенолов предложено несколько способов с применением в качестве экстрагентов водноспиртовых [416-418], водно-солевых [419] и водно-этаноламиновых растворов [420] . С точки зрения промышленной организации процесса наиболее приемлемой является дробная последовательная обработка щелочными водными растворами, т.н. парциальное обесфеноливание (см.раздел 6.I) [419, 421-423] . При этом концентрацию и количество щелочи следует выбирать по

составу конкретной обесфеноливаемой фракции, но в общем случае количество щелочи составляло около 20 % от эквивалентного количества по отношению к содержанию гидроксильной группы в смоле. Однако имеются также данные о недостаточной селективности этого процесса относительно двухатомных фенолов [424] . Поэтому мы решили проверить указанный метод в лабораторных и промышленных условиях и выяснить селективность его именно относительно алкилрезорцинов $[C_6H_6O_2(CH_2)_n]$.

Обесфеноливание суммарной смолы вызывает некоторые практические трудности, поэтому в качестве исходного сырья был выбран промышленный дистиллятный мазут из генераторной смолы, кипящей в пределах 250–360°С (содержание фенолов 23,5%). Выход его составляет около 20 % от суммарной смолы.

Лабораторные исследования для составления линейной модели обесфеноливания проводились с применением метода дробного факторного эксперимента (табл. 7.8). Была поставлена задача для 4 переменных:

X_1 – количество едкого натра, % от теоретического;
X_2 – концентрация водного раствора едкого натра, % ;
X_3 – время контакта смолы с раствором едкого натра, τ ;
X_4 – температура обесфеноливания, °С.

В качестве выходных параметров были взяты:

$У_1$ – выход фенолов от фракции смолы, % ;
$У_2$ – средняя молекулярная масса полученных фенолов;
$У_3$ – содержание групп – ОН в полученных фенолах, % ;
$У_4$ – количество групп – ОН на молекулу, экв/моль;
$У_5$ – содержание нейтральных масел в фенолах, %.

Полупромышленное обесфеноливание (опыт 9) проводилось при значении параметров $X_1 = 20$, $X_2 = 6$, $X_3 = 30$ и $X_4 = 75$.

Таблица 7.8

Дробный факторный эксперимент с четырьмя переменными для составления математической модели процесса обесценоливания

Входные параметры		X_1	X_2	X_3	X_4
Нулевой уровень		20	8	I,0	60
Интервал варьирования		5	2	0,25	I5
Выходные параметры (в.п.)		y_1	y_2	y_3	y_4	y_5
Значение в.п.	опыт I	4,90	2I0	I5,00	I,85	2,58
–"–	2	6,30	2I8	I5,I5	I,94	I,40
–"–	3	4,92	207	I4,90	I,8I	2,66
–"–	4	8,37	230	I4,30	I,93	2,44
–"–	5	5,57	209	I5,00	I,84	3,48
–"–	6	8,I4	2I7	I6,I0	2,05	2,64
–"–	7	6,46	2I3	I3,95	I,75	4,92
–"–	8	8,65	220	I4,I0	I,82	3,2I
–"–	9	5,35	206	I5,5	I,88	5,6

Для каждого выходного параметра на ЭВМ "Наири" рассчитывалось линейное уравнение регрессии (звездочкой отмечены факторы, для которых $S^2 > S^2_{кр}$).

$$y_1 = 0{,}24\,X_1^* + 0{,}2I\,X_2^* + 2{,}20\,X_3^* - 0{,}02\,X_4 - 0{,}82; \quad \Delta = 0{,}19$$

$$y_2 = I{,}I5X_1^* + I{,}00X_2 - 3{,}00X_3 - 0{,}I3X_4 + I95{,}3; \quad \Delta = 31{,}6$$

$$y_3 = 0{,}02X_1 - 0{,}25X_2^* - 0{,}I0X_3 - 0{,}002X_4 + 16{,}32; \quad \Delta = 0{,}87$$

$$y_4 = 0{,}0I2X_1 - 0{,}023X_2 - 0{,}035X_3 - 0{,}00I4X_4 + I{,}93; \quad \Delta = 0{,}007$$

$$y_5 = -0{,}I0X_1 + 0{,}20X_2 + 2{,}59X_3 - 0{,}0I5X_4 + I{,}63; \quad \Delta = 0{,}15$$

Полученные результаты показывают, что на выход и качество фенолов влияют в основном количество и концентрация подаваемой щелочи. Зависимости выходных параметров $У_4$ и $У_5$ от условий обесфеноливания статистически доказать не удалось. Это может быть обусловлено тем, что все значения выбранных входных параметров процесса лежат в оптимальной области.

Таким образом, обесфеноливание принятой фракции следует провести при расходе щелочи 20–25 % от теоретического и концентрации ее водного раствора 6–8 %. Для обеспечения хорошего отстоя феноляторов от смолы время контакта ее с раствором щелочи желательно держать в пределах 0,5–0,75 ч., температуру обесфеноливания 70–75°С.

В аппарате пленочного типа, обеспечивающем минимальную длительность нагрева и низкое остаточное давление, выделенные фенолы перегоняются с выходом не менее 80–90 % (средние данные трех перегонок). На промышленной кубовой установке выход фракции значительно меньше (табл. 8.8).

Проведенные опыты подтвердили данные работы [422] о селективности процесса относительно двухатомных фенолов и показали возможность выделения из промышленной мазутной фракции смолы 5–6 % концентрата алкилрезорцинов [$C_6H_6O_2(CH_2)_n$, где n = 1–10] с содержанием последних 55–60 % (в т.ч. 5-изомеров около 50 % (см. табл. 4.6 и 6.6). Общее содержание двухатомных фенолов в концентрате около 80–90 %, что составляет 60–70 % от всех двухатомных фенолов фракции.

Выделение двухатомных фенолов водными растворами аммиака, гидроокиси бария и водой при температуре 180°С (под давлением около 15 ати) не имеет преимуществ перед их выделением водным раствором гидроокиси натрия. Сравнение распределения 5-алкилрезорцинов в соответствующих концентратах фенолов показано на рис. 8.8.

Таблица 3.3

$c = f(N_c)$ для фракции концентратов алкилрезорцинов (^{0}C при 760 мм рт.ст) из опыта 9 и суммарного концентрата из опыты I0

N_c	9		I0 I)	N_c	9		I0 I)
	270-320	>320			270-320	>320	
<7	8,0	2,I	I,2	I4	2,I	9,6	3,0
7	I2,3	I,7	9,4	I5	0,5	0,9	0,7
8	I3,8	2,8	I2,6	>I5	-	0,7	0,I
9	6,3	I4,7	3,8	Σ	I00,0	I00,0	I00,0
I0	5,3	I5,9	9,0	в т.ч. 5-АР	52,7	58,9	5I,3
II	I5,2	23,6	I6,I	$M_{гх}$	I60	I90	-
I2	I2,5	26,3	I8,8	$M_{экс}$	I65	I95	I8I
I3	5,0	I9,5	6,0	Выход,% 2)	40,5	I9,5	-

I) Фенолы, извлеченные водой (I:I) при I80^{0}C (I5 ати) в количестве 3,4 % от дистиллятного мазута.

2) Перегонка на промышленной кубовой установке (90 мм рт.ст).

Количество выделенных последним способом двухатомных фенолов составляет около 0,9-I,0 % от суммарной смолы. С привлечением дизельной фракции - это количества I,2 - I,3 %. Вместе с водорастворимыми двухатомными фенолами суммарный выход доходит до 2,7-2,8 % (или в пересчете на 5-алкилрезорцины - около I,3-I,4%). Это составляет соответственно около 30 % от всех двухатомных фенолов, кипящих примерно до 460^{0}C (по данным ГЖХ), или около 40 % от всех 5-алкилрезорцинов. Более полное извлечение маслорастворимых алкилрезорцинов достигается, с одной стороны, дальнейшим повышением селективности их выделения, а с другой - более глубо-

ким отбором дистиллятных фракций смолы с применением вакуума (при атмосферном давлении сумма дистиллятных фракций составляет около 36 % от смолы) или обесфеноливанием суммарной смолы.

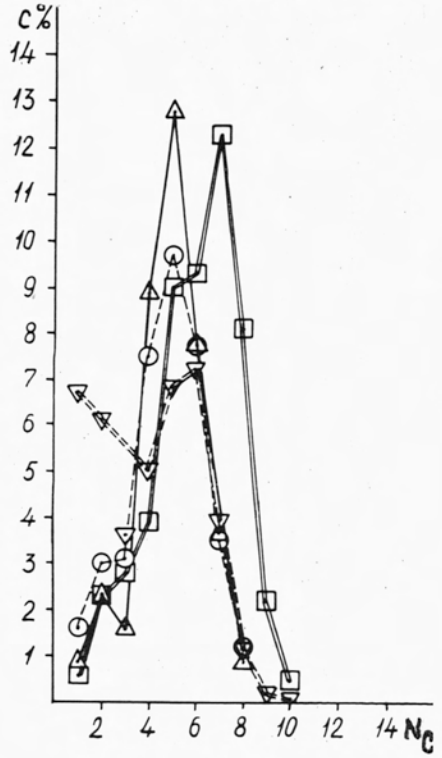


Рис. 8.8. $c = f(N_c)$ для 5-алкилрезорцинов в концентратах, выделенных водными растворами гидроокиси бария (⊙), аммиака (△), натрия (⊡) и водой (▽, при 180°С)

8.4.2. О выделении индивидуальных веществ [425–428]

При разделении в аналитических целях путем ректификации и газовой хроматографии эфиров спиртовых фенолов попутно были получены данные, позволяющие судить о возможности применения этих методов для выделения некоторых индивидуальных веществ или их групп. Ниже кратко рассматриваются полученные результаты с указанной точки зрения.

Данные ректификации водорастворимых (в колонке с 10 т.т.) и маслорастворимых двухатомных фенолов, выделенных растворами уксуснокислого калия по [418] (в колонке с 17 т.т.) в виде термически устойчивых и аполярных ТМС-эфиров показывают (рис.9.8), что из первых удалось выделить концентрат 5-алкилрезорцинов с содержанием основного вещества свыше 95 (99) %, и концентраты 5-этил-, 2,5-диметил- и 4,5-диметилрезорцина с содержанием основного вещества около 55–85 (75–75) % (в скобках указана частота

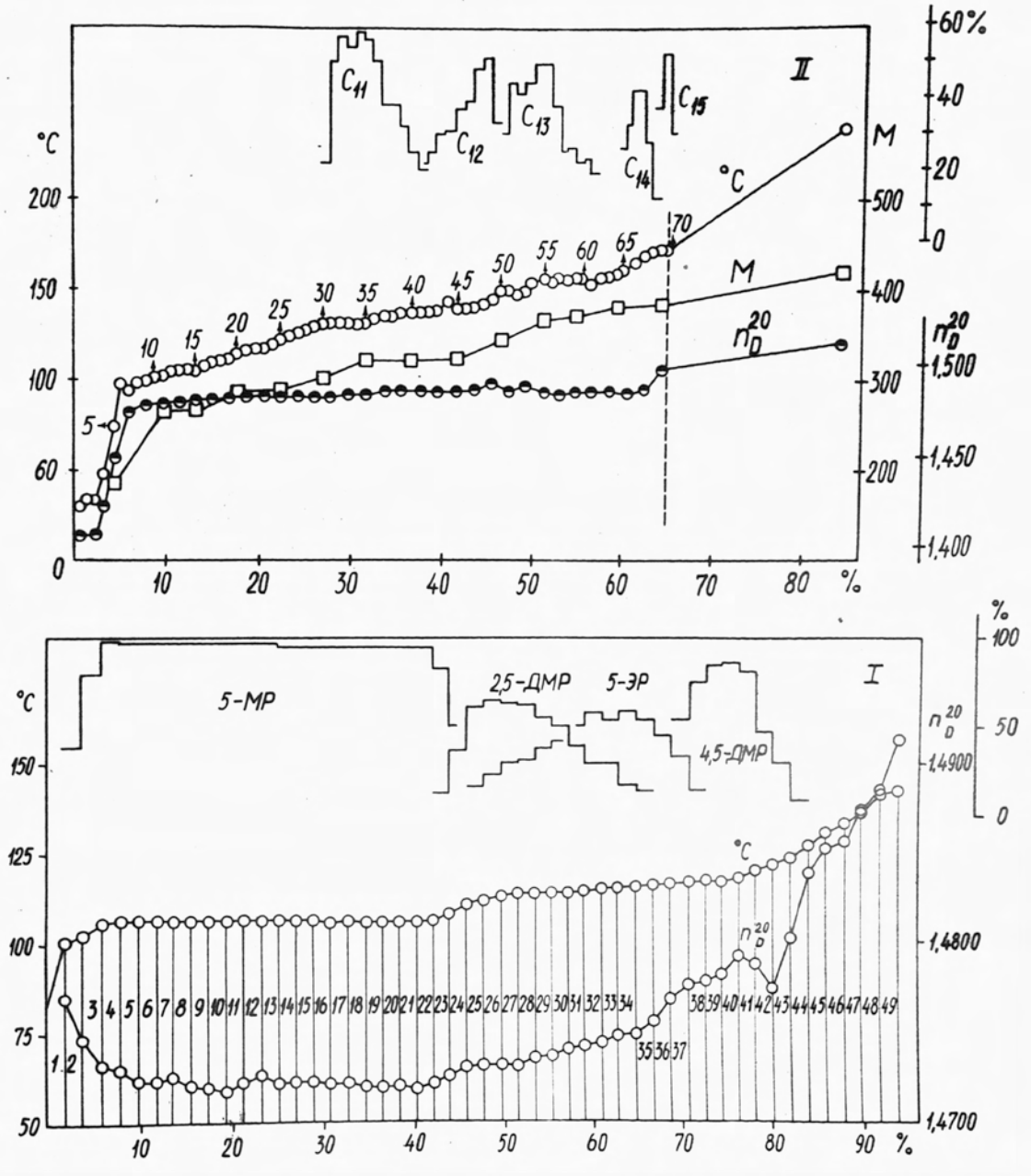


Рис. 9.8. Результаты ректификации водорастворимых (I) и маслорастворимых алкилрезорцинов (II) в виде ТМС-эфиров и содержание индивидуальных веществ в фракциях (на рисунке указаны номера фракций).

полученных после гидролиза и перекристаллизации кристаллических фенолов). Содержание основного вещества в концентратах 5-н-алкилрезорцинов с N_C = 5 – 9 ниже (40–60 %) и их не удалось после гидролиза перевести в кристаллическое состояние.

Эти результаты, а также успехи процессов ректификации [429] и препаративной газовой хроматографии [430] свидетельствуют о возможности выделения в препаративных количествах индивидуальных алкилрезорцинов из сланцевых фенолов.

Способ выделения из водорастворимых сланцевых фенолов путем селективной кристаллизации 5-метил- и 2,5-диметилрезорцинов [431], разработанный с применением аналитических результатов данного исследования, следует рассматривать как основной метод получения этих веществ в крупном масштабе. Однако в дальнейшем для повышения чистоты и расширения гаммы выделяемых фенолов (особенно в сторону повышения n_c) выгодно комбинировать метод кристаллизации с указанными выше методами.

С использованием известного свойства оксинафталинов – образовывать действием метанола в кислой среде Ме-эфиров [158] – были селективно выделены монооксинафталины в виде Ме-эфиров как группа веществ из фракции фенолов с пределами кипения 270–325°С смолы камерных печей, промышленного дистиллята коксования (до выхода кокса около 17 %) и смолы УТТ-500 соответственно в количестве 51, 60 и 44 %. По данным ГЖХ выделенные концентраты содержались 25–35 % 1- и 2-метоксинафталинов (примерно в равных количествах), а остальная часть представляла собой алкилметоксинафталины с n_c = 1 – 3 (см. УФ-спектры на рис. 5.12).

Следует отметить, что среди оксинафталинов, в противоположность алкилрезорцинам, отсутствуют ярко выраженные главные индивидуальные соединения и поэтому выделение последних затруднено (кроме первых членов гомологических рядов). Однако учитывая, что

разделение оксинафталинов от других одноатомных фенолов хроматографическими методами вызывает определенные трудности (см.например [291, 432] и подраздел 6.4.). Этот метод является полезным при препаративном и аналогичном выделении оксинафталинов в виде Ме-эфиров как группы веществ. Отметим, что метоксинафталины легко гидролизуются с высокими выходами действием концентрированного раствора гидроокиси калия.

8.5. Перспективы производства сланцевых алкилрезорцинов [433]

Согласно результатам данной работы суммарные смеси двухатомных фенолов, извлеченных селективно из сланцевой смолы как водой, так и водным раствором гидроокиси натрия, содержат ярко выраженные главные индивидуальные компоненты – в основном 5-н-алкилрезорцины. Поэтому, они могут быть отнесены к тем немногим полупродуктам переработки сланцев, которые действительно представляют интерес как источник сырья для современной химии, базирующейся на мономерах и несложных дефинированных смесях.

Несмотря на это, до сих пор основное количество вырабатываемых водорастворимых фенолов реализуется без переработки в суммарном виде как товарный продукт "фенолы сланцевые суммарные из смольных вод" (ТУ 38-9-40-69) и используется для производства синтетических дубителей СПС и № 12 и клеевой смолы ДФК-8. Получить более качественные продукты из суммарных фенолов не представляется возможным, так как последние содержат наряду с ценными алкилрезорцинами нежелательные примеси (одноатомные фенолы, нейтральные масла, мезо и др.).

Уровень действующей цены (310 руб/т) на эти фенолы установлен по их потребительской ценности как суммарных фенолов, для производства указанных дубителей и клеевой смолы. Если учесть, однако, что переработка горючих сланцев является комплексным производством, рентабельность которого обеспечивается частично за счет индивидуальных льготных цен на основании топливные продукты [434], то указанная оптовая цена не отражает истинные затраты на производство суммарных водорастворимых фенолов. Эти затраты на самом деле по существу значительно больше.

В настоящее время является общепринятым мнение, что для обеспечения самоокупаемости сланцепереработка должна развиваться в направлении предпочтительной выработки продуктов, имеющих более высокую потребительскую стоимость и более весомое значение в удовлетворении определенных потребностей в народном хозяйстве. В решении этой задачи водорастворимые фенолы, благодаря именно их удачному химическому составу, должны играть немаловажную роль.

Структура 5-н-алкилрезорцинов в первом приближении весьма выгодна для замены резорцина как химического сырья, а в практике является более ценным сырьем по сравнению с резорцином. В настоящее время установлено, что сланцевые алкилрезорцины, при условии их выделения в достаточно чистом виде, являются качественным сырьем для производства многих квалифицированных продуктов (эпоксидные и др. клеевые смолы [233, 435]) и могут во многих синтезах заменить дорогостоящий и дефицитный технический резорцин (резорциновые смолы, вспомогательные химикаты для полимеров и эластомеров и др. [436 - 438]).

В части промышленного выделения алкилрезорцинов из суммарных водорастворимых фенолов в сланцеперерабатывающей промышленности сделаны уже первые шаги. На СПК им.В.И.Ленина освоена их вакуумная ректификация. Правда, пока на кубовой установке периодического дей-

ствия с общим выходом дистиллятных фракций всего 60–65 %, но уже разработан и более современный способ ректификации в аппаратах пленочного типа [439], позволяющий увеличить выход дистиллята до 80–90 % от суммарных фенолов. Начато освоение дистиллятной фракции алкилрезорцина 275–290°С в производстве высококачественных резорциновых и дифенолкетонных клеевых смол, химикатов для резины и др., а фракции выше 290°С в производстве эпоксидных смол.

Дистиллированные алкилрезорциновые фракции, хотя и представляют собой уже более дефинированное сырье по сравнению с суммарными феполами, все еще относительно сложны по составу и не позволяют в более сложных синтезах заменить резорцины. В связи с этим Институтом сланцев разработана технология выделения кристаллических концентратов 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина, а также технически чистого 5-метилрезорцина с содержанием основного вещества более 95 % [431]. Такие чистые продукты могут найти применение уже при синтезах еще более квалифицированных продуктов, таких как красители, фармацевтические продукты, высокоэффективные химикаты для полимерных материалов и др.

Указанные выше работы по разработке различных продуктов на базе сланцевых алкилрезорцинов проведены с использованием результатов данной диссертации.

В свете вышеизложенного представляется целесообразным в перспективных схемах использования и переработки сланцевых водорастворимых фенолов отказаться от их использования в суммарном виде и в качестве химического сырья выпускать алкилрезорцины только в виде дистиллятных фракций и кристаллических продуктов. Опытные данные показывают, что при полной переработке суммарных водорастворимых фенолов выход кристаллических концентратов 5-метилрезорцина и дистиллятных фракций алкилрезорцина составляет соответственно 15–25 и 45–50 %, что охватывает почти весь потенциал ценных алкилрезор-

цинов, содержащихся в исходных суммарных фенолах. Подобные схемы уже осуществлены и оправдали себя за рубежом, например, в Англии фирмой "Коулайт", где двухатомные фенолы полукоксования каменного угля перерабатываются путем высокоэффективной ректификации в сочетании с многократной кристаллизацией, с получением концентратов пирокатехина и производных резорцина [440].

В условиях СПК им.В.И.Ленина, где имеется наиболее развитая схема переработки сланцевых смол, выход суммарных водорастворимых фенолов составляет около 2,3 % от газогенераторной и 4 % от камерной смолы. С учетом дальнейшего развития процесса коксования, что дает дополнительное количество алкилрезорцинов, а также извлечение в перспективе и более высокомолекулярных алкилрезорцинов общий выход двухатомных фенолов может составлять не менее 4-5 % от смолы. По сравнению с другими продуктами сланцепереработки (топочное масло, масло для пропитки древесины, электродный кокс и т.п.), составляющими до 90 % от смолы, доля алкилрезорцинов все же небольшая. Естественно, что при реализации их в суммарном виде по действующей цене 310 руб/т, удельное значение алкилрезорцинов в стоимости всей продукции также относительно небольшое. Так, по недавно опубликованному расчету эффективности расширения производства генераторной смолы на СПК им.В.И.Ленина [441], при общей стоимости продукции около 30 млн.руб. суммарные водорастворимые фенолы составляют всего 5,6 млн.руб. или 18,5 %. Поэтому, вполне понятно, что водорастворимые фенолы рассматривались до сих пор как относительно выгодный, но все же побочный продукт сланцепереработки. При полном освоении переработки сланцевых водорастворимых фенолов с получением только дистиллированных и кристаллических концентратов алкилрезорцинов, пригодных частично или полностью заменить технический резорцин, положение в корне изменится. В таком случае доля алкилрезорцинов в общей стоимости продукции переработки сланцев

может приближаться к 40-50 %. Если же алкилрезорцины будут частично использоваться на самих сланцеперерабатывающих предприятиях для синтеза уже конечных продуктов, то доля стоимости алкилрезорциновой продукции будет уже выше.

Высокая потребительская ценность и значительная доля алкилрезорцинов в продукции переработки сланцев позволит отказаться от искусственного отнесения на топливные продукты затрат, не покрываемых в настоящее время стоимостью получаемой продукции по действующим оптовым ценам промышленности и перейти на распределение затрат между продуктами в соответствии с их потребительской ценностью. Это, в свою очередь, позволит отказаться от льготных цен на топливные продукты и обеспечить самоокупаемость сланцеперерабатывающей отрасли.

Таким образом, алкилрезорцины становятся одним из перспективных основных продуктов, во многом определяющим эффективность, а в дальнейшем, возможно, и целенаправленность технологических процессов термической переработки сланца-кукерсита.

9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

9.I. Синтезы

9.I.I. Получение 3,5-диметокси и 3,5-диацетоксибензойных кислот (соответственно I и II).

В трехгорлую колбу объемом 5 л, снабженную термометром, обратным холодильником и стеклянным фильтром № I для подачи кислорода загружалось 813,0 г ледяной уксусной кислоты, 13,6 г уксуснокислого кобальта(тетрагидрата), 6,8 г бромистого натрия и 14,7 г метилэтилкетона. Температура смеси поднималась при помощи инфракрасной лампы до 95±2°С. Прибавлялось 32,7 г свежеректифицированного 3,5-диметокситолуола и смесь продувалась кислородом со скоростью 35 л в час в течение 3,5 часов. После этого I осаждался прибавлением I5%-ного раствора хлористого натрия в соотношении I:5. Сырая кислота промывалась на фильтре эфиром до серо-белого цвета. Получалось 23,4 г (59,7 %) I с точкой плавления I79,5-I80°С (ожидаемая I85-I86°С). В УФ-спектре максимумы около 250 и 302 нм. Чистота по ГЖХ - 98 % (после метилирования диазометаном, колонка Ia в табл. 2.9). Окисление I,04 г 3,5-диацетокситолуола проводилось аналогично. После окисления реакционная смесь выпаривалась почти досуха, растворялась в воде и затем продукт экстрагировался эфиром. Экстракт сушился над серно-кислым натрием и сольвент удалялся в вакууме. Сырая кислота промывалась бензолом (7 мл/г). Было получено 0,54 г белого вещества (II) с точкой плавления I56°С (ожидаемая I60°С). Чистота 88 % (по ГЖХ).

9.I.2. Проведение опытов с участием алкилов лития

Проведение реакции алкилов лития с 3,5-диметоксибензилхлоридом (R_1Cl). R_1Cl получался из I путем восстановления алюминий

гидридом лития с последующим хлорированием хлористым тионилом по [442].

Алкилы лития получались из соответствующих хлоридов и металлического лития по [38] в виде растворов в петролейном эфире (40-70°С) с выходом 60 %. Их содержание в растворе определялось по разнице между общей и остаточной щелочностью, оставшейся после реакции с хлористым бензилом.

В четырехгорловую колбу объемом 20 мл, снабженную термометром, взвешивалось 55-75 мг R,Cl и 10-30 мг 3,5-диметоксигептилбензола (внутренний стандарт для ГЖХ). Затем добавляли из бюретки нужные количества растворителей, продували колбу гелием и прибавляли из бюретки в противотоке гелия раствор алкиллития. В случае необходимости колбу охлаждали на ледяной бане. После проведения реакции добавлялось 5 мл воды и определялось содержание остаточного литийорганического соединения путем титрования 0,1 н раствором соляной кислоты. Затем водный слой подкисляли и кипятили при перемешивании 20 мин на водяной бане для гидролиза остаточного R,Cl . После этого смесь экстрагировалась эфиром и анализировалась методом ГЖХ (колонка 1в в табл. 2.9). Главные продукты реакции идентифицировались снятием ИК- и УФ-спектров. В спектрах 1,2-бис-(3,5-диметоксифенил)-этана наблюдались максимумы 690-700, 800-830 $см^{-1}$ и 272-274, 278-280 нм.

3,5-диметоксибензиллитий получался действием металлического лития на метиловый эфир соответствующего спирта по [443].

Гомогенное метиллирование 3,5-диметокситолуола комплексом бутиллития с ТМЭДА-ом. В трехгорловой колбочке, находящейся на магнитной мешалке и снабженной термометром и обратным холодильником, взвешивалось 0,51 г (4,4 ммоля) ТМЭДА [444] и в потоке инертного газа добавлялось 3,1 мл 1,42 м раствора бутиллития в н- гексане. После добавления 0,59 г (3,9 ммоля) I раствор окра-

шивался в желтый цвет. После прибавления I,0 мл (9,6 ммоля) хлористого бутила проводили реакцию сочетания при температуре 70°С в течение двух часов. Подкисленная и разбавленная эфиром реакционная смесь промывалась щелочью, водой и высушивалась над сернокислым натрием. Выход эфиров 5-метил- 2-бутилрезорцина и 5-амилрезорцина составил соответственно 48 и 2 % (по ГЖХ, колонка Iв табл. 9.9). При дистилляции был выделен эфир 5-метил - 2-бутилрезорцина (82-86°С/3 мм рт.ст.), в ^{1}H-спектре которого имелись сигналы (м.д.) : 0,90 (CH_3), I,28 ($/CH_2/_2$), 2,I7 (α - CH_3) 2,37 (α -CH_2), 3,58 ($/OCH_3/_2$), 6,0 ($/C_{ар}H/_2$).

9.I.3 Получение 5-н-децилрезорцина

В трехгорловой колбе, снабженной металлической сегментной мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, диспергировали 3,0 г (I32 мг-атома) натрия в растворе 3,72г (24,5 ммоля) 3,5-диметокситолуола в 49 мл сухого н-октана при температуре I05-II0°С. Скорость вращения мешалки - I2000 об/мин. Диспергирование натрия и последующая реакция проводились в атмосфере гелия. После охлаждения реакционной смеси до 70°С к ней каплями прибавляли 25,I г (98,8 ммоля) сухого иодистого нонила в течение 30 минут при скорости перемешивания 6000 об/мин и температуре 70 ($\pm$2)°С. Реакционную смесь перемешивали еще 45 мин. при такой же температуре. После охлаждения непрореагировавший натрий и натрийорганические соединения разлагали при осторожном прибавлении воды. После отделения водного слоя промывали реакционную смесь I0%-ным раствором щелочи и водой. Выход диметиловых эфиров 5-н-децилрезорцина - 38 %, 5-метил-2-н-нонилрезорцина - I0 % и 2-нонил-5-децилрезорцина - II % (по ГЖХ на колонке Iс в табл.2.9).

в качестве внутренних стандартов применялись гексадекан и трикозан). Реакционную смесь нескольких опытов разделяли ректификацией в колонке с I5 т.т. (при остаточном давлении 5 мм рт.ст.). Выход фракций эфира 5-децилрезорцина чистотой выше 94 % составил 7I % от ректифицируемой смеси.

Деметилирование проводилось по известной методике при 6-часовом кипячении 8,2 г (30 ммоля) диметилового эфира 5-н-децилрезорцина в смеси с 20 мл (I80 ммоля) свежеперегнанной бромистоводородной кислоты и 75 мл уксусного ангидрида. Получали 6,5 г сырого 5-н-децилрезорцина (выход 88 %). 6,2 г сырого продукта дистиллировала при I50-I60°C/0,4 мм рт.ст. и перекристаллизовывали из н-гексана. Получали 4,9 г 5-н-децилрезорцина чистотой 97% (выход при очистке 79%). Суммарный расчетный выход составил I8 %, считая на исходный эфир 5-метилрезорцина.

Побочный Ме-эфир 5-ундецилрезорцина выделялся методом ГЖХ (колонка Iф в табл. 2.9) из фракции, полученной при ректификации основного продукта эфира 5-децилрезорцина с содержанием первого 53 %.

При наблюдении по времени за ходом реакции метиллирования-алкилирования из реакционной колбы с помощью специальной пипетки отбирались пробы по I мл и анализировались как указано выше. При проведении серии опытов с варьированием параметров реакционную смесь перемешивали после добавления алкилгалогенида в течение I5 мин.

9.I.4. Получение 2-н-пропилрезорцина (I).

Из 40,5 г (0,29 моля) ректифицированного I,3-диметоксибензола с содержанием основного вещества 93 % (по ТЖХ на колонке 2 табл. 2.9) был получен путем реакции с фенилли тием по общеизвестному способу I,3-диметокси-2-литийбензол в виде раствора в 225 мл

диэтилового эфира. В колбу добавлялось 250 мл сухого толуола и основная часть диэтилового эфира отгонялась. После этого добавлялись 52 мл (0,54 моля) свежеперегнанного иодистого пропила и смесь кипятили под обратным холодильником, пока проба с кетоном Михлера не давала отрицательный результат (5 часов). Охлажденная реакционная смесь вливалась в воду, органический слой отделялся, промывался водой, сушился над сернокислым натрием, толуол отгонялся и сырой продукт перегонялся. Выход дистиллята(104-106°С при 10 мм рт.ст) с содержанием диметилового эфира I 94 % (по данным ГЖХ) составил 34,8 г (66,0 % на исходное вещество). Из 21,7 г этого диметилового эфира было получено общеизвестным способом гидролиза - действием бромистого алюминия в кипящем бензоле - 17,2 г (94 %) сырого I. 15,9 г сырого продукта перегонялось на остаточном давлении 8 мм рт.ст. и было получено 13,34 г (83,9%) дистиллята. При перекристаллизации 7,02 г этого дистиллята в четыреххлористом углероде получилось 6,94 г (98,9 %) чистого I (по данным ТЖХ содержание основного вещества 99 %). Суммарный счетный выход составил 30,7 % на исходный резорцин.

Остальные 2-алкилрезорцины получались аналогично.

9.2. Хроматографические и спектральные измерения

9.2.1. Газо-хроматографические измерения

Применяемые основные колонки, их рабочие условия и хроматографы приведены в табл. 1.9 и 2.9.

Значения J_g определялись на колонке 1е (табл. 2.9). Количество нанесенной неподвижной фазы определялось методом прокаливания [123]. Состояние и количество неподвижной фазы проверялось по величинам индекса бензола и удельного удерживаемого объема н-де-

Таблица I.9

Характеристика основных газо-хроматографических колонок (см. табл. 2.9)

№	НФ, количество в %, размеры колонки, см	Носитель и его размеры, мм	n[1]	Применение
I	Ап. L, I5, 0,3х(30–300)	Хромотон, N–Aw–DMCS 0,I8–0,25	2130[2]	Ме- и ТМС-эфиры фенолов и кислот
2	Ап. L, I0; 0,3х620	Шималит F 0,I8–0,25	–	Фенолы
3	Ап. L, I0; 0,3хII0	Хромосорб W	2000[2]	Ме- и ТМС-эфиры фенолов
4	АП. L, стальной 0,02х5000	капилляр	26400[3]	Ме-эфиры фенолов
5	ПЭГС, I5; 0,4х200	Хроматон N–Aw–DMCS		ТМС-эфиры фенолов
6	Ап. М, I5; 0,3х600	Хромосорб W 0,I8–0,25	6000[4]	Ме-эфиры фенолов
7	ПЭГ[5]–4000, I5; 0,3х600	К-2 0,I0 – 0,20	–	Ароматические углеводороды
8	ПЭГА, I5; 0,6х300	То же	–	Ме-эфиры фенолов
9	Ап. М, 5; 0,6х200	Хромосорб W	–	Ме-эфиры фенолов
I0	ТКФ[6], стальной 0,02х5000	Капилляр,	2I000[7]	Ме-эфиры фенолов
II	ПЭГС, I5; 0,4х600	Хромосорб W	–	То же

I) Число теоретических тарелок.

2) По додекану, см. I *d* в табл. 2.9.

3) То же при I60°С

4) То же при 200°С

5) Полиэтиленгликоль.

6) Трикрезилфосфат.

7) По додекану при I50°С.

Таблица 2.9.

Рабочие условия газо-хроматографических колонок

№, (длина, м)	Температура, °С	ГН[1], скорости (мл/мин) и давление (атм)	Детектор хроматограф	Скорость бумаги, мм/час
Ia(I,I)	I80	He, 40; I,2	ДИП, GC-IC	I50
Iв(I,4)	I45 $\overset{4}{-}$[2] 260	То же	Кат, то же	то же
Ic(I,I)	I30-250	То же	То же	то же
Id(I,I)	60 $\overset{2}{-}$ 320	то же	то же	600
Ie(2-3)	80-250	He, 40;	Кат, ВХ[3]	200
If(I,I)	I30 $\overset{2}{-}$ 320	He, 40;	Кат, GC-IC	I50
Ig(0,3)	I20 $\overset{30}{-}$ 320	He, 40; 0,6	то же	то же
Ii(2,0)	I30 $\overset{8}{-}$ 330	He, 40	Кат, AGK-6	200
2	I80-200	N_2, 70; I,6	ДИП, GC-IC	I50
3	I30 $\overset{2}{-}$ 320	He, 40; I,2	Кат(ДИП), GC-IC	600
4	I60 $\overset{2}{-}$ 300	N_2, 0,I4[4]	ДИП, Цвет-4	360
5	I30-I90	He, 40;	ДИП, AGK-6	200
6	I80-200	H_2, 80; I,8	Кат, УХ-I	60
7	I00-I40	H_2, 75; I,8	то же	то же
8	200	H_2, 75; I,3	то же	то же
9	I80	H_2, 75; 0,9	то же	то же
I0	I50	He, 0,1[4]; I,2	ДИП, Цвет-А-67	I20
II	I90	H_2, 70; I,8	Кат, УХ-I	60

I) Газ-носитель.

2) Скорость программирования температуры, °/мин.

3) Вырухром, модель IA.

4) Линейная скорость, м/сек, деление потока I:20.

кана. Соблюдались общепринятые меры предосторожности [445]. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,1^{0}$C. Газом-носителем служил гелий, скорость которого измерялась пенным измерителем с точностью до 0,2 мл/мин и составляла около 40 мл/мин (применялся регулятор скорости потока). В испаритель подавалась смесь исследуемого соединения с двумя н-парафинами в количестве 0,5-2,0 мкл. Для каждого соединения определяли удерживаемые объемы и индексы Ковача при 4-6 температурах в интервале 50^{0}. Время выхода засекалось секундомером с точностью 0,1 сек. Значения S_J для уравнения $J = a + bT$ находились в основном в пределах 0,2 - 2 единицы.

Значения J_n и Q определялись на колонке 3 табл. 2.9. Температура детектора 320^{0}, испарителя 400^{0}C. Температура колонки программировалась со скоростью 2(J_n) и 4(Q) градуса в минуту (по ртутному термометру 1,9 и 3,5 о/мин). Измерения проводились по 10-20 раз. При расчетах мольных откликов учитывалось изменение скорости потока газа-носителя [122]. В качестве стандартов применяли соответственно либо метиловый $Q_M = 166 \pm 5$ относительно бензола), либо триметилсилиловый ($Q_M = 190 \pm 3$) эфир 3,4-ксиленола. Ниже приводятся температуры выхода н-парафинов в условиях опыта из одной хроматограммы (при повторных анализах они несколько колебались), начиная додеканом и кончая трикозаном в ^{0}C: 125,6; 131,0; 138,8; 147,0; 155,8; 165,3; 176,9; 187,3; 197,3; 206,9; 215,5; 224,2; 233,3; 241,4; 249,2; 256,9; 264,2; 271,1; 280,0.

При количественном анализе сланцевых маслорастворимых фенолов в качестве стандартов применялись 3,4-ксиленол, 5-метил-, 5-децил- и 5-тетрадецилрезорцин (до 4 стандартов на одну пробу). Отсутствие потерь при переключении колонок прибора АГК-6 было проверено анализом искусственной смеси (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Результаты анализа искусственной смеси на двухступенчатом хроматографе AGK-6

Ме -эфир фенола	Относительное содержание		
	истинное	определено	
		I колонка кат	I +II колонка ДИ
5-Метил Р[1]	I,00	I,00	I,00
I-Нафтол	I,I9	I,05	I,43
5-Гептил Р	I,38	I,24	I,I2
5-Децил Р	I,I7	0,98	I,30

I) Р - резорцин

При определении m_6 суммарная проба, выходящая из колонки, улавливалась на стеклянную трубочку заполненную активированным углем. Пример одной серии опытов: вес адсорбера при прохождении рабочего цикла (см. Ih в табл. 2,9) без подачи пробы 8,2I98; 8,5934; 8,4598; 8,2I9I г; то же соответственно при подаче пробы в количестве 22,0 мг: 8,24I8; 8,6I54; 8,48I2; 8,2273 г; m_6=0,98.

Для снятия УФ-, ИК- и ^{1}Н-спектров разделенные компоненты улавливались соответственно в этанол (I мл), KBr (0,2 г) и CCl_4 (I мл).

9.2.2. Жидкофазное хроматографирование

Хроматографирование на тонком незакрепленном слое проводилось в основном на пластинках размером 20х24 см. Толщина слоя при аналитическом и препаративном разделении составляла соответственно

0,5 и 2,0 мм, а величина пробы 0,I–I0 и I00–200 мг. Окись алюминия (для хроматографии) подготовилась по [293], а затем к осушенной окиси добавлялось 4–I0 % воды (подготовка необходима для удаления пыли, проходившей стеклянный фильтр № 4 при экстракции разделенных фенолов). Для достижения постоянства R_f при увеличении влажности воздуха выше 60 % разделение проводилось в ящике с осушенной атмосферой. Разделенные феноли вымывались из адсорбента метиловым спиртом (5 мл/г адсорбента).

Силикагель марки КСК (0,I–0,25 мм) был активирован при I20°С в течение 20 часов и Ме-эфиры феколов разделяли на него с применением смеси ПЭ (40–70°С) – хлороформ (9:I). При разделении дистиллятных фракции фенолов на клиновидных полосах силикагеля применялся система растворителей ПЭ–ацетон (85:I5).

При разделении газо-хроматографических фракций в случае Ме-эфиров они конденсировались непосредственно из потока газа-носителя на пластинку согласно [446]. Расстояние от конца штуцера выхода газа-носителя до пластинки составляло 0,8 мм. По скорости выхода веществ из хроматографа пластинку перемещали вручную так, чтобы количество вещества в полосе на стартовой линии было менее I мг/см. В случае ТМС-эфиров последние улавливались в неосушенный этанол и гидролизовались кипячением в течение 30 мин., а затем нанесли на слой окиси алюминия.

Во всех случаях проявляли парами иода.

Значения коэффициентов распределения алкилрезорцинов между бензолом и водой определялись путем повторной экстракции по [447]. Концентрация фенола в растворителях была установлена спектрофотометрически на приборе СФ-4А.

9.2.3. Спектральные измерения

УФ-спектры были сняты в основном на приборе СФ-4А в этаноле. Спектры эталонных алкилрезорцинов были зарегистрированы на приборе EPS-3T (фирмы Hitachi) Тартуского Госуниверситета.

ИК-спектры снимались на приборе ИКС-14 либо в изооктане (670-900 $см^{-1}$) и в CCl_4 (900-3700 $см^{-1}$), либо в таблетках бромистого калия. Для градуировки прибора применялся полистирол.

Интегральная интенсивность полосы около 1600 $см^{-1}$ измерялась согласно [90,448] с применением специальной неразборной кюветы с толщиной слоя 0,20 мм.

Масс-спектры Ме-эфиров алкилрезорцинов регистрировались на приборе МХ-1301 в Институте химии АН ЭССР при энергии ионизирующих электронов 50 эв, тока эмиссии катода 1,5 ма, ускоряющем напряжении 2,2 кв и температуре узлов прибора 200°С. Спектры фенолов и их ТМС-эфиров снимались на приборе MS-2H во ВНИИ НП при значении указанных параметров соответственно 70, 1,0; 2,0 и 250. При снятии низковольтных спектров номинальное значение энергии ионизирующих электронов составляло около 10-13 эв.

ЯМР-спектры были сняты в Институте кибернетики АН ЭССР.

Протонные спектры снимались либо на универсальном спектрометре [449] на частоте 40 мгц, либо на спектрометре Tesla ZKR-GZ на частоте 80 мгц при комнатной температуре в четыреххлористом углероде (в некоторых случаях для повышения растворимости добавлялся хлороформ). Для раздельного определения сигналов протонов гидроксильных групп и ароматических ядер, наблюдаемых в области 6-8 м.д., спектры снимались 1) в диметилсульфоксиде [450], где сигнал кислого протона перемещался до 9,3 м.д. и 2) после триметилсилирования гидроксильных групп.

Спектры ^{13}C были сняты при частоте 15,1 мгц на универсальном спектрометре, работающем по методу разделения времени [451]. Ин-

мические сдвиги определялись из спектров поглощения с применением двойного резонанса. При этом сильное возмущающее высокочастотное поле – поле перестраивалось во время каждой развертки на резонанс с протонами, связанными с насыщенными и ненасыщенными атомами углерода. Растворителем служил метиловый спирт. Было показано, что при изменении концентрации алкилрезорцина на 10 % (применялись 30–60 %-ные растворы) измерения химического сдвига не превышают ± 0,2 м.д. Последние определялись относительно внешнего эталона CS_2 (воспроизводимость около ± 0,2 м.д.)

9.3. Изучение реакционное способности

9.3.1. Определение кислотности и метилирование гидроксильных групп

Кислотность эталонных алкилрезорцинов определялось путем потенциометрического титрования при помощи стандартной методики с применением хлоросеребрянного и стеклянного электродов при температуре 25 (± 0,2)^{0}C (эти измерения выполнялись в Тартуском госуниверситете). Все измерения проводили в двух сериях, растворы для которых изготовлялись раздельно. В расчетах, выполненных методом Нейеса [452], учитывалась поправка к изменению объемов и, начиная от pH 10,0 – активность свободного гидроксильного иона.

Часть измерений выполнялась спектрофотометрическим методом в УФ-области [453], применением в качестве растворителей воду, 0,1 н раствор буры и 0,1 н раствор гидроксида натрия.

Метилирование гидроксильных групп в алкилрезорцинах при определенном значения pH проводилось следующим образом.
1 г фенола взвешивался в термостатированном стакане на 50 мл, снабженном мешалкой, куда прибавлялось 20 мл воды и стакан нагревался до 50 ± 1^{0}C. После растворения фенола в сосуд опускались

электроды pH-метра и прибавлением 4 н щелочи pH доводился до необходимого значения. Затем из бюретки добавлялось в течение 10-15 мин. 3,0 мл диметилсульфата, сохраняя pH в выбранных пределах добавлением раствора щелочи. Затем продолжалось перемешивание реакционной смеси при той же температуре и pH еще в течение 30-35 мин. После этого реакционная смесь обрабатывалась известным способом.

При метилировании в метаноле применялся осушенный метанол и 2 н раствор гидроокиси натрия в том же метаноле. Метилирование в ацетоне проводилось по [161] , применяя ацетон и углекислый калий (марки гда). Продукты метилирования анализировались методом ГЖХ (колонка 2 в табл. 2.9).

9.3.2 Определение констант скоростей в реакции с ДФПТ-ом

Значения k_1 в реакции с ДФПТ-ом определялись дифференциальным методом путем измерения скорости реакции в пределах времени 0,5-10 мин для 3-6 концентрации фенола. Измерения проводились в метаноле в кювете спектрофотометра СФ-4А при температуре $20\pm0,2^{o}$C при длине волны 515 нм. При помощи однонормального ацетона буферного раствора pH реакционной смеси поддерживался при 5,0 [454]. Непосредственно измеряемые значения оптической плотности корресировались вычитанием доли поглощения продуктов реакции [169], и значение $d[R]/dt$ при $t = 0$ определялось численным дифференцированием по методу конечних разностей на ЭВМ "Наири-С".

9.3.3. Опыты термического превращения алкилрезорцинов

Пиролиз в динамических условиях проводился в кварцевой трубке диаметром 6 мм пиролизной приставки хроматографа ГС-1С в токе

гелия и продукты анализировались непосредственно без промежуточного выделения на том же хроматографе (на режиме постоянного давления, при скорости гелия 40 мм/мин). Исходное вещество (~ I мг) для пиролиза и абсолютной градуировки катарометра взвешивалось на полумикровесах с точностью ± 0,03 мг.

В первой серии опытов продукты анализировались на колонке длиной I,I м с апьезоном N (I0 % на хромосорбе W) (рис.4.4) с программированием температуры от 75 до 250°С со скоростью 4°/мин. Выход продуктов N_i в молях на I00 молей разложенного вещества рассчитался по формуле:

$$N_i = \frac{S_i \cdot M_0}{\Delta S_0 \cdot M_i} ,$$

где: S_i – площадь пика продукта пиролиза; ΔS_0 – разница площадей пика исходного вещества до и после пиролиза; M_0 и M – молекулярные веса исходного вещества и продукта пиролиза.

Внутренняя нормализация площадей всех пиков по весовым процентам обоснована тем, что более высокая чувствительность катарометра относительно легких углеводородных продуктов пиролиза, выходящих из колонны практически при начальной температуре, уравновешивается увеличением чувствительности из-за понижения скорости гелия с увеличением температуры колонны. Например, весовая чувствительность катарометра относительно этана составляет I,33 (бензол принят за единицу) [455], а увеличение чувствительности за счет падения скорости гелия при повышении температуры от 75 до 220°С составляет порядка I,35 [I22].

Компоненты, вышедшие из колонки после бензола, исследовались УФ-спектроскопией.

Во второй серии опытов легкие углеводородные продукты пиролиза (до гексана включительно) анализировались на колонке длиной 0,375 м с силикагелем марки АСК с программированием температуры от 50 до 230°С со скоростью 4°/мин. Для исследования продуктов

пиролиза 4-метилрезорцина была дополнительно использована такая же колонка с активированным углем марки СКТ при комнатной температуре. При расчете учитывался выход газа по данным колонки с апьезоном, мольные чувствительности по [254] и поправки к изменению скорости газа-носителя [122].

Точность данных по составу газов ± 5%, по выходам ± 15 %. В случае низких степеней превращения ошибки в последних больше.

Вследствие специфики применяемого экспериментального метода в продуктах пиролиза водород и ароматические двухядерные структуры не определялись.

Термолиз в статических условиях проводился в ампулах из стекла пирекс объемом 1,3-5,2 $см^3$. Ампулы с исходным веществом (10-30 мг плюс в некоторых опытах 15-50 мг окиси кальция) заполнялись несколько раз аргоном и затем запаивались в вакууме. Ампулы нагревались в металлическом блоке, температура которого регулировалась при помощи электронного регулятора с точностью ± 0,5°С. После термолиза ампулы открывались, добавлялся внутренний стандарт и смесь анализировалась на колонке 3 (табл.2.9). При термолизе (1),(2) и (3) в качестве внутренних стандартов применялись соответственно 3,4-ксиленол, трикозан и 2-пропилрезорцин (см.рис. 5.4).

Хроматографирование на тонком слое окиси алюминия проводилось в условиях В (табл. II.5). Первая фракция отбиралась до 2-метилрезорцина, вторая - около него и третья - выше 2-метилрезорцина.

Продукт термолиза 5-н-децилрезорцина, получался при обработке последнего при 420°С в течение 35 мин.

9.3.4. Опыты с β-трионами

2,4,6 – пентадекантрион получался в жидком аммиаке на основе ацетилацетона и метилового эфира каприновой кислоты по методу [195]. Выход сырого трикетона составлял 35 %. Он очищался кристаллизацией из петролейного эфира (40–70°С) при минус 10°С с выходом ~30%. Точка плавления полученных белых кристаллов 32–35°С. Определено: М–262 (254); С–69,36 (70,8); Н–10,36 (10,23) % (в скобках указаны расчетные значения). Так же был получен 2,4,6 – тридекантрион с выходом сырого продукта 57,4 %, из которого путем кристаллизации в этаноле при минус 20°С получено 46 % белых кристаллов с точкой плавления 27°С. Определено: М–232 (226); С–68,87 (68,99); Н–10,04 (9,80) %.

При разделении на колонке с силикагелем применялось соотношение адсорбент – вещество равное 15. Количество разделяемого вещества составляло 0,3–1,7 г, общее количество растворителей – до 1,5 л.

Анализ трикетонов методом ГЖХ проводился на колонке 3 (табл. 2.9). Вещество подавалось в колонку либо через кварцевую пиролизную приставку, либо через стальной испаритель хроматографа (в первом случае получились более симметричные пики). Углекислый газ в продукте разложения 2,4,6 –тридекантриона определялся на колонке с активированным углем марки СКТ (37,5 см). Продукт разложения с T_R = 128°С (что соответствовало примерно значению T_R для метилгептилкетона) улавливался этиловым спиртом и бромистым калием. В первом случае была получена положительная реакция с салициловым альдегидом, а во втором – ИК-спектр с максимумами при 1592 (двойная связь или сопряженная карбонильная группа) и 1706 $см^{-1}$ (карбонильная группа).

Синтезированные трикетоны нагревались в статических условиях в течение 24 часов в стеклянных запасных ампулах в атмосфере гелия

при температуре 100, 150, 200°С.

Для полученных пиронов были определены: 2-метил-6-тридецил-4-пирон: М 220 (214), С 74,70 (74,99), Н 9,45 (9,62); 2-метил-6-пентадецил-4-пирон: М 248 (244), С 75,73 (75,57), Н 10,14(10,17).

Реакция с гексаметилдисилазаном была проведена при температуре 150°С в течение 24 часов в стеклянных ампулах (первый опыт проводился под обратным холодильником при 130-135°С). После реакции реагент удалялся в вакууме, остаток взвешивался и нагревался в платиновом тигле в присутствии олеума до постоянного веса [456].

9.4. Проведение опытов изучения сланцевых фенолов (см.также подраздел 9.2)

9.4.1. Выделение и дистилляция фенолов

Суммарные фенолы выделялись 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия, взятым в 20%-ном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством, и очищались от нейтральных масел путем промывки фенолатов бензолом по общеизвестному способу (для экстракции фенолов из водной фазы применялся здесь и ниже диэтиловый эфир).

Лабораторные опыты выделения двухатомных фенолов раствором гидроокиси натрия проводились в реакторе объемом 12 л, снабженным мешалкой и электрообогревом. Загрузка сырья составляла около 7 кг. Фенолиты промывались в три приема бензином в количестве 1/3 от объема фенолятов в каждый прием. Отмытые от нейтральных масел фенолаты, после добавки диизопропилового эфира, разлагались 20%-ной серной кислотой. Солевой раствор удалялся, а фенолы промывались водой в соотношении 1:1, с последующей отгонкой диизопропилового эфира.

Полупромышленный опыт (опыт 9) был проведен на установке периодического действия цеха химпродуктов СПК им.В.И.Ленина. Процессы обесфеноливания, промывки фенолатов толуолом от нейтральных масел и разложения феноляпов осуществлялись периодически в мешалках объемом 7,3 $м^3$, имеющих паровую рубашку.

При лабораторном выделении двухатомных фенолов был применён еще концентрированный раствор уксуснокислого калия по [419] (рис. 9.8, II), а также 3,8 %-ная баритовая вода (на $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) и 5%-ный водный раствор аммиака (последние применялись в соотношении 2:I к дистиллятному мазуту).

Водорастворимые фенолы выделялись путем 4-5 кратной промывки смолы водой (I:I) при комнатной температуре (к суммарной смоле до экстракции добавлялось 20% петролейного эфира; в некоторых случаях последняя промывка проводилась 0,5%-ным раствором углекислого натрия).

Ректификация фенолов проводилась на остаточном давлении 2-I5 мм рт.ст, применяя стеклянные лабораторные колонки со следующей эффективностью (определенной по смеси бензола и четыреххлористого углерода, т.т.:

Суммарные водорастворимые фенолы, их Ме-эфиры (подраздел 6.3) и ТМС-эфиры (подраздел 8.4.2) - I0; суммарные маслорастворимые (всех фенолов) (подраздел 6.4) и двухатомные маслорастворимые фенолы (в виде ТМС-эфиров) (подраздел 8.4.2) - I7.

Последние свободные фенолы дистиллировались также на лабораторном пленочном роторном испарителе "Ротафильм" (ФРГ) на остаточном давлении около I мм рт.ст. и при температуре стенки 200^0С.

9.4.2. Гидрогенолиз фенолов и их Ме-эфиров

Гидрогенолиз проводился в токе водорода (40 мл/мин) в U-образном реакторе из жароупорной стали диаметром 9 мм и общей длиной 600 мм с применением катализатора 5% Pd на носителе ИНЗ-600 (0,25-0,50 мм, количество катализатора 30 $см^3$) при температуре 330-340°С. Проба Ме-эфиров в количестве 200 мг подавалась в реактор в течение 10 мин в виде 50%-ного раствора в изооктане (около 100 мг фенолов подавалось без растворителя). Продукты гидрогенолиза улавливались в стеклянном конденсаторе при -78°С и анализировались методом ГЖХ (колонка 7 в табл. 2.9) с последующим снятием Уф-спектров разделенных компонентов.

9.4.3. Получение и разделение термобитумов

Термобитумы 1,2 и 3 получались из керогена с характеристикой A^c - 23,73; CO_2^c - 2,55; W^a - 0,87 во вращающемся автоклаве емкостью 1 л фирмы Лампарт, Венгрия. Пробы 1 и 2 получались методом термического растворения [457] в дитолилметане при соотношении кероген-растворитель равном 1. Битум 3 получился в присутствии водяных паров [458] при том же соотношении. Количество исходного керогена составляло около 350 г. Подробная характеристика условий опытов приведена в табл. 4.9. После открытия автоклава для разжижения добавлялся бензол, смесь фильтровалась и бензол (и дитолилметан) отгонялся в вакууме. Затем пробы 1 и 2 были разделены на мальтены и асфальтены путем обработки кипящим н-гексаном [376] . Проба 4 разделялась на фенолы, нейтральные кислородные соединения и углеводороды путем одновременной обработки н-гептаном и смесью метанола с ацетоном с последующим разбавлением метаноло-ацетоновой части водой [459].

Таблица 4.9

Условия опытов битуминизации

	№ битума		
	I	2	3
Время нагрева от 250°С до температуры реакции, мин	25	60	85
Температура реакции, °С	410	390	395
Выдержка при температуре реакции, мин	5	10	40
Максимальное давление, ати	45	90	155
Анализ сухого остатка, %			
A^c	52,4	78,9	81,7
CO_2^c	11,3	18,7	14,0
Степень превращения орг. вещества, %	79,7	99,1	97,7
Выход газа, мл/г орг. вещества	15	53	21
В т.ч. двуокиси углерода	6,3	18,3	7,2

Обработка термобитума I бромистым алюминием проводилась следующим образом: 24,3 г термобитума растворяли в 270 мл горячего бензола, добавляли 58,5 г бромистого алюминия в 225 мл бензола и нагревали 20 часов. Далее смесь обрабатывалась известным путем. Опыты гидролиза предполагаемых сложноэфирных связей проводили по [376].

9.4.4. Коксование тяжелой смолы

Периодическое коксование проводилось на лабораторном кубе емкостью 4 л с электрическим нагревом. Для достижения выходов кокса выше 25 % над кубом был установлен дефлегматор с металлической насадкой. Температуры в кубе поднималась до конечного значения - 490°С - в течение 5-25 часов.

Непрерывное коксование проводилось на установке, применяемой в нефтепереработке для оценки выхода и качества продуктов замедленного коксования[*]. Основным аппаратом установки был вертикальный реактор емкостью 3 л, снабженный электрическим нагревом. Коксуемое сырье, подогретое до 100°С, подавалось в количестве 300 мл/час в нижнюю часть реактора, где температура в течение всего опыта поддерживалась около 475°С. Кокс отлагался на дно реактора, парогазовая смесь выводилась через вентиль тонкой регулировки давления в конденсационную систему. Опыты проводились при избыточном давлении 0, 3 и 6 кг/см^2 и коэффициенте рециркуляции тяжелой части дистиллята 1,3 и 1,5.

9.4.5. Другие опыты и определения

<u>Опыты для обнаружения пиронов.</u> А. Суммарная генераторная смола обрабатывалась концентрированным спиртовым раствором аммиака в стеклянной ампуле при 110-115°С в течение 24 часов. Увеличения поглощения около 1500-1550 см$^{-1}$ в ИК-спектре продукта не наблюдалось. При добавке к смоле 5 % по весу 2-метил-5-гептилпирона-4 после аналогичной обработки было обнаружено увеличение поглощения в этой области. Б. Фракция смолы с пределами кипения

---

[*] Опыты проведены Л.М.Новиковой

250–288°С при 760 мм рт.ст. ($C_{12,6}H_{21,6}O_{0,5}$; УФ-спектре в спирте ε_{250} = 2200, в щелочной среде ε_{296} = 950 л/моль·см) хроматографировалась этилацетатом на окиси алюминия и отбиралась полоса на высоте стандартного пирона. В УФ-спектре этой фракции наблюдался минимум около 250 нм, в спектре стандартного пирона ε_{248} =21000, в щелочной среде ε_{296} = 17600 л/моль·см. Поглощение фракции смолы в щелочной среде при 296 нм обусловлено фенолами, поскольку сдвиг спектра наблюдался мгновенно после прибавления к спиртовому раствору одной капли щелочи. В случае пирона максимальный сдвиг наблюдался при большем количестве щелочи (1:1) через сутки.

Полукоксование сланца в присутствии окиси кальция проводилось в стандартной лабораторной реторте. Весовое соотношение сланца и окиси составляло 9:1.

Суммарное содержание пирокатехина и его алкилпроизводных в водорастворимых фенолах определялось в виде свинцовых солей по [460].

Молекулярная масса и содержание гидроксильных групп определялись по [246].

IO. ВЫВОДЫ

I. Разработаны методы синтеза эталонных 2- и 5-алкил- и 2,5-диалкилрезорцинов путем металлирования I,3-диметоксибензола и 3,5-диметокситолуола с последующим алкилированием алкилгалогенидами.

2. В масс- и абсорбционных спектрах алкилрезорцинов и их эфиров наблюдаются аддитивные эффекты заместителей на спектральные характеристики. Однако накопление заместителей у соседних атомов ароматического кольца приводит к дополнительному изменению последних. Это относится особенно к ЯМР-спектрам углерода-I3, где наблюдаются диамагнитные сдвиги орто-атомов кольца (относительно алкильной цепи) и α ,β- атомов цепи (в орто- положении к ОН-группе).

3. Газо - хроматографическое удерживание Ме-эфиров алкилрезорцинов на апьезоне описано уравнениями регрессии в зависимости от температуры и числа атомов углерода в молекуле. В основном соблюдается изокинетическое соотношение и индексы удерживания слагаются аддитивно из инкрементов структурных элементов молекулы (при условии учета взаимодействия метиленовых групп с замещенным фенильным ядром).

4. Разность в значениях изотермических индексов удерживания на апьезоне и полиэтиленгликольсукцинате позволяет опознавать эфиры фенолов, различающихся по числу сопряженных π - электронов.

5. Показана возможность применения ЭВМ при выборе оптимальной программы для газо-хроматографического разделения эфиров фенолов в условиях программирования температуры колонки. На основании экспериментальных данных выведена формула, позволяющая приблизительно предсказать значение программированного индекса удерживания разделяемого вещества, исходя из его структуры. Уравнениями регрессии описаны молярные отклики катарометра и детектора иониза-

ции в пламени и вычислены температуры кипения для ряда эфиров алкилрезорцинов.

6. 5-Метилрезорцин сильно активирован в электрофильных, а в меньшей мере в радикальных реакциях замещения, по сравнению с другими изомерными метилрезорцинами. Константы кислотности и скорости реакции алкилрезорцинов с дифенилпикрилгидразилом коррелируются с индукционными постоянными заместителей (с учетом прямого полярного сопряжения в последнем случае). При взаимодействии с диметилсульфатом алкилрезорцины, особенно 5-изомеры, ведут себя как типичные амбидентные анионы, образуя как О- так и С- производные.

7. Термические превращения алкилрезорцинов сильно зависят от условий реакции. 5-Изомеры характеризуются менее селективным β-разрывом боковой цепи и большей склонностью к реакциям конденсации по сравнению с 2- и 4- изомерами. Наряду с β - разрывом боковых цепей, наблюдаемым при температуре 600-800^{0}С, имеет место также их стабилизация путем образования сопряженной с ядром двойной связи (образование алкенилрезорцинов и оксибензофуранов). Пиролитическая фрагментация отличается от фрагментации при электронном ударе.

8. При нагреве при 130-150^{0}С 2,4,6-алкантрионы переходят в соответствующие 4 - пироны, а в присутствии гексаметилдисилазана - в пиридоны. Выше 250^{0}С алкантрионы разлагаются с выделением CO_2 и образованием алифатического кетона.

9. Впервые к анализу сланцевых фенолов привлечен комплекс методов, позволяющий определить распределение атомов С, Н и О по структурным элементам средней молекулы (ЯМР-спектры на ядрах ^{1}Н и ^{13}С, ИК- и УФ-спектры), семикомпонентный групповой состав (низковольтные масс-спектры) и главные индивидуальные соединения (ГЖХ).

10. Разработаны методы качественной и количественной интерпретации газовых хроматограмм суммарных дистиллятов сланцевых фенолов. Введена шкала т.п. углеродных чисел и способ приблизительного определения распределения фенолов по количеству углеродных атомов в молекуле.

11. Впервые подробно охарактеризованы сланцевые фенолы смолы полукоксования, кипящие, в основном, в пределах 280–460°С и составляющие 17% от смолы. 40–50% углерода и 80–90% водорода в средней молекуле фенолов находится в насыщенных алифатических цепях (в основном неразветвленных) и циклах. Основная доля кислорода находится в гидроксильных группах. Около две трети фенолов является производными резорцина (и гетероциклических фенолов) с различной водородбой непасыщенностью, а остальная часть – фенолами с конденсированной ароматической структурой.

12. Главной группой фенолов являются алкилрезорцины, представленные, в основном, 5-н-изомерами, которые содержат 7–23 атомов углерода в молекуле (около 20% от всех фенолов). Доминируют гомологи с нечетным числом атомов углерода, в наибольших концентрациях содержатся гомологи с 7 и 11–14 атомов углерода (соответственно 20 и 40% от всех 5-изомеров).

13. Предложена гипотетическая схема образования сланцевых алкилрезорцинов из карбоксильных кислот – основного материнского вещества керогена. Предшественники алкилрезорцинов в керогене представляют собой по всей вероятности продукты стабилизации β-поликетометиленовых цепей, возникающих в процессе β-окисления карбоксильных кислот.

14. При термическом разложении керогена и тяжелых фракций смолы полукоксования алкилрезорцины формируются путем сложного комплекса последовательно – параллельных реакций, включающих их

образование как в ходе битуминизации керогена, так и при дальнейшем разложении битума, а также превращения самих алкилрезорцинов.

I5. Среди смол перспективных агрегатов термической переработки сланца содержание двухатомных фенолов (т.ч. 5-н-алкилрезорцинов, как указано ниже в скобках) наивысшее в генераторной смоле. Их общее количество составляет около 5 (2)% на перерабатываемый кероген. Из дистиллятных фракций смолы последовательной экстракцией водой и водным раствором щелочи возможно выделить соответственно 0,8-0,9(0,5)% водо- (N_C = 7-9) и 0,6(0,3)% масло-растворимых двухатомных фенолов (N_C = 10-18). При ведении процесса коксования тяжелых фракций смолы с высокими выходами кокса выход первых увеличивается до I,6(0,9)%, в т.ч. 5-метилрезорцина до 0,6-0,7% на кероген.

I6. Результаты данного исследования являются основой схемы комплексного использования сланцевых алкилрезорцинов, внедряемой в настоящее время в промышленности, а также позволяют определить пути ее дальнейшего развития.

II. ЛИТЕРАТУРА

1. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н., Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, Химия. М., 1972, с. 115-119, 189-214.
2. Informations Chimie, 1970 (82), 61.
3. European Chem. News, 19 (469), 4(1971).
4. "Нефтехимия за рубежом", ЦНИИТЭнефтехим, М., 1967 (9) 27.
5. Паушкин Я.М., Низова С.А., Буслова Е.М., Щербаненко В.Т., Дарманьян Л.М., Еременко В.Я., Темат. Обзор Новые нефтехимические продукты и процессы. Серия нефтехимия и сланцепереработка, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1971.
6. Asahina Y., Shibata S., Chemistry of Lichen Substances, Japan Society for the Promotion of Science, Ueno. Tokyo, 1954.
7. Symes W.F., Dawson C.R., Nature, 171, 841(1953).
8. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Алкилрезорцины. Методы получения, свойства и применение. Гл. I. Тематический обзор, сер. нефтехимия и сланцепереработка. ЦНИИТЭнефтехим. М., 1971.
9. Биттер Л.А., Лилле Ю.Э., Тезисы докладов III научной конференции НИИсланцев, Таллин, 1972, стр. 19.
10. Dohme A.L., J.Am.Chem.Soc., 48, 1688(1926).
11. Johnson T.B., Lane T.W., J.Am.Chem.Soc., 43, 356(1921).
12. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Пейнар У.Л., Труды НИИсланцев, вып.18, Недра, Л., 1969, стр. 127.
13. Тамбовцева В.Л., Труды Среднеазиатского Гос.университета 33, 69, 1952.
14. Дорогова Н.К., Белорассова А.Г., Мачтина К.А., Мусабеков Ю.С., В кн. Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза. Наука. Л., 1967, стр. 200.
15. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Мурд А.Г., Труды ТПИ, сер. А, № 311, 91 (1971).
16. Suter S.M., Weston A.W., J.Am.Chem., 61, 232(1939).

17. Adams R., J.Chem., 63, 1972(1941).

18. Adams R., J.Chem., 64, 694(1942).

19. Tyman J.H.P., Coll.Czech.Chem.Comm., 32, 982(1967).

20. Wenkert E., J.Org.Chem., 29, 435(1964).

21. Brill W.T., Jnd.Eng.Chem., 52, 837(1960).

22. Тюричева Т.А., Разработка метода получения фталевых и метилфталевых кислот. Диссертация, Московский ин-т тонкой химической технологии им. В.И.Ломоносова, М., 1967.

23. Органические реакции. Сб. I, Изд-во иностр. лит-ры, М., 1948, стр. 194-209.

24. Huls R., Hubert A., Bull.Soc.Chim.Belg., 65, 596(1956).

25. Общий практикум по органической химии, перевод с немецкого. Под. ред. А.Н.Коста, Мир, М., 1963, стр. 426.

26. Staschewsky D., Angem.Chem., 71, 726(1959).

27. Anker R.M., Cook A.H., J.Chem.Soc., 1945, 3120.

28. Вальтер Р.Э., Нейланд О.Я., Изв. АН Латв.ССР, сер.хим., 1968, 710.

29. Лилле Ю., Биттер Л., Мурд А., Высоцкая В. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 20, 328 (1971).

30. Mallan J.M., Bebb R.L., Chem.Rev., 69, 693(1969).

31. Айрис Д.К., Карбанионы в органическом синтезе, Химия Л., 1969.

32. Russell G.A., Lawson D.W., J.Am.Chem.Soc., 91, 3967(1967).

33. Lepley A.R., Landau R.L., J.Am.Chem.Soc., 91, 746(1969).

34. Налимов В.В., Чернова Н.А., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. Наука, М., 1965.

35. Лилле Ю., Биттер Л., Кундель Х., Республиканская научная конф., Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения, Таллин, 1971, стр. 102.

36. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Труды НИИсланцев, вып.19, Валгус, Таллин, 1973, стр. 121.

37. Крам Д., Основы химии карбанионов, Мир, М., 1967, стр. 10-54.

38. Кочешков К.А., Талалаева Т.В., Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, калия, рубидия и цезия. Изд. АН СССР, М. - Л., 1949.

39. Morton A.A., Brachman A.E., J.Am.Chem.Soc., 73, 4363(1951), 65, 1339(1943).

40. Шатенштейн А.И., Исаева Г.Г., Аршинова М.И., Яковлева Е.А., ЖОХ, 36, 677 (1966).

41. Жданов Ю.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ин-та, 1966.

42. Streitwieser A.Jr., Koch H.F., J.Am.Chem.Soc., 86, 404(1964).

43. Ранцева Ю.И., Шатенштейн А.И., Труды конференции по проблеме применения корреляционных уравнений в органической химии, I, 136, Тарту, 1962.

44. Benkeser R.A., Trevillajan A.E., Hooz I., J.Am.Chem.Soc., 84, 4971(1962).

45. Broadus C.D., J.Org.Chem., 35, 10(1970).

46. Broaddus C.D., J.Am.Chem.Soc., 88, 4174(1966).

47. Morton A.R., Ind.Eng.Chem., 40, 1191(1948).

48. Лилле Ю., Биттер Л., Пейнар У., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 18, 365 (1969).

49. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Авт.свид. СССР № 292944, 3.II.1970.

50. Haller H.L., J.Am.Chem.Soc., 55, 3032(1933).

51. Russell A., Culledge H.C., J.Am.Chem.Soc., 64, 1313(1942).

52. Loev B., Dawson Ch.R., J.Am.Chem.Soc., 78, 4083(1956).

53. Gaoni Y., Mechoulana R., Proc.Chem.Soc., 1964, 82.

54. Petrzilka T.a.o., Helv.Chim.Acta, 50, 719, 1967.

55. Limaye D.B., Chem.Ber., 67, 12(1934).

56. Шамшурин А.А., Ревенко Ю.М., Изв. АН Молд.ССР. Сер.хим. и

библ. наук, IO, 86 (I962).

57. Wittig G., Angew.Chem., 53, 241(1940).

58. Lamboay I.P., J.Am.Chem.Soc., 78, 771(1956).

59. Wittig G., Suntesen mit Li-organishen Verbindungen in Foerst W. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, 1963.

60. Boltze K.H., Dell H., Ann der Chem., 709, 63, 70(1967).

6I. Контюг В.А., Андреева Т.П., ЖОрХ, 7, 2398 (I97I).

62. Screttas C.A., Easthaw M.J. I.F., J.Am.Chem.Soc., 87, 3276(1965).

63. Бродский Е.С., Лилле Ю.Э., Лукашенко И.М., Биттер Л.А., Полякова А.А., ЖОргХ, 6, 2096 (I970).

64. Лилле Ю., Ранг С., [redacted]., Биттер Л., Изв. АН ЭССР. (Химия. Геология).

65. Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д., Интерпретация масс-спектров органических соединений, Мир, М., I966, стр. I98-258.

66. Barnes C.S., Occolowitz I.L., Australian J.Chem. 16, 219(1963)

67. Pelah Z., Wilson I.M., Ohashi M., Budzikiewicz H., Djerassi C., Tetrahedron, 19, 2233(1963).

68. Aczel T., Lumpkin H., Anal.Chem., 32, 1819(1960).

69. Occolowitz I.L., Anal.Chem., 36, 2177(1964).

70. Полякова А.А., Лукашенко И.М., Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С., Химия и технология топлив и масел, I967 (9), 57.

7I. Пехк Т., Лилле Ю., Липпмаа Э., Биттер Л., Изв. АН ЭССР, Химия. Геология, I9, 283 (I970).

72. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л., Спектроскопия ЯМР высокого разделения, т.2, Мир, М., I969, сер. 30I-342.

73. Липпмаа Э.Т., Оливсон А., Паст Я., Изв. АН ЭССР, сер. физмат. и техн. наук, I4, 473 (I965).

74. Lippmaa E., Pehk T., Eesti NSV TA Toimetised, Keemia. Geoloogia, 17, 210(1968).

75. Lauterbur P.S., J.Am.Chem.Soc., 83, 1846(1961).
76. Woolfenden W.H., Grant D.M., J.Am.Chem.Soc., 88, 1496(1966).
77. Пехк Т., Липпмаа Э., Беликова Н.А., Платэ А.Ф., ДАН СССР,
78. Kroschwitz J.I., Winokur M., Reich H.J., Roberts J.D., J.Am.Chem.Soc., 91, 5927(1969).
79. Пехк Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 17, 195 (1968).
80. Dhami K.S., Stothers J.B., Can.J.Chem., 44, 2855(1966).
81. Лилле Ю.Э., Пейнар У.Л., Биттер Л.А., Труды ТПИ, сер. А, № 311, 103(1971).
82. Szymanski H.A., Interpreted Spectra, ed. 3.New-Jork, 1967.
83. Molecular Formula list of Compounds,Names ond References to Published Infrared Spectra.ASTM Special Tehnical Publication № 331, 331A, 1963.
84. Beckering W., Fowkes W.W., Infrared Spectra of Hydroxyaromatic Organic Compounds, Washington, 1959.
85. Dell H.D., Kamp R., Liebigs Ann.Chem., 709, 70(1967).
86. Бранд Дж., Эглинтон Т., Применение спектроскопии в органической химии, Мир, М., 1967.
87. Hidalgo A., Otero V., Spectrochimica Acta, 16, 1528(1968).
88. Егоров Ю.П., Лубуж Е.Д., ДАН СССР 136,342 (1961).
89. De Ruiter E., Erdöl u.Kohle 15, 616(1962).
90. De Ruiter E., Tohamler H., Brennstoff-Chem.,47, 52(1966).
91. Лилле Ю.Э., Пейнар У.Л., Реакционная способность органических соединений, Т. 8, вып. I (27), 169 (1971).
92. Cohen L.A., Iones V.M., J.Am.Chem.Soc., 85, 3402(1963).
93. Lim E.C., Spectrochin.Acta, 19, 1967(1963).

94. Тончин А.Б., Эфрос Л.С., Реакционная способность органических соединений, 1(2), 59/1964/.

95. Phillips I.P., Nachod F.C., Organic Electronic Spectral Data, Vol. 4, New-Jork, 1963.

96. Lang L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. Academie Press, Budapest, Vol.2, 1961; vol.3, 1962; vol.4, 1963.

97. Луцкий А.Е., Гольберкова А.Ц., ЖОХ, 33, 1614 (1963).

98. Луцкий А.Е., ЖФХ, 39, 1949 (1965).

99. Луцкий А.Е., ЖФХ, 40, 1298(1966).

100. Лилле Ю.Э., Тезисы докладов на У Всесоюзной научн.-техн. конференции по газовой хроматографии, Таллин, 1969, стр. 35.

101. Кунделъ Х.А., Лилле Ю.Э., Труды ТПИ, серия А, № 332, 161 (1973).

102. Вигдергауз М.С., Успехи химии, 36, 1810(1967).

103. Arakelyan V.G., Sakodunskii K.I., Cromatogr.Rev., 15,93(1971).

104. Сахаров В.М., ЖАнал. химии, 27,1002(1972).

105. Karger B.L., Elmehrik Y., Stern L., Anal.Chem., 40, 1227(1968).

106. Kovats K., Helv.Chim.Acta, 41, 1915(1958).

107. Березкин В.Г., Кругликова В.С., Изв. АН СССР. Сер. хим., 8, 1505(1964).

108. Березкин В.Г., Нефтехимия, 1, 169(1961), 2,845(1962).

109. Кейко В.В., Прокопьев Б.В., Кузменко Л.П., Калинина Н.А., Гусаров А.В., Трофимов Б.А., Изв. АН СССР. Серия хим., 1969, 755.

110. Янотовский М.И., Теоретические основы хим. технологии, 4, 455 (1970).

111. Сахаров В.М., Нефтехимия, 5, 762(1965).

112. Ladon A.W., Chromatogr., 4, 171(1971).

113. Uno Toyzo Okuda Hideki, Chem.Abstr., 73, 38945g, 38944t(1970); РЖХ, 1970, 21Ж35, 21Ж36.

II4. Карапетянц М.Х., "Методы сравнительного расчета физико-химических свойств". Наука, М., I965.

II5. Лилле Ю., Кундель Х., Кайдаш Н., Кыргема И., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, (в печати).

II6. Sandermann W., Weissmann G., Z.analyt.Chem., 189(1962).

II7. Nauecke W., Tarkmann F., Brenstoff-Chemie, 45, 263(1964).

II8. Wehrli A., Kovats E., Helv.chim.Acta, 42, 2709(1959).

II9. Kovats E., Z.anal.Chemie, 181, 351(1961).

I20. Bark L.S., Clarke K.F., J.Chromatogr. 48, 418(1970).

I2I. Mitchell P.T., Vernon F., J.Chromatogr. 65, 487(1972).

I22. Харрис В., Хэбгуд Г., "Газовая хроматография с программированием температуры". Мир, М., I968.

I23. Руководство по газовой хроматографии. Перевод с немецкого под ред. Жуховицкого А.А., Мир, М., I969.

I24. Berezkin V.G., J.Chromatogr., 65, 227(1972).

I25. Mc.Reynolds W.O., Gas Chromatographic Retention Data, Preston Tehnical Abstracts Company, 1966.

I26. Юфит С.С., Руденко Б.А., Красная Ж.А., Кучеров В.Ф., ДАН СССР, I88,I56(I969).

I27. Гранжан В.А., Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 22, I03(I973).

I28. Сахаров В.М., Ж.физ.химии, XШ, 2I0(I968).

I29. Kwa T.L., Boehouwer C., J.Chromatogr., 52, 21(1970).

I30. Иванов А.Н., Гидрирование-дегидрирование углеводородов в условиях реакционно-газохроматографического анализа, канд. дисс., Таллин, I97I.

I3I. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций Химия, Л., I967, стр. I50.

I32. Кундель Х.А., Лилле Ю.Э., Труды ТПИ, сер. А (в печати).

I33. Кундель Х.А., Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Труды НИИсланцев, вып. I9, Валгус, Таллин, I973, стр. 129.

134. Willis D.E., J.Chromatogr., 30, 86(1967).

135. Guiochon G., Anal.Chem., 36, 661(1964).

136. Лилле Ю., Кундель Х., Биттер Л., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 21, 213(1972).

137. Messner A.E., Rosie D.M., Argabright P.A., Anal.Chem. 31, 230(1959).

138. Луйга П., Пюсс Р., Изв. АН ЭССР, Серия физ.-матем. и техн. наук, 15, 37 (1966).

139. Лилле Ю.Э., Пейнар У.Л., Тальвик А.И. Труды ТПИ, сер. А, № 311, 115 (1971).

140. Pehk T., Süsivesinike ja hapnikuühendite süsinik-13 tuuma magresonants spektroskopia kand. diss., Tallinn, 1968.

141. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит, М., Мир, 1965.

142. Schug I.C., Deck I.C., Chem.Phys., 37, 2618(1962).

143. Cram D.I., Cranz F.W., J.Am.Chem.Soc., 72, 600(1950).

144. Bauer-Benedikt A., Punzengruber H., Monatshefte für Chemie, 81, 772(1950).

145. Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р., Аарна А.Я., Труды ТПИ, сер. А, № 270, 29(1969).

146. Коппель И.А., Маремяэ В.М., Туулметс А.В., Реакционная способность органических соединений, 2, 3(5), 39(1965).

147. Лилле Ю.Э., Мурд А.Г., Труды НИИсланцев, вып. 18, Недра, Л., 1969, стр.113.

148. Мурд А., Биттер Л., Лилле Ю., Изв. АН ЭССР, Химия. Геология, (в печати).

149. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Мурд А.Г., Труды НИИсланцев, вып.17, Недра, Л., 1968, стр. 147.

150. Jaffe H.H., Chem.Revs., 53, 191(1953).

151. Herzig J., Erthol Br., Monatsh., 32, 491(1911).

152. Commins B.G., Lindsey A.I., Anal.Chim.acta, 15, 446(1956).

153. Treibs W., Albreht H., I.prakt.Chem., 285(13), 291(1961).

154. Herzig J., Wenzel F., Monatsh., 27, 781(1906).

155. Stein A.R., Can.J.Chem., 43, 1508(1965).

156. Kornblum N., Seltzer R., Haberfield P., J.Am.Chem.Soc., 81, 2705(1959), 85, 1141, 1148(1963).

157. Highet R., Batterham T., J.Organ.Chem., 29, 475(1964).

158. Fodor G., Organische Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1965, S. 589-606.

159. Brederock H., Hennig I., Rau W., Chem.Ber., 86, 1085(1953).

160. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Успехи химии, 35, 1953 (1966).

161. Clark-Lewis J.W., Austr.J.Chem., 10, 505(1957).

162. Henkel H.G., J.Chromatogr. 20, 596(1965).

163. Лилле Ю., Лейнар У., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, (в печати).

164. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, стр.238-299.

165. Кирсо У.Э., Кинетика окисления фенолов в водных растворах молекулярным кислородом и под действием электрических разрядов, канд.дисс., Таллин, 1967.

166. Musso H., Angew.Chemie, 75, 965(1963).

167. Stone T.I., Waters W.A., J.Chem.Soc., 1964, 4302.

168. Scharf H.D., Fleischhauer I., Korte F., Tetrahedron, 26, 2071(1970).

169. McGowan I.C., Powell T., Raw R., J.Chem.Soc., 1959, 3103.

170. McGowan I.C., Powell T., J.Chem.Soc., 1961, 2160.

171. Hogg S.I., Lohmann D.H., Russell K.E., Can.J.Chem., 39, 1588(1961).

172. Huheey I.E., J.Org.Chem., 36, 204(1971).

173. Penketh G.E., J.Appl.Chem., 7, 512(1957).

174. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Пурре Т.А., Биттер Л.А., Химия твердого топлива, 1972 (3), 128.

I75. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Тезисы докладов Первого Всесоюзного симпозиума по реакционной газовой хроматографии, Таллин, 1971, стр. 10.

I76. Петренко И.Т., Химия твердого топлива, 1969(4), 99.

I77. Dobryanski A.F., Капер Е.К., Katzman C.B., Chem. Abstr. 31, 5334, 1937.

I78. Szwarc M., J.Chem.Phys., 16, 128, 1948.

I79. Badger G.M., Spotswood T.M., J.Chem.soc., 1960(11), 4420.

I80. Sweeting I.W., Wilshire I.F.K, Austr.J.Chem., 15, 89(1962).

I8I. Jones B.W., Neuworth M.B., Ind.Eng.Chem., 44, 2872(1952), 45, 2704(1953).

I82. Дирих А., Кубичка Р., Фенолы и основания из углей, Гостоптехиздат, М.-Л., 1958, стр.356.

I83. Раудсепп Х.Т., Раудсепп Х.Э., Из. АН ЭССР. Химия. Геология, I7, I49(1968); 20, 3(1971).

I84. Раудсепп Х.Т., Раудсепп Х.Э., Химия твердого топлива, 1971(3), I39.

I85. Detar D.F., Weis C., J.Am.Chem.Soc., 79, 3041, 1957.

I86. Магарил Р.З., Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, Химия, М., 1970, стр. I93-I95.

I87. Лилле Ю.Э., Метсик Л.Ю., Пурре Т.А., Труды ТПИ, сер. А, № 332, I71(1973).

I88. Esteban G.L., Kerr J.A., Trotman-Dickenson A.F., J.Chem.Soc. 1963, 3873.

I89. Lille Ü., Kundel H., J.Chromatogr., 69, 59(1972).

I90. Dougherty R.C., J.Am.Chem.Soc., 90(1968) 5780.

I9I. Fields E.K., Meyerson S., J.Am.Chem.Soc., 88(1966), 21, 2836.

I92. Brent D.A., Hribar J.D., Jongh D.C., J.Org.Chem., 35(1970) 135.

I93. Лилле Ю.Э., Высоцкая В.В., Пехк Т.И., Мурд А.Г., Труды НИИсланцев, вып. I9, 134 (1973).

I94. Birch J., J.Chem.Soc., 1963, 2209.

I95. Harris T.M., Carney R.Z., J.Am.Chem.Soc., 89, 6734(1967).

I96. Forsen S., Nilson M., Arkiv Kemi, 17, 523(1961).

I97. Forsen S., Nilson M., Wachtmeister H., Acta Chem.Scand., 16, 583(1962)

I98. Forsen S., Nilson M., Acta Chem.Scand., 13, 1883(1959).

I99. Forsen S., Nilson M., Acta Chem.Scand., 14, 1933(1960).

200. Miles M.L., Harris T.M., Hauser C.R., J.Chem.Soc., 85, 3884(1963).

201. Marcus E., J.Org.Chem., 31, 1369(1966).

202. Hampton E.K., Harris T.M., J.Org.Chem., 30, 4263(1968).

203. Schwarberg J.E., Siewers R.E., Moshier R.W., Anal.Chem., 42, 1828(1970).

204. Раудсепп Х.Т., Труды ТПИ, сер. А, № 63, 90(I955).

205. Феофилов Е.Е., Гарновская Г.Н., Паршина Е.П., Тр. ВНИИПС, вып. 4, Госоптехиздат, Л., I955, стр. 205.

206. Раудсепп Х.Т., Кастнер А.И., Труды ТПИ, сер. А, № I98, 29,43 (I962).

207. Ланин В.А., Сидоров Р.И., Изв. Сибирского отд. АН СССР, I959(I2), 65.

208. Лилле Ю.Э., Труды НИИсланцев, вып. I3, Недра, Л., I964, стр. 248.

209. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., В сб. Газовая хроматография, вып.3, НИИТЭХИМ, М., I965, стр. 42.

2I0. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Труды НИИсланцев, вып. I6, Недра, Л., I967, стр. I86.

2II. Кундель Х.А., Лилле Ю.Э., Труды НИИсланцев, вып. I9, Валгус, Таллин., I973, стр. 143.

2I2. Березкин В.Г., Аналитическая реакционная газовая хроматография, Наука, М., I966.

2I3. Лилле Ю.Э., АН СССР. Газовая хроматография (Тр. II Всесоюзной конференции, I.- 7.03.I962 в Москве), Наука,М., I964, стр.322.

214. Thompson C.I., Coleman H.I., Hopkins R.L., Ward C.C., Rall H.T. Anal.Chem., 32, 424, 1762(1960).

215. Beroza M., Anal.Chem., 34, 1801(1962).

216. Эйзен О., Клесмент И., Бюлл. НТИ, Горючие сланцы (Таллин), 1963(5), 30.

217. Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, сер. физ. - матем. и техн. наук, 14, 147(1965).

218. Клесмент И., Лагеда Э., там же, 14, 273(1965).

219. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., там же, 14,605(1965).

220. Введенский А.А., Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. Гостоптехиздат, 1949, стр. 332.

221. Реутов О.А., Теоретические основы органической химии. Изд. Московского унив-та, 1964, стр. 589.

222. Кондон Ф.Е., В кн. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, 2.кн. Перевод с англ., Гостоптехиз-

223. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 14, 141(1965).

224. Kenner G.W., Murray M.A., J.Chem.Soc., 1949,178; 1950, 406.

225. Hawthorne Fr., Cram D.J., J.Am.Chem.Soc., 74, 5889(1952).

226. Семенов С.С., Глушенкова Е.В., Брой-Каррэ Г.В., Докшина Н.Д., Туманова Е.С., Труды ВНИИТ, вып. 12, Гостоптехиздат, Л., 1963, стр. 69.

227. Simon W., Anal.Chemie, 221, 368(1966).

228. Методы - спутники в газовой хроматографии, перевод с англ. под ред. В.Г.Березкина, Мир, М., 1972г

229. Лилле Ю.Э., Бюлл. НТИ, Горючие сланцы, (Таллин), 1968(1), 27.

230. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Труды НИИсланцев, вып. 16, Недра,Л., 1967, стр. 207.

231. Лилле Ю., Кундель Х., Мурд А., Кайдаш Н., Биттер Л., Республ. научн.конф., Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения, с 7 по 9 сентября 1971 г., Тал-

лин, 1971, стр. 98.

232. Липшаа Э.Т., Труды ТПИ, сер. А, № 195, 35(1962).

233. Goldschmid O., Anal.Chem., 26, 1421(1954).

234. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. иностр. лит. М., 1963.

235. Джонс Н., Сандорви К., В кн. Применение спектроскопии в химии. Под ред. Вейссбергера, Изд. иностр. лит., М., 1959.

236. Friedel R.A., Orchin M., Ultraviolet spectra of aromatic compounds. N.Y., London, 1954.

237. Кусаков М.М., Шиманко Н.А., Шишкина М.В., Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов, М.,1963.

238. Дробышев Ю.П., Нигматуллин Р.С., Лобанов В.Н., Коробейничева И.К., Бочкарев В.С., Коптюг В.А., Вестник АН СССР, 1970(8),75.

239. Horak M.,Pitrova I., Reriha R., Horak V., Coll.Czech.Chem. Communs., 35, 3223(1970).

240. Erni F., Clerc I.T., Helvetica Chim.Acta, 55, 489(1972).

241. Лилле Ю.Э., Лаагер В.М., Бродский Е.С., Пехк Т.И., Тезисы докладов III научн.конф. Института сланцев, Сланцевые алкилрезорцины, их выделение и применение, Таллин, 1972, стр.6.

242. Лилле Ю.Э., Пехк Т.И., Пурре Т.А., Биттер Л.А., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 22, 17(1973).

243. Ионин Б.И., Ершов Б.А., ЯМР - спектроскопия в органической химии. Химия, Л., 1967.

244. Friedel R.A., Retcofsky H.L., Chem.and.ind., 1966, 455.

245. Knight S.A., Chem.and Ind., 1967, 1920.

246. Михельсон В.Я., В сб. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки, Таллин, 1961.

247. Knight S.A., Erdol u. Kohle, 25, 522(1972).

248. Brune H.A., Tetrahedron, 24, 79(1968).

249. High Resolutsion NMR Spectra Catalog. Vol. I,II. Varian Associates, 1962, 1963.

250. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Пехк Т.И., Биттер Л.А., Труды ТПИ, сер. А, № 332, 199 (1973).

251. Бейнон Дж., Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. Мир, М., 1964.

252. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., Введение в масс-спектрометрию органических соединений. Химия, 1966.

253. Johnson B.N., Aczel Th., Anal.Chem., 39, 682(1967).

254. Шарки А.Г., Робинсон С.Ф., Фридель Р.А., Успехи масс - спектрометрии. М., 1963, стр. 193.

255. Lumkin H.E., Anal.Chem., 30, 321(1958).

256. Kearns G.L., Maranowski N.C., Grable G.F., Anal.Chem., 31, 1646(1959).

257. Grable G.F., Kearns G.L., Norris M.S., Anal.Chem., 32,85(1960).

258. Газовая хроматография. Библ. указатель отечественной и зарубежной лит-ры. (1952-1960), Изд-во АН СССР, 1962.

259. Dietzsch K., Chem.Technik, 19, 3(1967).

260. Janak J., Komers R., Coll.Czech.Chem.Comm., 24, 1960(1959).

261. Sandermann W., Weissmann G., Z.anal.Chem., 189, 137(1962).

262. Rudloff E., J.Gas.Chromatogr., 2(3) 89(1964).

263. Blaskley E.R., Anal.Biochem, 15, 350(1966).

264. Grant D.W., Vaughan G.A., Gas Chromatography 1962. Proceedings of the forth symposium. Hamburg 1962.Butterworths, London, 1962.

265. Kusy V., J.Chromatogr., 57, 132(1971).

266. Кэстнер А.И., Раудсепп Х.Т., Труды ТПИ, сер. А, № 210, 65(1964).

267. Лилле Ю.Э., IУ Всесоюзная научно-техн. конференция по газовой хроматографии в Киеве 1966 г., Тезисы и аннотации докладов, стр. 112.

268. Лилле Ю., Кундель Х., Сланцевая и химическая промышленность, инф. сер.I (Таллин), 1966(4), 25.

269. Vahessaar V., Uurimusi polevkivioli kromatograafia alal, kand.diss., Tallinn, 1971.

270. Hrivnak J., Macak J., Anal.Chem., 43, 1039(1971).

271. Fitzgerald I.S., Austr. J.Appl.Sci., 10, 169, 306(1959).

272. Вахессар В., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 17, 3124(1968).

273. Вахессаар В., Клесмент И., Эйзен О., Там же, 18, 341(1969).

274. Клесмент И., Вахессаар В., Эйзен О., там же, 18, 391(1969).

275. Langer S.H., Pantages P., Wender I., Chem. and Ind. (London), 1958, 1664.

276. Bergmann G., Jentzch D., Z.anal.Chem., 164, 10(1958).

277. Shulgin A., Anal.Chem., 36, 920(1964).

278. Hedin P.A., Minyard J.P., Thompson A.C., J.Chromatogr., 30, 43(1967).

279. Богословский Ю.Н., Шамшина Т.И., Новые сорбенты в газовой хроматографии, Сб. трудов по газовой хроматографии, вып. 16, НИИТЭ исследовании, М., 1971.

280. Кундель Х.А., Лилле Ю.Э., Битер Л.А., Сорокина Л.Ю., Тезисы докладов III Научной конф. Института сланцев, Сланцевые алкилрезорцины, их выделение и применение, Таллин, 1972, стр. 8.

281. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Малько Л.Н., Труды НИИсланцев, вып. 18, Л., Недра, 1969, стр. 119.

282. Castello G., Parodi P., Chromatographia, 4, 147(1971).

283. Райдма Э.Э., Исследование возможностей получения, свойств и областей применения эпоксидной смолы на базе смесей алкилрезорцинов, автореф. канд. дисс., Таллин, 1972.

284. Вабаов Ю.Ф., Исследование молекулярных комплексов и гидроксиметилирования резорцинов и амидов кислот, автореф. канд. дисс., Таллин, 1972.

285. Тамвелиус Х.Я., Исследование статики межфазного распределения фенолов и экстракции их из сланцевой подсмольной воды, автореф. канд. дисс., Таллин, 1970.

286. Кристьянсон П.Г., Молекулярные соединения капролактана с фенолами и синтез клеевых смол из сланцевых алкилрезорцинов, автореф. канд.дисс., Таллин, 1969.

287. Раудсепп Х.Т., Ярв Э.К., Труды ТПИ, сер. А, № 254, 59(1967).

288. Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Труды НИИсланцев, вып. 15, Недра, Л., 1966, стр. 300.

289. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Мурд А.Г., Пейнар У.Л., Малько Л.Н., Труды НИИсланцев. вып. 18, Недра, Л., 1969, стр. 101.

290. Zweig G., Moore R.B., Sherma N.Y., Sherma J., Anal. Chem., 42, 349R(1979).

291. Клесмент И., Лагеда Э., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, 266(1965).

292. Скрынникова Г.Н., Товарова Л.М., Лейвинова В.Н., Дымшиц С.А., Тимпанова К.Л., Труды ВНИИ Нефтехима, Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Л., Химия, 1968, стр. 156, 163.

293. Ахрем А.А., Кузнецова А.И., Тонкослойная хроматография, Наука, М., 1964.

294. Клесмент И.Р., Труды НИИсланцев, вып. 11, Гостоптехиздат, Л., 1962, стр. 259.

295. Лилле Ю.Э., Труды I симпозиума ООН, Разработка и использование запасов горючих сланцев, Валгус, Таллин, 1970, стр. 542.

296. Лилле Ю.Э., Мурд А.Г., Калде Л.Я., Труды НИИсланцев, вып. 15, Недра, Л., 1966, стр. 289.

297. Columbic C., Orchin M., Weller S., J.Am.Chem.Soc., 71, 2624(1949).

298. Раудсепп Х., АН ЭССР. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956, стр. 107.

299. Аарна А.Я., Мэлдер Л., Сиймер Э., Изв. АН ЭССР. Серия физико-матем. и техн. наук, 15, 423(1966).

300. Аарна А.Я., Капс Т.К., Мэлдер Л.И., Труды I симпозиума ООН. Разработка и использование запасов горючих сланцев, Валгус, Таллин, 1970, стр. 480.

301. Хроматография на бумаге. Под ред. Хайса И.М. и Мацека К., Изд. иностр. лит-ры, М., 1962, стр. 119.

302. Columbic C., Anal.Chem., 23, 1210(1951).

303. Sandell K.B., Monatshefte Chemie, 89, 36(1958).

304. Лилле Ю., Кундель Х., Биттер Л., Мурд А., Пейнар У., Сланцевая и химическая промышленность. Информ. серия I (Таллин), 1966(6), 22.

305. Лилле Ю., Биттер Л., Кундель Х., Горючие сланцы. Информ. серия I (Таллин), 1969(3), 19.

306. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Мурд А.Г., Пейнар У.Л., Кундель Х.А., Труды ТПИ, серия А, № 311, 127(1971).

307. Кестнер А.И., Труды ТПИ, серия А, № 198, 15, 57(1962).

308. Кокурин А.Д., Галуткина К.А., Тезисы докладов конференции "Переработка горючих сланцев в качестве сырья для химического синтеза, Таллин, 1964.

309. Зеленин Н.И., Файнберг В.С., Чернышева К.Б., Химия и технология сланцевой смолы, Химия, Л., 1968, стр. 158-168.

310. Кэстнер А.И., Труды ТПИ, сер. А, № 198, 15, 43(1962).

311. Дымшиц С.А., Глушенкова Е.В., Семенов С.С., Паршина Е.П., Орлов Н.С., Битук Е.В., Труды ВНИИНефтехима, Химия и техноло-

гия топлива и продуктов его переработки, Химия, М.- Л., 1965, стр. 25.

312. Эйзен О.Г., Методы анализа смол переработки твердого топлива и химический состав эстонской сланцевой смолы, докт. дисс., Таллин, 1967.

313. Файнберг В.С., Химия твёрдого топлива, 1972(2), 76.

314. Лилле Ю., Биттер Л., Кундель Х., Пейнар У., Бюлл. НТИ, Горючие сланцы (Таллин), 1967(5), 24.

315. Клесмент И., Вахессаар В., Эйзен О., Химия твердого топлива, 1970(5), 139.

316. Лилле Ю., Кундель Х., Сланцевая и химическая промышленность. Серия техн. информации (Таллин), 1965(6), 17.

317. Лилле Ю.Э., Пехк Т.И., Кундель Х.А., Биттер Л.А., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология. 22, 86(1973).

318. Иванов Б.И., Шаронова Н.Ф., Труды ВНИИПС, вып. 2, Гостоптехиздат, Л., 1954, стр. 164.

319. Иванов Б.И., Шаронова Н.Ф., Козак Ю.А., Труды ВНИИПС, вып.7, Гостоптехиздат, Л., 1959, стр. 232.

320. Иванов Б.И., Шаронова Н.Ф., Шаманова В.В., Труды ВНИИПС, вып. 9, Гостоптехиздат, Л., 1960, стр. 190.

321. Худошинская Л.С., Там же, стр. 173.

322. Шаронова Н.Ф., Шаманова В.В., Труды ВНИИПС, вып. 10, Гостоптехиздат, Л., 1961, стр. 196.

323. Аарна А.Я., Рятсеп А.Я., Труды ТПИ, сер. А, № 210, 93(1964).

324. Алумяэ Т., Лагеда Э., Изв. АН ЭССР, серия техн. и физ- мат. науки., 8, 234(1959).

325. Аарна А.Я., Кийслер К.Р., Смола ДФК и ее применение. Таллин, 1961 (ГНТК Сов. Мин. ЭССР).

326. Аарна А.Я., Уров К.Э., Труды ТПИ, Сер. А, № 210, 109(1964).

327. Zveig A., Lehnsen I.E., Lancaster I.E., Neglia M.T., J.Am.Chem.Soc., 85, 3940(1963).

328. Jackman L.M., Sternhall S., Applications of NMR Spectroscopy in Organie Chemistry. Pergamon Press, 1969, p. 224.

329. Мэлдер Л.И., Суурпере А.О., Таннер Ю.А., Труды ТПИ, сер.А, № 243, 55(1966).

330. Суурпере А.О., Раудсепп Х.Э., Мэлдер Л.И., Труды ТПИ, сер.А, № 262, 37(1968).

331. Рятсеп А.Я., Бухтеева А.К., Труды НИИсланцев, вып. 16, Недра, Л., 1967, стр. 180.

332. Рятсеп А.Я., Халлик Э.К., там же, вып. 18, Недра, Л., 1969, стр. 134.

333. Макейчина В.В., Иванов Б.И., Труды ВНИИТ, вып. 13, Недра, Л., 1964, стр. 74.

334. Кирсо У.Э., Губергриц М.Я., Куйв К.А., Сланцевая и химическая промышленность, Серия техн. информации I (Таллин), 1966(4), 19.

335. Раудсепп Х.Т., ЖПХ, 27, 1010(1954).

336. Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, перевод с англ., Госхимиздат, М., 1963, стр. 45-72.

337. Kalde L., Moningate sünteetiliste produktide saamis-ja kasutamisvoonalustest polevkikvkolist eraldatud raskete fenoolide baasil, kand.diss., Tallinn, 1967.

338. Лилле Ю., Тезисы докладов конференции Института сланцев, Кохтла-Ярве, 1967, стр.8.

339. Кундель Х.А., Лилле Ю.Э., Труды НИИсланцев, вып. 17, Недра, Л., 1968, стр. 130.

340. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г., Химическая термодинамика органических соединений, Мир, М., 1971, стр. 715 и след.

341. Хюссе Ю., Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца, АН ЭССР, Тарту, 1949.

342. Зеленин Н.И., Чернышева К.Б., Труды ВНИИПС. Гостоптехиздат, Л., 1958, стр. 144.

343. Аарна А.Я., Палуоя В.Т., Труды ТПИ, серия А, № 97, 157(1958).

344. Соо К.М., Орав Х.А., Нуркее Н.Н., Труды НИИсланцев, вып. 14, Недра, Л., 1965, стр. 274, 293.

345. Лилле Ю.Э., Химия твердого топлива, 1969(4), 107.

346. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Химия твердого топлива, 1972(6), 137.

347. Фомина А.С., Побуль А.Я., Дегтева С.А., Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества, Таллин, 1965.

348. Аарна А.Я., в кн. Генезис твердых горючих ископаемых, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 57.

349. Раудсепп Х.Т., там же, стр. 69.

350. Иванов В.И., Труды ВНИИПС, вып. 5, Гостоптехиздат, Л., 1956, стр. 11.

351. Фомина А., Побуль Л., Дегтерева З., Наппа Л., Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 17(2), 139(1968).

352. Раудсепп Х.Т., Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1954(3), 130.

353. Аарна А.Я., Липпаа Э.Т., Труды ТПИ, серия А, № 63, 3(1955).

354. Семенов, Труды ВНИИПС, вып. 5, Гостоптехиздат, Л., 1956, стр. 29.

355. Термическая переработка сланца-кукерсита, под ред. М.Я.Губергрица, Таллин, 1966, стр. 17-118.

356. Раудсепп Х.Т., Труды ТПИ, серия А, № 73, 120(1956).

357. Аарна А.Я., Уров К.Э., Труды ТПИ, серия А, № 230, 13(1965).

358. Джиссман Т.А., В книге Биогенез природных соединений, Мир, М., 1965, стр. 482.

359. Birch A.I., Donovan F.W., Austr.J.Chem., 6, 360(1953).

360. Birch A.I., Cameron D.W., Rickards R.W., J.Chem.Soc., 1960, 4395.

361. Money T., Comer F.W., Webster G.R., Wright I.G., Scott A.I., Tetrahedron, 23, 3435(1967).

362. Gatenbeck S., Mosbach K., Acta Chem.Scand., 13, 1561(1959).

363. Collie N., Myers W.S., J.Chem.Soc., 63, 122, 329(1893), 91, 1806(1907).

364. Штрауб Ф.Б., Биохимия, Изд-во АН Венгрии, Будапешт, 1965, стр. 277.

365. Добрянский А.Ф., В книге Низкотемпературные каталитические превращения углеводородов, Изд. Ленинградского ун-та, 1962, стр. 12.

366. Аарна А.Я., Липпмаа Э.Т., Палуоя В.Т., Труды ТПИ, серия А, № 165, 148(1959).

367. Мозжухина Л.В., О получении фенолов при каталитической конденсации ацетона с уксусным альдегидом и дикарбонильными соединениями. Автореф. к.т.н., Ленинградский ун-т им. А.А.Жданова, Л., 1953.

368. Клесмент И.Р., Химия твердого топлива, 1973(2), 33.

369. Лилле Ю.Э., Пурре Т.А., Дойлов С.К., Пехк Т.И., Мурд А.Г., Кайдаш Н.Я., Высоцкая В.В., Труды ТПИ, серия А, № 332, 185 (1973).

370. Лилле Ю.Э., Тезисы докладов III научной конференции института сланцев "Сланцевые алкилрезорцины, их выделение и применение", Таллин, 1972, стр. 3.

371. Лилле Ю., Высоцкая В., Кайдаш Н., Соо М., Пехк Т., Труды НИИсланцев, вып. 19, Валгус, Таллин, 1973, стр. 78.

372. Аарна А.Я., Уров К.Э., Труды ТПИ, серия А, № 228, 9, 27(1965).

373. Каск К.А., Михкельсон В.Я., Труды ТПИ, серия А, № 97, 68(1957).

374. Каск К., Труды ТПИ, серия А, № 63, 51(1955).

375. Каск К.А., Труды ТПИ, серия А, № 73, 23(1956).

376. Шульман А.И., Исследование процесса битуминизации обогащенного сланца. Дисс. канд. техн. наук, Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета, Л., 1968.

377. Эдельштейн Н.Г., Труды ИГИ, т. 3, 109, М., 1954.

378. Кокурин А.К., Галуткина К.А., Сланцевая смола и ее использование. Обзор ЦНИИТЭнефтехима. М., 1967.

379. Караваев Н.И., Венер И.М., Труды I Всесоюзного совещания. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. АН СССР, М., 1953, стр. 376.

380. Каск К.А., Михнельсон В.Я., Труды ТПИ, серия А., № 97, 68(1958).

381. Аарна А.Я., Труды ТПИ, серия А., № 57, 32(1954).

382. Касаточкин В.И., Зильбербранд О.И., ДАН СССР, т. III, 1031(1956).

383. Allerhand A., Cohran D.W., Poddrell D., Proc.Nat.Acad.Sci. Usa, 67, 1093(1970).

384. Сергиенко С.Р., Высокомолекулярные соединения нефти, Химия, М., 1964, стр. 433-491.

385. Зеленин Н.И., Чернышева К.Б., Смирнов В.И., Антропянская Е.А., Труды НИИсланцев, вып. 9, Гостоптехиздат, Л., 1960, стр. 172.

386. Зеленин Н.И., Куратова О.С., Труды ВНИИПС, вып. 2, Гостоптехиздат, Л., 1954, стр. 15.

387. Астраханцева О.П., Зеленин Н.И., Химия и технология горючих сланцев, Химия, Л., 1968, стр. 97.

388. Лилле Ю.Э., Труды НИИсланцев, вып. 20, Таллин, Валгус (в печати).

389. Лилле Ю., Кундель Х., Горючие сланцы, инф. сер. I (Таллин), 1967(2-3), 35.

390. Лилле Ю.Э., Мурд А.Г., Кунделъ Х.А., Труды НИИсланцев, вып. I3, Гостоптехиздат, Л., I964, стр. 265.

39I. Кивимаа Х.М., Шелоумов В.В., Труды НИИсланцев, вып. I3, Недра, Л., I964, стр. 2I3.

392. Хюссе И.Ю., Шелоумов В.В., Раяве Э.Л., Метсик Р.Е., Кивимаа Х.М., Труды НИИсланцев, вып. II, Гостоптехиздат, Л., I962, стр. 230.

393. Дынщиц С.А., Битук С.М., Паршина Е.П., Орлова Н.С., Семенов С.С., Брой-Карре Г.В., Труды ВНИИТ, вып. I2, Гостоптехиздат, Л., I963, стр. I02.

394. Кивимаа Х.М., Шелоумов В.В., Труды НИИсланцев, вып. I3, Недра, Л., I964, стр. 2I7.

395. Метсик Р.Н., Томберг А., Раявее Э., Кивимаа Х., Труды НИИсланцев, вып. I2, Гостоптехиздат, Л., I963, стр. I8I.

396. Раудсепп Х.Т., Раявее Э.Л., Труды ТПИ, серия А, № I98, Таллин, I962, стр. 93.

397. Метсик Р.Э., Синовский Г., Томберг А., Горючие сланцы. Инф. серия I (Таллин), I963(6), 28.

398. Пурре Т.А., Лилле Ю.Э., Клесмент И.Р., Труды НИИсланцев, вып. I9, Валгус, Таллин, I973, стр. 88.

399. Пурре Т. Лилле Ю., [redacted], Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 22, (I973).

400. Кожевников А.В., Труды НИИсланцев, вып. 8, Гостоптехиздат, Л., I960, стр. II7.

40I. Пурре Т.А., Халлик Э.К., Орав Х.А., Труды НИИсланцев, вып.I6, Недра, Л., I967, стр. I44.

402. Кожевников А.В., Битук С.М., там же, вып. I3, Недра, Л., I964, стр. 333.

403. Иоонас Р., Леэпер Р., Кукк Т., Сланцевая и химическая промышленность, Инф. серия I (Таллин), I966(6) 30.

404. Зеленин Н.И., Файнберг С.В., Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Химия, Л., 1968, стр. 89.

405. Глезин И.Л., Гуревич Б.Е., Шевкунов Н.Л., Безмозгин Э.С., Термокаталитические методы переработки углеводородного сырья, Химия, Л., 1969, стр. 170, 182, 185.

406. Немченко А.Т., Юдкевич Ю., Безмозгин Э., Синельников А., Гуревич Б., Сланцевая и химическая промышленность, Инф. серия (Таллин), 1964(4) 42.

407. Апостолов С.А., Безмозгин Э.С., Эвстафьева Л.М., Железнова Р.И., Химия и технология топлива и продуктов их переработки, Химия, М.-Л., 1965, стр. 122.

408. Немченко А.Г., Безмозгин Э.С., Гурвич Б.Е., там же, стр.89.

409. Средин В., Горючие сланцы. Инф.сер. I, Таллин, 1971(5),30.

410. Иоонас Р., Шмагин Я., Пурре Т., Серебряников Н., там же, 1971(1), 42.

411. Ефимов В.М., Лилле Ю.Э., Пийк Э., Тульп М., Мурд А., Труды НИИсланцев, вып. 12, Гостоптехиздат, Л., 1963, стр. 90.

412. Аарна А.Я., Труды ТПИ, сер. А, № 48,3(1953).

413. Кыпль А.Т., Горючие сланцы. Химия и технология, вып. I (Труды научн.сессии 1951 и 1954 гг.), М.- Таллин, 1954, стр.7,246.

414. Дойлов С.К., Ефимов В.М., Пурре Н.А., Соо М.О., Лилле Ю.Э., Кундель Х.А., Труды НИИсланцев, вып. 20, Валгус, Таллин (в печати).

415. Панфилов П.Н., Рятсеп А.Я., Пурре Т.А., Лилле Ю.Э., Зеленин Н.И., Труды НИИсланцев, вып. 19, Таллин, Валгус, 1973, стр. 149.

416. Раудсепп Х., Трашидо Л., Труды ТПИ, сер. А, № 153, 36(1958), № 165, 83(1959).

417. Раудсепп Х., Сиймер К., там же № 210, 59(1964).

418. Завялов В.Г., Семенов С.С., Труды ВНИИТ, вып. II, Гостоптех-

издат, Л., 1962, стр. 155.

419. Михкельсон В.Я., О выделении двухатомных фенолов из сланцевых смол, автореф. канд.дисс. Таллин, 1964.

420. Суурпере А.О., Мэлдер Л.И., Труды ТПИ, сер. А, № 270, 105(1969), № 285, 77(1970).

421. Зеленин Н.И., Антропянская Е.А., Калашникова Е.Б. Труды ВНИИПС, вып. 5, Гостоптехиздат, Л., 1956, стр. 272.

422. Раудсепп Х.Т., Михкельсон В.Я., Труды ТПИ, сер. А, № 185, 56(1961).

423. Майдре А.П., Труды ТПИ, сер. А, № 210, 331(1964).

424. Томберг А.И., Сланцевые фенолы и возможности их использования для получения некоторых синтетических продуктов. Автореф. канд. дисс., Северо-Западный заочный политехн. ин-т, Л., 1965.

425. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Цурд А.Г., Пейнар У.Л., Изв. АН ЭССР, Химия. Геология, 18, 359(1969).

426. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Цурд А.Г., Пейнар У.Л., Авт.свид. № 199905, 30.05.1967.

427. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Труды НИИсланцев, вып. 17, Недра, Л., 1968, стр. 140.

428. Лилле Ю.Э., Биттер Л.А., Кундель Х.А., Авт.свид. № 218907, 26.03.1968.

429. Winn F.V., Petroleum Refiner, 39, 109(1960).

430. Сакодынский К.И., Волков С.А., Препаративная газовая хроматография. Химия, М., 1972.

431. Пурре Т.А., Рятсеп А.Я., Соо К.М., Алкилрезорцины. Методы получения, свойства и применение. Гл.II. Тематический обзор, сер. нефтехимия и сланцепереработка. ЦНИИТЭнефтехим, М., 1971.

432. Клесмент И., Лагеда Э., Изв. АН ЭССР, сер. физ-матем. и техн. наук, 13, 290(1964).

433. Пурре Т., Лилле Ю., Пантелеева М., Горючие сланцы. Инф. сер. I (Таллин), 1973 (2),25.

434. Кала Р.Х., Пантелеева М.А., Экономика, организация и управление в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, Реферативный сб., ЦНИИТЭнефтехим, 1972 (I).

435. Аарна А.Я., Клеевые смолы из продуктов переработки горючих сланцев., ЦНИИТЭнефтехим, М.,1969.

436. Рятсеп А., Пурре Т., Фроликова В., Шварц А., Горючие сланцы. Инф. сер. I (Таллин), 1971(I), 35.

437. Калде Л.Я., Ритсеп А.Э., Тюрксон Х.Р., Метсик Р.Э., Нурисе Х.Х. Рохумяги Э.И., Авт.свид. СССР, № 248423, 6.05. 1969.

438. Метсик Р.Э., Калде Л.Я., Рохумяги Э.И., Авт.свид. СССР, № 216411, 6.02.1968.

439. Соо К.М., Кальберг А.О., Труды НИИсланцев, вып. 17, Недра, Л., 1968, стр. 118.

440. J.Geoffrey M.Thorne, Chemical Processing, 1970(3), 24.

441. Халлинг А., Кала Р., Серебренников Н., Горючие сланцы, Инф. сер. I (Таллин), 1970(6), стр. 24.

442. Adams R., MacKenzie S., Loewe S., J.Am.Chem.Soc., 70, 664(1948).

443. Gilman H., Schwebke G., J.Org.Chem., 1962, 4259.

444. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Berlin, Springer Verlag, 1922, Vierte Auflage, B.4, S.250.

445. Коропь А.Н., Успехи химии, 41, 321(1972).

446. Kaiser R., Z.anal.Chem., 205, 284(1964).

447. Laboratoriumstehnik der organishen Chemie Academie-Verlag, Berlin, 1961, s. 476-491.

448. Ramsay D.A., J.Am.Chem.,Soc., 74, 72(1952).

449. Согис А., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физика. Математика, I6, 8I(I967).

450. Dietrich M.W., Nash J.S., Keller R.E., Anal. Chem., 38, 1479(1966).

45I. Lippmaa E., Pehk T., Past I., ENSV TA Toimet., Füüs. Matem., 16, 345(1967).

452. Альберт А., Сержент Е., Константы ионизации кислот и оснований перев. с англ., Химия. М.- Л., I964, стр. 4I-63.

453. Шатенштейн А.И., Теория кислот и оснований. Госхимиздат, М.-Л., I949, стр. 90-I07.

454. Papariello G.I., Janish A.M., Anal. Chem., 38, 2II(1966).

455. Куховицкий А.А., Турнельтауб Н.М., Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., I962.

456. Аарна А.Я., Уров К.Э., Труды ТПИ, сер. А, № 230, 33(1965).

457. Дьякова М.К., Труды ИГИ, том. 9, I58(I958).

458. Фридман Г.Е., Переслени И.М., Труды ИГИ, том. I7, 60(I962).

459. Леэпер Р.Я., Иоонас Р.Э., Серебрянников Н.Д., Труды НИИ-сланцев, вып.I5, 227, Недра, Л., I966.

460. Beckering W., Fowkes W., Anal.Chem., 30, 1336(1958).

12. ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица I.I2

Масс-спектры метиловых эфиров 2-метил-(I), 2-н-пропил-(II), 2-н-бутил-(III), 2-н-гексил -(IУ) и 2-н-нонилрезорцина(У)

м/е	I	II	III	IУ	У
I	2	3	4	5	6
40	2,7	-	-	-	-
4I	3,2	I,2	I,8	I,5	3,5
43	2,4	-	-	-	2,3
50	4,2	-	-	-	-
5I	I2,8	3,4	2,2	-	-
52	8,0	I,3	- -	-	-
53	5,8	I,2	-	-	-
55	2,4	-	I,0	I,0	I,5
62	I,2	-	-	-	-
63	4,5	I,3	-	-	-
64	2,0	-	-	-	-
65	I3,2	6,4	-	2,8	I,9
66	I0,6	-	-	-	-
67	I,4	-	-	-	-
75	I,3	-	-	-	-
76	2,8	-	-	-	-
77	27,6	8,9	6,7	4,I	3,2
78	I0,9	4,5	3,5	2,2	I,6
79	I7,3	2,4	2,3	I,6	I,3
80	I,5	-	-	-	-
8I	2,I	-	-	-	-
89	I,9	-	-	-	-
90	9,6	-	-	-	-
9I	28,2	40,8	32,6	20,8	I6,7
92	4,5	3,4	2,8	I,9	I,4

I	2	3	4	5	6
93	5,8	7,3	6,I	4,7	4,0
94	8,7	-	-	-	-
95	I,9	-	-	-	-
I03	-	2,0	I,6	I,2	-
I04	I,2	-	-	-	-
I05	6,4	2,4	2,4	I,9	I,I
I06	3,3	4,5	3,5	2,6	2,2
I07	25,0	2,I	2,0	I,6	I,3
I08	5,I	I,8	I,5	I,2	-
I09	I0,9	-	-	- -	-
II5	-	I,2	-	-	-
I20	I,9	-	-	-	-
I2I	32,I	7,9	7,5	6,4	5,7
I22	9,6	-	-	-	-
I23	I0,0	3,3	3,I	2,4	2,3
I35	I,I	-	I,I	-	-
I36	I,0	-	-	-	-
I37	25,0	-	-	-	-
I38	3,9	-	I,2	I,9	2,2
I5I	I0,3	I00,0	I00,0	I00,0	I00,0
I52	I00,0	8,4	8,4	8,6	7,9
I53	I0,9	I,2	I,4	-	-
I54	7,I	I,5	2,0	-	-
I65	-	-	2,5	I,2	-
I80	-	2I,9	-	-	-
I8I	-	2,5	-	-	-
I94	-	-	I7,2	-	-
I 5	-	-	2,2	-	-
222	-	-	-	I3,4	-

Таблица 2.I2

Масс-спектры метиловых эфиров 5-метил-(УI), 5-н-гептил-(УП), 5-н-децил- (УШ), 5-метил-2-н-гексил- (IX), 5-метил -2-н-нонил -(X) и 2-н-гексил- 5-н-гептилрезорцина (XI)

м/е	УI	УП	УШ	IX	X	XI
I	2	3	4	5	6	7
40	3,9	-	-	-	-	-
4I	5,2	4,4	4,9	2,8	2,I	5,3
42	-	-	-	-	-	I,I
43	2,I	2,0	4,2	I,6	2,I	8,2
50	3,6	-	-	-	-	-
5I	9,3	-	-	-	-	-
52	7,2	-	-	-	-	-
53	7,0	-	-	-	-	-
55	2,I	2,5	2,9	I,2	I,I	5,3
57	-	-	I,9	-	I,4	2,7
62	I,5	-	-	-	-	-
63	4,6	-	-	-	-	-
64	I,7	-	-	-	-	-
65	9,8	2,4	I,8	-	-	I,4
66	II,I	-	-	-	-	-
67	2,0	-	-	-	-	I,6
69	3,6	-	I,4	-	-	I,5
7I	-	-	I,3	-	-	-
76	2,I	-	-	-	-	-
77	20,6	4,7	4,3	2,7	I,2	3,0
78	9,6	3,0	2,5	-	-	I,6
79	I7,5	2,0	2,4	4,0	3,3	3,I
80	I,5	-	-	-	-	-
8I	2,8	-	-	-	-	-

I	2	3	4	5	6	7
89	I,3	-	-	-	-	-
90	I,4	-	-	-	-	-
9I	23,7	5,4	5,2	4,5	3,4	7,2
92	II,I	I,2	I,2	-	-	I,6
93	5,4	-	-	-	-	I,6
94	6,7	-	-	-	-	-
I03	-	-	-	I,I	-	I,8
I04	-	-	-	-	-	2,0
I05	2,I	2,3	2,I	I7,2	I2,8	I6,3
I06	2,I	-	-	I,5	I,I	2,0
I07	9,3	I,3	I,4	3,7	3,I	2,6
I08	7,2	I,3	I,4	-	-	I,0
I09	I5,2	2,2	2,I	-	-	I,2
II0	I,2	-	-	-	-	-
II5	-	-	-	-	-	I,6
II7	-	-	-	-	-	2,6
II9	I,I	-	-	-	-	3,7
I20	-	-	-	3,3	2,5	5,0
I2I	I0,I	4,9	5,0	I,6	I,3	3,8
I22	I2,I	2,0	I,9	I,I	I,I	I,5
I23	47,I	3,I	2,8	-	-	I,7
I24	3,9	-	-	-	-	-
I3I	-	-	-	-	-	I,4
I32	-	-	-	-	-	I,I
I33	-	-	-	-	-	2,3
I34	-	-	-	-	-	2,5
I35	I,I	I,3	I,6	3,9	3,3	II,6
I36	-	-	-	-	-	2,0
I37	3,9	2,6	2,4	-	-	2,I
I38	-	I,4	I,5	-	-	2,9

1	2	3	4	5	6	7
139	-	1,4	1,9	-	-	-
147	-	-	-	-	-	1,6
148	-	-	-	-	-	1,2
149	-	-	-	-	-	1,6
150	-	-	-	-	-	2,0
151	4,4	13,6	16,8	-	-	8,8
152	100,0	100,0	100,0	1,6	1,8	6,9
153	8,8	7,9	8,9	-	-	1,1
161	-	-	-	-	-	1,3
163	-	-	-	-	-	1,5
164	-	-	1,5	-	-	2,8
165	-	14,5	13,7	100,0	100,0	8,5
166	1,3	3,2	3,2	9,5	8,3	2,5
177	-	-	-	-	-	3,5
178	-	-	-	-	-	1,6
179	-	-	-	-	-	1,2
191	-	-	-	-	-	1,2
194	-	2,8	2,9	-	-	-
235	-	-	-	-	-	2,5
236	-	12,7	-	12,9	-	9,7
237	-	1,9	-	1,9	-	1,8
247	-	-	-	-	-	1,1
249	-	-	-	-	-	100,0
250	-	-	-	-	-	17,9
251	-	-	-	-	-	2,1
278	-	-	8,9	-	7,3	-
279	-	-	1,6	-	1,4	-
280	-	-	-	-	1,6	-
320	-	-	-	-	-	13,2
321	-	-	-	-	-	2,5

I	2	3	4	5	6
223	-	-	-	I,8	-
264	-	-	-	-	9,7
265	-	-	-	-	6,0

Таблица 3.I2

Масс-спектр ТМС-эфира 5-н-гептилрезорцина

м/е	J_m	м/е	J_m	м/е	J_m
4I	2,8	I49	I,3	282	6,7
43	3,3	I79	I,3	283	2,0
44	5,8	I93	I,3	295	I,4
45	3,5	I96	2,5	296	I,8
55	2,8	237	I,3	309	I,8
57	I,8	239	I,0	3I0	6,7
59	I,3	252	I,0	3II	I,7
73	46,7	253	2,7	323	I,I
74	3,7	265	I,5	337	I6,7
75	6,7	267	6,7	338	4,2
9I	I,I	268	I00,0	339	I,3
I05	I,2	269	25,0	35I	I,5
II9	I,3	270	I0,0	352	4I,7
I33	4,0	27I	I,3	353	8,3
I47	6,7	280	I,2	354	3,3
I48	I,I	28I	I6,7		

Таблица 4.12

Характеристика спектров β-трикетонов

Вещество	УФ-спектр (растворитель этанол)		ИК-спектр (растворитель CCl_4)	
	положение полос, нм	интенсивность полос, л/моль·см	положение полос, $см^{-1}$	интенсивность полос л/моль·см
2,4,6-триденкантрион	276	11500	2400-3200	10-20
	318	8300	2930	470
			1720	~100
			1590	1250
2,4,6-пендадекантрион	277	11500	2400-3200	10-20
	318	8300	2930	-
			1725	~100
			1590	1400

Таблица 5.I2

Характеристика ^{I}H-спектра 2,4,6-тридекантриона

Протоны, обуславливающие сигнал	Химические сдвиги, м.д.		
	I	2	3
- CH_3 в углеводородной цепи	0,88	0,88	0,88
- (CH_2)- в углеводородной цепи	I,29	I,29	I,29
- CH_3 в диэноле IУ	I,94	I,98	I,97
- CH_3 в моноэноле П	2,0I	2,07	2,06
- CH_3 в кетоне I, в моноэноле Ш; α -CH_2 цепи в моно- и диэноле Ш,IУ	2,I7	2,26	2,I8
- CH_2 - в моноэнолах П, Ш	3,26	3,42	3,48
- CH_2 - в кетоне I	3,54	3,70	3,7I
= CH - в диэноле IУ	5,06	5,I5	5,30;5,20
= CH - в моноэнолах П,Ш	5,46	5,56	5,70
- OH в энолах П,Ш,IУ	I4,2	I4,3	-
Содержание соответственно I,П,Ш и IУ	2,2I,2I; 56	5,30,30; 35	I4,34,34, I8

Примечание: I растворитель CCl_4, 26 %

2 - -"- $CDCl_3$, 32 %

3 - -"- ДМСО, 23 %

Таблица 6.I2

Результаты определения 5-алкилрезорцинов в газо-хроматографических фракциях пробы 8 (табл.I.6) методом ТСХ и УФ-спектроскопии

С фракции	Присутствие (+) или отсутствие (-) пятна около		Максимумы в УФ-спектре, нм
	5-гептил-резорцина	выше 2-метилрезор-цина	
II	+	+	274, 280
I2	+	+	278
I3	+	+	274, 280
I4	+	+	274, 280
I5	+	+	264-280
I6	+	-	не опр.
I7	+	+	не опр.
I8	+	+	не опр.
I9[I)]	+	+	265, 274, 280
20[I)]	+	+	258, 274, 28I
2I[I)]	+	+	273, 280
23[I)]	+	+	273, 282

I) Спектры снимали для вещества, вымытого из тонкого слоя окиси алюминия.

Таблица 7.I2

Распределение атомов водорода и углерода в фракции НКС генераторной смолы с пределами кипения 342-360°С

Атомы водорода и углерода в группах	Область спектра, м.д.	Число атомов
Атомы водорода		
$(CH_3)_3$ Si-O - Alk[1]	0,08	0,2
$(CH_3)_3$ Si-O - Ph[1]	0,27	0,3
CH_3- , - $-CH_2$ -	0,6-I,9	I8,5
То же, в α-положении относительно		
C_{sp^2} атомов	I,9-3,3	6,9
-CH = CH -	5,4	0,2
$C_{ar}H$	6-8	I,7
Всего		27,9
Атомы углерода		
C_{sp^3}	I45-I95	I0,7
C_{sp^2}	35-I00	8,8
Всего		I9,5
В т.ч. $C_{ar}-(O-R)^2$		I
Брутто-формула		$C_{19,5}H_{27,9}O_{1,5}$

I) Количество протонов дано в пересчете на гидроксильную группу.

2) R = H, Alk

Таблица 8.I2

Значения J_n Ие-эфиров производных оксибензола, вычисленные из значений V_g^T

Заместитель	I	2
-	900 (923)[I)]	900 (922)
2-CH_3	I000 (I009)	I025 (I009)
2-C_2H_5	I067 (I075)	I075 (I074)
2-н-C_4H_9	II75 (II74)	II67 (II72)
3-CH_3	I000 (I009)	I050 (I019)
3-C_2H_5	II00 (III5)	II00 (III4)
3,4-$(CH_2)_3$	I325 (I288)	I329 (I286)
2,3-C_4H_4	I509 (I49I)	I500 (I488)
2-OCH_3	II00 (III8)	II00 (III8)
4-OCH_3	II25 (II49)	II33 (II48)
МОБФ[2)]	I489 (I476)	I490 (I474)

I - режим постоянной скорости газа-носителя на выходе.

2 - режим постоянного перепада давления.

1) Значения в скобках рассчитаны по правилу $J_n = J_{T_R} - 20$.

2) 2,3 - диметил - 7 - метоксибензофурана

Таблица 9.12

Сравнение вычисленных (Δp = const., А) и экспериментальных значений J_n (Б) Ме-эфиров алкилрезорцинов

R[1] в молекуле	А	Б	R в молекуле	А	Б
–	1133	1153	4-C_9	1964	1990
2-C_1	1240	1221	4-C_{10}	2064	2090
2-C_2	1300	1297	5-C_1	1260	1278
2-C_3	1343	1374	5-C_2	1343	1352
2-C_4	1430	1450	5-C_3	1412	1431
2-C_5	1525	1545	5-C_4	1525	1533
2-C_6	1600	1634	5-C_5	1608	1619
2-C_7	1692	1715	5-C_6	1692	1718
2-C_8	1791	1796	5-C_7	1800	1821
2-C_9	1900	1876	5-C_8	1909	1920
2_1-C_{10}	1991	1964	5-C_9	2009	2022
4-C_1	1240	1274	5-C_{10}	2100	2123
4-C_2	1314	1347	5-$CH{=}CH_2$	1371	–
4-C_3	1410	1425	2,4-$(C_1)_2$	1300	–
4-C_4	1480	1517	4,6-$(C_1)_2$	1314	–
4-C_5	1567	1612	2,5-$(C_1)_2$	1340	–
4-C_6	1658	1706	4,5-$(C_1)_2$	1371	–
4-C_7	1773	1802	2,4,5-$(C_1)_3$	1420	–
4-C_8	1856	1900	–	–	–

1) н-C_nH_{2n+1}

Таблица I0.I2

Экспериментальные значения J_n алкилрезорцинов (AP) и их TMC-эфиров (Δp = const.)[I)]

n_C	AP			TMC-эфиры		
	5-	4-	2-	5-	4-	2-
I	I3I8	I295	I290	I3I9	I3I2	I3I3
2	I396	I374	I335	I445	I436	I429
3	I5I7	I449	I398	I529	I5I9	I500
4	I603	I554	I49I	I6II	I603	I574
5	I688	I643	I583	I693	I684	I646
6	I776	I728	I659	I785	I773	I7I6
7	I868	I825	I744	I876	I862	I79I
8	I963	I922	I833	I966	I95I	I864
9	2062	2025	I923	2056	204I	I937
I0	2I72	2I33	2020	2I56	2I37	20I5
II	2286	2256	2II8	2256	2237	2087
I2	239I	2367	2233	2345	2326	2I66
I3	250I	248I	2338	2432	24II	2248
I4	-	-	-	2525	2504	2326
I5	-	-	-	262I	2595	2399
I6	-	-	-	272I	2695	2482
I7	-	-	-	28I6	2782	2559

I) См.также табл. 9.I2

Таблица II.I2

Экспериментальные значения J_n некоторых соединения (Δp = const.)

Соединение	J_n	Соединение	J_n
Бензол	660	3-Этилфенол	I087
Метилбензол	768	Резорцин	I200
Этилбензол	86I	Анизол	896
н-Бутилбензол	I060	3-Метиланизол	I0I6
Индан	I054	I,3-Диметоксибензол	II53
транс-Декалин	II04	ТМС-эфиры	
цис-Декалин	II50	оксибензола	I0I0
Нафталин	I223	3-метилфенола	II00
Дифенил	I400	3-этилфенола	I200
Дифенилметан	I460	2-нафтола	I570
Оксибензол	889	резорцина	I295
3-Метилфенол	995	нафторезорцина	I77I

Таблица I2.I2

Газо-хроматографические характеристики компонентов сланцевых фенолов (в виде Ме-эфиров на капиллярной колонке в табл. 2.9)

C_i	J_{n_i}	c_i, % I)				
		I	2	3	4	5
I	2	3	4	5	6	7
Одноатомные		5,0	0,9	I,0	-	-
6,00	II80	I,I	0,I	0,3	-	-
6,74	I253	3,0	0,3	I,0	0,I	-
7,00	I278	36,6	2,I	6,6	2,9	-
7,I5	I289	-	0,3	-	-	
7,35	I304	0,7	0,2	0,I	-	
7,47	I3I4	0,3	-	0,I	-	
7,58	I32I	0,9	0,3	0,3	0,2	3,2
7,68	I328	следы	-	следы	-	
7,80	I337	7,5	I,4	I,7	0,3	
8,00	I352	II,3	2,8	2,6	2,6	
8,06	I357	2,7	0,5	0,7	-	I,2
8,I7	I365	-	-	0,I	-	0,I
8,27	I373	0,I	0,I	0,I	0,I	0,I
8,37	I38I	8,4	2,2	2,9	2,2	0,I
8,44	I387	-	0,4	0,4	-	0,2
8,6I	I400	2,I	I,0	0,8	0,3	I,4
8,76	I4I2	0,6	0,7	0,3	0,7	0,2
8,82	I4I7	I,7	0,8	0,9	-	2,I
8,9I	I424	0,6	-	0,4	0,I	0,3
9,00	I43I	2,0	2,0	I,0	I,4	0,3
9,I4	I445	I,2	I,0	0,6	0,7	0,3
9,20	I45I	следы	-	следы	-	0,2
9,3I	I463	-	0,I	0,I	следы	0,2

I	2	3	4	5	6	7
9,40	I472	0,3	0,3	0,3	0,I	0,3
9,45	I477	0,3	0,5	0,4	0,I	I,0
9,55	I487	0,4	0,5	0,2	0,3	-
9,60	I492	-	0,I	0,I	-	0,5
9,66	I498	-	-	0,4	-	I,4
9,74	I506	-	-	0,I	0,4	0,6
9,82	I5I5	0,I	-	-	-	0,4
9,88	I52I	0,3	0,7	0,8	0,7	I,I
I0,00	I533	I,0	4,3	2,0	2,9	0,5
I0,I6	I547	0,3	I,0	I,4	0,3	3,3
I0,2I	I55I	-	0,2	0,4	0,2	0,9
I0,3I	I560	I,9	I,3	0,9	0,9	0,7
I0,36	I564	-	-	0,7	-	I,8
I0,42	I569	0,3	0,9	0,9	0,I	I,9
I0,47	I573	-	0,5	0,4	0,3	0,5
I0,53	I579	0,2	0,4	-	0,3	-
I0,59	I584	0,4	0,6	0,8	0,4	I,4
I0,67	I59I	0,I	0,3	0,8	0,I	I,8
I0,80	I602	0,2	0,2	0,4	-	0,9
I0,85	I606	следы	0,7	0,2	0,4	-
I0,92	I6I2	следы	0,3	0,2	0,4	0,6
II,00	I6I9	0,7	9,9	3,9	5,8	I,I
II,I0	I629	0,I	0,5	следы	0,3	0,3
II,I6	I635	0,2	0,5	-	0,3	-
II,20	I639	0,I	0,5	0,9	0,2	2,6
II,30	I649	0,I	0,3	0,2	0,2	I,I
II,38	I657	следы	I,2	I,0	0,3	4,0
II,48	I667	-	0,2	0,I	следы	I,I
II,56	I674	-	0,I	0,I	следы	0,5
II,62	I680	-	0,2	0,8	следы	2,8

1	2	3	4	5	6	7
II,67	I685	2,7	0,I	-	-	-
II,70	I694	I,3	2,7	I,7	2,5	0,4
II,82	I700	-	3,3	I,5	2,5	0,8
II,93	I7II	-	0,6	0,7	0,8	I,4
I2,00	I7I8	0,4	7,5	3,8	5,0	I,5
I2,08	I726	-	-	-	-	0,6
I2,I3	I73I	0,2	0,9	0,5	0,7	0,I
I2,27	I746	0,9	2,4	2,4	2,3	I,3
I2,34	I753	-	0,9	I,2	0,3	2,8
I2,46	I765	-	0,2	0,9	следы	I,8
I2,56	I776	0,2	0,6	0,6	0,7	0,5
I2,67	I787	-	0,3	0,2	-	0,4
I2,76	I796	0,7	I,8	4,7	I,2	0,3
I2,86	I807	-	0,6	0,5	0,4	0,4
I2,9I	I8I2	-	I,2	I,4	I,7	0,6
I3,00	I82I	0,I	9,0	6,2	8,4	2,7
I3,08	I829	0,I	-	-	-	0,3
I3,I6	I837	0,I	I,5	I,5	I,6	0,2
I3,24	I845		2,2	0,7	0,2	0,3
I3,33	I855		I,6	I,6	0,8	2,4
I3,4I	I862		0,I	0,4	-	0,9
I3,50	I87I		0,I	0,2	0,2	следы
I3,57	I877		0,3	0,2	0,2	0,4
I3,67	I887	0,5	0,2	0,4	0,3	0,5
I3,75	I895		I,4	I,4	I,6	0,6
I3,86	I906		0,3	0,4	0,4	-
I3,92	I9I2		I,4	I,9	2,0	0,5
I4,00	I920		7,I	6,4	9,3	2,4
I4,I6	I936	-	0,8	0,9	I,0	0,3
I4,22	I942	-	0,2	0,5	-	I,0

I	2	3	4	5	6	7
I4,30	I95I	-	0,9	I,4	0,6	3,0
I4,38	I959	-	0,I	0,3	0,I	I,I
I4,46	I967	-	-	-	-	следы
I4,56	I977	-	следы	-	0,I	следы
I4,6I	I982	-	-	-	-	0,2
I4,67	I987	-	следы	0,I	0,3	следы
I4,73	I994	-	0,7	0,7	I,5	0,3
I4,83	2005	-	0,I	0,2	0,7	следы
I4,93	20I5	-	0,2	0,6	I,I	I,2
I5,00	2022	-	2,4	2,7	5,4	I,I
I5,09	203I	-	0,I	-	-	0,I
I5,I7	2039	-	0,I	0,I	I,0	0,I
I5,22	2044	-	-	следы	-	0,2
I5,29	205I	-	0,3	0,5	0,3	I,4
I5,37	2059	-	-	0,3	-	0,7
I5,45	2067	-	-	-	-	следы
I5,49	207I	-	следы	0,I	0,I	0,4
I5,60	2083	-	0,I	0,4	0,4	0,4
I5,67	2090	-	-	-	0,2	-
I5,74	2097	-	0,2	0,3	0,9	0,2
I5,82	2I05	-	следы	0,I	0,3	0,I
I5,88	2III	-	следы	0,6	0,3	0,4
I5,93	2II6	-	следы	0,3	0,6	0,3
I6,00	2I23	-	I,0	2,4	3,2	0,6
I6,06	2I30	-	-	-	-	0,I
I6,I4	2I39	-	-	0,4	-	0,3
I6,I8	2I43	-	следы	0,4	0,4	0,I
I6,27	2I53	≠	0,I	0,8	0,2	0,8
I6,35	2I62	-	0,I	0,3	0,I	0,4

I	2	3	4	5	6	7
I6,42	2I70	-	-	-	-	0,3
I6,46	2I74	-	следы	0,I	следы	0,7
I6,57	2I86	-	-	-	-	0,I
I6,63	2I93	-	-	0,I	0,2	0,I
I6,74	2205	-	-	0,7	0,7	0,6
I6,85	22I7	-	-	0,8	0,9	0,3
I6,93	2226	-	-	0,5	0,5	0,I
I7,00	2234	-	0,5	2,0	2,8	0,4
I7,08	2242	-	-	-	-	следы
I7,I9	2253	-	-	0,4	0,I	0,4
I7,25	2259	-	0,I	0,7	0,I	I,3
I7,33	2267	-	-	0,2	-	I,6
I7,40	2274	-	0,I	0,2	0,I	I,0
I7,55	2290	-	0,I	0,I	0,I	0,I
I7,62	2297	-	-	0,I	0,I	следы
I7,7I	2306	-	-	0,2	0,5	следы
I7,78	2313	-	-	0,I	0,2	0,I
I7,85	2320	-	-	0,I	0,5	следы
I7,92	2327	-	-	следы	0,3	следы
I8,00	2335	-	0,2	0,9	I,8	0,2
I8,07	2342	-	-	следы	0,2	-
I8,I8	2352	-	-	0,I	0,I	0,I
I8,25	2359	-	-	0,3	0,I	3,7
I8,38	2372	-	-	0,I	0,I	0,5
I8,48	238I	-	-	0,I	0,I	-
I8,53	2380	-	-	-	0,I	-
I8,58	239I	-	-	0,2	0,I	0,I
I8,72	2404	-	-	0,3	0,6	0,I

I	2	3	4	5	6	7
I8,86	24I8	-	-	0,2	0,3	0,9
I8,96	2427	-	-	следы	-	-
I9,00	243I	-	-	0,4	0,9	0,6
I9,I9	-	-	-	-	-	4,5
I9,34	-	-	-	-	-	0,2
I9,50	-	-	-	-	-	0,I
		I00,0	I00,0	I00,0	I00,0	I00,0

I - товарные водорастворимые алкилрезорцины,

2 - маслорастворимые алкилрезорцины (проба 8в табл. I.6),

3 - суммарные фенолы (проба 2 в табл. I.6),

4 - то же, первая ТСХ фракция,

5 - то же, вторая ТСХ фракция.

I) Без внутренних стандартов

Таблица I3.I2

Газо-хроматографические характеристики суммарных сланцевых фенолов (проба 2 в табл. I.6 в виде ТМС-эфиров на двухступенчатой колонке 1С +5 в табл. 2.9)

N_C	ПЭГС $T°$, С	J_T	Ап. L J_n	ΔJ	$\Delta\Delta J$	Распределение изомеров, %
I	2	3	4	5	6	7
7	I30	I708	I269	439	-29	I,8
		I752	I356	396	-72	3,I
		I787	I3I9	468	0	94,3
		I868	I356	5I2	44	0,8
8	I30	I774	I407	367	-I	0,9
		I802	I407	395	-29	6,I
		I83I	I445	366	0	37,3
		I85I	I445	406	40	50,5
		I877	I459	4I8	52	2,9
		I898	I459	439	73	0,5
		I990	I459	43I	65	I,8
9	I30	I7I4	I486	228	-II2	0,3
		I759	I488	27I	-69	6,5
		I823	I508	3I5	-25	55,4
		I869	I529	340	0	I8,2
		I895	I543	352	I2	9,5
		I96I	I55I	4I0	70	6,3
		I986	I55I	435	95	3,2
		20I8	I55I	467	I27	0,6
I0	I30	I788	I553	235	-I02	0,4
		I823	I556	267	-70	4,3
		I863	I568	295	-42	I4,2
		I888	I583	305	-32	7,4

1	2	3	4	5	6	7
		1913	1599	314	-23	8,3
		1931	1628	303	-34	7,1
		1948	1611	337	0	23,9
		1992	1568	424	87	7,6
		2019	1568	451	114	1,6
		2032	1631	401	64	1,9
		2055	1631	424	87	1,9
		2074	1611	463	120	19,6
		2090	1583	507	170	0,5
		2098	1583	515	178	1,3
11	150	1883	1641	242	-109	0,4
		1919	1641	278	-73	3,9
		1962	1649	313	-38	15,3
		1979	1649	330	-21	9,6
		2044	1693	351	0	36,4
		2100	1663	437	86	7,0
		2152	1643	509	158	18,9
		2165	1714	451	100	5,7
		2187	1714	473	122	2,0
		2207	1714	493	142	0,8
12	150	1623	1733	110	-223	0,2
		1879	1733	146	-187	0,3
		1932	1733	199	-134	0,6
		1957	1733	224	-109	1,6
		1980	1733	247	-86	3,7
		2021	1743	278	-55	13,7
		2046	1743	303	-30	10,2
		2085	1764	321	-12	22,4

1	2	3	4	5	6	7
		2118	1785	333	0	25,9
		2166	1803	363	30	8,2
		2190	1737	453	120	0,5
		2226	1737	489	156	5,3
		2247	1803	444	111	1,0
		2266	1803	463	130	0,4
13	170	2013	1807	206	-114	1,0
		2077	1807	270	-50	10,2
		2130	1823	307	-13	17,6
		2158	1856	302	-18	15,7
		2196	1876	320	0	30,6
		2240	1907	333	13	7,6
		2300	1838	462	142	6,6
		2353	1926	427	107	7,2
		2385	1926	459	139	1,8
		2419	1926	493	173	1,1
		2449	1926	523	203	0,6
14	170	2121	1928	193	-104	0,3
		2193	1928	265	- 32	9,5
		2211	1928	283	- 14	8,6
		2263	1966	297	0	40,5
		2299	2005	294	3	21,1
		2334	1982	352	55	7,5
		2361	2015	346	49	4,6
		2395	1989	406	109	2,1
		2415	1989	426	129	1,5
		2444	2021	423	126	2,0
		2498	2021	477	180	1,8

1	2	3	4	5	6	7
I5	I70	I853	2029	-I76		0,5
		2I24	2029	95	-I79	0,6
		22II	2029	I82	-92	4,I
		2237	2029	208	-66	9,0
		2278	2029	249	-25	9,3
		2309	2036	273	-I	4,9
		2330	2056	274	0	33,2
		2358	2073	286	I2	9,3
		2382	2076	306	32	I9,3
		242I	2076	345	7I	5,2
		2480	2076	404	I30	2,8
		2520	2076	444	I70	I,0
		2543	2076	467	I93	0,2
I6	I70	2220	2I88	32	-209	4,4
		2283	2I88	95	-I46	2,6
		2300	2I32	I68	-73	4,6
		2323	2I32	I9I	-50	8,7
		2356	2099	257	I6	6,8
		2379	220I	I78	-63	7,8
		2397	2I56	24I	0	26,7
		2428	2I63	265	24	I9,3
		2456	2I72	284	43	5,7
		2488	2II4	374	I33	5,0
		2527	22I2	3I5	74	2,9
		2573	22I2	36I	I20	3,2
		2603	2II4	489	248	2,3

1	2	3	4	5	6	7
I7	I70	2276		20	-I38	2,6
		2322		66	-I42	I,7
		2345		89	-II9	I0,9
		2379		I23	-85	I6,5
		2405		I49	-59	II,7
		2436		I80	-28	I0,6
		2464	2256	208	0	25,7
		2490		234	26	6,2
		2513		257	49	II,4
		2570		3I4	I06	2,7

Таблица I4.I2

Состав уислот, полученных при окислении узких фракций фенолов (см.рис. 3,8, П)

Кислота	$I70^0$, ап.м	Содержание кислоты в продукте окисления, %						
		I	2	Номер фракции фенолов				
				2I-22	35-35	45-46	55-57	66-67
Пропионовая	0,42	Нет	I	I	3	I	Нет	I
Масляная	0,I6	"	4	5	8	5	2	I
Щавелевая	0,20	50	22	2I	28	I4	23	22
Валериановая	0,22	Нет	9	I2	23	I0	5	2
Капроновая	0,36	"	I7	3	I7	I2	22	4
Янтарная	0,46	25	2	3	8	I2	4	2
Энантовая	0,57	Нет	27	2	2	I2	2I	6
Глутаровая	0,8I	2I	2	2	6	I3	5	2
Каприловая	0,87	Нет	I5	Нет	Нет	I	5	II
Бензойная	I,00	"	Нет	"	"	Нет	(2)	Нет
Адипиновая	I,4I	"	I	"	4	7	5	2
Пеларгоновая	I,58	"	Нет	"	I	I	I	2I
Алкилбензойная	I,64	"	"	I4	Нет	Нет	Нет	Нет
Пимелиновая	2,38	"	"	Нет	"	3	2	I
Каприновая	Нет	"	"	"	"	I	Нет	5
Пробковая	"	"	"	"	Нет	Нет	3	Нет
о-Фталевая	5,08	"	"	5	"	"	Нет	"
Азелиновая	Нет	"	"	Нет	"	"	"	"
Себациновая	"	"	"	"	"	"	"	"
Неидентифицированные	"	4	"	32	"	8	"	20

I - 5-оксииндан,

2 - 4-гексилрезорцин.

Таблица I5.I2

Результаты газохроматографического анализа продуктов дегидроксилирования фракций фенолов (см.рис.9.8,П)

t_R, I80°C ПЭГ-4000	Содержание компонента, вес. %, во фракциях			
	34–35	45–46	55–57	66–67
0,26	32,2	4,I	Нет	Нет
0,40	7,8	37,4	"	"
0,53	3,0	I6,9	"	"
0,65	Нет	Нет	47,0	69,0
I,00	23,5	I0,I	45,8	I9,0
I,46	4,2	5,0	Нет	Нет
I,68	II,2	6,5	"	"
Прочие	I8,I	20,0	7,2	I2,0

Таблица I6.I2

ИК-спектры газохроматографических фракций продуктов дегидроксилирования фракций фенолов в области поглощения 680–960 $см^{-I}$ (см.рис. 9.8, П)

Номер фракции		Положения максимумов поглощения в области 680–960 $см^{-I}$	Положение замещения в бензольном ядре
34–35	I,00	787, 958	I,2-
34–35	I,46	772; 792	I,2-
43–44	0,40	696; 743	I-
43–44	I,00	787; 959	I,2-
55–57	0,65	698; 743	I-
55–57	I,00	698; 743	I-
66–67	0,65	696; 743	I-
66–67	I,00	698; 743	I-

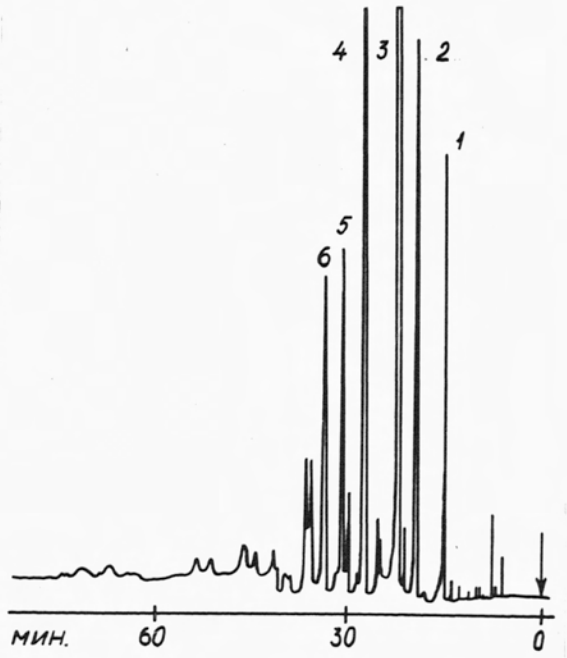


Рис. 7.12 Хроматограмма Ме-эфиров фракции 275–290°С волорастворимых алкилрезорцинов на капиллярной колонке 10(в табл. 2.9). 1– резорцин, 2– , 3– , 5– соответственно 2–метил–, 5–метил– и 5–этилрезорцин, 4– и 6– 2,5– и 4,5–диметилрезорцины.

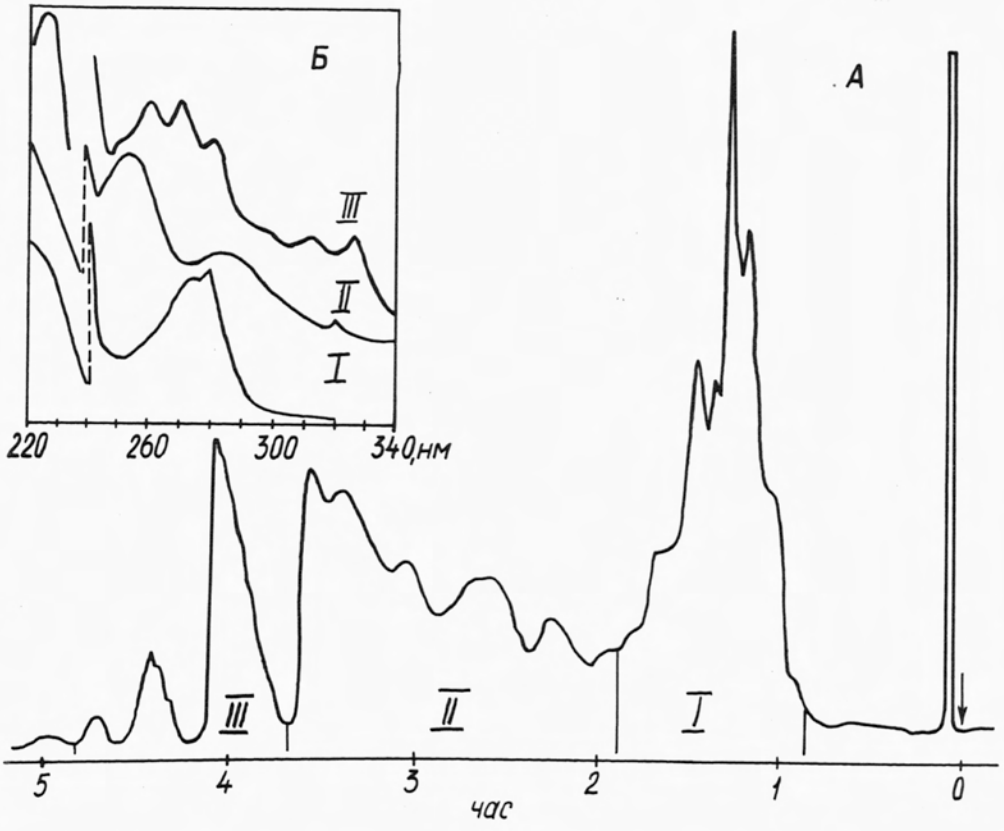


Рис. 8.12 Пример разделения фракции фенолов 284–289°С в виде Ме-эфиров по типу молекул. А – хроматограмма на колонке 11(табл. 2.9). Б – УФ-спектры фракций.

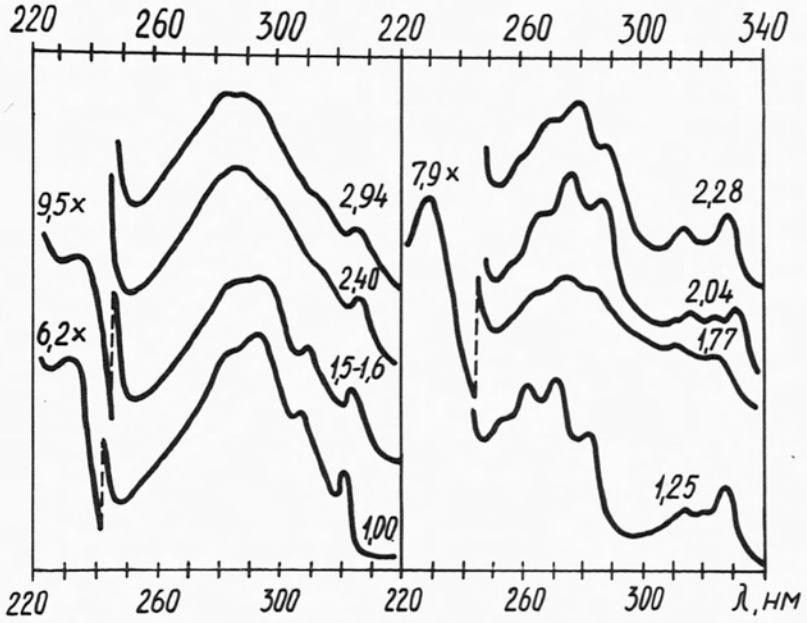


Рис. 5.I2 УФ-спектры метоксинафталинов (на спектрах указаны значения при 200°С на ПЭГА).

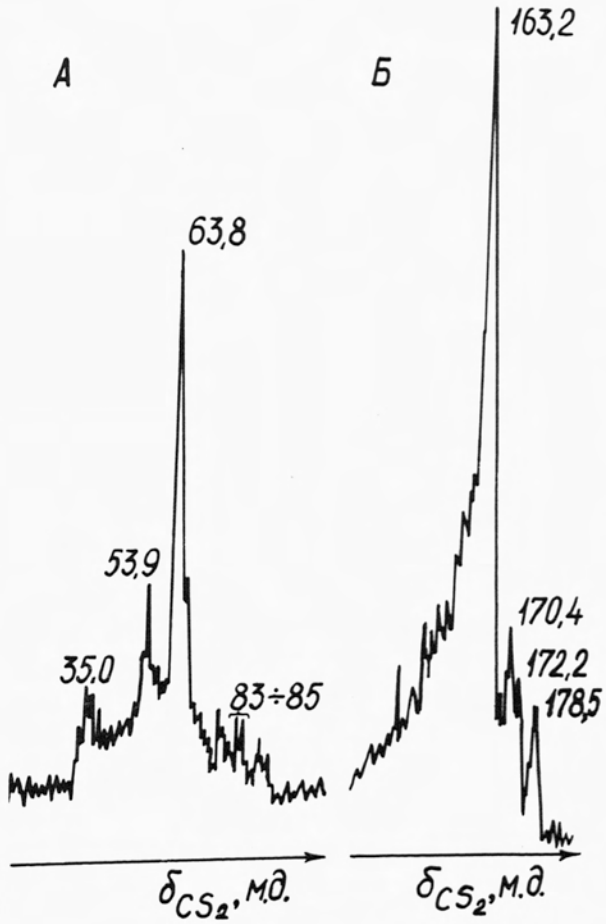


Рис. 6.I2

^{13}C-спектр асфальтенов

(проба I в табл. 2.7).

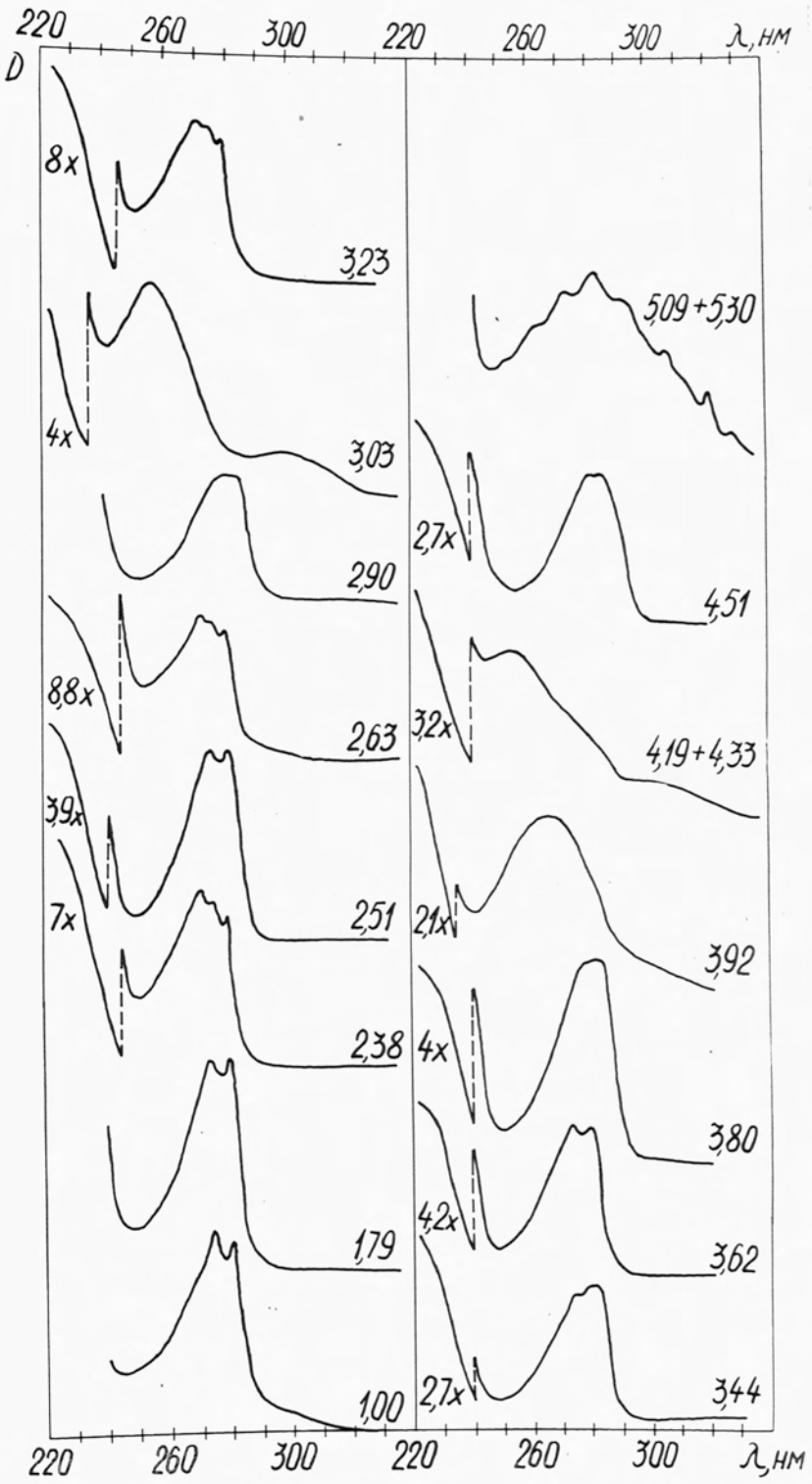


Рис. 4.12 УФ-спектры Ме-эфиров газохроматографически разделенных водорастворимых алкилрезоринов (см. рис. 7.6).

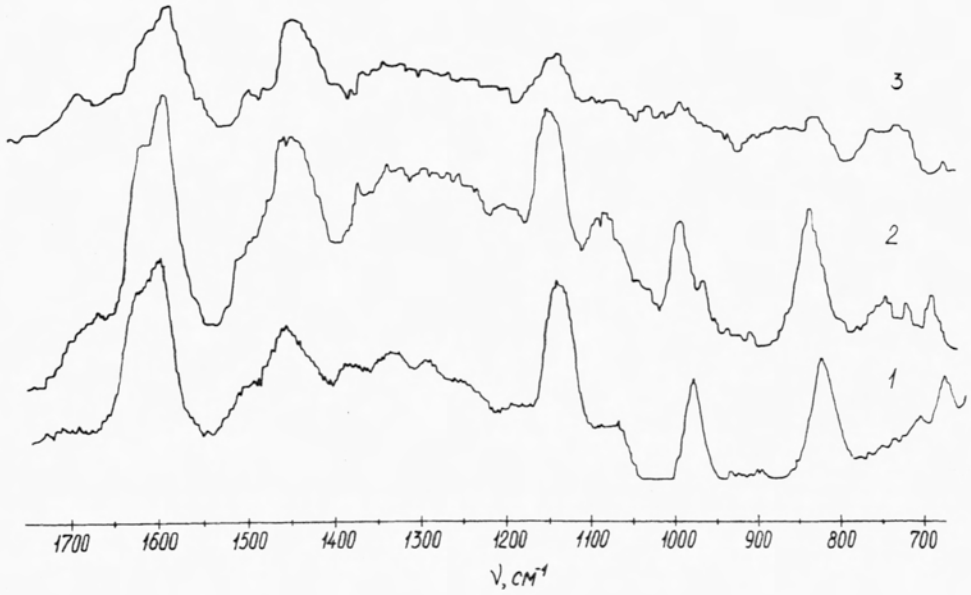


Рис. 3.12 ИК-спектры некоторых продуктов термолиза керогена. 1– 5-н-октилрезорцин, 2– суммарные фенолы (проба 5 в табл. 1.6), 3– асфальтены (проба 2 в табл. 2.7).

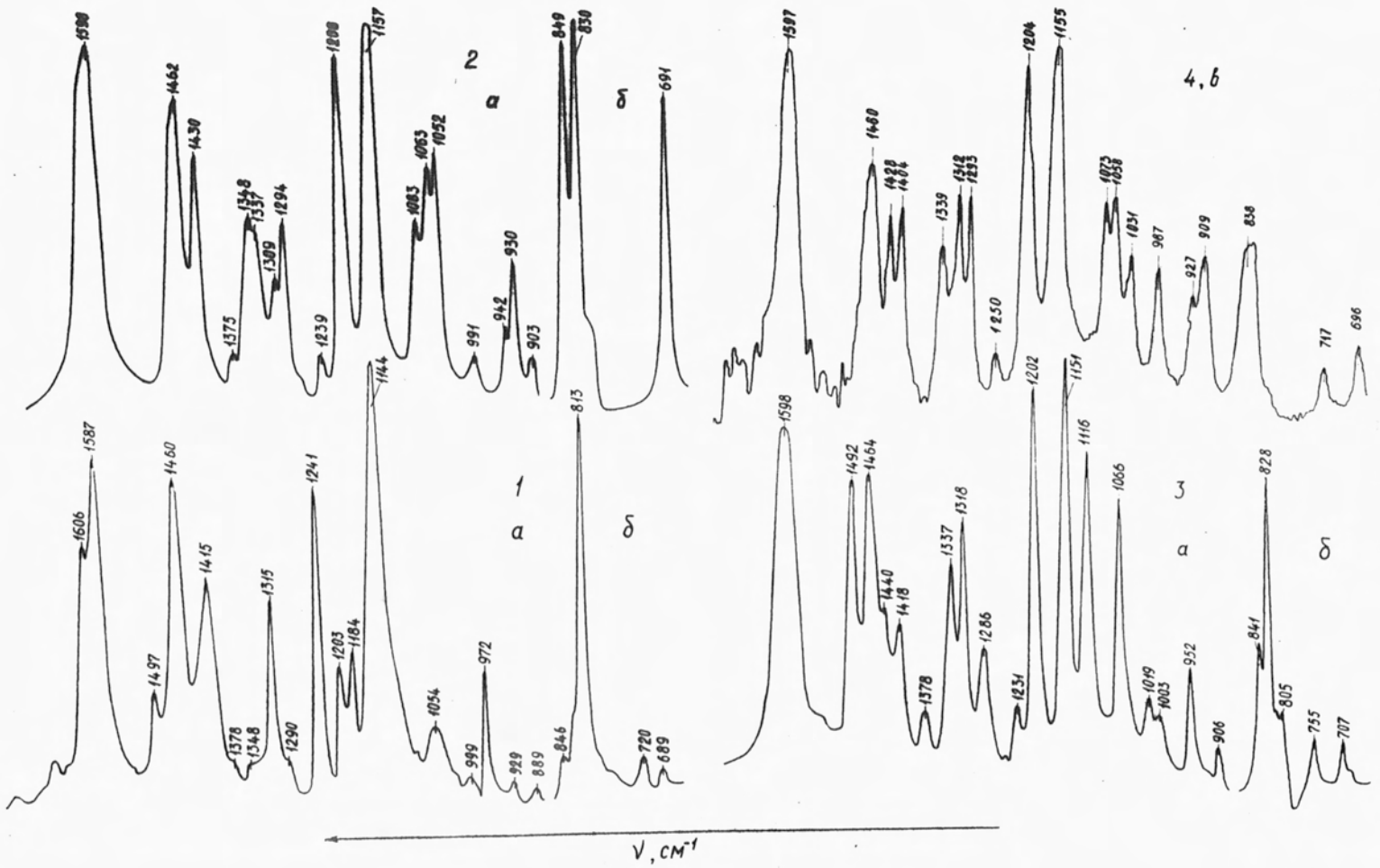


Рис. 2.12 ИК-спектры Ме-эфиров 2,5-диметил -(I), 5-этил -(2), 4,5-диметил -(3) и 5-этенилрезорцина -(4), выделенных из спаржевых фенолов. а - в CCl_4, б - в изооктане, в - в КВ .

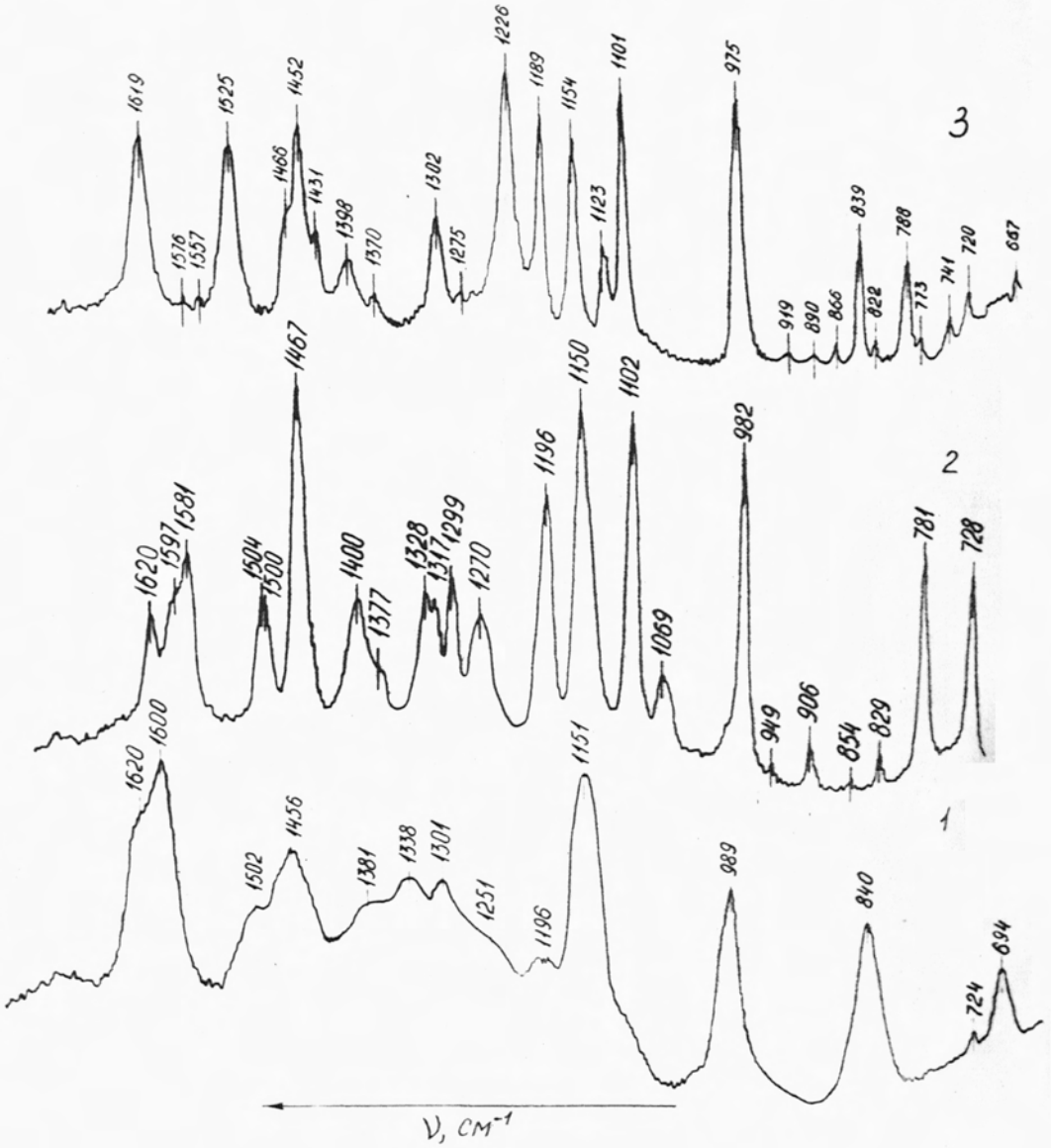


Рис. I.I2 ИК-спектры 5-н-гептил -(I), 2-н-бутил -(2) и 4-н-пентилрезорцина (все в КВг).