

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 332

Сборник статей по

**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

XXXII

(Технология органических веществ V)

Ep.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 332

1973

УДК 642.943

Сборник статей
по
**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ XXXII**

(Технология органических веществ V)

Таллин 1973

ТАЛЛИНСКАЯ ПОЛИТЕХНИЧЕСКАЯ ИНСТИТУТ
1973

УДК 62-73

Сборник статей
по
ПРОБЛЕМАМ И МЕТОДАМ
ТЕХНОЛОГИИ
(V ежегодный выпуск)



УДК 541.122.3; 541.571.9

А.Я.Аарна, Ю.А. Таннер

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕЖДУ АМИДАМИ
КИСЛОТ И ФЕНОЛАМИ

Сообщение I. Диалектрические измерения

В наших более ранних работах выяснена возможность образования молекулярных комплексов между различными фенолами и капролактамом [1,2]. Этими работами установлено молярное соотношение фенол/амид в кристаллических молекулярных комплексах. Последующие наши работы [3,4] посвящены изучению более широкого круга амидов. В этих работах, кроме установления молярного соотношения компонентов в комплексах, рассматриваются и вопросы взаимодействия фенолов и амидов в зависимости от конфигурации пептидной группы.

В литературе [5,6,7 и др.] имеется довольно много данных о системах фенол/амид, для которых установлено образование молекулярных соединений. В некоторых работах [6,7] приводятся также термодинамические характеристики комплексообразования.

Однако в подавляющем количестве этих работ комплексообразование изучено в разбавленных растворах или в кристаллическом состоянии. Почти совсем отсутствуют систематические исследования комплексообразования между фенолами и амидами в концентрированных растворах и в жидком состоянии.

Однако большинство процессов (реакций синтеза полимеров и др.), где образование молекулярных соединений имеет практическое значение, производят именно в концентрированных растворах или в жидком состоянии.

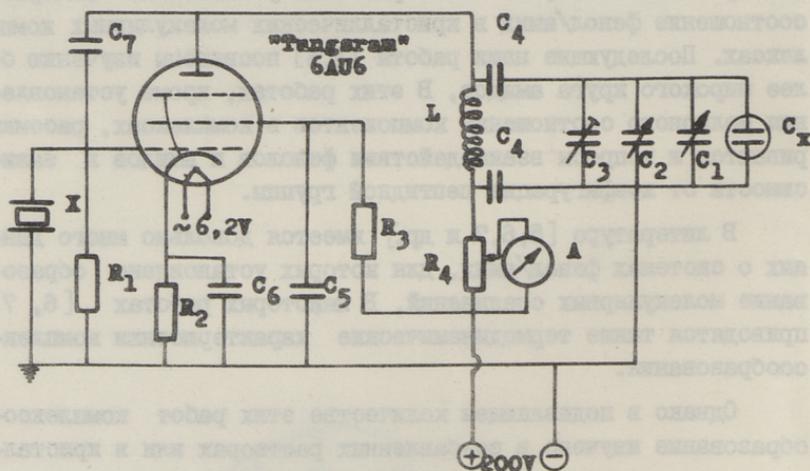
В настоящем сообщении приводятся результаты исследования взаимодействия фенола (гидроксибензол) с некоторыми амидами кислот методом диэлектрической проницаемости в жидком состоянии. Кроме диэлектрической проницаемости для этих же систем при тех же условиях определены плотность и показатель преломления.

Экспериментальная часть

Методика измерения диэлектрической проницаемости

(ϵ)

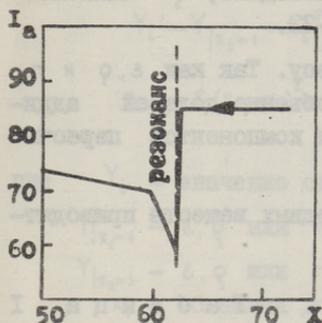
Обзор методов измерения ϵ жидкостей приводится в монографии Ф. Эме [8]. В настоящей работе предпочтение отдано схеме с последовательным включением колебательного контура и кварцованного генератора. Схема измерительной установки изображена на фиг. 1, фиг. 2 показывает резонансную харак-



Фиг. 1. Схема диэлькометра.

C_x - измерительная ячейка, C_1 - образцовый линейный конденсатор переменной емкости (100 пф), C_2 - конд. переменной емкости (150 пф), C_3 - триммер (2-7 пф), C_4 , C_5 , C_6 - конденсаторы (0,01 мф), C_7 - конд. (2 пф), R_1 - 100к Ω , R_2 - 220 Ω , R_3 - 30 к Ω , R_4 - шунт, L - индуктивность, X - кварцевый стабилизатор (3,4 МГц), A - микроамперметр (100 μ А).

теристике настоящего заварцованного генератора. Измерительная ячейка с возможностью термостатирования изготовлена из стекла "Пирекс" с пластинчатыми платиновыми электродами.



Фиг. 2. Резонансная характеристика заварцованного генератора. I_a — показание микроамперметра, x — деления шкалы линейного конденсатора.

Измерительная ячейка калибровалась по большому количеству чистых веществ с известным значением ϵ . Калибровочные жидкости очищались по известным методикам [8,9], чистота проверялась методом газовой хроматографии.

Сняли калибровочные кривые " ϵ — деления шкалы измерительного конденсатора (X)". В пределах изменения ϵ от 1 до 5 калибровочная кривая является прямой, при больших значениях ϵ , немного искривляется. Математическая обработка калибровочных данных на ЭВМ методом наименьших квадратов дала следующие калибровочные уравнения:

$$\epsilon_{|1+5} = 49,855 - 7,8446 x \quad (1)$$

$$\epsilon_{|5+60} = 65,978 - 1,1219x + 0,32 \cdot 10^{-6} x^4 \quad (2)$$

При выборе уравнений критерием служила среднеквадратическая ошибка, которая должна быть в пределах погрешности измерений ($\leq 0,05 \epsilon$). В целях проверки надежности аппаратуры была измерена ϵ системы хлороформ — диэтиламин, широко известной из литературы [10, 11]. На основе полученных данных по методике, описанной в [12] рассчитаны равновесный состав смеси и константа нестойкости продукта присоединения $\text{CHCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. Полученная величина $K_{\text{нест}} = 0,134$ хорошо согласуется с литературными данными.

Определение диэлектрической проницаемости (ϵ)
плотности (ρ) и показателя преломления (n_D)
бинарных систем

ϵ определяли по вышеописанной методике, ρ - пикнометрически, n_D - на рефрактометре УРФ-22.

Бинарные смеси приготовили по весу. Так как ϵ , ρ и n_D являются величинами, подчиняющимися объемно-долевой аддитивности [15], то весовые соотношения компонентов пересчитывались на объемные.

Подготовка и характеристика исходных веществ приводятся в таблице I.

Т а б л и ц а I

Характеристика исходных веществ

Вещество и его обозначение	Методика очистки	Содержание примесей мол. %	Метод проверки чистоты	Содержание воды, вес. %, и метод определения
Фенол (ч) (Ф)	В+Р (70 тт)	$\leq 0,08$	Кр [13]	
N,N -диметил-формамид (ДФ)	Су (над СаО)+Р	не обнаружено	ГХ	$< 0,03$ [14]
N,N -диметил-ацетамид (ДА)	Су (над СаО)+Р ^ж (15 мм рт.ст.)	"-	ГХ	0,05 [14]
Пирролидон (П)	"-	"-	ГХ	$< 0,03$ [14]
N -метилпирролидон (МП)	"-	"-	ГХ	0,03 [14]
Капролактam (КЛ)	К (из толуола)+К (из эфира) +В	$\leq 0,1$	Кр [13]	

Сокращения: В - двукратное вымораживание, Р - ректификация, ж - под вакуумом, Су - сушка, К - кристаллизация, Кр - криометрия, ГХ - газохроматография.

ϵ , ρ и n_D измеряли во всей области взаимного соотношения компонентов при 2-3 температурах. Данные измерений обра-

ботали математически на ЭЦМ "Гюр" и "Минск-22". Анализ рассчитанных уравнений показал, что ход изотерм хорошо описывается полиномами следующей общей формы:

$$Y_i = Y_{|x_2=1} + x_i [Y_{|x_2=1} - Y_{|x_1=1}] + x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + E(x_1 - x_2)^4 + F(x_1 - x_2)^5 + \dots], \quad (3)$$

где Y_i - значение свойства система на месте $x_i = x_i(\varepsilon, \rho, n_D)$,
 $Y_{|x_1=1}$ - ε, ρ или n_D первого компонента,
 $Y_{|x_2=1}$ - ε, ρ или n_D второго компонента,
 x_1 - объемная доля первого компонента в смеси,
 x_2 - объемная доля второго компонента ($x_2 = 1 - x_1$) и
 A, B, C, D, E, F - эмпирические коэффициенты, найденные по методу наименьших квадратов.

В таблицах I-3 приведены экспериментально определенные величины $Y_{|x_1=1}$, $Y_{|x_2=1}$ и рассчитанные коэффициенты A, B, C для изученных систем. Величины $Y_{|x_2=1}$ и $Y_{|x_1=1}$ показывают хорошее совпадение с достоверными литературными данными для чистых веществ [16, 9, 17, 18, 19].

Применение определенных свойств в физико-химическом анализе возможно при существовании метода вычисления этого свойства с предположением отсутствия межмолекулярного взаимодействия. Подобные методы расчета известны для плотности [20], показателя преломления [21] и диэлектрической проницаемости [22]. Однако отклонение ρ и n_D от объемно-долевой аддитивности в системах с не взаимодействующими компонентами столь незначительны [15], что ими можно пренебречь.

На фиг. 3 изображены изотермы отклонения ε от изотерм Шаппаронова [22]. Из фиг. 3 видно, что изотермы отклонения во всех изученных системах положительны, отклонение достигает 25-45%. Аналогичный ход имеют также изотермы отклонения ρ и n_D , отклонения соответственно 1-1,3% и 0,6-0,7%.

Подобные величины отклонения определенных свойств дают право полагать, что во всех изученных системах имеет место

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) двойных систем: фенол-амид

Система	Температура t_{OC}	$\gamma_{X_1=1}$	$\gamma_{X_2=1}$	A	B	C	D	E	F
$\Phi(X_2)$ - - ДМФ (X_1)	45 60 75	34,10 31,85 29,85	11,15 9,95 8,95	16,717 18,323 18,895	16,674 16,987 17,761	7,923 7,155 8,910	-13,157 -9,891 -9,508	-23,734 -18,178 -20,222	
$\Phi(X_2)$ - - ДМА (X_1)	45 60 75	33,80 31,10 28,80	11,15 9,95 8,95	9,180 11,151 12,048	17,850 15,273 12,789	0,213 4,324 6,875	-13,202 -9,751 -7,726	-4,5121 -10,575 -10,438	-3,974
$\Phi(X_2)$ - - П (X_1)	45 60 75	25,60 24,55 23,50	11,15 9,95 8,95	8,719 10,076 10,869	12,363 12,584 13,056	12,627 13,440 13,670	-0,932 -0,263 -6,549	-14,588 -13,369 -14,510	-6,478 -7,100
$\Phi(X_2)$ - - МП (X_1)	45 60 75	29,05 27,25 25,80	11,15 9,95 8,95	17,963 18,840 18,239	22,489 18,826 16,720	3,976 3,867 5,133	-25,537 -20,454 -16,067	-18,462 -12,706 -13,462	
$\Phi(X_2)$ - - КЛ (X_1)	75 100	13,95 13,50	8,95 7,65	16,260 16,149	12,211 10,410	6,297 2,394	-9,777 -7,547	-12,459 -7,660	

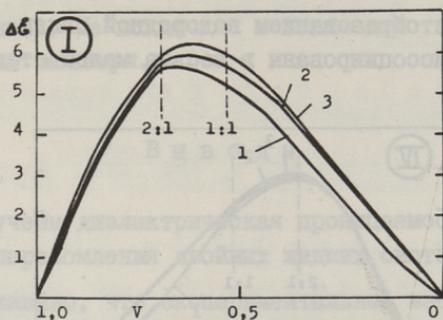
Плотность (ρ) двойных систем: феноламинид

Система	Температура t_{OC}	$Y_{ x_1=1}$	$Y_{ x_2=1}$	A	B	C	D	E
$\Phi(x_2) -$ ДМФ (x_1)	45	0,9242	1,0558	0,0331	0,0241	-0,0129	-0,0523	
	60	0,9123	1,0412	0,0433	0,0296	-0,0077	-0,0138	
	75	0,8984	1,0306	0,0449	0,0219	-0,0023	-0,0095	
$\Phi(x_2) -$ ДМА (x_1)	45	0,9186	1,0558	0,0366	0,0349	0,0341	-0,0433	-0,0517
	60	0,9048	1,0412	0,0470	0,0439	0,0257	-0,0392	-0,0113
	75	0,8925	1,0306	0,0463	0,0264	0,0222	-0,0298	-0,0607
$\Phi(x_2) -$ II (x_1)	45	1,0914	1,0558	0,0284	0,0201	-0,0048	-0,0129	
	60	1,0807	1,0412	0,0315	0,0135	-0,0058	-0,0053	
	75	1,0704	1,0306	0,0255	0,0178	-0,0103	-0,0080	
$\Phi(x_2) -$ МП (x_1)	45	1,0130	1,0558	0,0360	0,0331	0,0287	-0,0094	-0,0508
	60	0,9985	1,0412	0,0456	0,0390	0,0551	-0,0083	-0,0763
	75	0,9865	1,0306	0,0481	0,0403	-0,0043	-0,0318	-0,0269
$\Phi(x_2) -$ КМ (x_1)	75	1,0188	1,0306	0,0061	-0,0012			
	100	1,0008	1,0113	0,0152	-0,0014			

Т а б л и ц а 4

Показатель преломления (n_D) двойных систем фенол-амид

Система	Температура $t_{\text{с}}$	$Y_{ x_1=1}$	$Y_{ x_2=1}$	A	B	C	D
$\Phi(x_2) -$ ДФФ (x_1)	45	I, 4192	I, 5405	0,0321	0,0105	-0,0226	
	60	I, 4128	I, 5334	0,0337	0,0113	-0,0179	
	75	I, 4061	I, 5273	0,0295	0,0086	-0,0015	
$\Phi(x_2) -$ ДМА (x_1)	45	I, 4270	I, 5405	0,0288	0,0162	0,0060	-0,0337
	60	I, 4204	I, 5334	0,0306	0,0143	-0,0120	-0,0261
	75	I, 4144	I, 5273	0,0312	0,0130	0,0038	-0,0249
$\Phi(x_2) -$ П (x_1)	45	I, 4790	I, 5405	0,0183	0,0125	-0,0055	-0,0090
	60	I, 4735	I, 5334	0,0198	0,0114	-0,0012	-0,0007
	75	I, 4683	I, 5273	0,0194	0,0143	-0,0034	-0,0168
$\Phi(x_2) -$ ПМ (x_1)	45	I, 4602	I, 5405	0,0508	0,0234	0,0382	-0,0727
	75	I, 4480	I, 5273	0,0313	0,0080	-0,0139	-0,0050
$\Phi(x_2) -$ КП (x_1)	75	I, 4775	I, 5273	0,0161	0,0017	-0,0061	
	100	I, 4680	I, 5130	0,0180	0,0049	-0,0014	



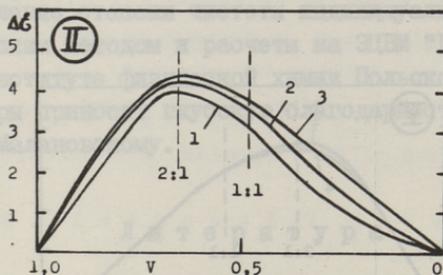
Фиг. 3. Изотермы отклонения диэлектрической проницаемости двойных систем: фенол-амид кислоты.

1. Ф - ДМФ,

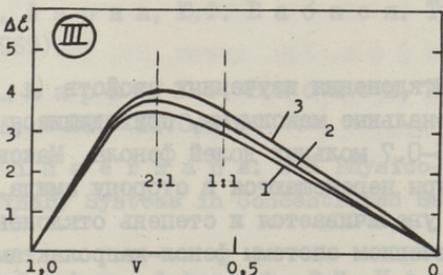
Обозначения: V - Объемная доля фенола,

1 - изотермы 45°C, 2 - 60°C, 3 - 75°C,

4 - 100°C.

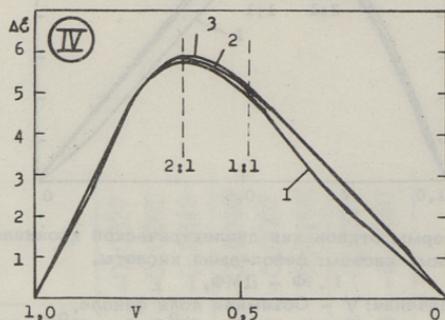


П. Ф - ДМА,

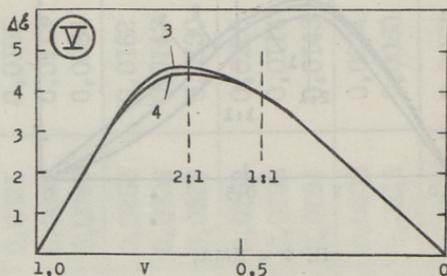


Щ. Ф - П,

взаимодействие с образованием водородной связи. Образующиеся соединения диссоциированы в весьма малой степени.



IV. Ф - МП,



V. Ф - КЛ.

Изотермам отклонения изученных свойств (ϵ , ρ и n_D) характерны иррациональные максимумы, приходящиеся на область концентрации 0,6–0,7 мольных долей фенола. Максимумы с повышением температуры перемещаются в сторону амида. С повышением температуры увеличивается и степень отклонения изученных свойств за исключением системы фенол-капролактан, где имеет место обратное явление. Такой ход изотерм указывает на относительную сложность равновесных процессов, происходивших в изученных системах. Одновременно с межмолекулярным взаимодействием, очевидно, имеет место диссоциация ассоциатов исход-

ных компонентов. Не исключено и взаимодействие между агрегатами исходных молекул.

В ы в о д н ы

1. Изучены диэлектрическая проницаемость, плотность и показатель преломления двойных жидких систем фенол-амид.

2. Показано, что экспериментальные изотермы ϵ , ρ и n_D двойных систем фенол-амид имеют положительное отклонение от изотерм, рассчитанных с предположением отсутствия межмолекулярного взаимодействия.

3. Ход изотерм отклонения указывает на одновременное существование нескольких равновесий в изученных системах.

Определение степени чистоты индивидуальных веществ криометрическим методом и расчеты на ЭЦМ "Гиер" (Дания) выполнены в Институте физической химии Польской Академии наук, за что авторы приносят глубокую благодарность доктору Станиславу В. Малановскому.

Л и т е р а т у р а

1. А. А арна, П. Кристьянсон. Изв. АН ЭССР. Хим. Геог., 16, № 4, 300 (1967).

2. А. А арна, П. Кристьянсон, Х.П.Оя. Изв. АН ЭССР, Хим. Геог., 19, № 2, 121 (1970).

3. А.Я. А арна, Ю.Ф. В а б а о я. Труды ТПИ, серия А, № 270, (1969).

4. А.Я. А арна, Ю.Ф. В а б а о я, Х.П. О я. Труды ТПИ, серия А, № 285 (1970).

5. I. T i m m e r m a n s. The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, vol. 2, No. 1 1959.

6. C. D. S c h m u l b a c h, D. M. H a r t. J. Org. Chem., 29, 3122 (1964).

7. Г.Н. Горшкова, Ф.Л. Колодкин и др. Изв. АН СССР, Сер. Хим., № 3, 550 (1970).

8. Ф. Э м е. Диэлектрические измерения "Химия", Москва 1967.
9. А. В а й с б е р г е р и др. Органические растворители. И.Л., М., 1958.
10. Ю.Я. Б о р о в и к о в. Укр. хим. журнал, 34, 239 (1968).
11. D. D e s g o o s g. Bull. Soc. Chim., 127 (1964).
12. Ю.Я. Б о р о в и к о в. Укр. хим. журнал, 34, 914, (1968).
13. E. L. S k a u. Proc. Am. Acad. V 67, No. 13 (1933).
14. E. E b e r i u s. Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung. Monografie zu Angew. Chem. Nr. 65. Weinheim, (1958).
15. Ю.Я. Ф и а л к о в. Двойные жидкие системы. Киев, 1969.
16. A. A. M a r y o t t, E. R. S m i t h. Table of Dielectric Constants of Pure Liquids. NBS Circular No. 514 (1951).
17. R. P e r r i n, P. I s s a r t e l l. Bull. Soc. Chim., 1083 (1967).
18. А.Е. Л у ц к и й, С.А. М и х а й л е н к о. Ж. структ. химии, 4, 350 (1963).
19. А.Е. Л у ц к и й, С.А. М и х а й л е н к о. Ж. структ. химии, 3, 523 (1962).
20. Ю.Я. Ф и а л к о в. Укр. хим. журнал, 29, 576 (1963).
21. Б.В. И о ф ф е. Усп. химии, 29, 137 (1960).
22. М.И. Ш а х п а р о п о в. Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкостей МГУ, 1963.

An Investigation in Complex Formation

1973

between Phenols and Amides

Part I. Dielectric Measurements

Summary

The complex formation of phenol with caprolactame, *N,N*-dimethyl formamide, *N,N*-dimethyl acetamide, pyrrolidone and *N*-methylpyrrolidone in liquid state has been investigated by measurement of the dielectric constant (d.c.), density and refractive index in binary systems.

The measurements have been carried out at several temperatures. The data are presented in terms of polynoms, founded by least square treatment. The deviations from additivity rules in all investigated systems are positive. The procedure of a.c. measurement has been described.

В настоящей работе рассматриваются взаимодействия фенола с производными капролактама и пирролидина: 5-метилпирролидин с капролактамом.

Методика измерений описана нами заранее [1]. Исходные данные перед опытом тщательно очищались. Характеристики исходных веществ приводятся в таблице I.

В таблицах 2 и 3 приводятся результаты измерения диэлектрической проницаемости (ϵ'), вязкости (ρ) и показателя преломления (n_D) изученных систем.

Построение диаграмм в координатах "свойство-состав" на основе данных таблиц 2 и 3 показывает, что изотермы свойства имеют положительные отклонения от изотерм, рассчитанных с предположением отсутствия взаимодействия.

На фиг. 1 изображены изотермы ϵ' системы Ф-ОКЛ, значительно отличающиеся от других. Изотермы ϵ' в этой системе проходят через аномально высокий максимум на месте состава, соответствующий молярному соотношению ОКЛ-Ф 1:8. По-видимому здесь образуется продукт присоединения целочисленного характера, который с повышением температуры легко разрушается.

УДК 541.122.3; 541.571.9

А.Я. Аарна, Ю.А. Таннер

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕЖДУ АМИДАМИ
КИСЛОТ И ФЕНОЛАМИСообщение П. Физико-химический анализ
жидкого состояния

В нашем первом сообщении рассматривалось комплексообразование между некоторыми амидами и фенолами [1].

В настоящем сообщении рассматривается взаимодействие фенола с производными капролактама и резорцина и 5-метилрезорцина с капролактамом.

Методика измерений описана нами заранее [1]. Исходные вещества перед опытами тщательно очищались. Характеристика исходных веществ приводится в таблице I.

В таблицах 2 и 3 приводятся результаты измерения диэлектрической проницаемости (ϵ), плотности (ρ) и показателя преломления (n_D) изученных систем.

Построение диаграмм в координатах "свойство-состав" на основе данных таблиц 2 и 3 показывают, что изотермы свойств имеют положительные отклонения от изотерм, рассчитанных с предположением отсутствия взаимодействия.

На фиг. I изображены изотермы ϵ системы Ф-ОКЛ, значительно отличающиеся от других. Изотермы ϵ в этой системе проходят через аномально высокий максимум на месте состава, соответствующий молярному соотношению ОКЛ-Ф 1:8. По-видимому здесь образуется продукт присоединения цепочечного характера, который с повышением температуры легко разрушается.

Т а б л и ц а I

Характеристика исходных веществ

Вещество и его обозначение	Методика синтеза и очистки	Содержание примесей мол. %	Метод проверки чистоты	Температура пл., °С опл. (лит.)	Температура кипения °С
Фенол [Ф]	См. [I]	≤ 0,32	криометрический [3]	-48 ÷ -50	53,7 - 53,8 (14 мм рт.ст.)
О-метилкапролакт-там [ОКЛ]	С [2] + ПВ + В + РВ	≤ 0,24	" - "	9,9 + 10,3	108,9 - 109,0 (14 мм рт.ст.)
N-метилкапролакт-там [НКЛ]	С [2] + ПВ + В + РВ	не обнаружено	ГХ	110,7 (110 [4]) 110,2 (107,8 [4])	
Резорцин [Р]	К (2х из бензола) + Су	" - "	" - "		
5-метилрезорцин (Е. Мерск) [5-МР]	К (2х из бензола) + Су				
Капролактам [КЛ]	См. [I]				

Сокращения: С - синтез, ПВ - перегонка под вакуумом, В - двукратное вымораживание, РВ - ректификация под вакуумом, К - кристаллизация, Су - сушка над P₂O₅
ГХ - газовая хроматография.

Свойства систем фенол - амид

Система	Объемная доля фе- нола V	Температура 45 °С			Температура 75 °С		
		ε	ρ	η _D	ε	ρ	η _D
I	2	3	4	5	6	7	8
Ф - ОКЛ	0,000	* 3,54	0,9444	I,4502	3,28	0,9184	I,4370
	0,046	3,86	0,9540	I,4563	3,64	0,9275	I,4435
	0,090	4,33	0,9595	I,4620	3,96	0,9354	I,4487
	0,195	5,49	0,9783	I,4752	5,00	0,9542	I,4620
	0,291	6,80	0,9942	I,4873	6,20	0,9689	I,4736
	0,391	8,00	I,0090	I,4982	7,10	0,9842	I,4850
	0,490	9,45	I,0217	I,5082	8,30	0,9966	I,4946
	0,591	10,55	I,0301	I,5165	9,30	I,0044	I,5035
	0,685	17,8	I,0380	I,5238	15,3	I,0130	I,5096
	0,792	54,10	I,0460	I,5308	30,7	I,0206	I,5166
	0,852	118,5	-	-	48,0	-	-
	0,897	108,0	I,0512	I,5364	45,8	I,0267	I,5222
	0,948	70,0	I,0538	I,5388	34,0	I,0289	I,5247
	I,000	11,15	I,0558	I,5405	8,95	I,0306	I,5272

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8
Ф - N КЛ	0,000	ЖЖ	0,9917	I, 4730	ЖЖ	0,9732	I, 4605
	0,094		0,9948	I, 4807		0,9802	I, 4682
	0,196		I,0080	I, 4892		0,9872	I, 4768
	0,289		I,0160	I, 4970		0,9947	I, 4847
	0,388		I,0231	I, 5048		I,0010	I, 4925
	0,501		I,0306	I, 5128		I,0097	I, 5007
	0,598		I,0374	I, 5190		I,0131	I, 5065
	0,699		I,0439	I, 5240		I,0197	I, 5118
	0,794		I,0481	I, 5300		I,0253	I, 5170
	0,894		I,0526	I, 5342		I,0286	I, 5218
	I,000		I,0558	I, 5405		I,0306	I, 5272

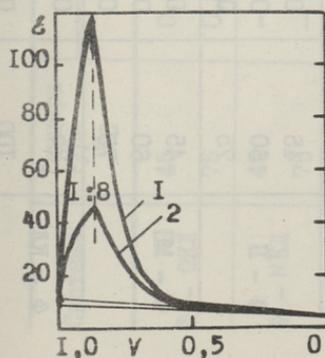
Ж ε для системы фенол - 0 -метилкапролактам определена на Венгерском дизелькометре ОН-301 системы Г.Сабо и др. Ш.В. Надь.

ЖЖ Измерение ε для N -метилкапролактама не представлялось возможным из-за высокой проницаемости последнего.

Таблица 3

Свойства систем дигидроксибензолов с капролактамом
при 120 °С

Система	Объемная доля I-го компонен- та	ϵ	ρ	η_D
P - КЛ	0,000	12,95	0,9895	1,4605
	0,085	14,05	1,0090	1,4710
	0,171	15,40	1,0265	1,4810
	0,262	16,50	1,0460	1,4912
	0,355	17,40	1,0665	1,5000
	0,454	18,45	1,0875	1,5090
	0,554	18,75	1,1068	1,5172
	0,651	18,50	1,1250	1,5250
	0,764	17,10	1,1445	1,5338
	0,869	15,30	1,1607	1,5425
	1,000	12,50	1,1781	1,5512
5-МР-КЛ	0,000	12,95	0,9895	1,4609
	0,090	13,90	1,0032	1,4700
	0,176	14,65	1,0160	1,4780
	0,277	15,45	1,0308	1,4880
	0,370	16,05	1,0447	1,4950
	0,467	16,60	1,0583	1,5025
	0,570	16,70	1,0730	1,5103
	0,672	16,40	1,0848	1,5172
	0,777	15,45	1,0967	1,5248
	0,889	13,80	1,1080	1,5312
	1,000	11,45	1,1189	1,5380



Фиг. 1.
Диэлектрическая проницаемость сис-
темы Ф-ОКЛ

V - объемная доля фенола
1 - изотерма 45°C, 2 - 75°C

Т а б л и ц а 4

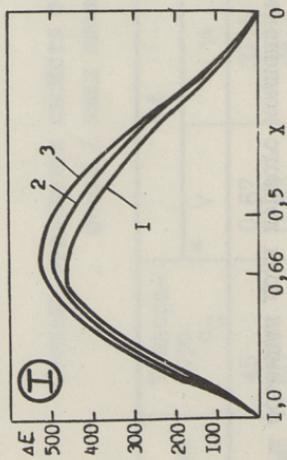
Степень отклонения свойств от "аддитивности" систем
Фенол / амид кислоты

Система	Темпера- тура °C	Δε		Δφ		ΔПД	
		* V	%	* V	%	* V	%
Ф - ДМФ	45	0,67	31,5	0,63	1,09		
	60	0,63	34,2	0,60	1,28	0,60	0,61
	75	0,60	37,7	0,60	1,35		
Ф - ДМА	45	0,68	22,7	0,65	1,11	0,63	0,57
	60	0,66	26,0	0,65	1,33	0,61	0,61
	75	0,65	29,3	0,63	1,45	0,60	0,64
Ф - П	45	0,71	23,8				
	60	0,70	27,1	0,67	0,73	0,66	0,34
	75	0,68	30,8				
Ф - МП	45	0,64	33,5	0,67	1,07		
	60	0,63	37,4	0,62	1,33	0,55	0,55
	75	0,62	39,8	0,61	1,40		
Ф - КЛ	75	0,64	45,8	0,63	0,34	0,55	0,27
	100	0,63	43,5				

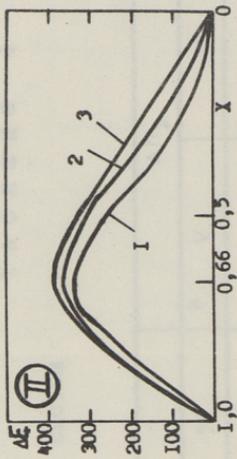
Продолжение таблицы 4

Система	Температура °С	Δε		Δρ		ΔП _в	
		* V	%	* V	%	* V	%
Ф - ОКЛ	45	0,86	II90	0,49	2,33	0,50	0,87
	75	0,86	500				
Ф - НКЛ	45	-	-	0,60	0,69	0,55	0,40
	75	-	-				
Р - КЛ	120	0,58	48,7	0,58	1,59	0,40	0,43
5-МР-КЛ	120	0,60	38,4	0,60	0,87	0,40	0,33

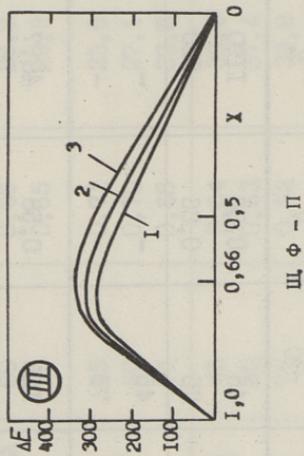
* V - объемная доля первого компонента.



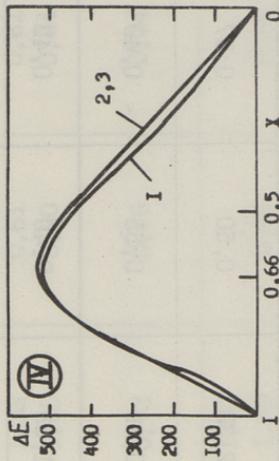
1. Ф - ДМФ



II. Ф - ДМА

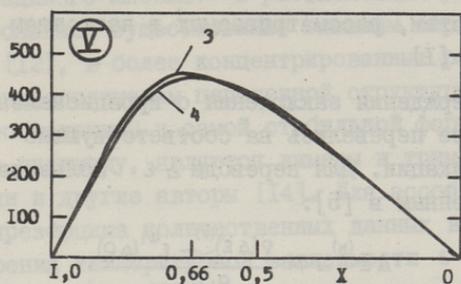


Щ. Ф - П

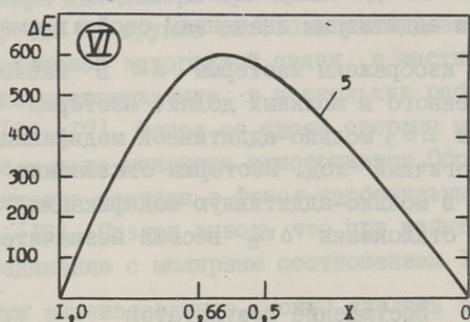


IV. Ф - МП

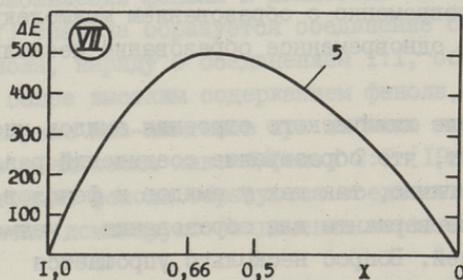
Фиг. 2. Изоггермы отклонения мольно-аддитивной модификации диэлектрической проницаемости. X - мольная доля фенольного компонента.



У. Ф - КЛ



У1. Р - КЛ



УП. Б МР - КЛ

В таблице 4 сведены рассчитанные степени отклонения свойств для систем, рассматриваемых в настоящем и предыдущем сообщениях [I].

Для подтверждения заключения о иррациональности диаграмм последние перевелись на соответствующие мольно-аддитивные модификации. Для перевода $\Delta \varepsilon$ пользовались уравнением, приведенным в [5]:

$$\Delta E^{(n)} = M \frac{\rho(\Delta \varepsilon)^{(v)} - \varepsilon^{(v)}(\Delta \rho)}{\rho \cdot \rho_{\text{эксп}}},$$

где $\Delta E^{(n)}$ — мольно-аддитивная модификация $\Delta \varepsilon^{(v)}$,
 M — аддитивный молекулярный вес смеси,
 остальные обозначения общепринятые (обозначения без индексов относятся к аддитивным значениям свойств смеси).

На фиг. 2 изображены изотермы ΔE в зависимости от состава, выраженного в мольных долях. Изотермы отклонения мольного объема $\Delta \Theta$, мольно-аддитивной модификации плотности, имеют аналогичный ход. Изотермы отклонения показателя преломления в мольно-аддитивную модификацию не перевелись, так как отклонения Δn_D весьма незначительны.

Обсуждение результатов

Ход диаграмм псевдомольных модификаций изученных свойств подтверждает заключение о химической иррациональности последних. Причиной химической иррациональности приведенных диаграмм может быть разложение ассоциатов исходных компонентов одновременно с образованием межмолекулярных соединений или же одновременное образование нескольких соединений.

Рассмотрение химического строения амидов кислот и фенолов показывает, что образование соединений различного состава вполне логично, так как у амидов и фенолов имеются многие различные варианты для образования межмолекулярных водородных связей. Вопрос несколько упрощается в случае полностью N-замещенных амидов и лактамов, которые ассоциированы слабо [6, 7, 8] и в случае цис-лактамов, которые ассоциированы только в циклические димеры с двумя водородными связями [9, 10, 11]. Именно амиды такого химического

строения и подвергались исследованию. В вопросе ассоциации фенолов нет единого мнения: в разбавленных растворах (до 0,2 М) предполагают существование главным образом циклических димеров [12], в более концентрированных растворах отдают предпочтение полимерам цепочечной структуры [13]. По количеству преобладающей и самой стабильной формой среди ассоциатов, по-видимому, являются димеры и тримеры. К такому выводу пришли и другие авторы [14]. Для ассоциации резорцина и 5-метилрезорцина количественных данных вообще нет. На основе измерения температурной зависимости ϵ [15] можно лишь сделать вывод, что резорцин сильно ассоциирован.

Исходя из вышесказанного цис-лактамы могут вступить в соединение через СО-группы и, по-видимому, через NH-группы в виде мономера или димера при срыве одной ассоциативной связи. Факт, что NH-группа способна участвовать в образовании межмолекулярной водородной связи, в частности и с фенолами, получил подтверждение в нескольких работах последнего времени [16, 17]. Фенол со своей стороны может вступить в соединение в виде мономера и ассоциатов. Образование комплексов различного состава в фенол-карбонильных системах установлено в [18]. Сделан вывод, что при избытке фенола доминирует соединение с молярным соотношением 1:2.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что в жидком состоянии фенолы и амиды кислот взаимодействуют между собой с образованием соединений различного состава. Реакция комплексообразования при этом, по-видимому, протекает ступенчато.

При прибавлении фенола к полностью N-замещенному амиду (лактаму) сначала образуется соединение состава 1:1, при избытке фенола, наряду с соединением 1:1, образуются и соединения с более высоким содержанием фенола, преимущественно 1:2. В случае цис-лактамов при избытке лактама возможно образование соединения лактам/фенол 2:1 [19]. При увеличении концентрации фенола образуются соединения 1:1 и 2:2. При избытке фенола доминируют соединения состава 1:2 и по-видимому 2:4.

Вопрос еще значительно усложняется в случае двухатомных фенолов. По-видимому и здесь процесс протекает ступенчато и подчиняется тем же основным закономерностям, что и в случае фенола.

Л и т е р а т у р а

1. А.Я. А арна, Ю.А. Т аннер. См. наст. сборник стр.17.
2. R.E. В енсон, Th.L. Ч аирнс. J. Am. Chem. Soc., 70, 2115 (1948).
3. E.L. С кау. Proc. Am. Acad. Sci. V 67, No. 13 (1933).
4. Handbook of Chemistry and Physics, I. Chem. Rub. Publ. Co., Cleverland, Ohio, 1955-56.
5. Ю.Я. Ф и а л к о в. Двойные жидкие системы, Киев, 1969.
6. M. Rabinovitz, A. Pines. J. Chem. Soc., B, No. 10, 1110 (1968).
7. Garrigou-Lagrange Chantal, C. De Loze, D. Vaselou, Ph. Comelas, I. Dagaute. J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 67, 1936 (1970).
8. A. Calzolari, F. Conti. J. Chim. Soc., B, 555 (1970).
9. N.E. Hallam, Christine Jones. J. Molec. Struct., 1, 425 (1969).
10. Y.S. Catherine Chen, A.Ch. Swenson. J. Phys. Chem., 7, 1363 (1969).
11. R. Huisgen, H. Brade, H. Walz, I. Glogger. Chem. Ber., 90, 1437 (1957).
12. M. Maguire, R. West. Spectrochim. Acta, 17, 369 (1961).
13. Л. Мэлдер, А. Суурпере. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, № I, 14 (1971)
14. N.E. Vandenborgh, N.R. Armstrong, W.D. Spall. J. Phys. Chem., 74, 1734 (1970).
15. А.Е. Луцкий, С.А. Михайленко. Ж. структ. химии, 3, 523, (1962)
16. В. Магеркерт. Über Wasserstoffbrücken zwischen der Amidbindung und Hydroxyverbindungen in unpolaren Lösungsmitteln. Dissertation. Darmstadt, 1968.

17. Е.В. Кузнецов, Л.А. Бударина и др.
ЖОХ, 39, 2635, (1969).

18. S. Sriramam, V. Shanmugasundaram,
R. Sobeson. Z. phys. Chem., 243, 225 (1970).

19. А.Я. Аарна, П. Кристьянсон. Изв. АН
ЭССР, Хим., Геол. 16, № 4, 300, (1967)

A.Aarna, J.Tanner

An Investigation in Complex Formation between
Phenols and Amides

Part II. Liquid State Analyses

Summary

In the present paper the dielectric constant, density and refractive index data of binary systems of phenol with N-methylcaprolactame and O-methylcaprolactame and caprolactame with resorcinol and 5-methylresorcinol are presented. The deviations from additivity rules are positive.

The mechanism of complex formation depending on the chemical structure of phenols and amides has been discussed. The simultaneous coexistence of complexes in several structures has been proposed.

УДК 541,123.2; 541,571.9

А.Я. Аарна, Ю.А. Таннер

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕЖДУ АМИДАМИ
КИСЛОТ И ФЕНОЛАМИ

Сообщение III. Криоскопия в бензоле (I)

Наши предыдущие работы посвящены исследованию комплексообразования между амидами кислот и фенолами в кристаллическом [1-4] и в жидком [5,6] состояниях. Установлено, что в кристаллическом состоянии образуются продукты присоединения определенного состава, но в жидком состоянии существует равновесная смесь комплексов, из которых в зависимости от химического строения и взаимного молярного соотношения имеются предпочтительные варианты.

Однако использованные методы исследования позволяют дать лишь качественную оценку на комплексообразование в системах: амид кислоты - фенол.

С целью получения количественных данных о процессе комплексообразования в системах амид кислоты - фенол в случае концентрированных растворов, нами выбран криоскопический метод исследования как один из наиболее простых и чувствительных. Н.А. Измайловым [7,8] разработана методика определения состава и выхода продуктов присоединения в случае ассоциированных исходных компонентов. Именно к такому типу относятся и системы амид кислоты - фенол.

В настоящем сообщении рассматривается комплексообразование 3-метилфенола с производными капролактама в зависимости от природы заместителя у атома азота, которым в на-

стоящем случае определяется степень ассоциации амидного компонента.

Экспериментальная часть

Выбор растворителя и очистка веществ. Для исследования системы амид кислоты - фенол с точки зрения растворяющей способности и инертности наиболее подходящим растворителем является бензол. Известно, что бензол не является совсем инертным по отношению к фенолам, так как здесь возможно (0-Н...π) взаимодействие [9,10]. Однако при проведении опытов с одним и тем же фенолом, это взаимодействие имеет постоянный характер и, по-видимому, не влияет на результаты исследования комплексообразования.

Методика подготовки и характеристика исходных веществ приведена в табл. I.

Методика опытов. Для измерения температурной депрессии растворов бензола использовался криоскопический сосуд, снабженный высоковакуумной рубашкой (10^{-4} мм рт.ст.), электромагнитной мешалкой и термостатируемой точностью $\pm 0,2$ С. Во время измерений сосуд герметически закрывался и открывался только на время введения очередной навески. Содержимое сосуда перед этим подогревалось до комнатной температуры инфракрасным облучением, давление в системе уравнивалось с атмосферным через хлоркальциевые трубки с кранами. Перед измерениями аппаратура тщательно высушивалась потоком подогретого сухого воздуха. Температура охлаждающего агента поддерживалась на $4,0^{\circ} \pm 0,3^{\circ}$ ниже предполагаемой температуры замерзания раствора.

Понижение температуры замерзания растворителя (θ) измерялось с помощью чувствительного термометра сопротивления (термистора). Использованный термометр калибровался против образцового платинового термометра. Данные калибровки обрабатывали по методике, описанной в [12]. Чувствительность термометра при $+5^{\circ}\text{C}$ была $4,5 \cdot 10^{-4}$ град/я, точность измерительной системы составляла $0,001^{\circ}$.

Для нахождения величины отклонения θ от аддитивности, вызванной реакцией, производили два ряда криоскопиче-

Характеристики
исходных веществ

Вещество и его обозначение	Методика подготовки	Метод проверки чистоты	Содержание примесей	Темп. плавл., °С	Содерж. метильных групп и связ. формальдегида, МЭКВ/г	Молекулярный вес
Бензол (х.ч. криоскопический) [Б]	В+Р	ГХ	не обнаружено			
3-Метилфенол (ч) [З-МФ]	ДВП+АД+Р	ГХ	не обнаружено			
Капролактam [КЛ]	см. [5]	[5]	≤ 0,1 мол. %	69,7		
N-Метилкапролактam [НКЛ]	см. [6]	[6]	≤ 0,24 мол. %	9,9-10,3		127
N-Метилдипролактam [МДЛ]	С [II]+К(2х из Э) +Су	ОМГ		67,3	6,95	143
N',N'-метиленадипролактam [МДК]	С ^x + К(из ПЭ) + К(2х из Э) + Су	ОСФ		78,2	4,19	238

Сокращения: В - многократное вымораживание, Р - ректификация в колонке с 70 ТТ, ДВП - дистилляция с водяным паром в щелочной среде, АД - азетропная дистилляция, С - синтез из капролактама и формальдегида в кислой среде (НСl) бензола, ПЭ - петролейный эфир, Э - диэтиловый эфир, Су - сушка над P₂O₅, ГХ - газовая хроматография, ОМГ - определение метильных групп, ОСФ - определение связанного формальдегида.

ских измерений. Первый ряд измерений состоял в определении факторов ассоциации исходных компонентов в бензоле, второй в определении θ для изоконцентратов в зависимости от взаимного молярного соотношения в смеси.

Обработка экспериментальных данных. Обработка экспериментальных данных проводилась по описанной Н.Измайловым [7,8] методике. Отклонение $\Delta\theta$, вызванное реакцией между компонентами, определяется по формуле:

$$\Delta\theta = \theta_{\text{расч}} - \theta_{\text{эксп}}$$

$$\frac{\Delta\theta}{K} = \Delta\Sigma n,$$

где K - криоскопическая константа и

$\Delta\Sigma n$ - изменение количества частиц, вызванное реакцией между компонентами в г/молях на 1000 г растворителя.

Зависимость K от θ определялась при применении высокочистых нафталина и *n*-декана в бензольном растворе. Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов нами найдено:

$$K = 5,132 - 0,111\theta.$$

Величина 5,132 (при условии $\theta \rightarrow 0$) несколько отличается от литературных данных [13,14], где приводятся: 5,122 и 5,117. Эти отличия вызваны, по-видимому, аппаратурным фактором и поэтому мы пользовались своим значением K_k .

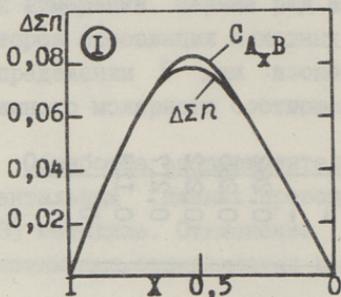
Выход реакции $C_{A_n B_m}$ определялся из данных $\Delta\Sigma n$ по методике, описанной в [8].

Измерения для всех систем, как правило, проводились при двух общих молярностях. Значения $\Delta\Sigma n$ для изученных систем приводятся в табл. 2. Кривые: состав - $\Delta\Sigma n$ и состав - $C_{A_n B_m}$ представлены на фиг. 1-4. На фиг. 5 представлены зависимости факторов ассоциации (f_i) от аналитической концентрации (C_i). Фактор ассоциации определяется по формуле:

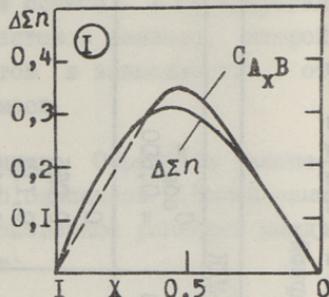
$$f_i = \frac{\Sigma n_{\text{эксп}}}{C_i}, \text{ где } \Sigma n_{\text{эксп}} = \frac{\theta}{K}.$$

Изменение количества частиц ($\Delta \Sigma n$) в системах при постоянной суммарной
МОДЕЛЬНОСТИ (С общ.)

Сис- те- ма З-МФ	З-МФ-КЛ		З-МФ-НКЛ		З-МФ-МКЛ		З-МФ-МЛК	
	$C_{\text{общ}} = 0,200$	$C_{\text{общ}} = 0,799$	$C_{\text{общ}} = 0,198$	$C_{\text{общ}} = 0,801$	$C_{\text{общ}} = 0,199$	$C_{\text{общ}} = 0,795$	$C_{\text{общ}} = 0,200$	$C_{\text{общ}} = 0,600$
0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
0,2	0,0186	0,073	0,0194	0,066	0,0158	0,074	0,0209	0,065
0,3	0,0357	0,142	0,0387	0,143	0,0302	0,138	0,0385	0,117
0,4	0,0503	0,197	0,0550	0,212	0,0410	0,189	0,0546	0,162
0,5	0,0614	0,238	0,0700	0,269	0,0499	0,225	0,0686	0,206
0,525	0,0663	0,261	0,0794	0,310	0,0547	0,243	0,0794	0,244
0,55	0,0670	0,262	0,0796	-	-	-	-	-
0,6	0,0665	0,260	0,0794	0,316	0,0551	0,247	-	-
0,666	0,0648	0,255	0,0770	0,311	0,0544	0,244	0,0856	0,262
0,7	-	-	-	-	-	-	0,0869	0,265
0,8	0,0572	0,221	0,0660	0,274	0,0492	0,219	0,0847	0,262
0,9	0,0447	0,158	0,0496	0,203	0,0391	0,169	0,0682	0,217
I,0	0,0257	0,092	0,0277	0,116	0,0223	0,094	0,0392	0,123
I,0	0	0	0	0	0	0	0	0



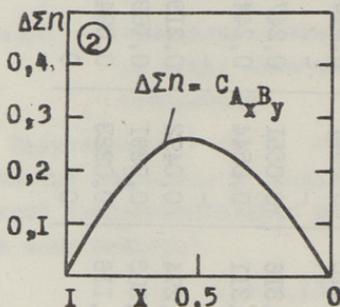
$$C_{\text{общ}} = 0,198$$



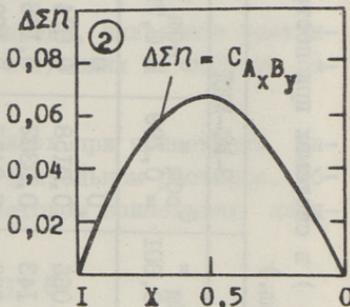
$$C_{\text{общ}} = 0,801$$

Фиг. 1 - 4. Изменение числа частиц ($\Delta \Sigma n$) и выход реакции ($C_{A_x B, n}$) в системах:

1. 3-МФ-НКЛ,

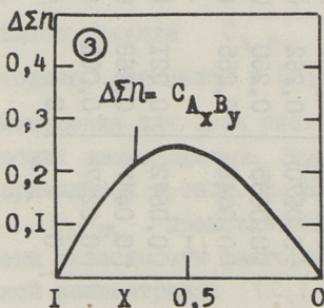


$$C_{\text{общ}} = 0,799$$

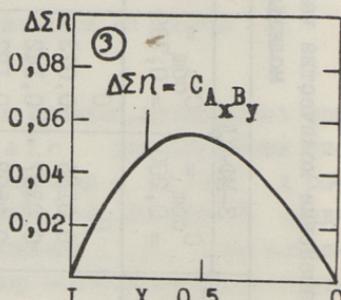


$$C_{\text{общ}} = 0,200$$

2. 3-МФ-КЛ,

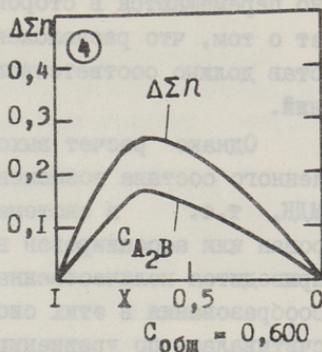
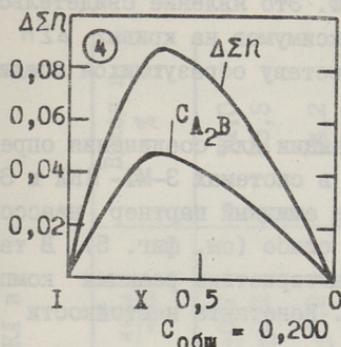


$$C_{\text{общ}} = 0,795$$

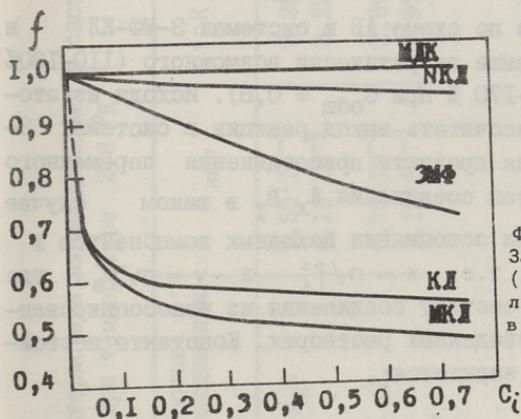


$$C_{\text{общ}} = 0,199$$

3. 3-МФ-МКЛ,



4. 3-МФ-МДК.



Фиг. 5.
Зависимость фактора ассоциации (f_i) исходных веществ от аналитической концентрации (C_i) в г-мол. на 1000г. растворителя.

Обсуждение результатов

Как видно из фиг. 1-4, максимумы на кривых $\Delta\Sigma n$ - состав совпадают приблизительно с эквимольным соотношением компонентов, за исключением системы 3-МФ-МДК, где максимум находится на месте состава 0,66 мольных долей 3-МФ. С трех-четырёх кратным повышением суммарной концентрации, максимумы на кривых $\Delta\Sigma n$ - состав лишь незначитель-

но перемещаются в сторону З-МФ. Это явление свидетельствует о том, что расположение максимумов на кривых $\Delta\Sigma n$ -состав должно соответствовать составу образующихся соединений.

Однако расчет выхода реакции для соединения определенного состава возможен лишь в системах З-МФ-НКЛ и З-МФ-МДК, т.е. в системах, где амидный партнер неассоциирован или ассоциирован весьма слабо (см. фиг. 5). В табл.3 приводится количественная характеристика реакции комплексобразования в этих системах. Константа нестойкости рассчитывалась по уравнению:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[A]^n [B]^m}{[A_n B_m]}$$

а изменение свободной энергии в системе по формуле

$$\Delta F = -RT \ln K_{\text{нест}}$$

Расчет выхода реакции по схеме АВ в системах З-МФ-КЛ и З-МФ-МКЛ дает выход выше теоретически возможного (110-130% при $C_{\text{общ}} = 0,2$ и 160-170 % при $C_{\text{общ}} = 0,8$). Исходя из этого сделана попытка рассчитать выход реакции в системах З-МФ-КЛ и З-МФ-МКЛ для продукта присоединения переменного состава. Средний состав соединения $A_x B_y$ в таком случае определяется факторами ассоциации исходных компонентов в равновесном растворе, т.е. $x = n/f_A^x$ и $y = m/f_B^x$, где n и m соответствуют составу соединения из неассоциированных компонентов в разведенных растворах. Константа нестойкости в таком случае запишется:

$$K_{\text{нест}} = \frac{(C_A^x \cdot f_A^x)^n / f_A^x \times (C_B^x \cdot f_B^x)^m / f_B^x}{C_{A_x B_y}}$$

где C_A^x и C_B^x - концентрации исходных компонентов в равновесном растворе,

f_A^x и f_B^x - факторы ассоциации исходных компонентов в равновесном растворе.

В настоящем случае $n = m = 1$ так как в разведенных растворах установлено образование комплекса АВ [15].

Количественная характеристика взаимодействия в системах 3-МФ-НКЛ и 3-МФ-МДК при температуре 278 °К

Система	Концентрация $C_{\text{общ}}$	Состав соединения	$K_{\text{нест}}$	$-\log K_{\text{нест}}$	$-\Delta F$ ккал/моль	Выход в %
3-МФ-МДК	0,200	A ₂ B	$5,59 \cdot 10^{-4}$	3,25	$4,13 \pm 0,1$	71,0
	0,600		$6,10 \cdot 10^{-4}$	3,22	$4,09 \pm 0,2$	83,5
3-МФ-НКЛ	0,198	AB	$2,78 \cdot 10^{-3}$	2,59	$3,29 \pm 0,2$	84,2
	0,801		$1,15 \cdot 10^{-3}$	2,97	$3,75 \pm 0,3$	92,0

Т а б л и ц а 4

Количественная характеристика взаимодействия в системах при образовании продукта переменного состава при температуре 278 °К

Система	Концентрация С _{общ.}	Состав соединения	$K_{\text{нест}}$	$-\log K_{\text{нест}}$	$-\Delta F$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
З-МФ-КЛ	0,200	$A_x B_y$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	2,63	3,30 $\pm 0,3$
	0,799		$6,09 \cdot 10^{-3}$	2,22	2,80 $\pm 0,5$
З-МФ-МКЛ	0,199	$A_x B_y$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	2,42	3,02 $\pm 0,3$
	0,795		$5,80 \cdot 10^{-3}$	2,23	2,85 $\pm 0,5$
* З-МФ- N КЛ	0,198	$A_x B$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	2,47	3,12 $\pm 0,2$
	0,801		$4,42 \cdot 10^{-3}$	2,39	3,05 $\pm 0,3$

* Расчеты для системы З-МФ- НКЛ выполнены с пренебрежением ассоциации НКЛ.

В таблице 4 приводится термодинамическая характеристика взаимодействия в системах, где образуются продукты переменного состава. Расчеты для продукта переменного состава выполнялись и для системы З-МФ- НКЛ, так как из табл.3 видно, что в системе с повышением суммарной концентрации величины $-\log K_{\text{нест}}$ и $-\Delta F$ значительно растут.

Естественно, что величины, приведенные в таблице 4, не могут претендовать на большую точность, так как в большинстве случаев выход реакции удалось рассчитать только в первом приближении. Однако расположение значений $-\Delta F$ в реальных пределах для подобного типа водородной связи убедительно указывает на факт, что в реакции комплексообразования кроме мономерных молекул участвуют и агрегаты молекул.

Следует отметить, что в области значительного избытка З-МФ (0,8-0,9 м.д. и больше) выход и для продукта переменного состава превышает теоретически возможные пределы. Обусловлено это, по-видимому, возникновением возмущающего влияния (0-Н...л) связи между избытком З-МФ и растворителем.

В ы в о д ы

1. Изучено комплексообразование в системах 3-метилфенола с производными капролактама криоскопическим методом в бензоле.

2. Показано участие ассоциатов исходных молекул в реакции комплексообразования. Средний состав соединения переменного состава зависит от степени ассоциации и химического строения взаимодействующих компонентов.

Л и т е р а т у р а

1. А.А. А арна, П. Кристьянсон. Изв. АН ЭССР, Хим., Геол., 16, № 4, 300 (1967).

2. А.А арна, П. Кристьянсон, Х. О я. Изв. АН ЭССР. Хим., Геол. 19, № 2, 121 (1970).

3. А.Я. А арна, Ю.Ф. В а б а о я. Труды ТПИ, серия А, № 270 (1969).

4. А.Я. А арна, Ю.Ф. В а б а о я, Х.П. О я. Труды ТПИ, серия А, № 285 (1970).

5. А.Я. А арна, Ю.А. Т аннер. См. наст. сб. (сообщение I).

6. А.Я. А арна, Ю.А. Т аннер. См. наст. сб. (сообщение II).

7. Н.А. И з м а й л о в. Журнал физ. химии, 25, 1070, (1951).

8. Н.А. И з м а й л о в. Журнал физ. химии, 27, 806 (1953)

9. Н. W o l f f, В. W u r t z. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 101 (1968).

10. А. А арна, Л. М э л ь д е р, А. С у у р п е р е. Изв. АН ЭССР, Хим., Геол., 20, № 3, 210 (1971).

11. Авт. свид. СССР № 285927.

12. В.Я. Михкельсон. Труды ТПИ, серия А, № 210, 267 (1964).

13. C.R. Bury, H.O. Jenkins. J. Chem. Soc., 688 (1934).
14. N.E. White, M. Kilpatrick. J. Phys. Chem., 59, 1044 (1955).
15. C.D. Schmulbach, D.M. Hart. J. Org. Chem., 29, 3122 (1964).

A.Aarna, J.Tanner

An Investigation in Complex Formation
between Phenols and Amides

Part III. A Cryoscopic Study in Benzene

Summary

The cryoscopic behavior of binary systems: 3-methylphenol (I) - caprolactame (II), I-N-methylcaprolactame (III), I-N-methylolcaprolactame (IV), I-N,N'-methylen-dicaprolactame (V), has been studied in benzene. The measurements for each system have been carried out at two total concentrations (0,2 m and 0,6 - 0,8 m). In the system I-V the complex 2:1 is formed, in the system I-III the complex 1:1 is predominant, but at the higher concentration (0,8 m) complexes containing more I are also present. In systems I-II and I-IV, where the amide component is greatly associated, the coexistence of complexes in several structures has been observed.

УДК 541.123.2; 541.571.9

А.Я. Аарна, Ю.А. Таннер

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕЖДУ АМИДАМИ
КИСЛОТ И ФЕНОЛАМИ

Сообщение IV. Криоскопия в бензоле (2)

В настоящем сообщении рассматривается взаимодействие фенола (Φ) с капролактамом (КЛ), N -метилкапролактамом (НКЛ), O -метилкапролактамом (ОКЛ), N -метилолкапролактамом (МКЛ), пирролидоном (П) и N -метилпирролидоном (НМП) и 3,4-диметилфенола (3,4-ДМФ) с N -метилолкапролактамом.

Методика криоскопических измерений описана нами ранее [1]. Методика очистки и характеристика исходных веществ, кроме 3,4-ДМФ, приведена в наших предыдущих сообщениях [1, 2, 3]. 3,4-ДМФ (Ferdak) очищался перекристаллизацией из n -гексана, степень чистоты проверялась методом газовой хроматографии.

Изменение количества частиц, $\Delta \Sigma n$, вызванное реакцией [9], для изученных систем приводится в таблице I. Кривые: состав - $\Delta \Sigma n$ и состав - выход реакции ($C_{A_n B_m}$) для больших общих молярностей представлены на фиг. 1-7. На фиг. 8 и 5 [1] представлены зависимости факторов ассоциации исходных веществ (f_i) от аналитической концентрации (C_i).

Для фенола, который образует с бензолом твердый раствор, действительная концентрация $\Sigma n_{\text{эксн}}$, необходимая для расчета фактора ассоциации, определялась по формуле [4]:

$$\Sigma n_{\text{эксн}} = \frac{\Theta}{K_k(1-k')}$$

где: Θ - температурная депрессия раствора,

K_c — криоскопическая постоянная бензола,
 k' — коэффициент распределения фенола между твердыми и жидкими фазами.

В литературе для k' приводятся следующие значения: 0,47 [5], 0,41 [6] и 0,36 [4]. Из зависимости кажущегося фактора ассоциации (\bar{f}_ϕ) от C_ϕ , при условии $C_\phi \rightarrow 0$, нами найдено: $k' = 0,35$, что хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной: 0,36 [4].

Обсуждение результатов

Как видно из фиг. 1-7, максимумы кривых: $\Delta\Sigma n$ -состав, находятся в области состава 0,52-0,58 мольных долей фенольного компонента, в системе Ф-ОКЛ максимум наиболее сдвинут в сторону фенола (0,6-0,65 м.д.) фенола).

Образование твердого раствора в системах с фенолом еще в значительной мере усложняет вопрос интерпретации экспериментальных данных. Значения $\Delta\Sigma n$ неизбежно будут искажены (в сторону уменьшения). Степень искажения, вызванная образованием твердо раствора, на основе имеющегося экспериментального материала точно не определима. Из этого вытекает, что рассчитанные количественные характеристики в системах с фенолом являются лишь сравнимыми между собой и не могут быть приняты как величины, характеризующие межмолекулярную связь между амидами кислот и фенолом.

Следует отметить, что в ряде работ [7, 8], где приводятся результаты исследования взаимодействия фенола криоскопическим методом в бензоле, на образование твердого раствора не обращают внимания. Естественно, что эти результаты не могут быть корректными.

Изменение количества частиц ($\Delta \Sigma n$) в системах при постоянной суммарной молярности ($C_{\text{общ}}$)

Система Мольн. доля пер- вого комп.	3, 4-ДМФ-МКЛ		Ф - КЛ		Ф - НКЛ		Ф - ОКЛ	
	$C_{\text{общ}} = 0,200$	$C_{\text{общ}} = 0,598$	$C_{\text{общ}} = 0,199$	$C_{\text{общ}} = 0,792$	$C_{\text{общ}} = 0,200$	$C_{\text{общ}} = 0,792$	$C_{\text{общ}} = 0,200$	$C_{\text{общ}} = 0,800$
	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0155	0,057	0,0135	0,045	0,0102	0,060	0,0051	0,038
0,2	0,0295	0,101	0,0248	0,085	0,0234	0,125	0,0141	0,080
0,3	0,0407	0,138	0,0340	0,122	0,0359	0,170	0,0234	0,115
0,4	0,0463	0,161	0,0402	0,148	0,0465	0,203	0,0293	0,149
0,5	0,0516	0,178	0,0437	0,163	0,0529	0,231	0,0326	0,174
0,55	0,0527	0,180	0,0437	0,166	0,0527	0,236	-	-
0,6	0,0527	0,180	0,0430	0,165	0,0517	0,234	0,0342	0,184
0,66	-	-	-	-	-	-	0,0338	0,179
0,7	0,0491	0,161	0,0391	0,152	0,0451	0,205	0,0320	0,170
0,8	0,0386	0,125	0,0312	0,124	0,0344	0,157	0,0254	0,126
0,9	0,0220	0,069	0,0185	0,072	0,0189	0,090	0,0143	0,068
1,0	0	0	0	0	0	0	0	0

Продолжение таблицы I

Система Мольн. Доля пер- вого комп.	Ф - МКЛ		Ф - II		Ф - NMLI	
	C _{общ} =0,199	C _{общ} =0,796	C _{общ} =0,200	C _{общ} =0,799	C _{общ} =0,199	C _{общ} =0,798
I	I0	II	I2	I3	I4	I5
0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0177	0,051	0,0146	0,051	0,0143	0,058
0,2	0,0205	0,098	0,0244	0,095	0,0266	0,108
0,3	0,0283	0,136	0,0312	0,130	0,0381	0,155
0,4	0,0342	0,165	0,0367	0,157	0,0478	0,196
0,5	0,0371	0,179	0,0391	0,173	0,0529	0,223
0,525	0,0375	-	-	-	-	-
0,55	0,0371	0,181	0,0387	0,176	0,0527	0,229
0,60	0,0361	0,180	0,0381	0,174	0,0512	0,228
0,70	0,0320	0,163	0,0348	0,158	0,0451	0,209
0,80	0,0248	0,127	0,0283	0,125	0,0342	0,161
0,90	0,0150	0,074	0,0120	0,072	0,0195	0,093
I,0	0	0	0	0	0	0

Выход реакции (C_{A_1, B_1}) и константы нестойкости (значения $rK_{\text{нест}}$) для некоторых систем

Система Мольн. тип соединя доля динения первого комп.	Ф - НКЛ ($C_{\text{общ}}=0,792$)						3, 4-ДМД-МКЛ ($C_{\text{общ}}=0,199$)						Ф - ОКЛ			
	АВ		А ₂ В		А _х В		А _х В _у		А ₂ В(С = 0,200)		А ₂ В(С = 0,800)		рК		рК	
	С _{АВ}	рК	С _{А₂В}	рК	С _{А_хВ}	рК	С _{А_хВ_у}	рК	С _{А₂В}	рК	С _{А₂В}	рК	С _{А₂В}	рК	С _{А₂В}	рК
0,3	0,210	1,38	0,103	2,41	0,197	1,29	-	-	0,0126	-	0,069	-	-	0,069	-	-
0,4	0,529	1,39	0,127	2,11	0,239	1,23	0,0463	2,37	0,0161	-	0,092	-	-	0,092	-	-
0,5	0,301	1,60	0,148	1,92	0,271	1,44	0,0516	2,38	0,0183	1,83	0,111	1,83	0,111	0,111	1,65	1,65
0,525	-	-	-	-	-	-	0,0527	2,38	-	-	-	-	-	-	-	-
0,55	0,314	1,89	-	-	0,277	1,56	0,0531	2,41	-	-	-	-	-	-	-	-
0,6	0,313	2,69	0,154	1,76	0,273	1,72	0,0527	2,40	0,0196	1,80	0,120	1,80	0,120	0,120	1,63	1,63
0,63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,121	1,62	1,62
0,66	-	-	0,148	1,67	-	xx	-	-	0,0196	1,79	0,120	1,79	0,120	0,120	1,62	1,62
0,7	0,263	x	0,139	1,56	0,235	2,60	-	-	0,0189	1,76	0,115	1,76	0,115	0,115	1,58	1,58

$rK_{\text{ср}} = 1,45$

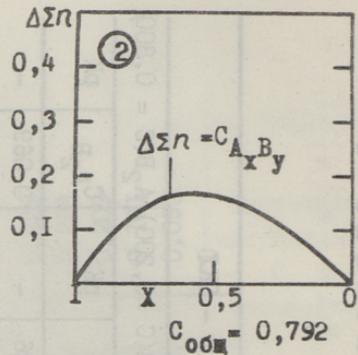
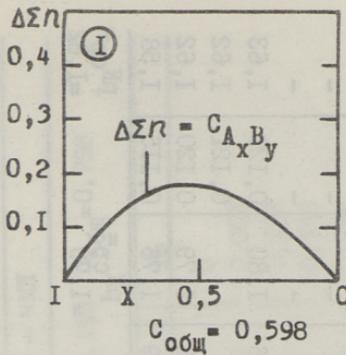
$rK_{\text{ср}} = 2,39$

$rK_{\text{ср}} = 1,79$

$rK_{\text{ср}} = 1,62$

x Выход C_{AB} превышает 100 % и расчет $K_{\text{нест}}$ невозможен

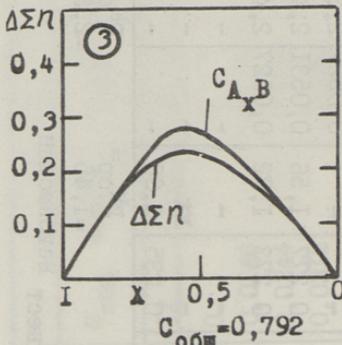
xx Не учтена при расчете $rK_{\text{ср}}$



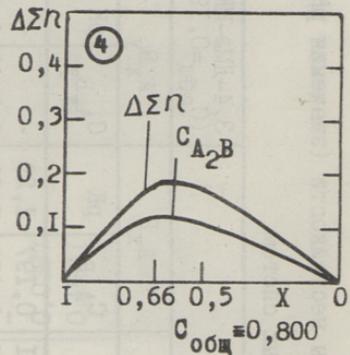
Фиг. 1 - 7. Изменение числа частиц ($\Delta\Sigma n$) и выход реакции ($C_{A_n B_m}$) в системах.

1. 3,4-ДМФ-МКЛ,

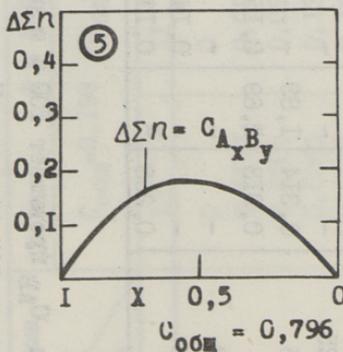
2. Ф - КЛ,



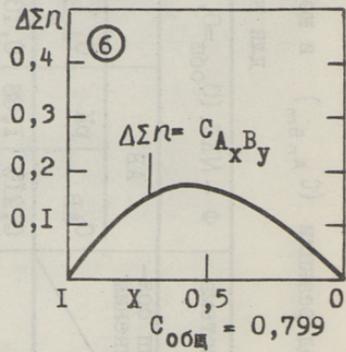
3. Ф - НКЛ,



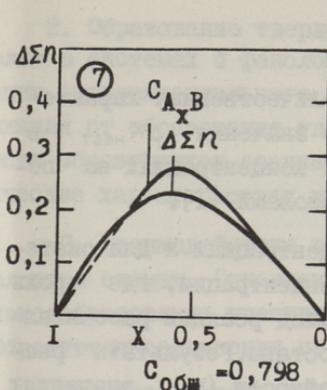
4. Ф - ОКЛ,



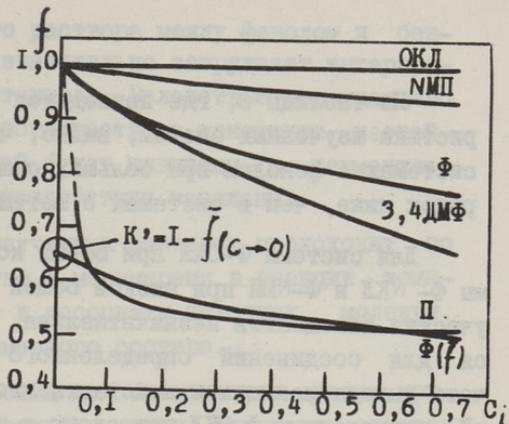
5. Ф - МКЛ,



6. Ф - П,



7. $\Phi - \text{NMI}$



Фиг. 8. Зависимость фактора ассоциации (f_i) исходных веществ от аналитической концентрации (C_i) в г-мол. на 1000 г. растворителя.

Т а б л и ц а 3

Количественная характеристика взаимодействия
в системах при температуре 278 °К

Система	Концентрация $C_{\text{общ}}$ в молях 1000 г растворителя	Состав соединения	ρK	$-\Delta F$ ккал/моль
3,4-ДМФ-МКЛ	0,200	$A_x B_y$	2,39	3,04 $\pm 0,3$
	0,598	$A_x B_y$	2,32	2,95 $\pm 0,5$
Φ - КЛ	0,199	$A_x B_y$	2,13	2,70 $\pm 0,5$
	0,792	$A_x B_y$	1,59	2,02 $\pm 0,8$
Φ - Π	0,200	$A_x B_y$	2,12	2,68 $\pm 0,5$
	0,799	$A_x B_y$	1,80	2,29 $\pm 0,8$
Φ - МКЛ	0,199	$A_x B_y$	2,04	2,59 $\pm 0,5$
	0,796	$A_x B_y$	1,77	2,25 $\pm 0,8$
Φ - НКЛ	0,200	AB	1,70	2,16 $\pm 0,5$
	0,792	$A_x B$	1,45	1,84 $\pm 0,8$
Φ - NMI	0,199	AB	1,67	2,12 $\pm 0,5$
	0,798	$A_x B$	1,47	1,87 $\pm 0,8$
Φ - ОКЛ	0,200	$A_2 B$	1,79	2,28 $\pm 0,5$
	0,800	$A_2 B$	1,62	2,06 $\pm 0,8$

Из таблицы 3, где приводится количественная характеристика изученных систем, видно, что значения $pK_{\text{нест}}$ в системах с фенолом при больших общих концентрациях на порядок ниже, чем в системах с метилфенолами [1].

Для системы Ф-ОКЛ при обеих концентрациях и для системы Ф-НКЛ и Ф-НМП при низкой общей концентрации, где роль участия ассоциатов незначительна, выход реакции рассчитался для соединений определенного состава. Результаты расчета выхода реакции и константы нестойкости (в значениях pK) для системы Ф-ОКЛ приведены в таблице 2. Видно, что значение $pK_{\text{нест}}$ с изменением взаимного соотношения компонентов изменяется незначительно. Образование преимущественно соединения A_2B в системе Ф-ОКЛ весьма логично, так как в ОКЛ карбонильная группа заменена на эфирную.

В таблице 2 приведены также варианты расчета реакции и константы нестойкости в системе Ф-НКЛ при большей общей концентрации. Видно, что значения $pK_{\text{нест}}$, рассчитанные с предложением образования соединений АВ и A_2B , изменяются систематически. При переходе от соединения АВ к соединению A_2B изменение $pK_{\text{нест}}$ меняет знак. Это явление указывает на факт, что наряду с соединением АВ образуется и соединение A_2B . Расчетом выхода реакции по схеме A_XB также не удалось получить постоянного значения для $pK_{\text{нест}}$. Однако относительное изменение последнего меньше, чем при расчете по схемам АВ или A_2B и вызвано, по-видимому, неточностью определения среднего состава соединения по причинам, описанным выше. Для сравнения в таблице 2 приводятся результаты расчета выхода реакции и $pK_{\text{нест}}$ в системе 3,4-ДМФ-МКЛ, где возмущающее влияние от образования твердого раствора отсутствует. Видно, что значение $pK_{\text{нест}}$ в этом случае изменяется незначительно и не систематически.

В ы в о д н

I. Изучено комплексообразование фенола и 3,4-диметилфенола с производными капролактама и пирролидона криоскопическим методом в бензоле.

2. Образование твердого раствора между фенолом и бензолом в системах с фенолом значительно затрудняет интерпретацию экспериментального материала. Вследствие возмущающего влияния от образования твердого раствора константы нестойкости образующихся соединений будут завышены, а термодинамические характеристики взаимодействия занижены.

3. Взаимодействие в изученных системах происходит по сложным схемам. Одновременно с мономерами в реакции комплексообразования участвуют и ассоциаты исходных молекул. Образуются соединения переменного состава.

Криоскопические измерения для большинства систем, приведенных в настоящем сообщении выполнены одним из авторов на кафедре химической технологии Варшавского университета под руководством проф. Andrzej'a Orszagh'a, которому авторы данной статьи выражают глубокую благодарность.

Л и т е р а т у р а

1. А.Я. А арна, Ю.А. Т аннер. См. наст. сб. (сообщ. III).
2. А.Я. А арна, Ю.А. Т аннер. См. наст. сб. (сообщение I),
3. А.Я. А арна, Ю.А. Т аннер. См. наст. сб. (сообщ. II).
4. N.E. V a n d e r b o r g h, N.R. A g m s t r o n g, W.D. S p r a l l. J. Phys. Chem., 74, 1734 (1970).
5. C.R. В и р у, H.O. J e n k i n s. J. Chem. Soc., 688 (1934).
6. J.A. D a v i s o n. J. Amer. Chem. Soc., 67, 222 (1945).
7. Н.А. И з м а й л о в, К.П. П а р ц х а л а д з е. Укр. хим. ж., 22, 156 (1956).
8. Н.А. И з м а й л о в, К.П. П а р ц х а л а д з е. Укр. хим. ж., 22, 168 (1956).
9. Н.А. И з м а й л о в. Ж. физ.хим., 25, 1070 (1951)

A. Aarna, J. Tanner

An Investigation in Complex Formation

between Phenols and Amides

Part IV. A Cryoscopic Study in Benzene

Summary

In this paper the cryoscopic behavior of binary systems: phenol (I) - caprolactame (II), I-N-methylcaprolactame (III), I-O-methylcaprolactame (IV), I-N-methylolcaprolactame (V), I-pyrrolidone (VI), I-N-methylpyrrolidone (VII), and 3,4-dimethylphenol (VIII)-V has been studied in benzene. The measurements for each system have been carried out at two total concentrations (0,2 m and 0,6 - 0,8 m). Solid solution formation in systems with phenol greatly complicates the interpretation of cryoscopic data. In the system I-IV the complex 2:1 and in systems I-III and I-VII at the lower concentration the complex 1:1 is predominant. At the higher concentration (0,8 m) in systems I-III and I-VII and in all other systems studied the coexistence of complexes in several structures has been observed.

УДК 547.442.2*2I:54I.I27.2

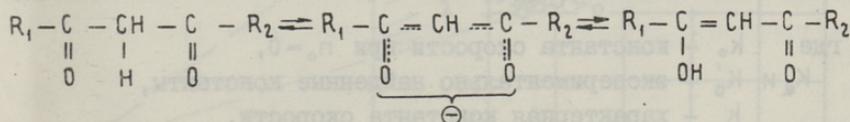
А.Я.Аарна, К.Р.Кийслер, А.Ф.Кёзель

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА И АЦЕТИЛАЦЕТОНА
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

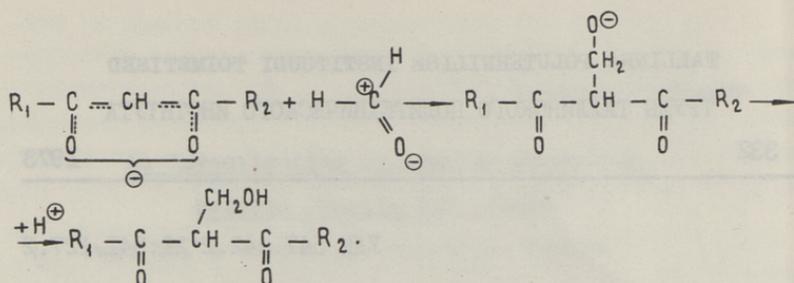
Формальдегид (ФА) легко реагирует с ацетоуксусным эфиром (АУЭ) и ацетилацетоном (АА) в водном или водно-спиртовом растворе в присутствии основного конденсирующего вещества и в результате реакции образуется целый ряд продуктов конденсации [1-9]. Конденсация АУЭ или АА с ФА проходит и без присутствия основного конденсирующего вещества с образованием соответственно метиленбисацетоуксусного эфира [5] или метиленбисацетилацетона [6].

В литературе нет данных о кинетике некаталитической реакции гидроксиметилирования (РГМ) АУЭ и АА и эта реакция не исследована в безводной среде. Эти два соединения представляют значительный интерес потому, что они существуют в двух таутомерных формах; содержание енольной формы при этом сильно отличается друг от друга (АУЭ - 7,5 % и АА - 80 % в чистом виде при 25 °С).

Известно, что β-дикетоны образуют карбанионы по следующей схеме:



Гидроксиметилирование β-дикетонов должно пройти в порядке электрофильной атаки по следующей схеме:



Таким образом реакция гидроксиметилирования непосредственно зависит от образования карбаниона.

В настоящей работе мы ставили перед собой задачу исследовать кинетику реакции гидроксиметилирования β -дикетонов для выяснения влияния кето-енольного равновесия на эту реакцию.

Экспериментальная часть

Исходные вещества АУЭ и АА очищали с добавлением к ним углекислого кальция и безводного сернокислого магния и дистиллировали в вакууме при остаточном давлении 10 мм рт. ст. Чистоту веществ проверяли газохроматографическим методом. Аппаратура и методика кинетических исследований описана нами ранее [10]. ФА использовали в виде 40 %-го водного и 24 %-го раствора в этиленгликоле (ЭГ). В ходе реакции определяли содержание ФА димедоном весовым методом [11]. Все опыты проводили при температуре $60 \pm 0,05$ °С.

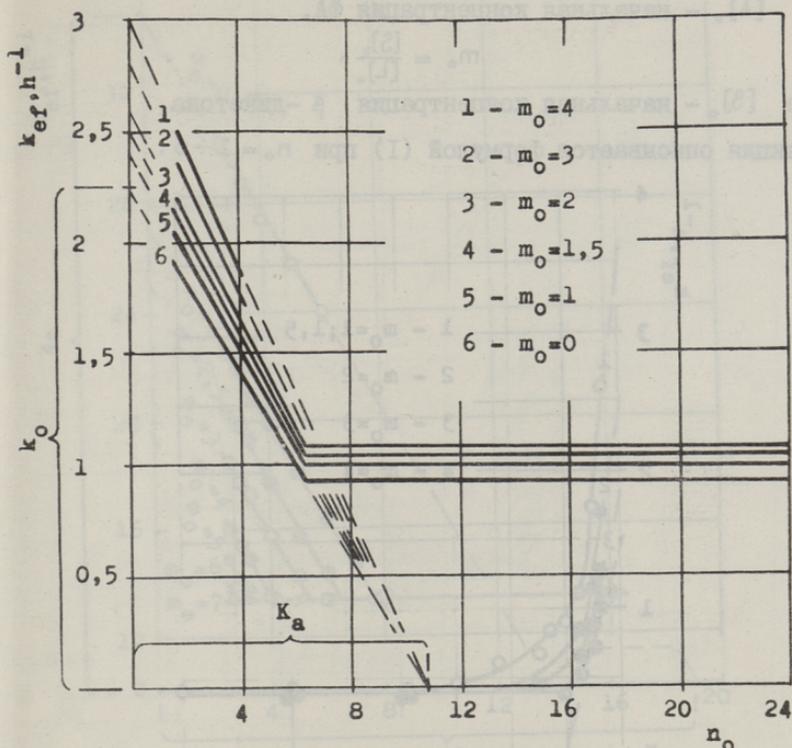
Зависимость экспериментальной константы скорости k_{ef} от молярных соотношений исходных веществ для реакции АА с ФА в присутствии ЭГ (фиг. 1 и 2) описывается эмпирической формулой (I) подобной ранее найденной формуле [10]:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{K_a K'_a} (m_0 + K_a) (K_a - n_0) = kmn, \quad (I)$$

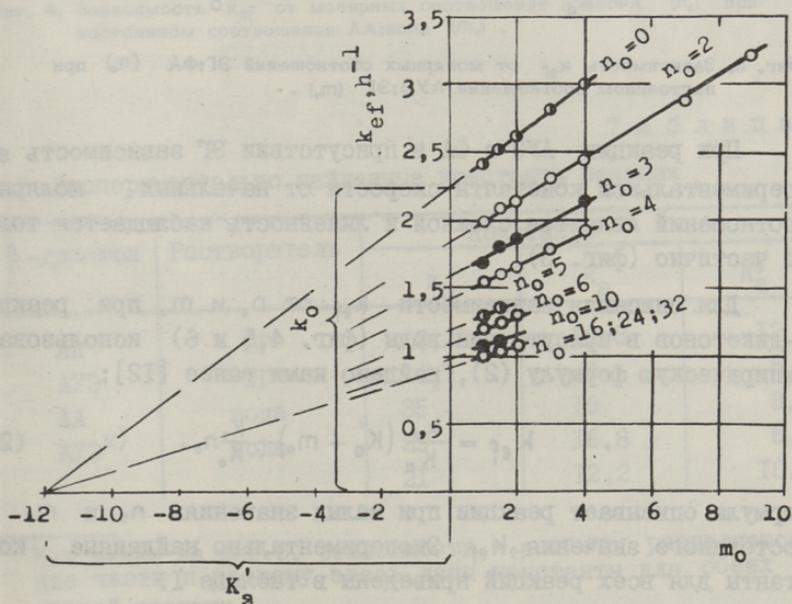
где k_0 - константа скорости при $n_0 = 0$,
 K_a и K'_a - экспериментально найденные константы,
 k - характерная константа скорости,

$$n_0 = \frac{[L]_0}{[A]_0}.$$

где $[L]_0$ - начальная концентрация растворителя и



Фиг. 1. Зависимость k_{ef} от молярных соотношений ЭГ:ФА (n_0) при постоянном значении соотношении АА:ЭГ (m_0).



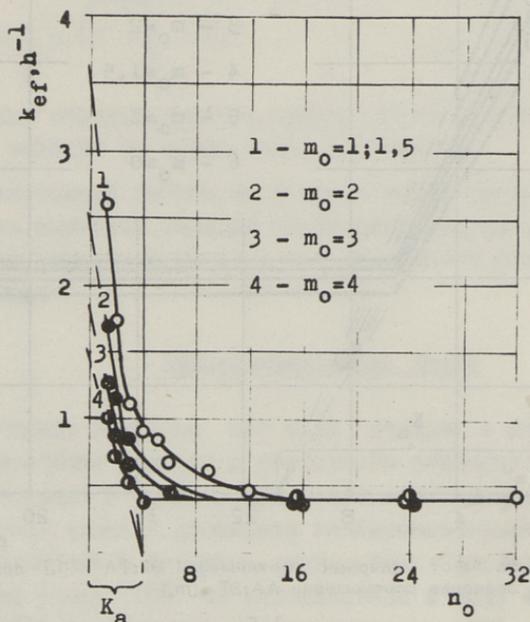
Фиг. 2. Зависимость k_{ef} от молярных соотношений АА:ЭГ (m_0) при постоянном соотношении ЭГ:ФА (n_0).

$[A]_0$ - начальная концентрация ФА,

$$m_0 = \frac{[S]_0}{[L]_0},$$

где $[S]_0$ - начальная концентрация β -дикетона.

Реакция описывается формулой (1) при $n_0 = 2 \div 6$.



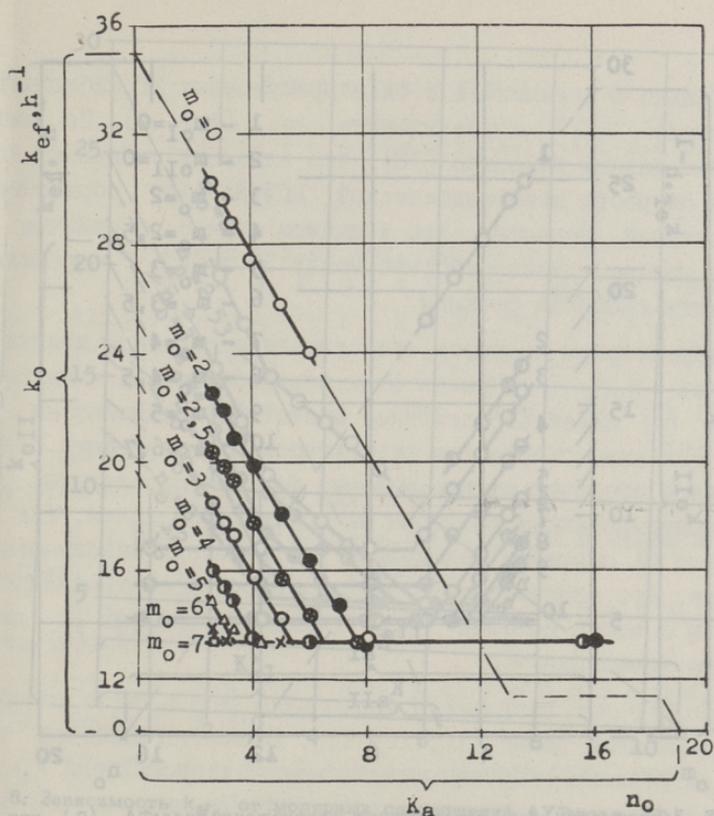
Фиг. 3. Зависимость k_{ef} от молярных соотношений ЭГ:ФА (n_0) при постоянном соотношении АУЭ:ЭГ (m_0).

При реакции АУЭ с ФА в присутствии ЭГ зависимость экспериментальной константы скорости от начальных молярных соотношений является сложной и линейность наблюдается только частично (фиг. 3).

Для описания зависимости k_{ef} от n_0 и m_0 при реакции β -дикетонов в присутствии воды (фиг. 4, 5 и 6) использовали эмпирическую формулу (2), найдено нами ранее [12]:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{K_a} (K'_a - m_0) - \frac{k_0}{K_0} n_0. \quad (2)$$

Формула описывает реакции при малых значениях n_0 и m_0 до постоянного значения k_{ef} . Экспериментально найденные константы для всех реакций приведены в таблице I.



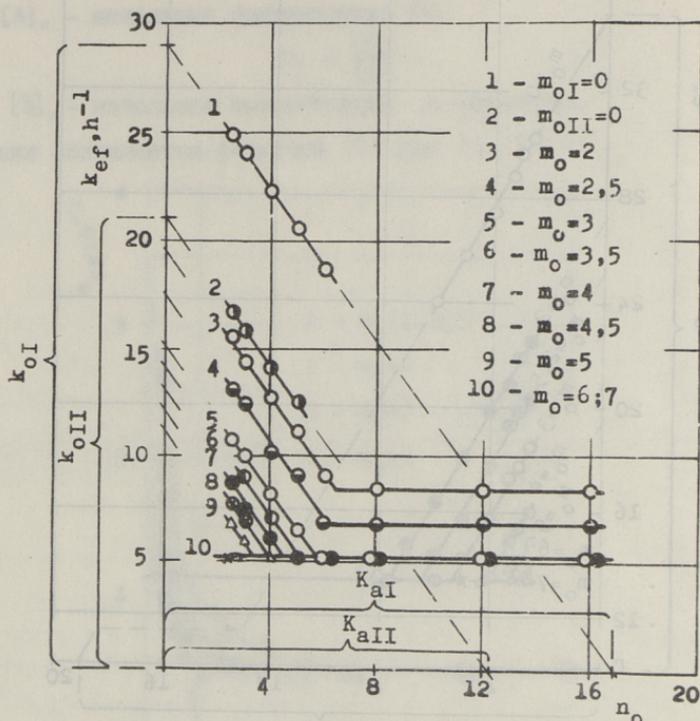
Фиг. 4. Зависимость k_{ef} от молярных соотношений вода:ФА (n_0) при постоянном соотношении АА:вода (m_0).

Таблица I

Экспериментально найденные константы реакции

β -дикетон	Растворитель	Константы		
		k_0	K_a	K_a'
АА	ЭГ	2,23	10,8	-12
АУЭ	ЭГ	4,7	4	5
АА	вода	35	19	8,8
АУЭ ^{х)}	вода	29	16,8	6,2
		21	12,2	10,6

х) Как видно на фиг.6, зависимость k_{ef} от m_0 разделяется на две части и поэтому здесь даны константы для обеих областей реакции.

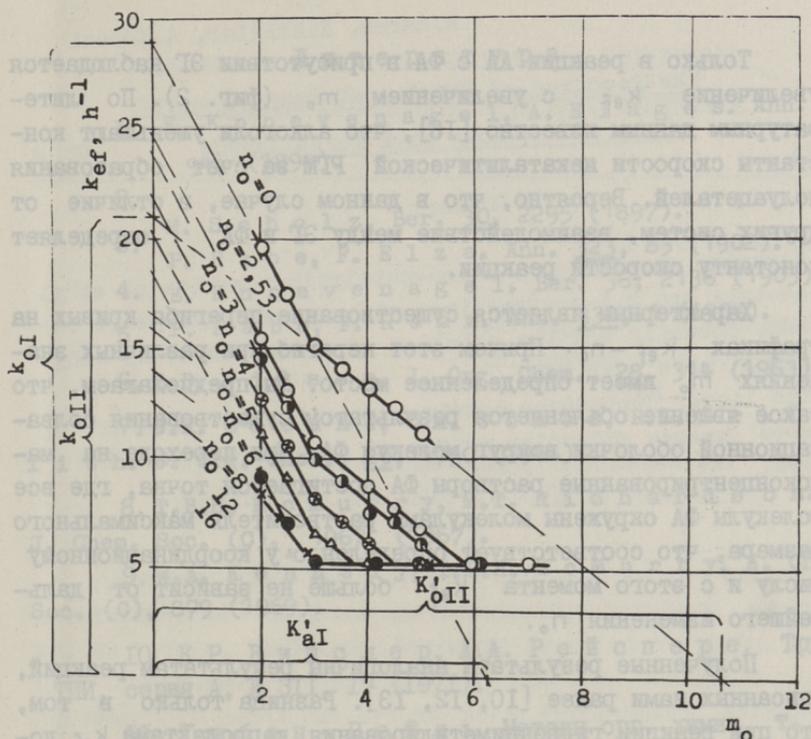


Фиг. 5. Зависимость k_{ef} от молярных соотношений вода:ФА (n_o) при постоянном соотношении АУЭ:вода (m_o).

Обсуждение результатов

Как видно из опытных данных, экспериментальная константа скорости РГМ β -дикетона зависит от молярного соотношения ФА и β -дикетона к растворителю (n_o и m_o). В области исследования реакция по отношению к ФА является реакцией первого порядка. Реакция АУЭ с ФА в присутствии воды (фиг. 6) при больших значениях начальных молярных соотношений двухстадийная с различными значениями k_{ef} ($n_o \geq 8$ при $m_o = 2 \div 2,5$ и все значения n_o при $m_o \geq 3$). В обеих стадиях реакция по отношению к ФА первого порядка. Здесь описывается только первая стадия.

В наших ранее сделанных работах [10, 12, 13] и в работе Силинга [14] найдено, что увеличение содержания воды в системе приводит к снижению экспериментальной константы скорости некаталитической РГМ, которая снижается и с увеличением содержания ЭГ в реакции β -дикетонов.



Фиг. 6. Зависимость k_{ef} от молярных соотношений АУ:вода (m_0) при постоянном соотношении вода:ФА (n_0).

Для реакции β -дикетонов с ФА найдено, что влияние воды противоположно - k_{ef} увеличивается с увеличением содержания воды в системе. По данным литературы известно, что β -дикетоны могут образовывать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные сильные водородные связи [15]. По-видимому, β -дикетоны присутствуют в концентрированных растворах в виде хелатов и ассоциатов, которые уменьшают реакционную способность системы в отношении некаталитической РГМ. Можно полагать, что увеличение содержания воды увеличивает реакционную способность данных систем за счет разложения водородных связей. Противоположный эффект наблюдается, если в системе увеличивается концентрация β -дикетона за счет растворителя или ФА, т.е. k_{ef} уменьшается при увеличении n_0 и m_0 .

Только в реакции АА с ФА в присутствии ЭГ наблюдается увеличение k_{ef} с увеличением m_0 (фиг. 2). По литературным данным известно [16], что алкоголи уменьшают константы скорости некаталитической РГМ за счет образования полуацеталей. Вероятно, что в данном случае, в отличие от других систем, взаимодействие между ЭГ и ФА определяет константу скорости реакции.

Характерным является существование перегиба кривых на графиках $k_{ef} - n_0$. Причем этот перегиб при различных значениях m_0 имеет определенное место. Мы предполагаем, что такое явление объясняется существованием сольватационной оболочки вокруг молекул ФА. При переходе на малоконцентрированные растворы ФА достигается точка, где все молекулы ФА окружены молекулами растворителя максимального размера, что соответствует определенному координационному числу и с этого момента k_{ef} больше не зависит от дальнейшего изменения n_0 .

Полученные результаты аналогичны результатам реакций, описанных нами ранее [10, 12, 13]. Разница только в том, что при реакции гидроксиметилирования капролактама k_{ef} достигает максимального значения при увеличении n_0 и m_0 , здесь же k_{ef} достигает минимального значения.

Выводы

1. Исследована кинетика некаталитической реакции гидроксиметилирования ацетоуксусного эфира и ацетилацетона в присутствии этиленгликоля и воды при 60 °С.

2. Найдена зависимость между экспериментальной константой скорости реакции формальдегида k_{ef} и начальными молярными соотношениями исходных компонентов.

3. В некаталитической реакции гидроксиметилирования β -дикетонов важную роль играют образующиеся молекулярные комплексы между веществами, участвующими в реакции.

Л и т е р а т у р а

1. E. Knoevenagel, A. Klages. Ann. 281, 94, (1894).
- 2.
3. M. Scholz. Ber. 30, 2295 (1897).
4. P. Rabe, F. Elze. Ann. 323, 83 (1902).
5. E. Knoevenagel. Ber. 36, 2136 (1903).
6. P. Rabe, F. Rahm. Ann. 332, 1 (1904).
7. B. D. Wilson. J. Org. Chem., 28, 314 (1963).
8. J. K. O'Loane, C. M. Combs, R. L. Griffith. J. Org. Chem., 29, 1730 (1964).
9. T. V. H. Mсмургу, M. T. Richardson. J. Chem. Soc. (C), 1967, (1967).
10. W. A. Кеннеду, T. V. H. Mсмургу. J. Chem. Soc. (C), 879 (1969).
11. K. P. Ки́слер, A. A. Рейспере. Труды ТПИ, серия А, № 311, 17 (1971).
12. Губен-Вейль. Методы орг. химии. т. II. Методы анализа, Москва, 1963.
13. Ю. Ф. Вабаоя, К. Р. Ки́слер. Синт. фенол-форм. клеевых смол и стар, клеевого соед. Респ. научн. конф., Таллин, 1971.
14. К. Ю. Сиймер, К. Р. Ки́слер. Там же.
15. М. И. Силинг, Б. Я. Аксельрод, И. В. Адорова. Реакц. сп. орг. соед. 7, 3 (25), 888 (1970).
16. Д. Н. Шигорин. Журн. физ. хим. 23, 505 (1949), 24, 932 (1950).
17. R. A. V. Raff, B. H. Silverman. Can. J. Chem., 29, 857 (1951).

Экспериментальная часть

Окисление проводилось на лабораторной установке периферического действия. Установка состояла из стеклянного барботажного реактора с обратной холодильником и реакла-

The Reaction of Ethyl Acetoacetate and
2,4-Pentanedione with Formaldehyde

Summary

Kinetic studies on the non-catalytic reaction of ethyl acetoacetate and 2,4-pentanedione with formaldehyde were carried out. Formalin and the solution of formaldehyde in ethylene glycol have been used.

The linear dependence between experimental velocity constants' values and molar ratios of components has been observed.

УДК 661.73:547.584

А.Я. Аарна, О.Я. Велицкая,
Л.И. Григорьева, В.Б. Фальков-
ский

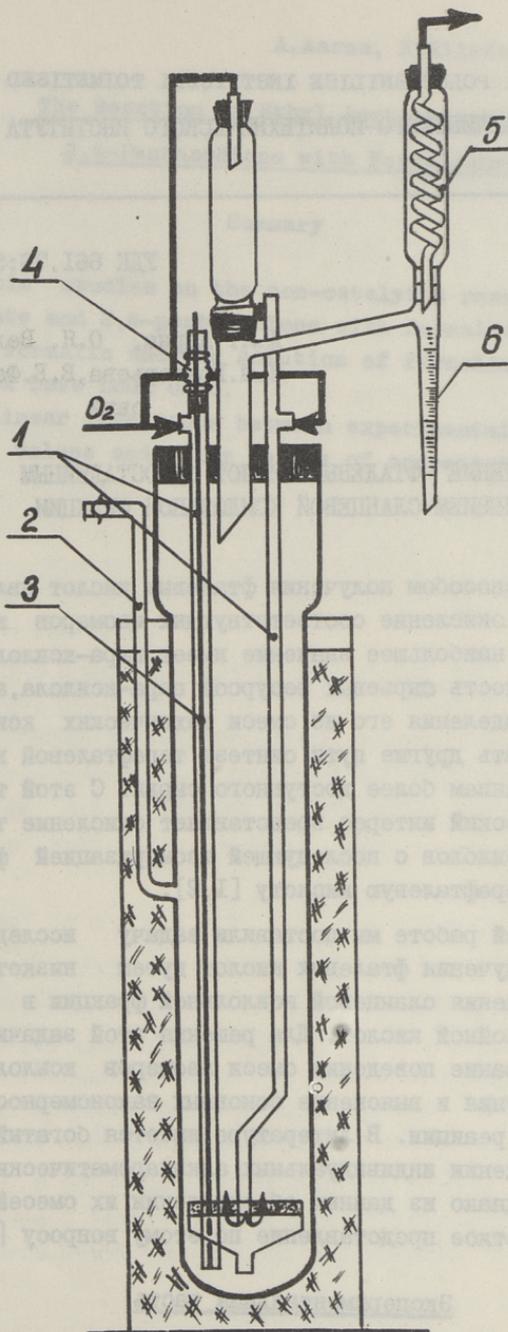
ПОЛУЧЕНИЕ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ ОДНОСТАДИЙНЫМ
ОКИСЛЕНИЕМ СЛАНЦЕВОЙ КСИЛОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Основным способом получения фталевых кислот является каталитическое окисление соответствующих изомеров ксилола, из которых наибольшее значение имеет пара-ксилол. Однако ограниченность сырьевых ресурсов пара-ксилола, а также сложность выделения его из смеси технических ксилолов заставляют искать другие пути синтеза терефталевой кислоты с использованием более доступного сырья. С этой точки зрения практический интерес представляет окисление технической смеси ксилолов с последующей изомеризацией фталевых кислот в терефталевую кислоту [1,2].

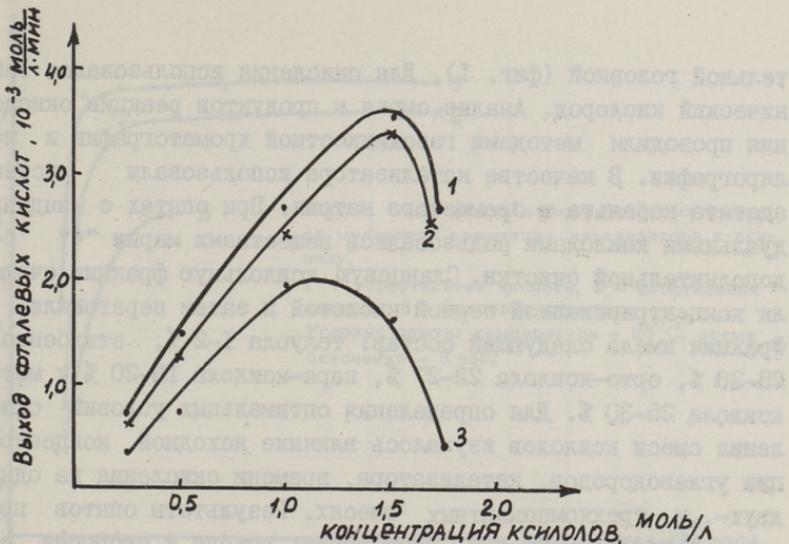
В настоящей работе мы поставили задачу исследовать возможность получения фталевых кислот путем низкотемпературного окисления сланцевой ксилольной фракции в среде уксусной и бензойной кислот. Для решения этой задачи требуется исследование поведения смеси изомеров ксилола в процессе окисления и выяснение основных закономерностей механизма этой реакции. В литературе имеется богатый материал об окислении индивидуальных алкилароматических углеводородов, однако из данных об окислении их смесей трудно составить четкое представление по этому вопросу [3,4].

Экспериментальная часть

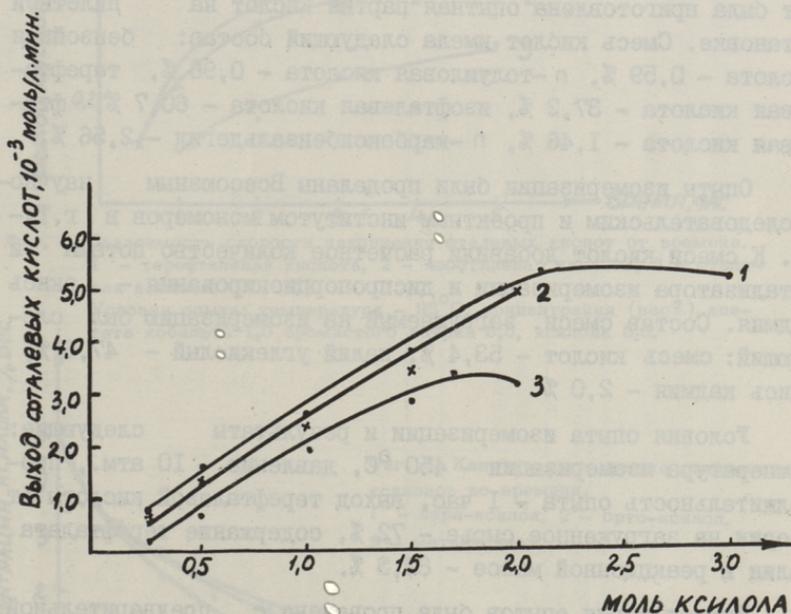
Окисление проводилось на лабораторной установке периодического действия. Установка состояла из стеклянного барботажного реактора с обратным холодильником и раздели-



Фиг. 1. Схема аппаратуры окисления.
 1 - барботеры, 2 - пробоотборник, 3 - металлический стержень,
 4 - гибкий резиновый сальник, 5 - холодильник, 6 - водоотдели-
 тельная головка.



Фиг. 2. Зависимость скорости накопления фталевых кислот от концентрации кислолов.
1 - терефталевая кислота, 2 - изофталевая кислота, 3 - фталевая кислота.



Фиг. 3. Зависимость скорости накопления фталевых кислот от концентрации кислола.
Условия опыта: молярное отношение катализатора к кислолу 0,04-0,05, температура - 95°C, время окисления - 5 час.

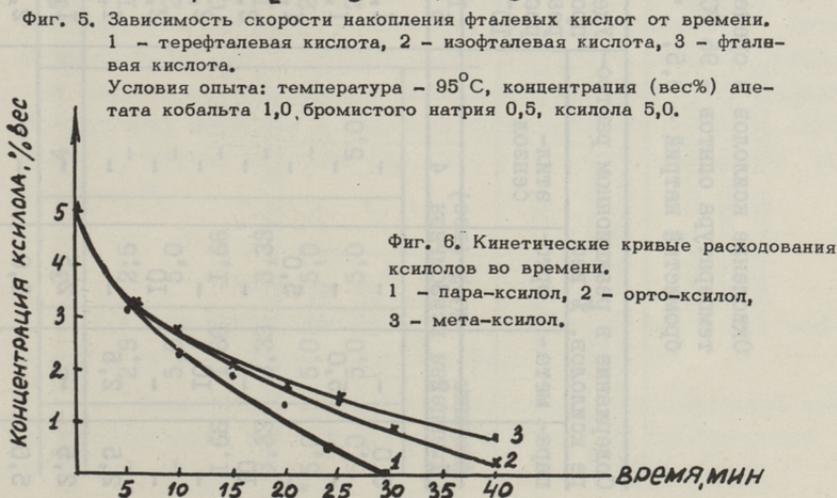
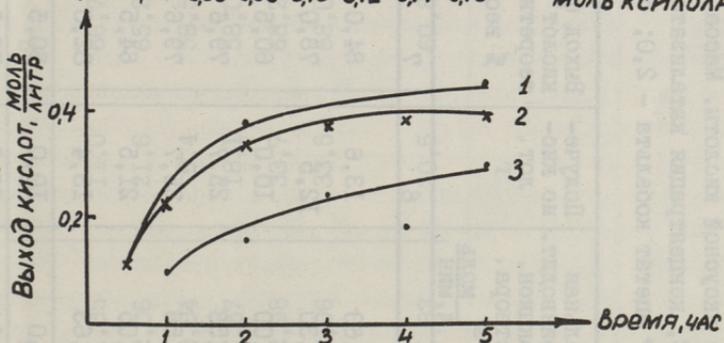
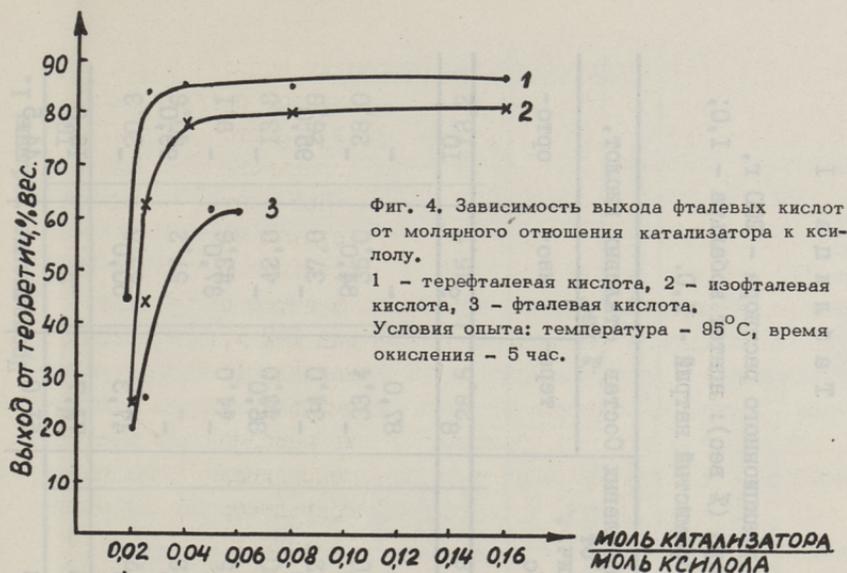
тельной головкой (фиг. 1). Для окисления использовался технический кислород. Анализ сырья и продуктов реакции окисления проводили методами газожидкостной хроматографии и полярографии. В качестве катализатора использовали систему ацетата кобальта и бромистого натрия. При опытах с индивидуальными ксилолами пользовались веществами марки "ч" без дополнительной очистки. Сланцевую ксилольную фракцию очищали концентрированной серной кислотой и затем перегоняли. Фракция имела следующий состав: толуола 1-2 %, этилбензола 25-28 %, орто-ксилола 22-27 %, пара-ксилола 16-20 % и мета-ксилола 25-30 %. Для определения оптимальных условий окисления смеси ксилолов изучалось влияние исходной концентрации углеводородов, катализатора, времени окисления на одно-, двух-, и трехкомпонентных смесях. Результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2. Зависимость выхода и скорости образования фталевых кислот от различных факторов эксперимента приводится на фиг. 2-6.

Для проведения опытов изомеризации смеси фталевых кислот была приготовлена опытная партия кислот на пилотной установке. Смесь кислот имела следующий состав: бензойная кислота - 0,59 %, п-толуиловая кислота - 0,96 %, терефталевая кислота - 37,2 %, изофталевая кислота - 60,7 %, фталевая кислота - 1,46 %, п-карбоксібензальдегид - 2,56 %.

Опыты изомеризации были проделаны Всесоюзным научно-исследовательским и проектным институтом мономеров в г. Туле. К смеси кислот добавили расчетное количество поташа и катализатора изомеризации и диспропорционирования - окись кадмия. Состав смеси, загружаемый на изомеризацию был следующий: смесь кислот - 53,4 %, калий углекислый - 47,6 %, окись кадмия - 2,0 %.

Условия опыта изомеризации и результаты следующие: температура изомеризации - 450 °С, давление - 10 атм., продолжительность опыта - 1 час, выход терефталевой кислоты от теории на загруженное сырье - 72 %, содержание терефталата калия в реакционной массе - 82,3 %.

Вторая серия опытов была проведена с предварительной обработкой смеси кислот перманганатом калия для окисления альдегидов. В этих опытах выход терефталевой кислоты составил 77 %, а содержание терефталата калия в реакционной смеси - 85,3 %.



Т а б л и ц а I

Окисление ксилолов в среде уксусной кислоты. Масса реакционного раствора - 200 г, температура опытов - 95 °С, концентрация катализатора (% вес): ацетат кобальта - I,0; бромистый натрий - 0,5; * ацетат кобальта - 2,0; бромистый натрий - I,0.

I	Содержание в реакционном растворе ксилолов, % вес			4	5	Получено кислот, г	7	Состав фталевых кислот, % вес		
	пара-	орто-	этил-Сензол					тере-	изо-	орто-
5,0	-	-	-	4	5	6	7	8	9	10
-	5,0	-	-	-	1,63	13,6	84,0	87,0	-	-
-	-	5,0	-	-	1,30	12,5	78,0	-	84,0	-
10	-	-	5,0	-	1,00	10,0	60,5	-	-	95,0
-	10	-	-	-	2,58	25,7	79,6	86,0	-	-
-	-	10	-	-	2,58	25,7	79,6	-	87,0	-
-	-	-	10	-	2,05	21,5	64,5	-	-	99,0
2,5	2,5	-	-	-	1,63	13,4	82,0	47,3	50,0	-
2,5	-	2,5	-	-	1,0	10,0	60,5	71,7	-	15,0
5,0	-	5,0	-	-	2,24	23,5	71,3	51,0	-	44,5

Продолжение таблицы I.

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-	2,5	2;5	-	1,35	11,0	66,7	-	68,8	20,3
-	5,0	5,0	-	2,06	21,6	65,2	-	57,2	40,6
1,66	1,66	1,66	-	0,84	9,4	58,5	44,0	43,6	9,1
3,33	3,33	3,33	-	1,67	18,1	58,0	43,0	42,0	13,8
* 5,0	5,0	5,0	-	2,98	33,7	68,2	34,0	37,0	26,0
* 5,0	5,0	5,0	5,0	2,96	33,5	68,0	33,4	35,0	28,0
				1,83	20,5	60,8	28,5	45,7	18,2

* сланцевая ксизольная фракция - 20 % (вес)

Т а б л и ц а 2

Окисление ксилолов в бензойной кислоте. Температура опытов 135 °С, продолжительность опытов 5 часов, концентрация катализатора (% вес): ацетат кобальта 1,0; бромистый натрий 0,5.

Содержание в реакционном растворе ксилолов, % вес		Удельная производительность реак. р-ра. 10 ⁻³ МОЛЬ 10 ³ Л. МИН	Получено кислот, г	Выход фталевых кислот от теорет., % вес.	Состав фталевых кислот, % вес.	
пара-	мета - орто-				тере -	изо -
9,4	-	2,76	27,6	84,0	87,1	-
-	20,2	4,23	50,5	72,0	-	84,0
8,75	8,75	4,54	53,1	84,0	61,5	36,2
5,83	5,83	2,41	28,2	74,0	60,0	39,0
сланцевая ксилольная фракция		1,88	22,0	80,0	54,8	41,3

Обсуждение результатов

Как показали наши исследования, при окислении изомерных ксилолов выход фталевых кислот в большей степени зависит от строения окисляемого ксилола и его концентрации в исходной смеси (фиг. 1).

При содержании в реакционной смеси углеводорода выше 1 моль/л резко снижается воспроизводимость опытов, а в случае окисления орто-ксилола снижается скорость накопления фталевой кислоты. Окисление двух- и трехкомпонентных эквимолярных смесей ксилолов показывает, что при содержании в реакционном растворе орто-ксилола ниже 0,5 моль/л скорость окисления значительно уменьшается.

Проделанные опыты подтверждают, что существует оптимальная концентрация катализатора и ксилола в реакционной смеси (фиг. 3 и 4). Зависимость скорости расходования ксилола и накопления фталевых кислот от времени представлены на фиг. 5 и 6. По скорости расходования изомерные ксилолы располагаются в следующий ряд: пара > орто > мета, а по скорости накопления фталевых кислот наблюдается другая последовательность: тере > изо > орто, т.е. самая низкая скорость образования наблюдается для орто-фталевой кислоты. Отсюда можно заключить, что существуют различия между скоростями окисления первой и второй метильной группы изомерных ксилолов. Из литературных данных [5] известно, что при окислении орто-ксилола наблюдается строгая селективность процесса и фталевая кислота образуется при полном расходовании орто-ксилола. По-видимому механизм и кинетика промежуточных реакций окисления изомерных ксилолов различны и требуют дальнейшего исследования.

В ы в о д ы

1. Исследовано каталитическое окисление изомерных ксилолов и их смесей для получения фталевых кислот.
2. Исследована возможность использования сланцевой ксилольной фракции как потенциального сырья для производства фталевых кислот.

3. Установлено, что существует оптимальная концентрация катализатора и углеводов в реакционной смеси. Показано, что при содержании орто-ксилола в реакционном растворе менее 0,5 моль/л скорость окисления значительно уменьшается.

4. Показано, что существуют различия в кинетике окисления изомерных ксилолов и реакционная способность ксилолов к окислению до фталевых кислот располагается в ряд: пара > мета > орто.

5. Показана возможность получения из смеси фталевых кислот терефталевой кислоты методом изомеризации.

Л и т е р а т у р а

1. Ф.К. Асмандияров, Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов. Ж. Прикл. Хим., 44, 945 (1971).

2. В.Н. Кулаков, Н.В. Щельцина, И.З. Школьникова, З.С. Андрианова, Г.М. Москвинова, В.И. Федосова. Химия и технология мономеров. Труды ВНИПИМ. Тула, том I, вып. I, стр. 37 (1969).

3. М. Ситтиг. Процессы окисления углеводородного сырья. Изд. "Химия", 1970, стр. 228-230.

4. Франц. пат. № I44I453 (1966) (РЖ Хим. 1967, I7HI34П).

5. В.Н. Александров, Г.С. Голубев, С.С. Гитис, В.В. Хомин, Н.В. Новорусская. Химия и технология мономеров. Труды ВНИПИМ. Тула, том.2, вып. 2, стр. 6 (1970).

A.Aarna, O.Velitskaya,
L.Grigoryeva, V.Falkovsky

Synthesis of Phtalic Acids by Oxydation of
the Xylene Fraction Produced from Baltic Shale Oil

Summary

The catalytic liquid-phase oxidation of xylenes with oxygen in acetic acid and benzoic acid media at atmospheric pressure has been investigated. The xylene fraction used as feedstock has been obtained from crude gas plant gasoline produced by high temperature pyrolysis of Baltic oil shale.

The results obtained by oxidation in the acetic acid medium show that the yield of phtalic acids depends on the ratio of hydrocarbon to the catalyst. The curves of oxidation kinetics of xylene isomers are also presented. Data are given demonstrating the possibility of phtalic acids production from oil shale gas plant gasoline.

... окисления этилбензола. Указывается [2], что в качестве сырья может быть использована равновесная смесь кололом и этилбензола. Процесс окисления этилбензола протекает по цепному радикальному механизму [3], ввиду с аисторфизмом образуются различные побочные продукты. Значительная часть их приходится на долю метилфенилкарбонила [4]. Выделение аисторфизона в чистом виде сопряжено с большими трудностями, так как разница в температуре кипения его и метилфенилкарбонила составляет 2,2 °C. В работе [5] указывается, что при окислении этилбензола воздухом при 115-120 °C содержание метилфенилкарбонила достигает 10-12 % вес. и остается неизменным при дальнейшем окислении. Имеются данные [6,7] о снижении содержания аламентаритических карбониллов в окисляте путем их окисления перекисью водорода.

Представляется интерес выяснить возможность окисления содержания метилфенилкарбонила в продуктах окисления путем использования концентрированного кислорода вместо воздуха.

УДК 661.727

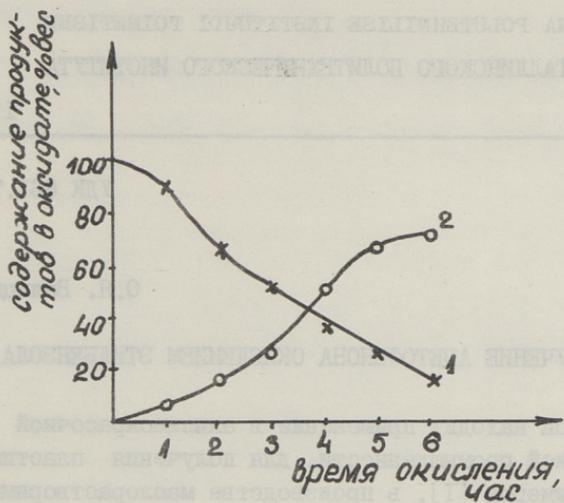
О.Я. Велицкая

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОФЕНОНА ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛБЕНЗОЛА

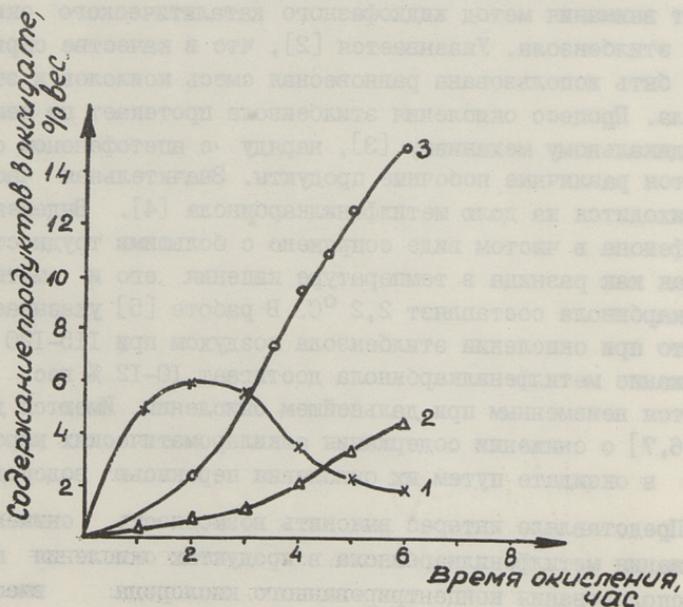
Ацетофенон находит применение в анилинокрасочной и фармацевтической промышленности, для получения пластификаторов и полимеров [1], в производстве маслорастворимых лаков и т.д..

Среди различных методов получения ацетофенона заслуживает внимания метод жидкофазного каталитического окисления этилбензола. Указывается [2], что в качестве сырья может быть использована равновесная смесь ксилолов и этилбензола. Процесс окисления этилбензола протекает по цепному радикальному механизму [3], наряду с ацетофеноном образуются различные побочные продукты. Значительная часть их приходится на долю метилфенилкарбинола [4]. Выделение ацетофенона в чистом виде сопряжено с большими трудностями, так как разница в температуре кипения его и метилфенилкарбинола составляет 2,2 °С. В работе [5] указывается, что при окислении этилбензола воздухом при 115-120 °С содержание метилфенилкарбинола достигает 10-12 % вес. и остается неизменным при дальнейшем окислении. Имеются данные [6,7] о снижении содержания алкилароматических карбинолов в оксидате путем их окисления перекисью водорода.

Представляло интерес выяснить возможность снижения содержания метилфенилкарбинола в продуктах окисления путем использования концентрированного кислорода вместо воздуха.



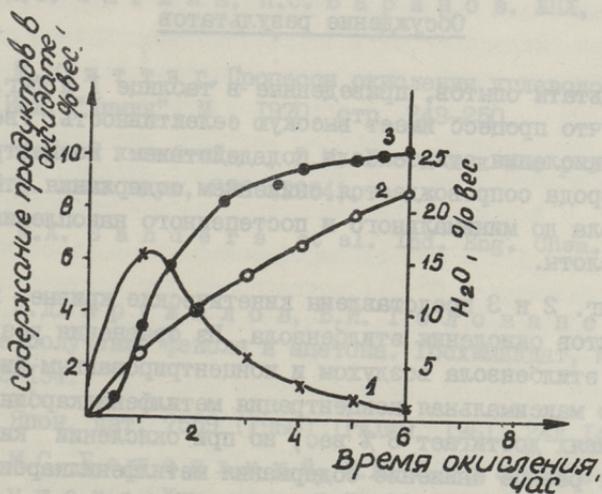
Фиг. 1. Окисление этилбензола воздухом.
1 - этилбензол, 2 - ацетофенон.



Фиг. 2. Кинетические кривые продуктов окисления этилбензола воздухом.
1 - метилфенилкарбинол, 2 - бензойная кислота,
3 - реакционная вода.

Экспериментальная часть

Опыты окисления этилбензола были проведены в стеклянном барботажном реакторе, снабженном отстойником для реакционной воды и обратным холодильником. Газораспределителем служил фильтр Шотта № I. В опытах использовался этилбензол марки "ч", в качестве катализатора - бензоат кобальта. Окисление производилось техническим кислородом и воздухом. Продукты реакции окисления анализировались хроматографическим методом. Хорошее разделение пиков ацетофенона и метилфенилкарбинола достигнуто на колонке длиной 1 м и диаметром 4 мм, заполненной хромосорбом WC 7,5 % диизодецилфталата и 7,5 % полиэтиленгликоля при 110 °C. Для калибровки прибора метилфенилкарбинол был синтезирован по реакции Понндорфа-Меервейна [8]. Чистоту выделенного ацетофенона определяли по СТУ 12-10148-61. Условия опытов были выбраны на основании предварительного исследования процесса окисления этилбензола. Было выяснено, что увеличение температуры, концентрации катализатора и времени окисления приводит к накоплению бензойной кислоты в оксидате. Лучшие результаты получены при окислении этилбензола при 125 - 130 °C и концентрации катализатора 0,005 моль/л реакционной массы, при продолжительности окисления 6 часов.



Фиг. 3. Кинетические кривые продуктов окисления этилбензола концентрированным кислородом.
1 - метилфенилкарбинол, 2 - бензойная кислота,
3 - реакция вода.

Т а б л и ц а I

Окисление этилбензола при температуре 125–130 °С,
при концентрации бензоата кобальта 0,005 моль/л
реакционной смеси

№ опы- та	Длитель- ность опыта в мин.	Средняя скорость подачи		Содержание в окси- дате		Выход ацетофе- нона от теорети- ческого, %
		воздуха	кислорода	МФК	бензой- ной к-ты	
		л/час		в вес. %		
1.	360	50	–	1,9	4,6	91,0
2.	360	65	–	1,5	5,8	89,3
3.	240	50	–	3,8	2,2	–
4.	120	50	–	6,1	0,8	–
5.	360	–	50	0,6	9,4	88,5
6.	360	–	60	0,47	10,3	87,7
7.	360	–	70	следы	11,5	84,6
8.	120	–	50	4,0	4,2	–

В таблице I и на фиг. 1, 2, 3 представлены результаты опы-
тов, проведенных при данных условиях с воздухом и концентри-
рованным кислородом.

Обсуждение результатов

Результаты опытов, приведенные в таблице I и фиг. 1, по-
казывают, что процесс имеет высокую селективность. Увеличение
скорости окисления этилбензола под действием концентрирован-
ного кислорода сопровождается снижением содержания метилфе-
нилкарбинола до минимального и постепенного накопления бен-
зойной кислоты.

На фиг. 2 и 3 представлены кинетические кривые накопле-
ния продуктов окисления этилбензола. Из сравнения результатов
окисления этилбензола воздухом и концентрированным кислородом
видно, что максимальная концентрация метилфенилкарбинола в
обоих случаях достигает 6 % вес, но при окислении кислородом
происходит резкое снижение содержания метилфенилкарбинола в
оксидате. В отходящих газах содержится в % вес: двуокись уг-

лерода 0,3 - 0,4, водород 1,8 - 2,0, окись углерода 0,0 - 2,0.

Выделение ацетофенона из оксидата проведено ректификацией под вакуумом после удаления бензойной кислоты из оксидата промывкой 10%-ным раствором едкого натра и отгонки этилбензола. Полученный ацетофенон соответствует всем требованиям СТУ 12-10148-61.

Выводы

1. Выяснено, что применение кислорода при окислении этилбензола снижает содержание метилфенилкарбинола в оксидате до минимального.
2. Изучена зависимость образования продуктов реакции от глубины окисления.
3. Путем ректификации оксидата получен ацетофенон, соответствующий требованиям СТУ 12-10148-61.

Л и т е р а т у р а

1. Д.В. Мушенко, Э.Г. Лебедева, В.П. Химич, В.С. Чагина, Н.С. Бариннов. ЖПХ, 34, 2596 (1966).
2. М. С и т т и г. Процессы окисления углеводородного сырья. Изд. "Химия", М., 1970, стр. 249-250.
3. И.П. Скибида, Э.М. Гоникберг. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 286 (1964).
4. W.A. Sanders et al. Ind. Eng. Chem., 45, 2 (1953).
5. Б.Д. Кружалов, В.И. Голованенко. Совместное получение фенола и ацетона. Госхимиздат, М., 1963, стр. 192-194.
6. Япон. пат. 7559 (1960) (РЖХим. 1961, 241 144).
7. М.С. Беленький, В.А. Воробьева, Л.Н. Чернышева. Хим. пром. № 1, 24 (1972).
8. Вейганд - Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии, М., 1969, стр. 304.

Synthesis of Acetophenone by Oxidation
of Ethylbenzene

Summary

The catalytic liquid-phase oxydation of ethylbenzene with oxygen and air has been investigated. The method of gas-chromatography has been used to analyse the oxidation products. The curves of oxidation kinetics of ethylbenzene are presented along with data on the effect of oxygen concentration and reaction time on the oxidation process of ethylbenzene. It has also been shown that the formation of methylphenylcarbinol in the process is negligible. This makes it possible to use distillation technique to recover specification grade acetophenone from the oxidate.

УДК 678.632:543.422.4+543.422.23

Х.В.Липпмаа, А.А.Рейспере, К.Р.Кийслер

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение IV

Исследование двухкомпонентной системы фенол -
формальдегид

В литературе имеется много данных, характеризующих процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в присутствии различных кислотных и щелочных катализаторов, в различных условиях и стадиях поликонденсации [1]. Меньше данных имеется об изучении поведения системы фенол-формальдегид в некаталитической области pH и без применения катализатора. В таких условиях особенно важную роль играют реакционная способность фенола к формальдегиду в избранной среде, возможности образования различных водородных связей, а также концентрация и растворимость начальных и конечных продуктов в реакционной системе. При употреблении концентрированного водного раствора параформа, нужно учитывать его сложный состав и ничтожно низкое содержание мономерного формальдегида. Для успешных реакций гидроксиметилирования необходимо создать благоприятные условия в реакционной смеси для деполимеризации полиоксиметиленгликолей.

При соотношении фенол-формальдегид = 1:1 без применения катализатора при температуре 140 °C получилась новолачная смола с ничтожным содержанием диметиленэфирных и метилольных соединений [2]. При более мягких температурных условиях получены в общем метилолфенолы, преимущественно орто-производные, например в водно-диоксановой среде при 100 °C и pH=4-5 [3] и при повышенных температурах при pH=3 в случае избытка фенола [4]. При молярном соотношении фенол : параформ : бутиловый спирт = 3,2 : 2,5 : 2 из реакци-

онной смеси после нагревания при 130 °С в течение 50 минут идентифицирован пара-метиллолфенол, после нагревания при 130 °С в течение 5 часов получился преимущественно орто-метиллолфенол [5].

Нас интересуют возможные реакции в процессе образования и температурной обработки практически безводного раствора формальдегида в феноле, который применяется как донор формальдегида в реакциях гидроксиметилирования [6].

Экспериментальная часть

1. Для приготовления безводной системы фенол-формальдегид к бензолному раствору фенола прибавлялся формалин в избытке. Вода удалялась азеотропной дистилляцией, бензол и часть компонентов системы дистиллировались в вакууме 10 мм рт.ст. при 60 °С. По содержанию карбонильной группы, найденной гидроксилламинным методом, вычислено молярное соотношение фенол : формальдегид = 1,55 : 1 в полученной смеси. Средний молекулярный вес смеси 107,5. Аналогичные смеси готовились из пара-крезола и пара-третичного-бутилфенола. Смеси подвергались спектроскопическому анализу в чистом виде и в виде растворов в CCl_4 при трех концентрациях.

2. Смеси фенол (оксибензол)-формальдегид с различными молярными соотношениями подвергались температурной обработке в течение 233 часов при 60 °С. В течение этого периода ежедневно определялось содержание карбонильной группы гидроксилламинным методом. По этим данным вычислялась экспериментальная константа скорости по формальдегиду. Эти данные приведены в таблице I.

Молекулярный вес определен эбуллиоскопически в ацетоне.

Смеси (I-III) подвергались спектроскопическому анализу. Инфракрасные спектры чистых реакционных смесей и их растворов в CCl_4 сняты на спектрофотометре UR-20, употребляя термостатированные кюветы из КВг.

Сравнительные спектры снимались для смесей, приготовленных по той же методике, как и смеси фенолов с формальдегидом без температурной обработки. Были исследованы сле-

Т а б л и ц а I

Экспериментальные константы скорости k_{ef} и
средний молекулярный вес фенол-формальдегидных
смесей

Начальное молярное со- отношение фенол:формаль- дегид	Время опыта в часах	Содержа- ние карбо- нильной группы в % от началь- ного со- держания	$k_{ef} \cdot 10^3$, час ⁻¹	Средний мо- лекулярный вес реакци- онной смеси после 233 часов при 60°C+6 ме- сяцев при 25 °C
I 1,15:I	0	100,0	3,4I	I45,7
	I88	55,6		
	233	45,7		
	+6 месяцев при 25 °C	27,4		
II 2,0:I	0	100,0	5,77	I37, I
	I88	34,6		
	233	26,3		
III 3,88:I	0	100,0	7,97	I99,9
	I88	19,7		
	233	12,2		
IV 5,13:I	0	100,0	9,63	II5,7
	I88	14,6		
	233	8,9		
V 7,06:I	0	100,0	10,18	I08,5
	I88	11,4		
	233	6,8		
VI 10,0:I	0	100,0	11,93	97,4
	I88	7,8		
	233	-		
VII 27,2:I	0	100,0	10,34	96,3
	I88	8,5		
	233	-		
VIII 37,8:I	0	100,0	9,24	94,9
	I88	10,7		
	I33	-		

дующие смеси: гликоль - формальдегид, н-пропиловый спирт - формальдегид, н-бутиловый спирт - формальдегид.

Орто-метиллофенол синтезирован по [7], с $M = 135$, т.пл. 78°C , содержание $\text{OH} = 2 \text{ OH}_{\text{мол.}}$, элем. ан.: $\text{C} = 67,98\%$, $\text{H} = 6,90\%$.

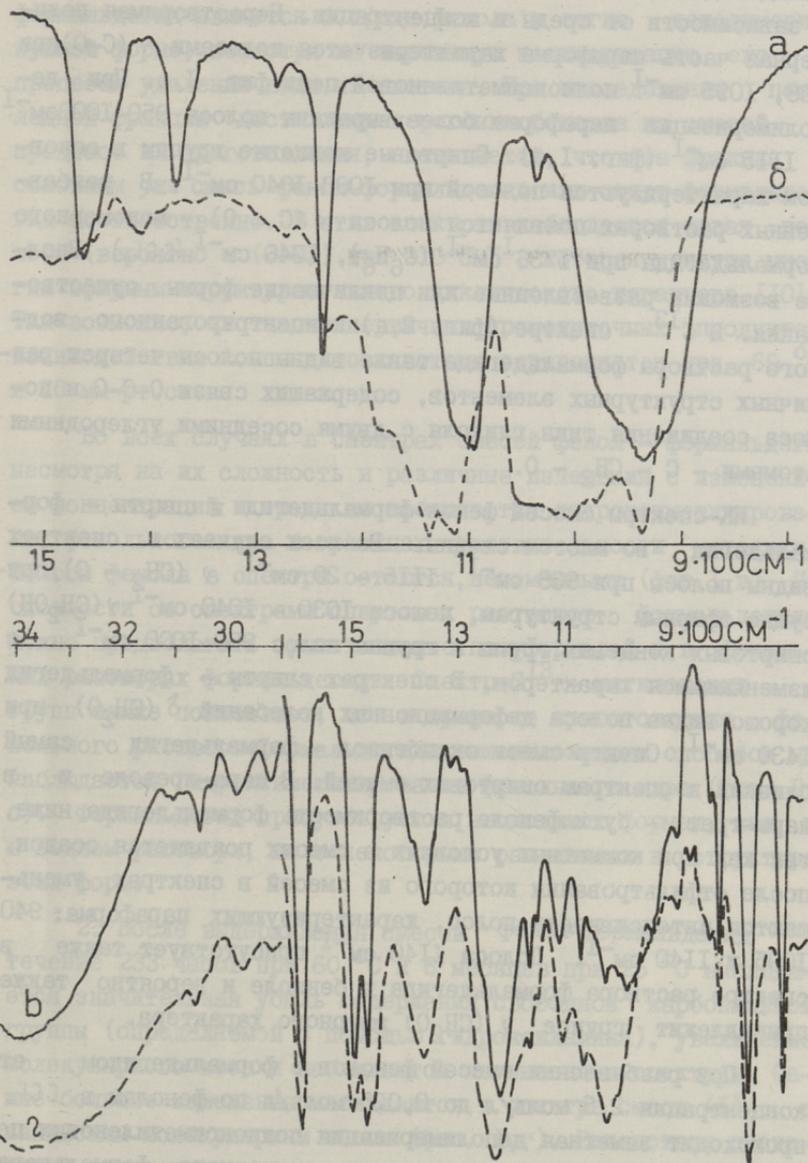
Спектры ядерного магнитного резонанса углерода - ^{13}C фенольного раствора формальдегида, смеси (I) и формалина были сняты на частоте 15 Мгц в секторе физики Института кибернетики АН ЭССР ^{I)}. Химические сдвиги ядер ^{13}C измерены в миллионных долях (м.д.) от тетраметилсилана (ТМС).

Обсуждение результатов

При обсуждении результатов во-первых необходимо отметить сложность исследования реакционных смесей, включающих формальдегид в его различных формах в зависимости от среды и концентрации. Раствор формальдегида или параформа в воде является равновесной смесью, состоящей из метиленгликоля, гликоля, различных низкомолекулярных гидратов или полиоксиметиленгликолей и менее 0,1 % мономерного формальдегида [1]. Равновесие в растворе, как и в реакционной смеси, чувствительно к изменениям температуры, концентрации, среды и pH системы. Формальдегид хорошо растворяется в спиртах, в которых существует, вероятно, в виде полуформалей с различной длиной полиоксиметиленовой цепи. В феноле получены бесцветные, прозрачные растворы параформа и сухого формальдегида, в которых не исключена возможность возникновения полуформалей [1].

Инфракрасный спектр формальдегида [8] $3003, 8; 2843; 2766,4; 1746,1; 1500,6; 1257,4; 1163,5 \text{ см}^{-1}$. Параформ характеризуется валентными колебаниями группы $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ при 1087 и $934,6 \text{ см}^{-1}$ и валентными колебаниями $\nu(\text{C}-\text{H})$ при 2941 см^{-1} [9]. По ИК-спектрам параформа в виде суспензии в парафиновом масле и в масле КЕЛ-Г-3, в виде раствора в CCl_4 и в виде раствора в бензоле (полученного аналогично получению

I) Авторы статьи выражают благодарность проф. Э.Т.Линшмаа и ст. научн. сотр. Т.И. Пехк за снятие спектров.



Фиг. 1. ИК-спектры: а - параформ в парафиновом масле, б - параформ в C_6H_6 , в - смесь фенол-формальдегид до температурной обработки, г - смесь фенол-формальдегид после температурной обработки.

раствора формальдегида в феноле из водного раствора формальдегида). Можно сказать, что спектр сильно варьируется в зависимости от среды и концентрации. Нерастворимая полимерная часть параформа характеризуется полосами ν (C-O) при 938, 1095 см^{-1} полиоксиметиленовой цепи (фиг. 1, а). При деполимеризации параформа более выражены полосы 950-1000 см^{-1} и 1115 см^{-1} (фиг. 1, б). Спиртовые концевые группы в основном характеризуются полосой при 1000-1040 см^{-1} . В разбавленных растворах появляется полоса ν (C=O) мономерного формальдегида при 1736 см^{-1} (C_6H_6), 1746 см^{-1} (CCl_4). Вполне возможны разветвленные или циклические формы существования. В C^{13} - спектре (фиг. 2, а) концентрированного водного раствора формальдегида также видны полосы четырех различных структурных элементов, содержащих связи O-C-O и полоса соединения типа гликоля с двумя соседними углеродными атомами - C - CH_2 - O.

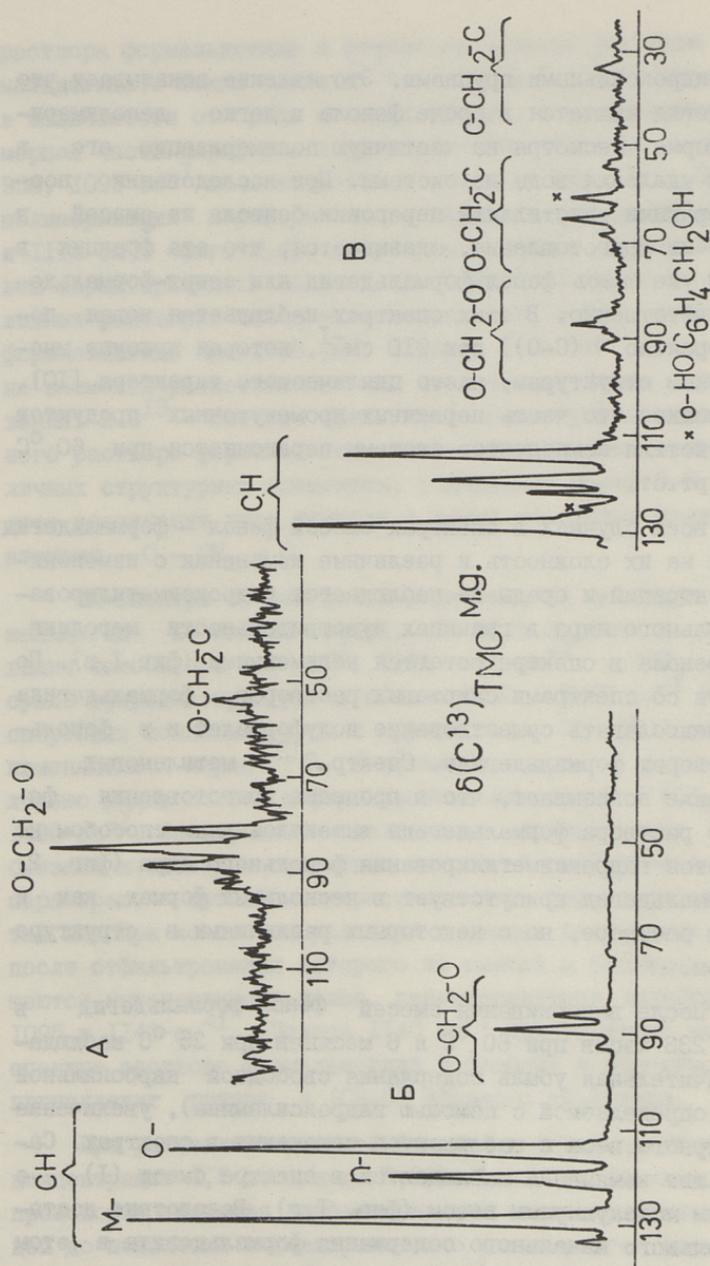
ИК-спектры смесей фенол-формальдегид и спирты - формальдегид во многом сходны. Во всех случаях в спектрах видны полосы при 938 см^{-1} , 1115 - 20 см^{-1} ν (CH_2 - O), при-сущие эфирным структурам, полоса 1030 - 1040 см^{-1} ν (CH_2OH) спиртовых концевых групп и группа полос 950-1000 см^{-1} с изменяющимся характером. В спектрах спирты - формальдегид хорошо видна полоса деформационных колебаний δ (CH_2O) при 1430 см^{-1} . Спектр смеси оксбензол - формальдегид самый близкий к спектрам спиртовых смесей. В пара-крезоле и в пара-трет. - бутилфеноле растворимость формальдегида ниже, так как при комнатных условиях в смесях появляется осадок, после отфильтрования которого из смесей в спектрах уменьшаются интенсивности полос, характеризующих параформа: 940, 1095 и 1140 см^{-1} . Полоса 1140 см^{-1} присутствует также в спектре раствора формальдегида в бензоле и вероятно также принадлежит группе ν (CH_2O) эфирного характера.

При разбавлении смесей фенолов с формальдегидом от концентрации 2,5 моль/л до 0,025 моль/л по фенолам в CCl_4 происходит заметная деполимеризация полиоксиметиленовых цепей до появления в спектрах полос мономерного формальдегида, в основном полосы валентных колебаний карбонильной группы ν (C=O) при 1736 см^{-1} . Сдвиг $\Delta\nu$ (C=O) 10 см^{-1} обусловлен возникновением водородных связей между карбониль-

ными и гидроксильными группами. Это явление показывает, что формальдегид является в среде фенола в легко деполимеризующей форме, несмотря на частичную полимеризацию его в процессе удаления воды из системы. При исследовании последней фракции дистиллята перегонки бензола из смесей в процессе их приготовления, оказывается, что эта фракция в основном уже смесь фенол-формальдегид или спирт-формальдегид соответственно. В этих спектрах наблюдается новая полоса (вероятно ν (C-O)) при 910 см^{-1} , которая присуща многим эфирным структурам, часто циклического характера [10]. Так возможно, что часть первичных промежуточных продуктов взаимодействия компонентов системы перегоняется при 60°C и 10 мм рт.ст.

Во всех случаях в спектрах смесей фенол - формальдегид, несмотря на их сложность и различные изменения с изменением концентраций и среды не наблюдается гидроксиметилирования фенольного ядра в границах чувствительности методики. Полосы фенола в спектре остаются неизменными (фиг. I, в). По сходности со спектрами спиртовых растворов формальдегида можно предполагать существование полуформалей и в фенольных растворах формальдегида. Спектр C^{13} - метиленовых групп также показывает, что в процессе приготовления фенольного раствора формальдегида вышеизложенным способом не наблюдается гидроксиметилирования фенольного ядра (фиг. 2, б). Формальдегид присутствует в нескольких формах, как и в водном растворе, но с некоторыми различиями в структуре этих форм.

2. После выдерживания смесей фенол-формальдегид в течение 233 часов при 60°C и 6 месяцев при 25°C наблюдается значительная убыль содержания свободной карбонильной группы (определяемой с помощью гидросиламина), увеличение молекулярного веса и наблюдаются изменения в спектрах. Самые большие изменения наблюдаются в спектре смеси (I) с наивысшим молекулярным весом (фиг. I, г). Вследствие достаточно большого начального содержания формальдегида в этом случае концентрация продуктов реакций достаточная для спектроскопического исследования. В спектре доминируют полосы фенола и затрудняют наблюдения полос продуктов реакций. По ИК-спектру можно сказать, что фенол лишь частично вступил



Фиг. 2. ЯМР-спектры: А - водный раствор формальдегида, Б - смесь фенол-формальдегид по температурной обработки, В - смесь фенол-формальдегид после температурной обработки.

в реакцию с формальдегидом, наблюдается уменьшение интенсивности полосы деформационных колебаний монозамещенного ароматического кольца δ' (кольцо) при 965 см^{-1} . В области неплоскостных деформационных колебаний незамещенных $-\text{CH}$ связей ароматического кольца γ ($=\text{CH}$) $900-700 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются новые полосы: 870 см^{-1} - γ ($=\text{CH}$) одного свободного водородного атома, 845 см^{-1} - γ ($=\text{CH}$) двух соседних свободных водородных атомов (полоса, присущая для 1,4-замещенных колец), плечо 740 см^{-1} - γ ($=\text{CH}$) водородных атомов в 1,2-замещенных ароматических кольцах. Абсорбция повышенной интенсивности наблюдается при 790 см^{-1} , где имеют полосу резольная фенолформальдегидная смола и также полученный в расплаве поликонденсат диметил-пара-крезола (обе содержащие диметиленэфирные связи). При 1465 см^{-1} появляется полоса деформационных колебаний метиленовых групп δ (CH_2) одного типа, метиленовые группы другого типа повышают интенсивность полосы ν ($\text{C}=\text{C}$)_{ар} при 1480 см^{-1} (типы $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{OH}$ и $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$). Уменьшилась абсорбция полос в области $1000-940 \text{ см}^{-1}$, где находятся полосы различных форм формальдегида. Полоса при 1030 см^{-1} с плечом при 1005 см^{-1} вероятно частично принадлежит метилольным группам, связанным с ароматическими ядрами. В этой области спектра мешает непрореагировавший формальдегид. Уменьшение содержания карбонильной группы не соответствует количеству продуктов реакций. Видимо часть формальдегида в образовавшихся в течение процесса условиях перешла в не реагирующую с гидроксиламином форму. ИК-спектры смесей (II-VIII) похожи на спектр (I) по числу и расположению полос поглощения.

В C^{13} - спектре метиленовых групп смеси (I) (фиг. 2, в) также наблюдается образование различных продуктов различных реакций. Значительная часть фенола и формальдегида не реагировалась. Изменения со стороны формальдегида выражаются уменьшением числа полос в спектре. Среди продуктов наблюдаются три компонента, содержащие группировку $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$. Один из них - орто-метил-фенол, присутствие которого доказано путем сравнения со спектром чистого орто-метил-фенола. Другие полосы в этой области спектра могут принадлежать другим метилольным производным фенола и также диметиленэфирным производным типа $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$. Последняя полоса в спектре принадлежит уже структуре $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$.

В таблице I приведенные экспериментальные константы скорости k_{ef} показывают, что в течение опытов термической обработки растворов формальдегида в феноле наблюдается реакция первого порядка по формальдегиду.

В ы в о д ы

1. Исследованы безводные смеси фенола с формальдегидом до и после температурной обработки при 60°C методом ИК- и ЯМР-спектроскопии.

2. Без длительной термической обработки при 60°C в смесях фенолов и формальдегида не наблюдается реакции гидроксиметилирования фенольного ядра.

3. В течение длительной температурной обработки при 60°C без применения катализатора фенол частично реагирует с формальдегидом, образуя метилфенолы, диметиленэфирные производные и в некотором количестве смолу, где ароматические циклы соединены уже метиленовыми мостиками.

4. В течение опытов в смесях фенола с формальдегидом наблюдается кроме реакций гидроксиметилирования и поликонденсации также реакция деполимеризации параформа через различные промежуточные ступени, постепенно сопровождающимися изменениями ассоциации в системе. В возникших в ходе опыта условиях возможен также частичный переход формальдегида в такие полимерные или циклические формы, которые не реагируют с гидроксиламином при определении содержания карбонильной группы.

Л и т е р а т у р а

1. J. F. Walker. Formaldehyde. III ed. New York, London, 1964.

2. Hiroshi Kakiuchi, Tanayuki Otsu. Chem. High Polymers, 9, 199 (1952). CA 48, 1725 g (1954).

3. М.И. С и л и н г, Б.Я. А к с е л ь р о д, И.В. А д о р о в а. Реакционная способность органических соединений. Том. VII, вып. 3(25). Тарту, 1970, стр. 888.

4. Hikaru Horiuchi, Kogyo Kagaku Zasshi 66 (9) 1379 (1936). CA 60, 11925 d (1964).
5. Mioji Kaminaka, Shuntaro Yoshino, Jun Naokawa. Japan 5712 (I57). CA 52, 11937 f (1958).
6. К.Р. К и й с л е р, А.А. Р е й с п е р е. Труды ТИИ, серия А, № 3II, I7(I97I).
7. Shoji Seto, Hikaru Horiuchi. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 57, 689 (1954). CA 49, 9324 a (1955).
8. H.H. B l a u, H.H. N i e l s e n. J. Mol. Spectr., 1, 124 (1957).
9. Т.А. К о с ч, F.E. L i n d v i g. J. Appl. Pol. Sci., 1, 164 (1959).
10. H.A. S z y m a n s k i. Interpreted Infrared Spectra. Vol. 1, New York, (1964). Vol. 3, New York, (1967).

H.Lippmaa, A.Reispere, K.Kiisler

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation IV
Two-Component System of Phenol-Formaldehyde

Summary

Non-catalytic reactions of phenols with formaldehyde have been investigated. Infrared and ^{13}C -NMR spectra of various reaction mixtures have been analyzed.

Hydroxymethyl-phenols, dimethylene ether derivatives and resin components, containing methylene bridges are detected among the reaction products after heating the phenol-formaldehyde reaction mixtures at 60°C during 233 hours.

Without temperature treatment of the reaction mixtures no hydroxymethylation reaction is detectable by the spectra of these mixtures.

УДК 678. 632' 523' 21
541. 127. 2

К.Ю. Сиймер, К.Р. Кийслер

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение У

Реакция резорцина и капролактама с формальдегидом в водном растворе

В нашей предыдущей статье [1] исследовалась реакция гидроксиметилирования (РГМ) в четырехкомпонентной системе из резорцина, капролактама, формальдегида и воды при 60 °С. Определялись константы скорости РГМ в растворах, где молярное соотношение резорцина и капролактама равнялось 1...4 и молярное соотношение резорцина и формальдегида не превышало 2,5.

В этой области молярных соотношений наблюдалась линейная зависимость между экспериментальной константой скорости и приведенными молярными соотношениями. Как нами показано, в условиях РГМ происходит РГМ как резорцина, так и капролактама, причем реакционная способность резорцина гораздо выше [2].

В настоящей статье приводятся результаты опытов, проведенных в этой же системе иного состава. Исследовалась кинетика реакции в растворах, где

а) молярное соотношение резорцина и формальдегида выбиралось 3,5...12,5, а соотношение резорцина к капролактаму равнялось 1...4, как в предыдущих опытах [1],

б) капролактаму в отношении к резорцину взят в избытке.

Ниже отдельно обсуждается кинетика РГМ в выбранных системах.

а) Кинетика РГМ в системах со значительным избытком резорцина к формальдегиду

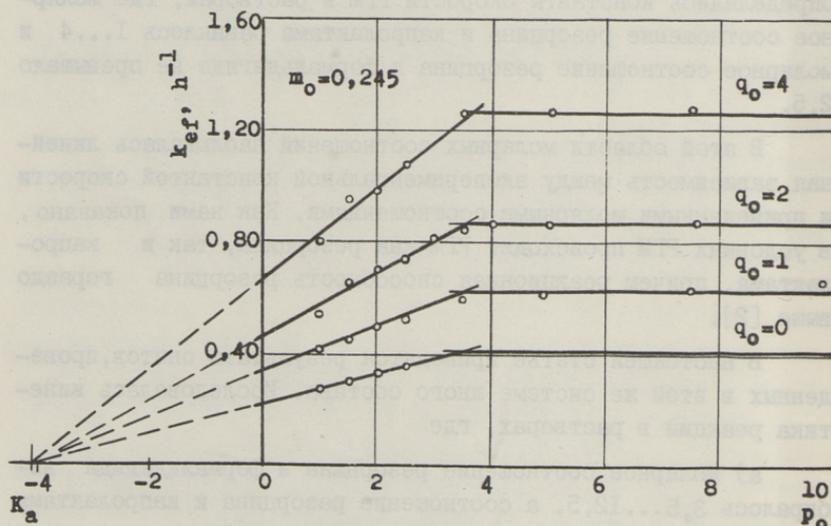
Опыты проведены при 60°C в системах, где исходное молярное соотношение резорцина к воде поддерживалось постоянным ($\frac{[S_1]_0}{[L]_0} = 0,245$), а молярное соотношение резорцина к формальдегиду превышало 3 (соответственно молярное соотношение воды к формальдегиду около 12).

Применены следующие обозначения для исходных молярных соотношений компонентов:

$$p_0 = \frac{[S_1]_0}{[A]_0}, \quad q_0 = \frac{[S_2]_0}{[S_2]_0}, \quad m_0 = \frac{[S_1]_0}{[L]_0}, \quad n_0 = \frac{[L]_0}{[A]_0},$$

где S_1 - резорцин,
 S_2 - капролактан,
 A - формальдегид,
 L - вода.

Методика опытов и вычисление наблюдаемой экспериментальной константы скорости k_{ef} нами описано ранее [1].



1 Фиг. 1. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения резорцина и формальдегида.

На фиг. I изображена зависимость экспериментальной константы скорости от молярного соотношения ρ_0 при различных значениях q_0 (молярное соотношение m_0 во всех опытах равно 0,245).

Левая часть графиков изображает результаты наших ранее описанных опытов, а правая константная часть - описываемых в данном сообщении.

Как видно из фигуры, при молярных соотношениях $\rho_0 > 3,5$ константа скорости практически не зависит от молярного соотношения ρ_0 (в также от n_0), принимая, в зависимости от соотношения q_0 , следующие средние величины:

$$\text{при } q_0 = 1, \quad k_{ef} = 0,624 \text{ час}^{-1},$$

$$\text{при } q_0 = 2, \quad k_{ef} = 0,866 \text{ час}^{-1},$$

$$\text{при } q_0 = 4, \quad k_{ef} = 1,300 \text{ час}^{-1}.$$

Зависимость между k_{ef} и q_0 близка к линейной и выражается формулой

$$k_{ef} = 0,407 + 0,224 q_0. \quad (I)$$

Результаты опытов указывают на возможность существования в растворе комплексов определенного состава.

Следует отметить, что зависимости физических показателей, в том числе кинетических данных, от состава смеси часто применяются в химии комплексных соединений для определения состава молекулярных комплексов [3].

Постоянство константы скорости при более высоких значениях соотношений гидроксиметилируемого компонента к формальдегиду наблюдалось и в других системах [4, 5], указывая на существование общего механизма РГМ.

б) Кинетика РГМ в системах с избытком капролактама в отношении к резорцину

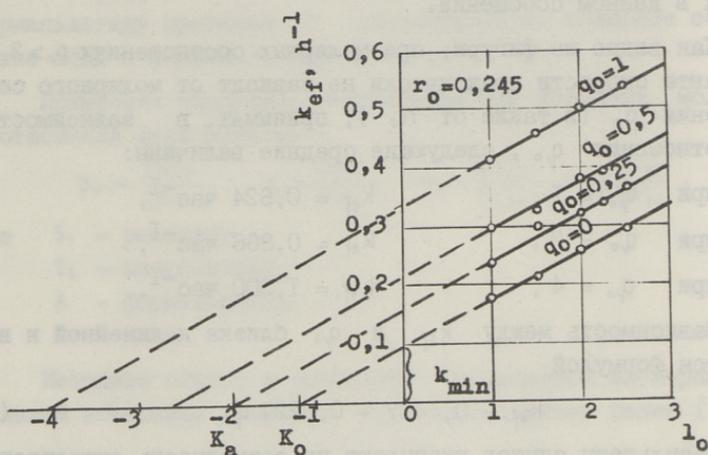
Исследовалась кинетика РГМ в реакционных смесях с исходным молярным соотношением капролактама к резорцину 1...4 (т.е. $q_0 = 0,25 \dots 1$).

Дополнительно к вышеприведенным, приводим следующие обозначения исходных молярных соотношений:

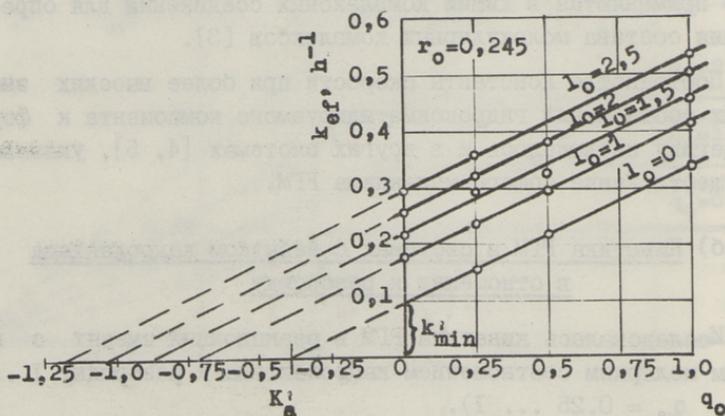
$$l_0 = \frac{[S]_0}{[A]_0} \quad \text{и} \quad r_0 = \frac{[S]_0}{[L]_0},$$

с увеличением которых линейно возрастает экспериментальная константа скорости.

Исходные концентрации и молярные соотношения компонентов, экспериментальные и вычисленные по нижеприведенному уравнению (3) константы скорости первого порядка приведены в таблице I.



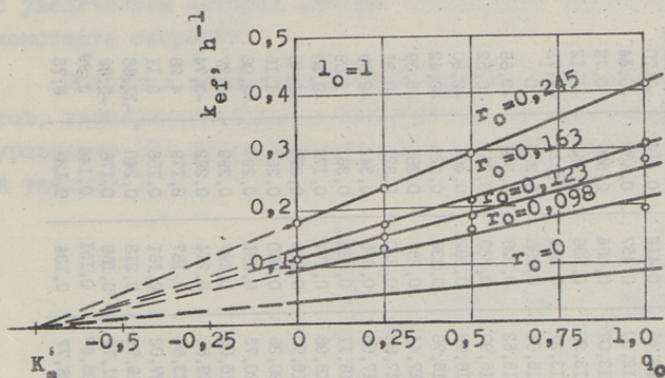
Фиг. 2. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения капролактама и формальдегида.



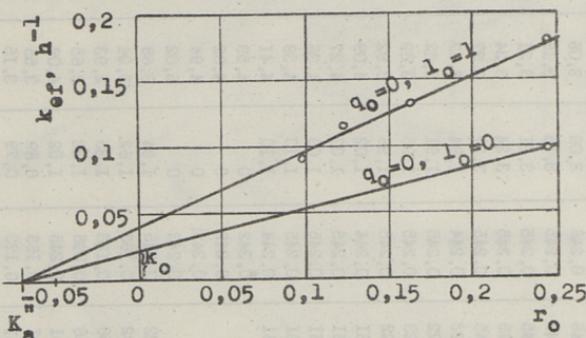
Фиг. 3. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения резорцина и капролактама при постоянном соотношении резорцина и воды.

Исходные концентрации веществ и константы скорости реакции гидроксиметаллирования смеси резорцина и напролкатама

№ опыта	Исходная концентрация						Константа скорости						Кр. час. ⁻¹ разница в %
	молярное соотношение						экспериментальная						
	p.	i.	q.	m.	r.	[s.] ₀	[A.]	[L.]	по ур. (3)	металлическая	расчетная		
1	1,00	1,00	1,00	0,246	0,246	3,06	3,05	12,46	0,412	0,419	-1,70		
2	1,50	1,50	1,00	0,245	0,245	3,15	2,10	12,90	0,457	0,459	-0,44		
3	2,00	2,00	1,00	0,245	0,245	3,21	1,604	13,07	0,504	0,500	0,79		
4	2,51	2,51	1,00	0,245	0,245	3,27	1,250	13,20	0,536	0,542	-1,12		
5	3,48	3,49	1,00	0,245	0,245	3,27	0,938	13,37	0,594	0,622	-4,71		
6	0,50	1,00	0,50	0,122	0,244	1,84	3,67	15,05	0,298	0,298	0		
7	0,75	1,50	0,50	0,122	0,245	1,91	3,82	15,62	0,328	0,340	-3,66		
8	1,00	2,00	0,50	0,123	0,245	1,95	3,89	16,90	0,383	0,381	0,52		
9	1,18	2,24	0,50	0,122	0,245	1,96	3,92	16,02	0,392	0,401	-2,30		
10	0,25	1,00	0,25	0,061	0,244	1,02	4,11	16,76	0,238	0,239	-0,42		
11	0,37	1,50	0,25	0,061	0,245	1,07	2,85	17,44	0,297	0,281	5,39		
12	0,50	1,99	0,25	0,061	0,245	1,09	2,19	17,82	0,320	0,321	-0,31		
13	0,55	2,25	0,25	0,061	0,245	1,10	1,954	17,95	0,335	0,342	-2,09		
14	0,63	2,50	0,25	0,061	0,244	1,10	1,763	18,11	0,365	0,361	1,09		
15	0	0,99	0	0	0,242	0	4,59	18,98	0,177	0,178	-0,56		
16	0	1,49	0	0	0,242	0	4,82	19,90	0,215	0,218	-1,40		
17	0	1,99	0	0	0,243	0	4,94	20,36	0,260	0,257	1,15		
18	0	2,49	0	0	0,243	0	5,02	20,75	0,291	0,297	-2,06		
19	0,50	1,00	0,50	0,122	0,245	1,84	3,68	15,02	0,297	0,299	-0,67		
20	0,50	1,00	0,50	0,062	0,163	1,62	3,24	19,82	0,214	0,222	-3,74		
21	0,46	1,00	0,46	0,056	0,123	1,35	2,93	23,94	0,187	0,179	4,28		
22	0,46	1,00	0,46	0,046	0,098	1,22	2,65	27,02	0,161	0,156	3,11		
23	0,25	1,00	0,25	0,061	0,245	1,02	4,09	16,71	0,213	0,240	-12,68		
24	0,25	1,00	0,25	0,041	0,163	0,89	3,55	21,79	0,169	0,178	-5,32		
25	0,25	1,00	0,25	0,031	0,123	0,79	3,13	25,67	0,151	0,148	1,99		
26	0,25	1,00	0,25	0,025	0,098	0,71	2,82	28,77	0,134	0,129	3,73		



Фиг. 4. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения резорцина и капролактама при $l_0 = 1$.



Фиг. 5. Зависимость k_{ef} от молярного соотношения капролактама и воды.

На фиг. 2-5 изображена зависимость k_{ef} от исходных молярных соотношений участвующих в РГМ компонентов.

Как видно из фиг. 2, зависимость k_{ef} от молярного соотношения капролактама и формальдегида l_0 представляет собой пучок параллельных прямых (рассчитанных по методу наименьших квадратов, наклоны прямых мало отличаются). Зависимость k_{ef} от соотношения резорцина и капролактама q_0 также выражается параллельными прямыми при постоянной l_0 (фиг. 3)

Применяя разработанную нами ранее методику эмпирического выражения k_{ef} от молярных соотношений компонентов и в соответствии с обозначениями, приведенными на фигурах 2-5, можно вывести следующую формулу для k_{ef} :

$$k_{ef} = \frac{k_0}{(-K_d)(-K'_0)(-K''_0)} (l_0 - K_d)(q_0 - K'_0)(r_0 - K''_0). \quad (2)$$

Однако в отличие от ранее приведенного уравнения (I), в исследуемой системе применены другие исходные молярные соотношения компонентов, т.е. согласно фигурам выбраны молярные соотношения, от увеличения которых k_{ef} зависит линейно.

Так как в уравнении (2) величина K_d не является постоянной (см. фиг. 2), нами введена величина K_0 (т.е. значение K_d при $q_0 = 0$), и уравнение (2) принимает следующий вид:

$$k_{ef} = k_0 \left(1 - \frac{l_0}{K_0} - \frac{q_0}{K'_0}\right) \left(1 - \frac{r_0}{K''_0}\right). \quad (3)$$

Графическим и расчетным способами найдены следующие значения констант:

$$k_0 = 0,0225, \quad K_0 = -1,206, \quad K'_0 = -0,4146, \quad K''_0 = -0,0724,$$

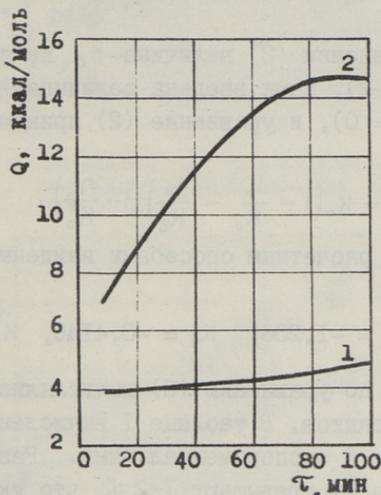
при помощи которых по уравнению (3) вычислялись константы скорости для всех опытов. В таблице I вычисленные величины приведены вместе с экспериментальными. Разницы этих двух величин обычно не превышают 1-2 %, что указывает на удовлетворительную применимость эмпирического уравнения (3) в исследованной области молярных соотношений.

Уравнение (3) можно представить в следующем виде:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{K'_0 K''_0} (q_0 - K'_0)(r_0 - K''_0) + \frac{k_0}{K_0 K''_0} l_0 (r_0 - K''_0). \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что в исследуемой системе, где взят избыток капролактама в отношении к резорцину, константа скорости состоит из двух частей. Уравнение подчеркивает влияние молекулярных компонентов на скорость реакции. По-видимому, важное значение имеют молекулярные комплексы реагентов с водой и формальдегидом. Избыток капролактама способствует практически полному связыванию резорцина в молекулярные комплексы резорцин-капролактама, в результате чего реакционная способность резорцина резко падает, а роль капролактама в конкурирующей РГМ возрастает.

Интересно сравнить полученные данные с проведенными нами калориметрическими опытами, где измерялся дифференциальный тепловой эффект совместной РГМ резорцина и капролактама (молярное соотношение капролактама к резорцину равнялось 2:1). Результаты этих опытов опубликованы ранее [2], здесь лишь приводим фигуру для иллюстрации полученных данных.



Фиг. 6. Зависимость теплоты реакции гидроксиметилирования смеси резорцина и капролактама от продолжительности реакции.

Из фигуры 6 видно, что дифференциальный тепловой эффект увеличивается во времени. Нами измерена также теплота реакции капролактама, равная 4 ккал/мол. По количеству выделенного тепла можно сделать вывод, что

1) происходит параллельное гидроксиметилирование капролактама и резорцина (константа скорости которого выражается формулой (4)),

2) в начальной стадии РГМ реакция резорцина с формальдегидом значительно заторможена, и предпочтительно реагирует капролактама, а далее, в связи с уменьшением содержания капролактама, т.е. уменьшением молярного соотношения капролактама : резорцин, РГМ резорцина происходит интенсивнее.

Следует отметить, что в измеренный дифференциальный тепловой эффект не входит теплота конденсации, так как в данных условиях не происходит конденсации метилольных производных [2].

Выводы

1. Исследована кинетика некаталитической реакции гидроксиметилирования в четырехкомпонентной системе, состоящей из резорцина, капролактама, формальдегида и воды при 60 °С.

2. Приведены эмпирические формулы, выражающие зависимость экспериментальной константы скорости от исходных молярных соотношений компонентов. Показано, что при избытке капролактама к резорцину константа скорости РГМ выражается двумя частями.

3. Кинетическими и калориметрическими измерениями доказано параллельное протекание РГМ резорцина и капролактама в исследованной области концентраций. Скорость РГМ непосредственно зависит от молекулярных комплексов в системе.

Литература

1. К.Р. К и й с л е р, К.Ю. С и й м е р. Труды ТПИ, серия А, № 311, 33, 1971.

2. К.Ю. С и й м е р, К.Р. К и й с л е р. Доклады республиканского научного конференции. Синтез феноло-форм. клеевых смол и стар. клеевого соединения, Таллин, 1971, стр. 50.

3. Ф. Р о с с о т т и, Х. Р о с с о т т и. Определенные константы устойчивости и других констант равновесия в растворах, Москва, 1965.

4. К.Р. К и й с л е р, А.А. Р е й с п е р е. Труды ТПИ, серия А, № 311, 17, 1971.

5. Ю.Ф. В а б а о я, К.Р. К и й с л е р. Доклады республиканского научного конференции. Синтез феноло-форм. клеевых смол и стар. клеевого соединения, Таллин, 1971, стр. 56.

K.Siimer, K.Kiisler

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation V

Reaction of Resorcinol and Caprolactam with
Formaldehyde in Water Solutions

Summary

The kinetics of hydroxymethylation reaction in a four component system, containing resorcinol, caprolactam, formaldehyde and water at 60°C has been studied.

The empiric equation for dependence between the reaction velocity constants and initial molar ratios of components has been derived for two regions of molar ratios.

By means of kinetic and calorimetric measurements it has been shown that in case of excess of caprolactam simultaneous hydroxymethylation reaction of resorcinol and caprolactam takes place.

УДК 678. 632'523' 21

541. 127. 2

К.Ю. Сиймер, К.Р. Кийслер

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение У I

Температурная зависимость реакции резорцина с формальдегидом в присутствии капролактама

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] описаны результаты исследования кинетики реакции гидроксиметилирования (РГМ) в четырехкомпонентных системах, состоящих из резорцина, капролактама, формальдегида и воды, при 60 °С. Выяснение температурной зависимости РГМ в этой области температур представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как промышленное производство клеевых смол типа ДФК осуществляется именно при 60 °С и выше.

Температурная зависимость константы скорости РГМ часто определялась для реакционных смесей, содержащих одноатомные фенолы, однако и РГМ резорцина неоднократно изучалась с этой стороны. Наблюдаемая линейная зависимость между логарифмом константы скорости псевдомономолекулярной реакции и обратным значением абсолютной температуры дает возможность вычислять энергию активации по уравнению Аррениуса и температурные коэффициенты.

Так как исследователи применяли реакционные смеси самого различного состава (различные фенолы, растворители, pH, молярное соотношение фенолов к формальдегиду и т.д.), значения вычисленных энергий активации и температурных коэффициентов колеблются в широком интервале.

В таблице I приведены некоторые литературные данные о температурной зависимости скорости РГМ фенолов.

Из таблицы I видно, что значения температурного коэффициента и энергии активации РГМ резорцина в некоторой степени выше соответствующих значений для РГМ одноатомных фенолов.

В литературе отсутствуют данные о температурной зависимости РГМ резорцина в присутствии комплексообразователей. Ранее нами опубликованы данные о температурной зависимости реакции сланцевых алкилрезорцинов с формальдегидом в присутствии капролактама.

В настоящей статье приводятся результаты определения константы скорости реакции для четырехкомпонентной системы из резорцина, капролактама, формальдегида и воды при 50, 55, и 65 °С. По этим данным вместе с опубликованными ранее [1, 2] данными опытов, проведенных при 60 °С, вычисляется энергия активации и температурные коэффициенты в температурной области 50–65 °С.

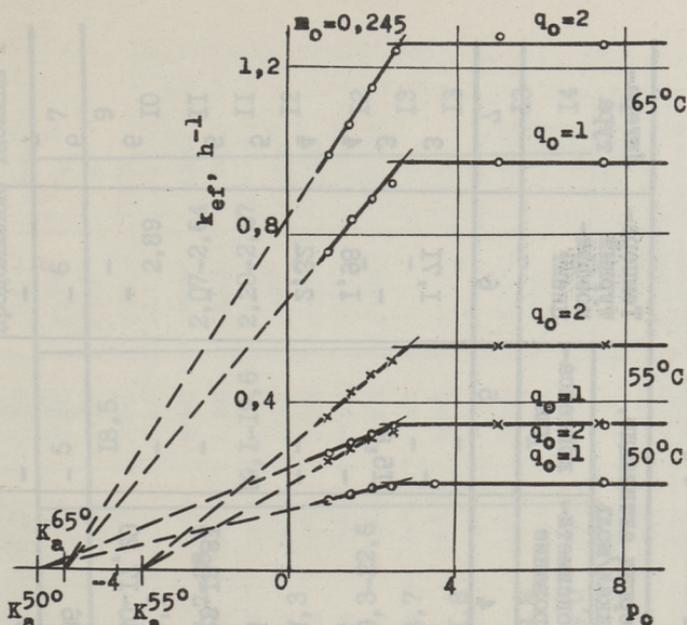
Исходные молярные соотношения компонентов выбирались таким образом, чтобы при большинстве опытов поддерживалось постоянным молярное соотношение резорцина и воды $\frac{[S]_0}{[L]_0} = 0,245$, и при некоторых опытах $\frac{[S]_0}{[L]_0} = 0,123$.

Методика опытов и математическое выражение зависимости экспериментальной константы k_{ef} от молярных соотношений исходных компонентов нами описывались ранее [1].

Результаты опытов

Экспериментально найденные и вычисленные по нижеприведенному уравнению (I) константы скорости первого порядка (по формальдегиду), а также исходные молярные соотношения компонентов приведены в таблице 2.

Опыты проведены в широком диапазоне исходных молярных соотношений компонентов. Охвачена область, где наблюдается линейная зависимость между k_{ef} и исходными молярными соотношениями компонентов, а также область более разбавленных растворов, где константа скорости псевдомономолекулярной реакции практически не зависит от исходного молярного соотношения резорцина и формальдегида $\frac{[S]_0}{[A]_0}$. Аналогичные опыты, проведенные при 60 °С, описаны в сообщении 5 настоящего сборника [2]. На фигуре I приведена зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения резорцина и формальдегида



Фиг. 1. Зависимость (k_{ef}) от молярного соотношения резорцина и формальдегида при постоянном соотношении резорцина и воды.

при 50, 55 и 65 °С. Опыты проведены при двух разных значениях исходного молярного соотношения резорцина и капролактама $\frac{[S_1]_0}{[S_2]_0}$.

Как видно из фигуры, зависимость k_{ef} от молярных соотношений можно удовлетворительно представить в виде двух прямых, пересекающихся при значении молярного соотношения приблизительно 2,5–3. Молярное соотношение компонентов, соответствующее переходу к постоянной константе скорости, зависит от температуры реакции, а также изменяется значение K_a . Так как в настоящее время физическая сущность этих величин не полностью выяснена, наблюдаемые изменения в данном сообщении не подлежат интерпретации.

Аналогично ранее описанной методике [I] по результатам опытов найдены константы K_a , K'_a , K''_a и k_0 при трех разных температурах, что дает возможность вычислять характерную константу скорости РГМ из эмпирического уравнения [I]:

$$k_{ef} = k(p_0 - K_a)(q_0 - K'_a)(m_0 - K''_a), \quad (I)$$

где p_0 , q_0 , m_0 являются исходными молярными соотношениями компонентов [I].

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7
селитренин	вода	щелочная	-	18,5	-	9
резорцин	вода	"-	19,1	-	2,89	10
резорцин	вода	нейтральная	17,7-20,6	-	2,07-2,64	11
резорцин	вода	"-	-	19,1-19,6	2,20-2,27	11
резорцин	вода	"-	17,3	-	-	12
резорцин	вода + метанол	"-	19,3-22,6	-	-	12
резорцин	вода	"-	14,7	-	-	13
5-метилрезорцин	вода	"-	11,8	-	-	13
сланцевые алкирезорцины	вода	"-	13,8	-	-	13
пирокатехин	вода	СИЛЬНОКИСЛАЯ	19,0	-	-	14

Исходные концентрации веществ и константы скорости реакции гидроксиметлирования резорцина в присутствии капролактама при 50, 55 и 65 °С

№ опыта	Температура °С	Исходная концентрация компонентов						моль/кг			Константа скорости		разница в %			
		мольное соотношение						[S] ₁	[S] ₂	[A]	экспериментальная	расчетная по уравнению ИВД (I)				
		p ₀	q ₀	m ₀	[S] ₁	[S] ₂	[A]							10	11	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							
I	2															
I	50	1,01	1,00	0,249	3,072	3,074	3,053	12,34	0,169	0,170	-0,68					
2	"	1,50	1,00	0,245	3,158	3,156	2,103	12,88	0,181	0,180	0,76					
3	"	2,00	1,00	0,243	3,198	3,198	1,599	13,21	0,196	0,190	2,99					
4	"	2,50	1,00	0,245	3,238	3,238	1,297	13,22	0,198	0,204	-2,77					
5	"	3,50	1,00	0,245	3,274	3,275	0,936	13,36	0,203	-	-					
6	"	7,49	1,00	0,245	3,324	3,325	0,444	13,57	0,208	-	-					
7	"	1,00	2,00	0,247	3,711	1,857	3,708	14,98	0,272	0,279	-2,59					
8	"	1,50	2,00	0,245	3,842	1,921	2,564	15,69	0,301	0,297	1,27					
9	"	2,00	2,00	0,245	3,918	1,960	1,959	15,99	0,322	0,317	1,51					
10	"	2,50	2,00	0,245	3,964	1,982	1,587	16,18	0,335	0,337	-0,59					
11	"	7,50	2,00	0,245	4,094	2,048	0,546	16,71	0,347	-	-					
12	"	1,00	1,00	0,123	2,497	2,497	2,505	20,38	0,110	0,0975	12,87					
13	"	1,00	2,00	0,123	2,904	1,452	2,924	23,76	0,149	0,161	-7,63					
I4	55	1,00	1,00	0,247	3,064	3,066	3,070	12,41	0,257	0,256	0,37					
15	"	1,50	1,00	0,245	3,157	3,156	2,104	12,88	0,288	0,283	1,84					
16	"	2,00	1,00	0,245	3,207	3,207	1,603	13,09	0,320	0,311	2,87					
17	"	2,50	1,00	0,245	3,239	3,238	1,295	13,22	0,328	0,339	-3,34					
18	"	5,00	1,00	0,245	3,302	3,302	0,663	13,48	0,346	-	-					
19	"	7,95	1,00	0,244	3,324	3,325	0,444	13,57	0,349	-	-					
20	"	1,00	2,00	0,247	3,710	1,856	3,710	14,99	0,362	0,374	-3,21					

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21	55	1,50	2,00	0,245	3,843	1,922	2,561	15,68	0,420	0,413	1,68
22	"	2,00	2,00	0,245	3,918	1,960	1,960	15,99	0,462	0,454	1,68
23	"	2,50	2,00	0,245	3,965	1,983	1,585	16,18	0,495	0,496	-0,13
24	"	4,99	2,00	0,245	4,061	2,031	0,813	16,58	0,533	-	-
25	"	7,50	2,00	0,245	4,09#	2,048	0,546	16,71	0,533	-	-
26	"	1,00	1,00	0,123	2,496	2,496	2,505	20,39	0,167	0,162	3,07
27	"	1,00	2,00	0,123	2,906	1,453	2,918	23,74	0,226	0,237	-4,50
28	65	1,00	1,00	0,247	3,066	3,067	3,067	12,39	0,756	0,763	-0,85
29	"	1,50	1,00	0,245	3,156	3,155	2,106	12,89	0,840	0,819	2,57
30	"	2,00	1,00	0,245	3,207	3,207	1,606	13,09	0,884	0,880	0,43
31	"	2,46	1,00	0,244	3,232	3,232	1,312	13,27	0,924	0,934	-1,03
32	"	3,50	1,00	0,245	3,276	3,275	0,933	13,36	0,924	-	-
33	"	4,99	1,00	0,245	3,302	3,302	0,662	13,46	0,979	-	-
34	"	7,50	1,00	0,245	3,324	3,325	0,443	13,57	0,979	-	-
35	"	1,00	2,00	0,247	3,709	1,856	3,711	15,00	0,990	0,998	-0,80
36	"	1,50	2,00	0,245	3,843	1,922	2,561	15,68	1,066	1,072	-0,55
37	"	2,00	2,00	0,245	3,919	1,960	1,968	15,98	1,155	1,152	0,25
38	"	2,50	2,00	0,245	3,965	1,983	1,586	16,18	1,241	1,233	0,60
39	"	5,02	2,00	0,245	4,063	2,032	0,810	16,57	1,279	-	-
40	"	7,51	2,00	0,245	4,095	2,048	0,545	16,71	1,260	-	-
41	"	1,00	1,00	0,123	2,499	2,499	2,498	20,87	0,465	0,459	1,28
42	"	1,00	2,00	0,123	2,907	1,453	2,918	23,74	0,589	0,601	-1,99

Величины K_a , K'_a , K''_a и k_0 найдены графическим и расчетным путями, наклон прямой (I) к вычислен по методу наименьших квадратов.

В таблице 3 приведены найденные значения этих величин вместе с ранее вычисленными константами при 60 °C [I]

По результатам определения экспериментальных констант скорости k_{ef} а также характерной константы скорости k , выяснена температурная зависимость скорости РГМ в исследованной четырехкомпонентной системе.

Т а б л и ц а 3

Константы уравнения (I) при разных температурах

Температура, °C	K_a	K'_a	K''_a	k_0 , час ⁻¹	Характерная константа скорости k , час ⁻¹
50	-5,97	-0,527	-0,0466	0,0079	0,0540
55	-3,50	-1,171	-0,0907	0,0289	0,0776
60	-4,13	-2,03	-0,0373	0,0302	0,0964
65	-5,18	-2,24	-0,0647	0,0919	0,1224

По методу наименьших квадратов вычислялись коэффициенты следующих уравнений:

$$\lg k_{ef} = a + b \frac{1}{T} \quad (2)$$

и

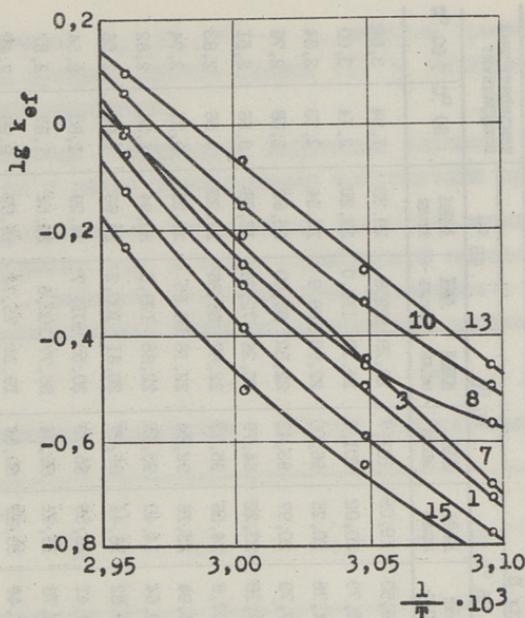
$$\lg k_{ef} = a + b \frac{1}{T} + c \left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (3)$$

По уравнению Аррениуса рассчитаны значения энергии активации по наклону прямой в уравнении (2) и по наклону касательной к кривой в уравнении (3). На фиг. 2 приведена зависимость k_{ef} от $\frac{1}{T}$ для некоторых опытов. Вычислены также температурные коэффициенты γ , характеризующие среднее увеличение константы скорости при заданной температуре в случае повышения температуры на 10 градусов.

В таблице 4 приведены результаты вычислений по двум способам.

Температурная зависимость реакции гидроксиметилирования резорцина в присутствии напролактама

№	Молярное соотношение		По линейной зависимости между $\lg k_f$ и $\frac{1}{T}$				По нелинейной зависимости между $\lg k_{ef}$ и $\frac{1}{T}$																	
	p.	q.	энергия активации E		температурный коэффициент γ		50 °C				55 °C				60 °C				65 °C				температурный коэффициент γ	
			ккал/моль	ккал/моль	50 °C	60 °C	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	50 °C	60 °C	
1	1,0	0,25	90,03	21,51	2,66	2,83	57,44	13,72	79,90	19,09	101,7	24,29	122,8	29,33	1,94	3,02								
2	1,5	0,25	91,87	21,95	2,71	2,89	65,87	15,74	83,79	20,02	101,2	24,17	118,0	29,20	2,14	3,00								
3	2,0	0,25	89,98	21,50	2,66	2,82	73,14	17,47	84,75	20,25	96,00	22,93	106,9	25,54	2,33	2,84								
4	2,5	0,25	90,43	21,60	2,67	2,84	91,98	19,59	87,79	20,97	93,43	22,32	98,89	23,63	2,68	2,76								
5	3,5	0,25	92,29	22,05	2,72	2,90	110,0	26,27	97,18	23,22	94,79	20,26	72,76	17,38	3,56	2,51								
6	5,0	0,25	95,73	22,89	2,83	3,02	110,1	26,30	102,8	24,56	95,73	22,87	88,86	21,23	3,56	2,83								
7	7,5	0,25	95,04	22,70	2,81	2,99	101,2	24,17	96,94	23,16	92,84	22,18	88,85	21,23	3,21	2,74								
8	1,0	2,0	77,39	18,49	2,32	2,44	25,06	5,99	60,64	14,49	95,65	22,85	129,5	30,94	1,34	2,82								
9	1,5	2,0	76,95	18,38	2,31	2,43	50,82	12,14	68,82	16,44	86,27	20,61	103,2	24,66	1,80	2,55								
10	2,0	2,0	77,04	18,40	2,31	2,43	52,52	12,55	69,41	16,58	85,79	20,50	101,7	24,29	1,83	2,54								
11	2,5	2,0	78,35	18,72	2,34	2,47	54,12	12,93	70,78	16,91	86,94	20,77	102,6	24,52	1,87	2,57								
12	5,0	2,0	80,66	19,27	2,40	2,54	94,57	22,59	87,44	20,89	80,54	19,24	75,74	18,09	2,98	2,40								
13	7,5	2,0	79,00	18,87	2,36	2,49	82,69	19,75	80,15	19,15	77,69	18,56	75,30	17,99	2,60	2,32								
14	1,0	0,12	87,90	21,00	2,60	2,76	73,71	17,61	83,43	19,93	92,93	22,20	102,0	24,94	2,34	2,74								
15	1,0	2,0	80,61	19,26	2,40	2,53	52,37	12,51	71,69	17,13	90,63	27,65	108,8	26,00	1,83	2,67								



Фиг. 2. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $1/T$ для РГМ резорцина в присутствии капролактама.

Как видно из таблицы 4, средние значения энергии активации РГМ равны 90–95 кдж/моль при исходном молярном соотношении резорцина и капролактама $q_0 = 1$, и 77–81 кдж/моль при $q_0 = 2$. Разницу в значениях энергий активации при разных значениях q_0 можно объяснить образованием в растворе устойчивых молекулярных комплексов резорцина и капролактама [14, 15].

Наблюдаемое увеличение значений энергии активации и температурного коэффициента с повышением температуры в ряде опытов объясняется изменениями состояния молекулярных комплексов в данной сложной системе.

В изученных системах возможны ассоциаты и комплексы различных типов, константы равновесия которых несомненно зависят от температуры. Таким образом, вычисленные энергии активации и температурные коэффициенты, кроме химических реакций, отражают и общие изменения состояния раствора. Ввиду сложности изученных систем полученные данные недостаточны для подробных обобщений.

Выводы

1. Определены экспериментальные константы скорости РГМ в четырехкомпонентной системе из резорцина, капролактама, формальдегида и воды при 50, 55 и 65 °С.

2. Вычислены значения энергии активации реакции и температурные коэффициенты константы скорости реакции.

3. Результаты опытов подтверждают сложность механизма реакции в четырехкомпонентной системе, исключая возможность однозначной интерпретации найденных температурных зависимостей.

Литература

1. К.Р. К и й с л е р, К.Ю. С и й м е р. Труды ТПИ, серия А, № 311, 33, 1971.
2. К.Р. К и й с л е р, К.Ю. С и й м е р. См. наст. сб., стр. 93.
3. М.М. S p r u n g. J. Am. Chem. Soc., 63, 2, 334 (1941).
4. L.M. D e b i n g, G.E. M u r g a y, R.J. S c h a t z. Ind. Eng. Chem., 44, 345 (1952).
5. Н. К а к и у с х и. Chem. High Polymers (Japan), 8, 33 (1951).
6. М.И. С и л и н г, Б.Я. А к с е л ь р о д. Реакционная способность органических соединений, Тарту, 7, 3, 873, 1970.
7. J. Y a n a g i t a. Soc. Chem. Ind. Japan, 45, 1086, 1297 (1942); 46, 672 (1943); 47, 55, (1944).
8. М.М. S p r u n g, M.T. G l a d s t o n e. J. Am. Chem. Soc., 71, 2907 (1949).
9. P.J. S t e d r y. Ind. Eng. Chem., 43, 10, 2372 (1951).
10. R.V. R a f f, B.H. S i l v e r m a n. Ind. Eng. Chem., 43, 6, 1423 (1951).
11. С.Т. L i u, Т. N a k a t s u k a, М. G a k k a i - s h i. J. Japan Wood Res. Soc., 15, 2, 79 (1969).

12. П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер, А.Я. Аарна. Труды ТПИ, серия А, № 270, 29, 1969.
13. Ф. У а ш а д а. Chem. High Polymers (Japan), 10, 340, 1953.
14. А. Аарна, П. Кристьянсон, Х. Оя. Известия АН ЭССР, 19, 121, 1970.
15. А.Я. Аарна, Ю.А. Таннер, П.Г. Кристьянсон. Доклады респ. научн.конф. Синтез феноло-форм. клеевых смол и стар.клеевого соединения, Таллин, 1971, стр. 45.

K.Siimer, K.Kiisler

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation VI

Temperature Dependence of the Reaction
of Resorcinol with Formaldehyde in the
Presence of Caprolactam

Summary

The temperature dependence of the hydroxymethylation reaction in a four component system, containing resorcinol, caprolactam, formaldehyde and water, at 50, 55 and 65°C has been studied.

The nonlinear dependence between the logarithm of velocity constants' and $1/T$ can be explained by the existence of molecular complexes in the solution. The temperature coefficients and energy of activation have been calculated from experimental data.

The values 77 - 95 kJ/mole (18-23 kcal/mole) for the energy of activation have been calculated.

УДК 547.281.1:547.318

541.127.2

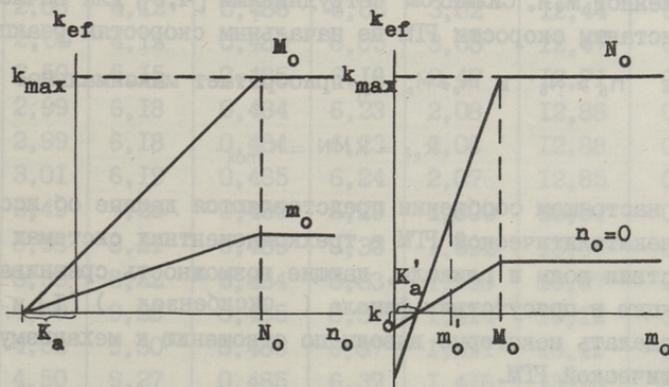
К.Р.Кийслер, А.Р.Рейспере, К.Ю.Сиймер

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение VII

Реакция капролактама с формальдегидом

В наших предыдущих сообщениях [1-3] были приведены данные о некаталитической реакции гидроксиметилирования (РГМ) в трехкомпонентных системах. Было найдено, что реакция имеет первый порядок по формальдегиду, и экспериментальная константа скорости линейно зависит от исходных молярных соотношений компонентов при малых значениях последних. При определенных значениях молярных соотношений (N_0 и M_0), как видно из фиг. 1, константа скорости достигает максимальной постоянной величины, не увеличивающейся при более высоких значениях n_0 и m_0 .



Фиг. 1. Зависимость k_{ef} от исходных молярных соотношений компонентов.

Зависимость экспериментальной константы скорости (k_{ef}) от исходных молярных соотношений компонентов выражается уравнением (I):

$$k_{ef} = \frac{k_o}{K_a K'_a} (n_o - K_a)(m_o - K'_a) = knm, \quad (I)$$

где A - формальдегид,
S - гидроксиметилируемый компонент (капролактан),
L - растворитель (оксибензол, вода, этиленгликоль).
[X]_o - исходная концентрация компонента X.

$$\frac{[L]_o}{[A]_o} = n_o, \quad \frac{[S]_o}{[L]_o} = m_o,$$

K_o, K_a, K'_a - экспериментально найденные константы

В областях концентраций, где $n_o \geq N_o$ т.е. $N_o - K_a = \text{const}$ или $m_o \geq M_o$, т.е. $M_o - K'_a = \text{const}$ (фиг. I) уравнение (I) приобретает вид:

$$k_{ef} = kNm = k'm \quad (2)$$

$$k_{ef} = kMn = k''n, \quad (2a)$$

где $N = N_o - K_a$ и $M = M_o - K'_a$.

Зависимость между экспериментальной константой скорости и концентрацией формальдегида сходна с зависимостью, предложенной М.И. Силингом сотрудниками [4,5] для вычисления константы скорости РГМ по начальным скоростям реакции.

При $n_o \geq N_o$ и $m_o \geq M_o$ k_{ef} приобретает максимальное значение:

$$k_{ef} = kMN = k_{\text{max}}. \quad (3)$$

В настоящем сообщении представляются данные об исследовании некаталитической РГМ в трехкомпонентных системах в присутствии воды и гликоля, дающие возможность сравнивать ту же реакцию в присутствии фенола (оксибензол) [I] и тем самым сделать некоторые выводы по отношению к механизму некаталитической РГМ.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика аналогичны использованным ранее [1]. Все опыты проведены при 60 °С. Исходные вещества ("ХЧ") очищали перекристаллизацией или перегонкой. Водный раствор формальдегида получали деполимеризацией параформа, растворы формальдегида в органических растворителях изготовлялись смешиванием формалина с растворителем с последующим удалением воды азеотропной перегонкой в присутствии бензола. Содержание формальдегида в реакционных смесях определялось гидроксиламинным методом [1,6].

В таблицах 1 и 2 приведены исходные молярные соотношения реакционных смесей, содержащих в качестве растворителя воду и гликоль, и вычисленные по формулам (1) и (2) экспериментальные константы скорости.

Т а б л и ц а 1

Реакция гидроксиметилирования капролактама в воде

№ опы- та	Исходная концентрация компонентов						Константа скорости $k_{\text{эф}}$, час ⁻¹
	Молярное соотношение			моль/кг			
	р.	п.	т.	[S].	[A].	[L].	
I	2	3	4	5	6	7	8
I	2,00	4,12	0,486	6,05	3,02	12,44	0,404
2	2,00	4,12	0,486	6,05	3,02	12,44	0,400
3	2,00	4,12	0,485	6,05	3,03	12,47	0,392
4	2,50	5,15	0,485	6,16	2,47	12,71	0,437
5	2,99	6,18	0,484	6,23	2,08	12,88	0,462
6	2,99	6,18	0,484	6,23	2,08	12,88	0,501
7	3,01	6,19	0,485	6,24	2,07	12,85	0,484
8	3,49	7,23	0,483	6,29	1,800	13,01	0,520
9	3,98	8,21	0,485	6,33	1,592	13,07	0,562
10	3,98	8,22	0,484	6,33	1,590	13,07	0,554
11	4,50	9,28	0,485	6,37	1,414	13,12	0,586
12	4,52	9,30	0,485	6,37	1,411	13,12	0,620
13	4,50	9,27	0,485	6,37	1,416	13,13	0,594
14	5,20	10,48	0,496	6,44	1,238	12,96	0,594
15	4,99	10,29	0,485	6,40	1,281	13,19	0,602

I	2	3	4	5	6	7	8
16	5,05	10,37	0,488	6,41	1,267	13,15	0,602
17	5,98	12,37	0,483	6,43	1,076	13,31	0,650
18	1,00	4,12	0,242	4,59	4,61	19,0	0,177
19	0,98	4,12	0,240	4,56	4,64	19,1	0,198
20	1,50	6,18	0,242	4,81	3,22	19,9	0,215
21	2,00	8,25	0,243	4,94	2,47	20,4	0,260
22	2,60	10,48	0,248	5,07	1,95	20,4	0,293
23	2,51	10,34	0,243	5,02	2,00	20,7	0,291
24	1,00	8,22	0,121	3,43	3,44	28,3	0,1155
25	1,25	10,43	0,123	3,55	2,75	28,6	0,1260
26	14,94	30,5	0,490	6,58	0,440	13,4	0,9670
27	20,00	40,8	0,490	6,60	0,330	13,5	0,9670
28	5,91	24,1	0,245	5,21	0,882	21,3	0,4520
29	7,37	29,3	0,252	5,30	0,719	21,1	0,4892
30	9,92	40,5	0,245	5,27	0,531	21,5	0,4892
31	3,66	30,0	0,122	3,72	1,015	30,5	0,2212
32	4,98	40,8	0,122	3,75	0,754	30,7	0,2224
33	10,00	19,98	1,002	7,43	0,743	7,42	1,139
34	13,2	10,13	1,300	7,73	0,588	5,95	1,299
35	19,7	10,17	1,936	8,07	0,410	4,17	1,512
36	30,0	30,6	0,980	7,54	0,252	7,70	1,386
37	39,7	30,4	1,305	7,83	0,197	6,00	1,540
38	59,1	30,2	1,957	8,14	0,138	4,16	1,808

Т а б л и ц а 2

Реакция гидроксиметилирования капролактама в
этиленгликоле

№ опы- та	Исходная концентрация компонентов						Константа скорости $k_{ef}, \text{час}^{-1}$
	молярное соотношение			моль/гГ			
	p_0	n_0	m_0	$[S]_0$	$[A]_0$	$[L]_0$	
I	2	3	4	5	6	7	8
1	1,00	3,99	0,251	2,56	2,56	10,22	0,031
2	0,500	0,999	0,500	3,37	6,74	6,73	0,064
3	2,00	4,00	0,500	3,96	1,99	7,94	0,058
4	2,66	4,00	0,666	4,60	1,73	6,91	0,090
5	0,892	1,00	0,892	4,63	5,19	5,18	0,114

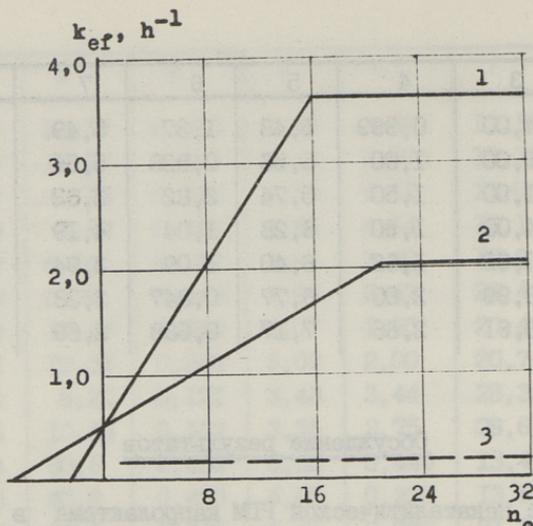
I	2	3	4	5	6	7	8
6	3,99	4,00	0,999	5,48	1,37	5,49	0,111
7	6,00	6,00	1,00	5,56	0,926	5,56	0,119
8	1,50	1,00	1,50	5,74	3,82	3,82	0,134
9	6,00	4,00	1,50	6,28	1,04	4,19	0,141
10	5,88	3,62	1,62	6,40	1,09	3,94	0,144
11	7,99	3,99	2,00	6,77	0,847	3,38	0,172
12	10,4	3,91	2,66	7,17	0,688	2,69	0,219

Обсуждение результатов

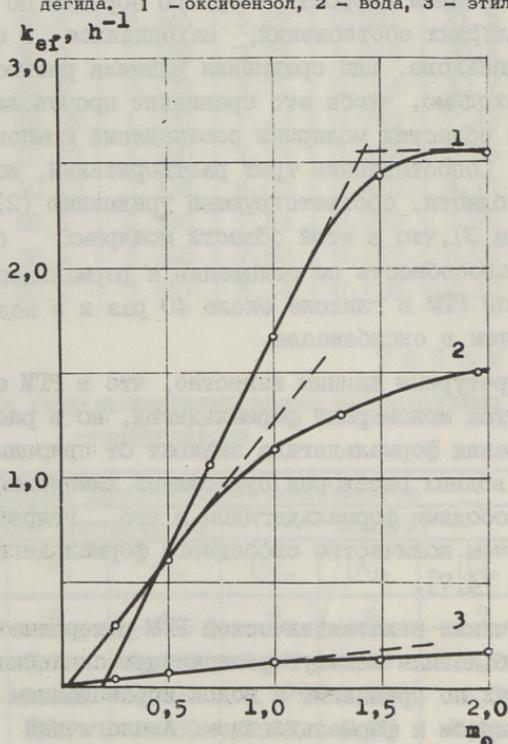
Изучение некаталитической РГМ капролактама в разных растворителях показало, что во всех трех растворителях зависимость константы скорости (первого порядка по формальдегиду) от молярных соотношений, находящихся в системе компонентов, одинакова. Для сравнения влияния растворителей на реакцию необходимо, чтобы это сравнение производилось в одних и тех же областях молярных соотношений компонентов (фигуры 2 и 3). Сопоставление трех растворителей, использованных нами в области, соответствующей уравнению (2), показывает (таблица 3), что в этой области молярных соотношений реакционная способность по отношению к формальдегиду при некаталитической РГМ в гликоле около 40 раз и в воде около 2,5 раз меньше, чем в оксибензоле.

По литературным данным известно, что в РГМ самым активным является мономерный формальдегид, но в растворах формы существования формальдегида зависят от природы растворителя [7]. В водных растворах существует химическое равновесие между свободным формальдегидом и его гидратированными формами, причем количество свободного формальдегида является ничтожным [4, 7].

При изучении некаталитической РГМ резорцина Сильверман и Рафф [8] объяснили меньшую реакционную способность резорцина в спиртах по сравнению с водой образованием полуформалей между спиртом и формальдегидом. Аналогичный результат при некаталитической РГМ капролактама вероятно также объясняется различным взаимодействием воды и гликоля с формальдегидом.



Фиг. 2. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения растворителя и формальдегида. 1 - оксибензол, 2 - вода, 3 - этиленгликоль.



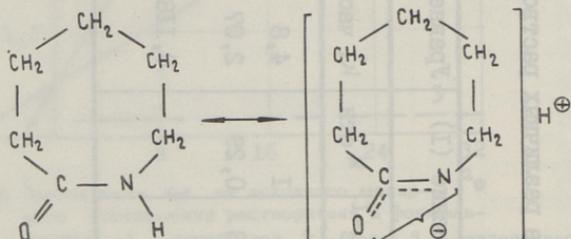
Фиг. 3. Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения капролактама и растворителя. 1 - оксибензол, 2 - вода, 3 - этиленгликоль.

Т а б л и ц а 3

Реакция гидроксиметилирования капролактама в различных растворителях

Растворитель	$k_0, \text{час}^{-1}$	K_a	K'_0	N_0	M_0	Уравнение (1)			Уравнение (2)		Уравнение (3)
						$k, \text{час}^{-1}$	$k_{\text{отн}}$	$k', \text{час}^{-1}$	$k'_{\text{отн}}$	k_{max}	
Оксибензол [I]	-0,125	-2,5	0,2	16,7	1,4	I	0,25	I	4,8	I	5,76
Вода	-0,012	-7,3	0,023	21,0			0,073	0,29	2,07	0,43	
Этиленгликоль	0		0	≤ 1					0,118	0,025	

Можно было ожидать, что полуформаль, образовавшийся между оксибензолом и формальдегидом, будет влиять на реакцию аналогично (как в случае с водой) спиртам [9]. Противоположный результат, по нашему мнению, объясняется влиянием прочного комплекса, образовавшегося между оксибензолом и капролактамом, не допускающего образования полуформала, но в то же время способствующего переходу капролактама в реакционноспособную активную форму:



Молекулярный комплекс между капролактамом и оксибензолом может перейти в циклическую структуру, на что указывается и в сообщениях, опубликованных в последнее время [10, 11].

От растворителя зависит не только величина константы скорости некаталитической РГМ, но и значение молярного соотношения N_0 , начиная с которого величина константы скорости остается постоянной с увеличением концентрации растворителя (фиг. 2). Также зависит от растворителя и величина M_0 (фиг. 3), но из-за ограниченной растворимости компонентов определение M_0 возможно лишь для систем, где растворителем является оксибензол. Однако в исследованных системах значение M_0 близко к единице.

По нашему мнению, большие различия в значениях N_0 ^{I)} нельзя объяснить только образованием водородных связей между компонентами или существованием полуформалей. Вероятно, что в исследованных нами системах образуются молекулярные

I) Также на значение N_0 в том же растворителе влияет реагирующий с формальдегидом компонент, например значение N_0 в воде для резорцина равно 14,7 [2] и для мочевины при 30°C - 6 [3].

агрегаты определенного состава, состоящие из молекул растворителя и капролактама или из их молекулярных комплексов. Таким образом, предполагается существование аналогии с гипотезой глобулярного строения водных растворов. В таком случае N_0 и M_0 представляют собой координатные числа образующихся молекулярных агрегатов.

При описании строения воды и водных растворов часто исходят из того, что в структуре воды имеются большие молекулярные агрегаты — глобулы, структура которых близка к структуре льда, а между ними существует фаза, состоящая из более малых ассоциатов и свободных молекул воды [12, 13]. В статье Ю.И. Наберухина и В.А. Рогова [14] приводится схема водных растворов неэлектролитов. Согласно схеме, в областях средних концентраций происходит микрорасплавление раствора. В фазе структурированной воды включена небольшая часть неэлектролита, а вторая фаза состоит из молекул неэлектролита и ассоциированных с ними отдельных молекул воды. Предполагается, что состав фаз является постоянным. При малых концентрациях неэлектролита микрорасплавление не имеет места, а все молекулы-гости находятся в пустотах глобулей.

Можно считать вероятным, что в трехкомпонентной системе некатализической РГМ образуются аналогичные водным растворам агрегаты, причем реакционная способность включенных в глобулы молекул формальдегида значительно отличается от реакционной способности формальдегида, находящегося в другой микрофазе. Из опытных данных явствует, что константа скорости по формальдегиду приобретает максимальное значение при молярных соотношениях N_0 и M_0 , т.е. в области, в которой весь формальдегид связан в глобулы. При уменьшении молярных соотношений значение константы скорости уменьшается за счет меньшей активности молекул формальдегида межглобулярного пространства. Такое явление характерно для растворов, где растворителями являются вода или оксибензол. В случае этиленгликоля реакционная способность системы не зависит от больших агрегатов молекул, и скорость реакции определяют соединения, в которых молярные соотношения компонентов близки 1:1.

По вышеприведенной схеме в некаталитической РГМ активной считается лишь та часть формальдегида, которая связана в тройной комплекс с растворителем и капролактамом, причем названный комплекс образуется из ассоциатов определенного состава.

Надо отметить, что представленная схема имеет гипотетический характер, и существование и структура подобных больших молекулярных агрегатов не подвергается прямому доказательству. Однако она дает возможность описать РГМ в концентрированных растворах.

В ы в о д ы

1. Исследована некаталитическая реакция гидроксиметилирования капролактама в воде, этиленгликоле и оксибензоле.

2. Выяснена зависимость скорости РГМ от растворителя. Сравнение влияния растворителей на РГМ осуществлено раздельно для определенных областей молярных соотношений компонентов.

3. Для описаний опытных данных пользовались схемой, согласно которой некаталитическая РГМ происходит через тройной комплекс, в образовании которого принимают участие ассоциаты определенного состава всех компонентов системы.

Л и т е р а т у р а

1. К. Р. К и й с л е р, А. А. Р е й с п е р е. Труды ТПИ, серия А, № 311, 17 (1971).

2. К. Ю. С и й м е р, К. Р. К и й с л е р. Доклады респуб. научн. конф. Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клевого соединения, Таллин, 1971, стр. 50.

3. Ю. Ф. В а б а о я, К. Р. К и й с л е р, там же, стр. 56.

4. М. И. С и л и н г, Б. Я. А к с е л ь р о д, И. В. А д о р о в а. Сб. ТГУ, Реакционная способность органических соединений, 7, 3 (25), 1970, стр. 861.

5. М.И. С и л и н г, Б.Я. А к с е л ь р о д, там же стр. 873.

6. Х.А. С и л л а н д. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки, Таллин, 1961.

7. Дж. У. У о к е р. Формальдегид, Москва, 1957.

8. R.A.V. R a f f, В.Н. S i l v e r m a n. Can.J.Chem., 29, 857 (1951).

9. A.R. I n g r a m. Can. J. Chem., 29, 863 (1951).

10. В. M a g e r k u r t h. Über Wasserstoffbrücken zwischen der Amidbindung und Hydroxyverbindungen in unpolaren Lösungsmitteln. Dissertation, Darmstadt, (1968).

11. Е.В. К у з н е ц о в, Л.А. Б у д а р и н а и др. ЖОХ, 39, 2635 (1969).

12. E. W i c k e. Angew. Chem., 78, 1, 1 (1966).

13. О.Я. С а м о й л о в, Т.А. Н о с о в а. Ж. структ. хим., 6, 798 (1965).

14. Ю.И. Н а б е р у х и н, В.А. Р о г о в. Успехи химии, 3, 40, 369 (1971).

...ом различного характера - малости, аммиа и др. Скорость реакции в большинстве работ определялась по изменению содержания свободного формальдегида в реакционной смеси. Мнения исследователей относительно порядка реакции гидроксиметилирования расходятся. Например, по Дьюноу [3] 45 % объема реакции идет по первому порядку. Гольдблюм [4] считает, что его экспериментальные данные более соответствуют реакции второго порядка. Лебанг и др. [5] считают, что их данные не соответствуют ни первому, ни второму порядку реакции.

Научение кинетики реакции гидроксиметилирования осложняется тем, что с формальдегидом реагируют также монометильные производные фенола, предположительно перацетилированные продукты гидроксиметилирования фенола. При этом скорость реакции монометильных производных фенола с формальдегидом, как показали Эрмен и Дьюноу [6], отличается от скорости реакции

K.Kiisler, A.Reispere, K.Siimer

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation VIII

Reaction of Caprolactam with Formaldehyde

Summary

The non-catalytic hydroxymethylation reaction of caprolactam at 60°C in three different solvents has been studied. The reactivity of caprolactam in various solvents decreases in the order phenol > water > glycol. The influence of solvents on the velocity constant has been explained by a different action of various solvents on formaldehyde and by the formation of the molecular complexes between caprolactam and solvents.

It has been established, however, that the solvent effect in the non-catalytic hydroxymethylation reaction could not be explained only by the formation of H-bonds between reagents and solvent. The possibility of the existence of large molecular aggregates consisting of all the components of the reaction mixture has been presumed.

Литература

1. K. Kiisler, A. Reispere, A. Siimer, Труды ТНУ, серия А, в 311, IV (1971).
2. K. Kiisler, K. P. Kiisler, Доклады республиканского научного центра «Синтез феноло-формальдегидных клееных смол и старение клееных соединений», Таллин, 1971, стр. 50.
3. B. A. Babasov, K. P. Kiisler, там же, стр. 56.
4. B. A. Babasov, B. A. Aksejrova, K. V. Adorova, Сб. 117, Реакционная способность органических соединений, 7, 3 (25), 1970, стр. 361.

УДК 547.562.1; 541.127

К.Р.Кийслер, Х.А.Силланд, Э.Х.Алас

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ОКСИБЕНЗОЛА

Несмотря на то, что исследованию реакции формальдегида с фенолом посвящено очень большое число работ, интерес исследователей к этому вопросу не уменьшается. Это объясняется тем, что точный механизм и кинетические закономерности реакции до сих пор полностью не установлены. Результаты большинства исследований приведены и обобщены в ряде известных монографий [1, 2 и др.] Большинство опубликованных работ посвящено изучению механизма реакции фенола с формальдегидом, вопросам кинетики посвящено значительно меньше работ.

При изучении кинетики реакции гидроксиметилирования применялись катализаторы различного характера — щелочи, кислоты, амины и др. Скорость реакции в большинстве работ оценивалась по изменению содержания свободного формальдегида в реакционной смеси. Мнения исследователей относительно порядка реакции гидроксиметилирования расходятся. Например, по Джонсу [3] 45 % объема реакции идет по первому порядку. Гольдблум [4] считает, что его экспериментальные данные более соответствуют реакции второго порядка. Дебинг и др. [5] считают, что их данные не соответствуют ни первому, ни второму порядкам реакции.

Изучение кинетики реакции гидроксиметилирования осложняется тем, что с формальдегидом реагируют также монометилльные производные фенола, представляющие первичные продукты гидроксиметилирования фенола. При этом скорость реакции монометилльных производных фенола с формальдегидом, как показали Фримен и Льюис [6], отличается от скорости реакции

гидроксиэтилирования оксибензола. Интересные данные по кинетике реакции гидроксиэтилирования приведены в работах Завицас и др. [7, 8]. В указанных выше исследованиях формальдегид был использован в виде формалина. Таким образом кинетика реакции гидроксиэтилирования изучалась в присутствии значительного количества воды.

Экспериментальная часть

В настоящей работе кинетика реакции гидроксиэтилирования оксибензола изучалась в безводной среде. Источником формальдегида являлся комплекс оксибензола с формальдегидом. Способ приготовления раствора формальдегида в оксибензоле описан в статье Кийслера и Рейспере [9]. В работе были использованы комплексы с молярным соотношением фенол:формальдегид = 1:1 до 2:1. В дальнейшем составили смеси с большим молярным соотношением фенола к формальдегиду путем добавления фенола к комплексу. В качестве катализатора была использована твердая гидроокись натрия.

Опыты гидроксиэтилирования проводились в трехгорлой колбочке емкостью 200 мл, снабженной мешалкой и термометром. Температура реакционной смеси поддерживалась $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Скорость реакции гидроксиэтилирования определялась по уменьшению содержания свободного формальдегида в реакционной смеси. Содержание свободного формальдегида определялось по известному гидроксилламинному методу.

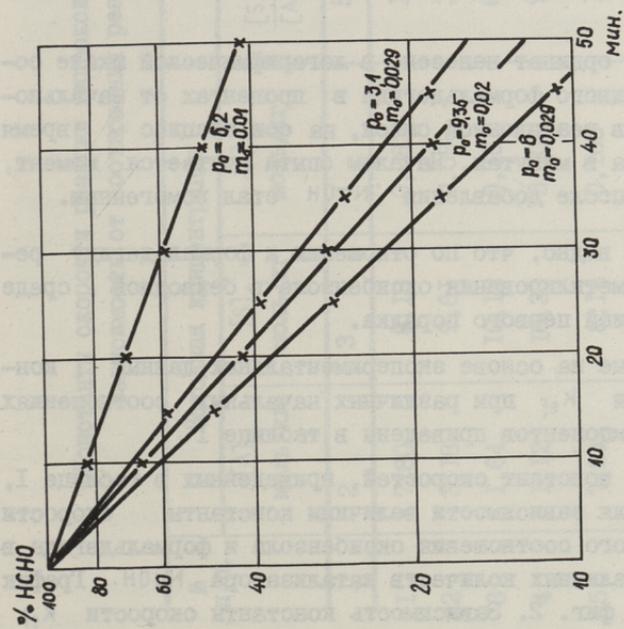
Исходные молярные соотношения компонентов в реакционной смеси обозначены следующим образом:

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

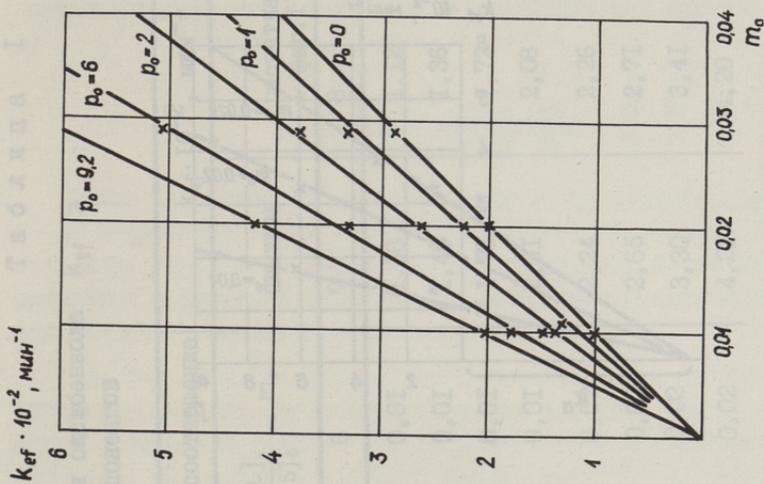
где $[S]_0$, $[A]_0$ и $[L]_0$ — исходные концентрации соответственно оксибензола, формальдегида и гидроокиси натрия.

Исследование кинетики гидроксиэтилирования оксибензола проводилось при $m_0 = 0,01; 0,02; 0,0286$ и $0,1$.

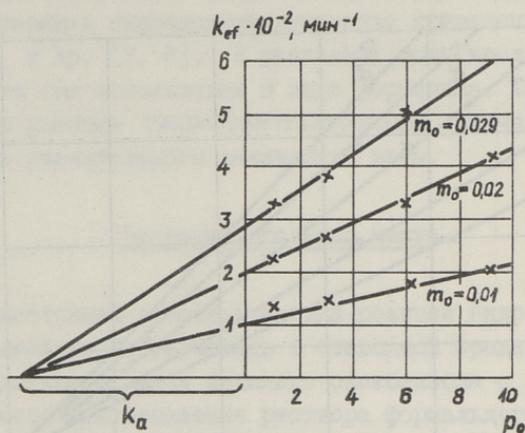
Соотношение p_0 варьировалось в пределах от 1 до 9. Результаты опытов приведены в виде графиков на фиг. 1. На



Фиг. 1. Зависимость содержания формальдегида от продолжительности реакции



Фиг. 2. Зависимость эффективной константы скорости (K_{ef}) от соотношения гидроокиси натрия к оксобензолу при различных p_0 .



Фиг. 3. Зависимость эффективной константы скорости ($k_{\text{эф}}$) от исходного молярного соотношения оксибензола и формальдегида в присутствии различных количеств катализатора.

графике на оси ординат нанесено в логарифмической шкале содержание свободного формальдегида в процентах от начального содержания в реакционной смеси, на оси абсцисс — время от начала опыта в минутах. Началом опыта считается момент, когда раствор после добавления NaOH стал гомогенным.

На фиг. 1 видно, что по отношению к формальдегиду реакция гидроксиметилирования оксибензола в безводной среде является реакцией первого порядка.

Вычисленные на основе экспериментальных данных константы скорости $k_{\text{эф}}$ при различных начальных соотношениях реагирующих компонентов приведены в таблице I.

На основе констант скоростей, приведенных в таблице I, составлен график зависимости величины константы скорости $k_{\text{эф}}$ от молярного соотношения оксибензола и формальдегида в присутствии различных количеств катализатора NaOH . График представлен на фиг. 2. Зависимость константы скорости $k_{\text{эф}}$ от соотношения гидроксид натрия : оксибензол при различных

Т а б л и ц а I

Константы скорости реакции гидроксиметилирования оксифенола
 $k_{\text{эф}}$ в
 зависимости от соотношения реагирующих компонентов

№ п.п.	Исходная концентрация			Молярное соотношение		$k_{\text{эф}} \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	опытная	расчетная, (фиг. I)
	[A] ₀ моль/кг	[S] ₀ моль/кг	[L] ₀ моль/кг	$\frac{[S]_0}{[A]_0} = p_0$	$\frac{[L]_0}{[S]_0} = m_0$			
I	2	3	4	5	6	7	8	
I	7,80	8,10	0,082	1,05	0,01	1,38	1,12	
2	3,18	9,61	0,096	3,02	0,01	1,49	1,36	
3	1,64	10,12	0,101	6,16	0,01	1,78	1,72	
4	1,12	10,30	0,103	9,20	0,01	2,01	2,08	
5	7,84	8,14	0,163	1,03	0,02	2,24	2,26	
6	3,20	9,60	0,192	3,0	0,02	2,65	2,71	
7	1,68	10,10	0,202	6,0	0,02	3,30	3,41	
8	1,10	10,31	0,206	9,35	0,02	4,22	4,20	

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
9	7,40	8,30	0,238	I, IO	0,0286	3,32	3,23
IO	3, II	9,65	0,276	3, II	0,0286	3,77	3,90
II	I,68	IO, IO	0,288	6,0	0,0286	5,07	4,90
I2	7,89	8, IO	0,8IO	I,03	0, I	9,9	II,2
I3	3, I8	9,6I	0,96I	3,02	0, I	I5,4	I3,6
I4	I,55	IO, I5	I,0I5	6,50	0, I	I9,3	I7,6

начальных молярных соотношениях оксибензола к формальдегиду p_0 представлена на фиг. 3.

Обсуждение результатов

Нами показано, что константа скорости первого порядка k_{ef} некаталитической реакции гидроксиметилирования (РГМ), найденная по скорости изменения концентрации формальдегида, находится в линейной зависимости от молярного соотношения компонентов, имеющих в системе [9].

Из фиг. 2 и 3 следует, что константа скорости РГМ оксибензола, катализованной гидроокисью натрия, также находится в линейной зависимости от молярного соотношения компонентов, имеющих в системе. Зависимость выражается следующей формулой:

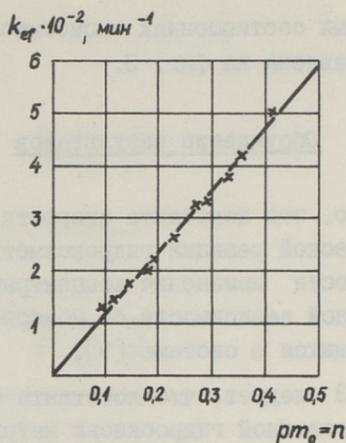
$$k_{ef} = k m_0 (p_0 - K_0) = k m_0 p = k n, \quad (I)$$

где m_0 — начальное молярное соотношение $\text{NaOH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$,
 p_0 — начальное молярное соотношение $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_2\text{O}$,
 $m_0 p = n$ — приведенное молярное соотношение $\text{NaOH} : \text{CH}_2\text{O}$,
 K_0 — эмпирически найденная константа,
 k — характерная константа скорости системы при $m_0 = 1$ и $p = 1$).

Вычисленные по формуле (I) и найденные опытным путем значения k_{ef} приведены в таблице I. На фиг. 4 представлена зависимость k_{ef} от приведенного молярного соотношения. Значения констант k и K_0 следующие:

$$k = 11,76 \cdot 10^{-2} \quad \text{и} \quad K_0 = -8,5.$$

А.А.Завицасом [7] показано, что в водных растворах скорость РГМ оксибензола в присутствии гидроокиси натрия (реакция в общем второго порядка) определяется концентрациями фенолятного иона и формальдегида в мономерной форме. Для той же реакции в безводной среде константа скорости, найденная по формальдегиду, зависит от начального молярного соотношения $\text{NaOH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Константа скорости зависит также от соотношения $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_2\text{O}$, но с учетом поправки в виде константы K_0 . Предполагая, что и в безводной среде скорость РГМ оксибензола определяется концентрациями фе-



Фиг. 4. Зависимость эффективной константы скорости (k_{ef}) от приведенного соотношения гидроокиси натрия к формальдегиду.

нолятного иона и формальдегида в мономерной форме, можно сделать заключение, что эмпирически найденная константа K_D учитывает количество мономерной формы формальдегида. Молярное соотношение NaOH –оксигбензол определяет концентрацию фенолятного иона.

Выводы

1. Изучена реакция гидроксиметилирования оксигбензола в безводной среде в присутствии гидроокиси натрия при 60°C .
2. На основе опытных данных можно сделать вывод, что реакция гидроксиметилирования при изученных условиях является реакцией первого порядка по отношению к формальдегиду.
3. В изученных пределах величина константы скорости k_{ef} находится в линейной зависимости от исходных молярных соотношений оксигбензола к формальдегиду и гидроокиси натрия к фенолу.

Литература

1. K. H u l t z s c h. Chemie der Phenolharze. Springer Verlag, (1950).

2. P.W. M a r t i n. The Chemistry of Phenolic Resins. (1956).
3. T.T. J o n e s. J. Soc. Chem. Ind., 65, 264 (1946).
4. K.B. G o l d b l u m. J. Soc. Chem. Ind., 69, 102 (1950).
5. L.M. D e b i n g, G.E. M u r r a y, R.J. S c h a t z. Ind. Eng. Chem., 44, 356 (1952).
6. J.H. F r e e m a n, C.W. L e w i s. J. Am. Chem.Soc., 76, 2080 (1954).
7. A.A. Z a v i t s a s. Journ. of Polymer Science, Part A-1, 6, 2533 (1968).
8. A.A. Z a v i t s a s, R.D. B e a u l i e n, J.R. L e b l a n c. Journ. of Polymer Science, Part A-1, 6, 2541 (1968).
9. К.Р. К и й с л е р, А.А. Р е й с п е р е. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 311, 17 (1971).

K.Kisler, H.Silland, E.Alas

An Investigation of Kinetics of Hydroxy-
methylation Reaction of Hydroxybenzene

Summary

The hydroxymethylation reaction between hydroxybenzene and formaldehyde at 60°C in water-free medium in the presence of sodium hydroxide has been studied.

It has been established that the reaction in investigated conditions is the first order reaction for formaldehyde. The linear dependence between experimental velocity constants and initial molar ratios of components has been obtained.

УДК 542.943

М.Д. Миккал, Х.Т. Раудсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение XI

Исследование катализаторов из двуокиси ванадия
на некоторых носителях в процессе окисления
насыщенных углеводородов

Чистая двуокись ванадия является селективным и достаточно активным катализатором в процессе окисления низших алканов (пропана, бутана, пентана и др.) в уксусную кислоту [1, 2, 3]. Недостатками этого катализатора являются: сложное приготовление катализатора, низкая производительность и высокая стоимость самого катализатора.

Целью настоящей работы было исследование возможностей повышения активности катализатора, в пересчете на единицу активного вещества, двуокиси ванадия. Изучены каталитические свойства двуокиси ванадия на некоторых кремнийсодержащих носителях в процессе окисления алканов.

Экспериментальная часть

Опыты окисления пропана были проведены на установке, которая описана в нашей предыдущей работе [3].

Приготовление катализаторов. Носителями служили нормальный кварцевый песок для испытания качества цемента

(ГОСТ 6139-52) и гранулированный силикагель марки КСК или ШСК.

Песок просеивали, отбирая фракцию 0,5 - 1 мм. Силикагель просеивали, отбирая фракцию 1-2 мм. Песок и силикагель для удаления примесей были прокипячены 10 %-ным раствором соляной кислоты до исчезновения ионов Fe^{++} и до исчезновения ионов Cl^- в промывной воде и высушены.

1. Двуокись ванадия на кварцевом песке

Катализатор был приготовлен сплавлением соответствующих количеств пятиоксида ванадия (марки "ч.д.а.") и кварцевого песка при 700 - 750 °С. Гранулированием полученного сплава, высеиванием фракции 1 - 2 мм и восстановлением пропаном при температуре 380 - 400 °С получали обычно катализатор, содержащий больше окислов ванадия, чем в исходной смеси. Например, при сплавлении смеси из двух частей пятиоксида ванадия и 3 частей кварцевого песка получали катализатор, содержащий примерно 50 % окиси ванадия.

2. Двуокись ванадия на силикагеле

Катализатор изготовляли пропитыванием силикагеля насыщенным раствором шавелевокислого ванадила, который получали нагреванием пятиоксида ванадия шавелевой кислотой. После высушивания полученного катализатора соли ванадила разлагали нагреванием катализатора при 280 - 300 ° без доступа воздуха. При повторном проведении операции пропитывания и разложения получают катализатор, содержащий 30 - 35 % двуоксида ванадия. Изготовление катализатора на силикагеле несложное: отпадает высокотемпературная обработка, сплавление, измельчение и просеивание катализатора в герметичной аппаратуре из-за ядовитости пылеобразной пятиоксида ванадия.

Определение активности катализаторов было проведено исследованием каталитических свойств катализатора при температурах 245, 265, 285 °С при окислении технического пропана (содержание пропана 95 %). При этом нормальной активностью катализатора считалась активность, которую он имел после 8-часовой работы, когда активность его существенно не изменялась в ходе дальнейшего процесса окисления.

Т а б л и ц а I

Окисление пропана на катализаторах из двуокиси ванадия на песке.
Исходный газ: 20 % пропана, 80 % воздуха. Время контакта 20 сек.

Состав катали- загора, %	Время с начала работы катали- загора, час	Темпе- ратура, °C	Выход продуктов окисления				Содержа- ние O ₂ в выходя- щих газах, %	Степень окисле- ния, %	Селек- тив- ность %
			кислоты	CO	CO ₂	Содержание O ₂ в выходящих газах, %			
ОКСИ- ВАН- ДИЯ	песок		в экв. на моль исход- ного пропа- на	г на литр катали- загора в час	в молях на моль исход- ного пропана	в молях на моль исход- ного пропана			
9,8	90,2	265	0,0076	0,74	0,006	-	15,0	1,4	50
35	65	265	0,078	6,9	0,184	0,0845	6,4	14,2	55
		285	0,076	6,7	0,282	0,128	3,6	16,7	45
50	50	265	0,106	9,6	0,224	0,106	5,4	18,0	57
		285	0,111	10,1	0,308	0,154	0,8	22,8	49
67	33	265	0,0995	8,9	0,300	0,139	2,0	19,3	50

Т а б л и ц а 2

Окисление пропана на катализаторах из двуокиси ванадия на силикагеле.
Исходный газ: 20 % пропана, 80 % воздуха. Время контакта 20 сек.

Количество двуокиси ванадия на силикагеле, %	Время с начала работы катали- затора, часы	Темпе- ратура, °C	Выход продуктов окисления				Содержа- ние O ₂ в выходя- щих газах, %	Степень окисле- ния, %	Селек- тивность, %
			CO		CO ₂				
			в экв. на моль исход- ного пропа- на	г на литр катали- затора в час	в молях на моль исходно- го про- пана	в молях на моль исходно- го про- пана			
12	8	245	0,006	0,6	0,060	0,040	14,0	3,7	16
	12	265	0,008	0,7	0,205	0,101	7,9	10,0	8
	14	185	0,009	0,8	0,360	0,120	2,3	17,0	5
30	10	265	0,086	7,5	0,242	0,117	5,0	17,7	48
	12	285	0,086	7,5	0,316	0,128	0,6	20,2	40
35	10	265	0,082	7,2	0,195	0,103	6,0	15,4	53
	14	285	0,093	8,2	0,360	0,160	0,2	23,0	40

* Опыты на катализаторе с низким содержанием двуокиси ванадия проведены при времени контакта 60 сек.

Таблица 3

Производительность разных катализаторов, содержащих двуокись ванадия в процессе окисления пропана в уксусную кислоту.
Исходный газ: 20 % пропана, 80 % воздуха, время контакта 20 сек.

Катализатор	Содержание окислов ванадия, %	Содержание окислов ванадия, г/л катализатора	Насыщенный вес катализатора, кг/м ³	Температура °С	Производительность катализатора (выход кислоты)		Степень окисления, %	Селективность, %
					в г на I л катализатора в час	в г на I кг окиси ванадия в час		
V ₂ O ₅ на силикагеле	35	220	630	285	8,4	38,0	23,0	41
V ₂ O ₅ на песке	50	550	1100	285	10,1	18,5	22,8	48
V ₂ O ₅ сплавленный (без носителя)	100	1590	1590	265	9,3	5,9	20,0	49

Результаты опытов изложены в таблицах I и 2. Результаты опытов показывают, что инертный носитель не понижает селективность катализатора из двуокиси ванадия на песке, даже при высоких содержаниях носителя. На ванадиево-силикагелевом катализаторе при низком содержании двуокиси ванадия (12 %) для повышения степени окисления увеличивали время контакта и температуру окисления. Но при этих опытах селективность падала ниже 10 %. С увеличением количества двуокиси ванадия на силикагеле до 30 - 35 % селективность катализатора повышается до 40 - 50 %.

От содержания инертного носителя повышается оптимальная температура окисления, что по-видимому объясняется тем, что местный перегрев катализатора меньше, чем на катализаторе из сплавленной двуокиси ванадия. Степень окисления пропана повышается с увеличением количества двуокиси ванадия в катализаторе.

Активности катализаторов, содержащих 30 - 35 % двуокиси ванадия на силикагеле и 50 % двуокиси ванадия на песке, существенно не отличаются от активности катализатора, состоящего из двуокиси ванадия без носителя.

В таблице 3 изложены производительность разных катализаторов, содержащих двуокиси ванадия. Из этих результатов видно, что при одинаковой степени окисления и селективности производительность уксусной кислоты, в пересчете на единицу активного вещества, двуокиси ванадия, увеличивается уменьшением количества двуокиси ванадия на носителе. Например, выход уксусной кислоты, полученной на катализаторе, 30-35 % двуокиси ванадия на силикагеле, примерно 6 раз выше, чем выход уксусной кислоты на катализаторе из двуокиси ванадия без носителя.

Катализаторы из двуокиси ванадия на кремнийсодержащих носителях, особенно катализаторы на силикагеле, пригодны для окисления низших насыщенных углеводородов в уксусную кислоту.

В ы в о д ы

I. Подходящими носителями для двуокиси ванадия в процессе окисления насыщенных углеводородов оказались кремний-

содержащие носители, кварцевый песок и гранулированный силикагель.

2. Оптимальное содержание двуокиси ванадия на этих носителях было 50 % двуокиси ванадия на песке и 30-35 % двуокиси ванадия на силикагеле.

3. Производительность катализатора, содержащего 30 - 35 % двуокиси ванадия на силикагеле, примерно в 6 раз выше производительности сплавленной двуокиси ванадия, в пересчете на активное вещество.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Авт. свид. № I66670 (1964).

2. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, стр. 61 (1965), № 236, стр. 51 (1966).

3. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйноборн. Труды ТПИ, серия А, № 299, стр. 3, II (1970).

M.Mikkal, H.Raudsepp

Catalytic Oxidative Destruction of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XI

Investigation of Vanadium Dioxide Catalysts
on Some Carriers in Oxidation of Saturated
Hydrocarbons

Summary

The methods of preparing of vanadium catalysts on silica gel and quartz sand are described. The catalysts are investigated in catalytic gas-phase oxidation of propane at 245, 265 and 285°C. The optimum quantity of VO_2 on sand was 50% and on silica gel 30-35%. It is shown that the productivity recalculated to active substance of VO_2 -silica gel catalyst containing 30-35% VO_2 is approximately six times higher than that of melted VO_2 catalyst.

УДК 542.943

И.Р. Эйнборн, Х.Т. Раудсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение XII

Исследование срока службы ванадиево-силика-
гелевых катализаторов

В наших работах [1-8] показано, что двуокись ванадия являлась селективным катализатором при газофазном окислении предельных углеводородов: пропана, бутана, пентана, гексана и 2, 2, 4-триметилпентана в карбоновые кислоты. В сообщении XI [9] изучалась возможность понижения стоимости катализатора и повышения его активности и механической прочности нанесением двуокиси ванадия на кварцевый или силикагелевый носитель. Выяснилось, что ванадиево-силикагелевый катализатор, содержащий 30-35 % двуокиси ванадия, имеет, примерно, такую же активность, как катализатор из чистой двуокиси ванадия.

Наши опыты показали, что при окислении углеводородов при температуре 200-300 °C катализатор из VO_2 постепенно окисляется до V_2O_5 . Активность катализатора одновременно снижается.

В настоящей статье приводятся некоторые результаты исследования срока службы ванадиево-силикагелевых катализаторов при газофазном окислении пропана.

Экспериментальная часть

Опыты окисления пропана были проведены в круглосуточно автоматически работающей аппаратуре. Реактором служила трубка из жаростойкого стекла диаметром 11 мм, установленная в нагревательный алюминиевый блок. В трубке находилось 5 мл катализатора с высотой слоя 95 мм. В середину катализатора была вставлена трубка для термопары, которая измеряла температуру катализатора. Исходную газовую смесь дозировали из газометра объемом 30 л через осушительную колонну с CaCl_2 при помощи калиброванного капилляра. Скорость потока газа была 0,9 л в час, условное время контакта 20 сек. по Долгову [10]. Отходящие из реактора газы проходили абсорбер с водой, где улавливались кислоты, и собирались в газометре объемом 30 л. Методы анализа и расчетов приведены в наших работах [5, 6].

При опытах использовались технический пропан с составом: 94,3 % пропана, 1,5 % этана, 2,0 % бутана и 2,2 % изобутана, технический кислород из баллонов и кислород воздуха. Методика изготовления ванадиево-силикагелевого катализатора описана в сообщении XI [9].

Первая серия опытов исследования срока службы ванадиево-силикагелевого катализатора была проведена с катализатором, содержащим 32,0 % двуокиси ванадия, в течение 100 часов работы. Исходный газ состоял из 20 % пропана и 80 % воздуха, температура опыта была 265 °C. Результаты опытов приведены в таблице I (опыты № I - 5). После 100 часов работы ванадиево-окисная часть катализатора имела следующий состав: в слое входящих газов - 57,8 % VO_2 и 42,2 % V_2O_5 ; в среднем слое - 68,7 % VO_2 и 31,3 % V_2O_5 ; в слое выходящих газов - 81,2 % VO_2 и 18,8 % V_2O_5 . Как показали результаты окисления пропана, а также анализ катализатора, катализатор после 100 часов работы содержал еще достаточное количество VO_2 и не потерял свою активность.

Следующая серия опытов проведена на катализаторе, содержащем 27,5 % двуокиси ванадия, в течение 50 часов. Целью опытов было проконтролировать, насколько незначительные изменения содержания окислов ванадия в катализаторе, которые

Т а б л и ц а I

Окисление пропана на ванадиево-сulfидном катализаторе, содержащем 32,0 и 27,5 % V_2O_5 при температуре 265 °С.
Исходный газ: 20 % пропана, 80 % воздуха

№ опыта	Продолжительность опыта в часах	Время контакта, сек	Молярное соотношение пропана и кислорода	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного пропана		Производительность катализатора (моль/л) в час		Степень окисления, %	Выход кислот теоретического, %	
				CO	CO ₂	в г на л катализатора	в г на кг оксидов ванадия			
1	2	23,2	1:0,840	0,009	0,295	0,138	0,78	3,05	15,1	6,7
2	10	22,5	1:0,815	0,094	не определены		8,20	32,00	-	-
3	30	17,5	1:0,815	0,075	0,296	0,179	8,40	32,80	20,9	36,0
4	74	18,4	1:0,865	0,083	0,257	0,199	8,51	33,30	19,8	27,3
5	100	19,7	1:0,893	0,097	0,284	0,184	9,70	37,90	22,1	44,0
6	2	21,0	1:0,894	0,072	0,302	0,135	6,53	29,70	19,4	37,0
7	18	19,9	1:0,840	0,083	0,302	0,117	8,03	36,60	19,5	42,5
8	40	20,1	1:0,840	0,093	0,330	0,128	8,86	40,30	21,5	43,1
9	50	20,9	1:0,840	0,094	0,340	0,137	8,64	39,30	22,2	42,4

Таблица 2

Окисление пропана на ванадиево-силицидгелевом катализаторе, содержащем 32,0 и 10,0 % V_2O_5 при температуре 265 °С.
Исходный газ: 20 % пропана, 40 % воздуха, 40 % кислорода

№ опыта	Продолжительность опыта в часах	Время кон- такта, сек	Молярное соотношение пропана и кисло- рода	Выход продуктов окис- ления в молях на моль исходного пропана		Производительность катализатора (кис- лот) в час		Степень окисле- ния, %	Выход кислот от теорети- ческого, %
				кислоты	CO CO_2	в г на л катали- загора	в г на кг окислов ванадия		
10	2	19,5	1:2,38	0,121	не определя- лись	12,2	47,7	-	-
11	50	19,8	1:2,39	0,151	0,925	0,465	59,8	56,4	26,8
12	92	20,2	1:2,32	0,155	0,906	0,455	61,0	55,7	27,9
13	140	20,1	1:2,36	0,165	0,858	0,460	63,3	55,0	30,0
14	204	19,9	1:2,46	0,144	0,850	0,439	14,4	52,5	27,4
15	235	20,0	1:2,42	0,019	0,300	0,121	1,9	15,3	12,4
16	2	19,7	1:2,33	0,023	0,235	0,068	2,2	11,7	20,1
17	42	20,1	1:2,34	0,013	0,212	0,065	1,2	10,2	13,2
18	104	19,6	1:2,33	0,012	0,233	0,077	1,2	11,2	11,1
19	160	19,8	1:2,37	0,010	0,273	0,086	0,9	12,6	7,9
20	222	20,0	1:2,35	0,011	0,225	0,070	1,1	10,6	10,8
21	290	19,9	1:2,33	0,011	0,260	0,098	1,1	12,7	8,9

могут появляться при изготовлении катализатора в производственных условиях, влияют на его активность. Результаты опытов приведены в таблице I (опыты № 6 - 9). Из результатов вытекает, что незначительные колебания в составе катализатора мало влияют на активность ванадиево-силикагелевого катализатора.

Как показали результаты предыдущих опытов, при увеличении содержания кислорода в исходном газе можно добиться более высоких процентов конверсии, выходов кислот и производительности катализатора [5 - 8], что имеет существенное значение при производстве кислот в промышленных условиях.

Следующие опыты исследования срока службы катализатора были проведены с исходным газом, содержащим 20 % пропана, 40 % воздуха и 40 % кислорода. Использовали катализатор, содержащий 32,0 % (опыты № 10 - 15) и 10,0 % (опыты № 16 - 21) двуокиси ванадия на силикагеле. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Результаты опытов № 10 - 15 с катализатором 32,0% V_2O_5 на силикагеле показали, что при повышенном содержании кислорода в исходном газе ванадиево-силикагелевый катализатор имел более высокую активность. Степень окисления пропана была в среднем 55,0 % с выходом кислот в среднем 27 - 30 % от теоретического выхода. Производительность катализатора была 15 - 16 г кислот на 1 л катализатора в час или в среднем 60 г кислот на 1 кг окислов ванадия. Активность катализатора сохранялась в течение примерно 200 часов.

Как показали результаты опытов № 1 - 9, уменьшение содержания V_2O_5 с 32,0 до 27,5 %, т.е. на 14,1 % существенно не влияло на производительность и активность катализатора. Следующую серию опытов провели с катализатором, содержащим 10,0 % V_2O_5 на силикагеле. Результаты опытов показали, что активность и селективность такого катализатора значительно ниже, чем при предыдущих опытах. При уменьшении содержания V_2O_5 в 3,2 раза уменьшалась производительность катализатора более чем в 10 раз. Но и такой низкопроизводительный катализатор сохранял свою активность в течение длительного времени.

В заводских аппаратах катализатор подвергается значительно большим механическим нагрузкам, чем в лаборатории. В связи с этим необходимо отметить, что исследуемый ванадиево-силикагелевый катализатор имел высокую механическую прочность, не разрушался и не терял свою механическую прочность под действием процессов, протекающих на его поверхности. По результатам опытов можно сказать, что такой катализатор вполне применим в производственных условиях.

В ы в о д ы

1. Ванадиево-силикагелевый катализатор, содержащий 30 - 35 % двуокиси ванадия на силикагеле, является активным катализатором окисления предельных углеводородов в газовой фазе.

2. Ванадиево-силикагелевый катализатор, содержащий примерно 30 % двуокиси ванадия на силикагеле имеет достаточно длинный срок службы - примерно 200 часов.

3. Ванадиево-силикагелевый катализатор не теряет свою высокую механическую прочность под действием окислительных процессов на его поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Авт.свид. № I66670 (I964).

2. М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 49, I965.

3. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 6I, I965.

4. М. Миккал, Х. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 236, 5I, I966.

5. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды ТПИ, серия А, № 270, 73, I969.

6. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды ТПИ, серия А, № 299, 3, I970.

7. Х.Т. Р а у д с е п п, И.Р. Э й н б о р н. Труды
ТПИ, серия А, № 299, II, 1970.

8. Х.Т. Р а у д с е п п, И.Р. Э й н б о р н. Труды
ТПИ, серия А, № 299, 23, 1970.

9. М.Д.М и к к а л, Х.Т. Р а у д с е п п. См. наст.
сб. стр. 137.

Ю. Б.Н. Д о л г о в, Катализ в органической химии.
Госхимиздат, Л., 1959, стр. 195.

I. Einborn, H. Raudsepp

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XII

Investigation in Life-Time of Vanadium
Silica Gel Catalysts

Summary

The life-time of silica gel supported vanadium oxide catalysts, containing 10,0, 27,5 and 32,0% VO_2 on silica gel, was investigated in gas-phase oxidation of propane.

It was found that the vanadium silica gel catalyst, containing approximately 30% VO_2 on silica gel, had high mechanic strength and quite long life-time - about 200 hours. VO_2 -silica gel was found to be the selective catalyst in gas phase oxidation of saturated hydrocarbons for lower carboxylic acids.

Ю.Х.Рюнка, И.Р.Эйнборн, Х.Т.Рaudсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение XIII

Математическое описание каталитического
окисления гексана на катализаторе VO_2
в газовой фазе

Результаты исследования процесса каталитического окисления гексана на катализаторе VO_2 в газовой фазе опубликованы нами ранее [1]. В настоящей работе поставлена цель формализации представленной информации в виде математической модели изучаемого процесса. Поскольку механизм данного процесса является очень сложным, то аналитическое описание процесса не оказывается возможным ввиду неизвестности большинства физико-химических величин, таких как коэффициенты скорости и разряды реакции, энергии активации, коэффициенты равновесия и т.д. Из-за этого обстоятельства приходится прибегать к статистическим приемам обобщения имеющейся информации [2, 3]. Хотя такой подход не раскрывает физико-химическую сущность комплекса явлений при исследуемом процессе, обобщение имеющихся данных даст возможность оценить выходы продуктов окисления при определенных условиях в предсказываемом доверительном интервале.

В настоящей статье отыскивается модель процесса в виде уравнения регрессии второй степени

$$y = b_0 + \sum_i b_{1i} x_i + \sum_i b_{2i} x_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

где y - зависимая переменная (выход процесса),
 b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} - коэффициенты регрессии,
 x_i - независимые переменные.

Учитывая физическую и химическую сущность процесса, выбираем независимыми переменными x_i 3 параметра процесса, имеющие наиболее существенное значение:

- x_1 - температура окисления, °С,
- x_2 - условное время контакта (окисления) по Долгову, сек.
- x_3 - молярное соотношение кислорода и гексана в исходной газовой смеси, моль/моль.

Выходами y_n , которые определяются совокупностью независимых параметров x_i , принимается 6 зависимых параметров, для каждого из которых требуется определить коэффициенты уравнения регрессии. Выбранные зависимые переменные, численные значения которых непосредственно были определены при опытах, следующие:

- y_1 - выход кислот в молях на один моль исходного гексана, моль/моль,
- y_2 - производительность катализатора, количество кислот в граммах на I л катализатора в I час,
- y_3 - выход CO_2 в молях на I моль исходного гексана, моль/моль,
- y_4 - выход CO в молях на I моль исходного гексана, моль/моль,
- y_5 - степень окисления гексана, %,
- y_6 - выход кислот от теоретического, %.

Интервалы варьирования независимых переменных в опытах представлены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Интервалы варьирования независимых переменных

№ п.п.	Переменная	Единица измерения	Обозначение	Нижний предел	Верхний предел
1	Температура	°С	x_1	205	286
2	Условное время контакта (окисления) по Долгову	сек.	x_2	10,5	34,2
3	Молярное соотношение кислорода и гексана в исходной газовой смеси	моль/моль	x_3	0,765	2,37

Значения коэффициентов регрессии b_i уравнения (2) для U_n

$i \setminus n$	1	2	3	4	5	6
11	-0,000037	-0,002471	-0,000059	-0,00005	-0,002992	-0,001635
22	-0,000159	-0,01493	-0,000274	0,006375	-0,01665	0
33	-0,004201	-0,001257	0,0653	0,04652	1,6618	-6,05775
12	0	0,005278	-0,000107	-0,000189	-0,004613	0,02133
13	-0,000045	0,028275	0,00346	0,00289	0,09384	-0,01535
23	0	-0,44058	-0,003023	-0,007318	-0,19408	-0,0623
1	0,01783	1,00186	0,03054	0,0277	1,5278	-0,21264
2	0,01052	-0,13432	0,04398	0,06969	2,22172	-4,38878
3	0,18668	1,9504	-0,63303	-0,4865	-12,7155	18,6913
0	-2,267	-106527	-4,041	-4,034	-205,425	164,648

Статистические характеристики для полученных уравнений регрессии (2)

№	Показатель	Обозначение	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
1	Математическое ожидание переменной	\bar{y}_n	0,106	6,65	0,412	0,214	13,99	41,21
2.	Среднее квадратичное отклонение для всех опытов	σ_{yn}	0,0464	2,2	0,201	0,133	6,41	14,69
3	Среднее квадратичное отклонение для параллельных опытов	S_{yn}	0,0036	0,3563	0,011	0,0066	0,114	1,8863
4	Остаточное среднее квадратичное отклонение для уравнения (2)	S_{oyn}	0,016	1,148	0,0424	0,0276	1,35	4,22
5	Коэффициент корреляции для уравнения (2)	R_n	0,947	0,884	0,982	0,982	0,982	0,965
6	Доверительные пределы с вероятностью 0,95 для переменной, найденной по уравнению (2)	$\pm \epsilon_n$	0,0106	0,6986	0,0282	0,0184	0,90	2,814

Вид полученных шести уравнений регрессии следующий:

$$y_n = b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_0 \quad (2)$$

(n = 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Коэффициенты для уравнений регрессии (2) были рассчитаны при помощи ЭВМ "Минск 22" методом наименьших квадратов, используя результаты 46 опытов [1]. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 4

Сравнение опытных данных окисления гексана с рассчитанными по уравнению (2)

{ Значения индексов: оп - опытный, р - расчетный)

Переменная	Опыт № 6	Опыт №14	Опыт №23	Опыт №35	Опыт №46
x ₁	245	245	245	225	205
x ₂	21,0	26,2	20,4	22,1	32,9
x ₃	0,765	1,52	1,83	1,085	2,37
У _{1оп}	0,076	0,168	0,156	0,110	0,085
У _{1р}	0,085	0,149	0,155	0,115	0,084
У _{2оп}	7,77	8,50	7,54	8,10	4,96
У _{2р}	7,95	7,94	7,83	8,23	4,34
У _{3оп}	0,280	0,423	0,608	0,292	0,166
У _{3р}	0,300	0,431	0,631	0,306	0,192
У _{4оп}	0,166	0,233	0,367	0,137	0,062
У _{4р}	0,154	0,210	0,359	0,141	0,074
У _{5оп}	10,0	16,0	21,3	10,8	6,6
У _{5р}	10,43	15,67	21,75	11,3	7,3
У _{6оп}	38,2	49,3	36,7	50,9	64,0
У _{6р}	38,39	48,15	36,19	51,0	58,9

Статистические характеристики для полученных уравнений регрессии представлены в таблице 3.

Для наглядного представления применимости уравнения (2) в таблице 4 приведены результаты вычисления значений выходных величин y ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) по уравнению (2) и результаты экспериментального определения y при тех же условиях для 5 опытов.

Хотя уравнения регрессии были выведены на базе серии экспериментов, не планированных для получения уравнений регрессии второй степени, полученные уравнения дали возможность с достаточной точностью (см. таблицу 4) вычислить величины зависимых переменных при определенных условиях проведения процесса окисления гексана.

Анализ полученных уравнений свидетельствует о существенной кривизне поверхностей отклика для всех выходных величин, что в свою очередь указывает на сложную природу комплекса явлений, протекающих в исследуемой реакции.

В ы в о д ы

Использование математической обработки экспериментальных данных разработаны 6 уравнений, описывающих зависимости 6 зависимых переменных от 3 независимых переменных при газофазном окислении гексана на катализаторе V_2O_5 .

Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды ТПИ, серия А, № 299, 1970, стр. II.

2. С.Р. Рао. Линейные статистические методы и их применение. Изд. "Наука", 1968.

3. Д. Худсон. Статистика для физиков. Изд. "Мир" 1967.

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XIII

Mathematical Description of Catalytic Vapor-Phase Oxidation of Hexane on VO_2 Catalyst

Summary

By means of mathematical treating of experimental data regression equations were found, describing process of catalytic vapor-phase oxidation of *n*-hexane on VO_2 catalyst.

В последнее время в газовой хроматографии часто применяются методы расчета величин удерживания органических веществ по правилу аддитивности значений групповых структурных элементов или их валентных связей [1,2]. Однако, что же такое удерживание вопроса о взаимном влиянии структурных элементов в молекуле, расчеты имеют приближенный характер и удовлетворительная точность достигается лишь в простых случаях.

Тем не менее, такие ориентировочные величины весьма облегчают задачу идентификации неизвестных соединений и находят применение в практике кинетической газовой хроматографии, в условиях программирования температуры или когда не получается. Это обусловлено тем, что воспроизводимость самих программированных индексов, ибо их величина во многом зависит от рабочих параметров: от начальной температуры и скорости программирования, длины колонки, скорости газ-носителя и т.д. Однако, учитывая возрастание значения газовой хроматографии с программированием температуры при анализе сложных смесей, необходимость в таких методах видна очевидна.

В данной работе авторами рассмотрены результаты взаимности предсказанных программированных индексов удерживания (индексов Ковача) применительно к форману, а также их методам (MS) и триметилсилилонам (TMS) образам в следующих ва-

УДК 543.544.45:547.56

Х.А. Кундель, Ю.Э. Лилле

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ И
ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ ФЕНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ
В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С
ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

В последнее время в газовой хроматографии часто применяются методы расчета величин удерживания органических веществ по правилу аддитивности вкладов групповых структурных элементов или же валентных связей [1,2]. Ясно, что при таком упрощении вопроса о взаимном влиянии структурных элементов в молекуле, расчеты имеют приближенный характер и удовлетворительная точность достигается лишь в простейших случаях.

Тем не менее, такие ориентировочные величины намного облегчают задачу идентификации неизвестных соединений и находят применение в практике изотермической газовой хроматографии, в условиях программирования температуры ими пока не пользуются. Это обусловлено меньшей воспроизводимостью самих программированных индексов, ибо их величина во многом зависит от рабочих параметров: от начальной температуры и скорости программирования, длины колонки, скорости газа-носителя и т.д. Однако, учитывая возрастающее значение газовой хроматографии с программированием температуры при анализах сложных смесей, необходимость в таких методах вне сомнения.

В данной работе авторы рассматривают различные возможности предсказания программированных индексов удерживания (индексов Ковача) применительно к фенолам, а также их метиловым (МЭ) и триметилсилиловым (ТМС) эфирам в следующих ра-

Т а б л и ц а I

Экспериментально определенные индексы удерживания
при программировании температуры колонки

Соединения	Индексы удерживания
Бензол	660
Метилбензол	768
Этилбензол	861
n-Бутилбензол	1060
Индан	1054
транс-Декалин	1104
цис-Декалин	1150
Нафталин	1223
Дифенил	1400
Дифенилметан	1460
Оксибензол	889
3-Метилфенол	995
3-Этилфенол	1087
Резорцин	1200
Оксибензол-ТМС	1010
3-Метилфенол-ТМС	1100
3-Этилфенол-ТМС	1200
Нафтол-2-ТМС	1570
Резорцин-ТМС	1295
Оксибензол-МЭ	896
3-Метилфенол-МЭ	1016
Резорцин-МЭ	1153
Нафторезорцин-ТМС	1771

бочих условиях: хроматограф GC-IC с детектором по теплопроводности, 10 % апиезона L на хромосорбе W 110x0,3см, программирование от 60 до 320 °C со скоростью 2 градуса в минуту, скорость потока гелия в начале программирования - 52 мл/мин при постоянном перепаде давления - 1,2 атм.

I. Метод групповых инкрементов. Исследовалась зависимость величины индекса от числа и вида функциональных групп и атомов углерода в молекуле фенола. В качестве исходных данных были использованы программированные индексы алкилрезорцинов и их эфиров, опубликованные авторами в одной из ранних работ [3]. Кроме того были дополнительно определены индексы для ряда соединений (табл. I).

В результате регрессионного анализа на электронно-вычислительной машине "Найри-С" методом наименьших квадратов (достоверность - 95 %, число данных - 60) установлена следующая зависимость:

$$J = 254n_{OH} + 233n_{Me} + 274n_{TMS} + 129C_H + 120C_B + 118C_C + 98C_M + 95C_{\sigma,p} + 82C_{\sigma} - 43, \quad (I)$$

где n_{OH} , n_{Me} , n_{TMS} - соответственно число гидроксильных, метоксильных и триметилсилоксильных групп в молекуле,

C_H , C_B - число атомов углерода в ядре нафталина и бензола,

C_C , C_M , $C_{\sigma,p}$, C_{σ} - число насыщенных атомов углерода в боковых цепях и циклах,

индексы обозначают: σ - циклический, m -, σ,p -, σ - положение боковой цепи относительно гидроксильной группы (групп).

Средняя относительная ошибка вычислений 2 %, доверительный интервал ± 66 единиц.

II. Метод родственных соединений. Влияние функциональной группы (X) на удерживание определяется по разности индексов удерживания двух соединений однотипного строения, отличающихся соответствующей группой, или:

$$J_{RX} = J_{RH} + J_X.$$

Если два соединения RX и $R'X$, имеющие одинаковые функциональные группы, близки по химическому строению и физическим свойствам (родственные соединения), то с довольно большой точностью выполняется:

$$J_{RX} = J_{RH} + J_{R'X} - J_{R'H} \quad (2)$$

III. Метод расчета по температурам кипения. Согласно классификационной схеме Юэлла и др. [4] метиловые и триметилсилиловые эфиры фенолов, с одной стороны, и неполярные неподвижные фазы (типа апиезона), с другой стороны, представляют собой квазиидеальные системы, в случае которых вещества разделяются по температурам кипения.

С учетом линейной зависимости между температурами выхода и кипения компонентов, уравнение для определения программированных индексов может быть преобразовано:

$$J_x = 100n + \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} \times 100, \quad (3)$$

где t_x , t_n и t_{n+1} — соответственно температуры кипения исследуемого вещества и двух n -парафинов с n и $n+1$ атомами углерода, причем $t_n < t_x < t_{n+1}$.

Подобные методы находят применение при расчетах как изотермических, так и программированных индексов [5,6].

IV. Метод пересчета изотермических индексов. Температуры удерживания (а следовательно и индексы) в условиях программирования температуры могут быть вычислены из изотермических данных при помощи характеристических уравнений [7]. Но, ввиду своей сложности, такой расчет несколько затруднителен. На практике предпочитают предложенное Гиохомом правило приближенных расчетов [8]: программированный индекс равен изотермическому, определенному при температуре 0,92 от температуры выхода данного компонента ($^{\circ}K$).

В таблице 2 приведены некоторые индексы, пересчитанные по этому правилу из данных работы Верли, Ковач [9]. Как видно, совпадение с экспериментальными значениями хорошее. Но, к сожалению, расчеты по этому методу далеко не всегда возможны из-за отсутствия литературных данных о соответст-

вующих индексах или о их температурных градиентах ($\frac{\partial J}{\partial T}$).

Намного больше имеется данных о температурах кипения различных веществ. Поэтому, если разделяемые компоненты образуют с неподвижной фазой системы, близкие квазиидеальным, индексы могут быть рассчитаны по методу Ш. Однако точность предсказания при этом снижается (см. табл. 2). Кроме того, уравнение (3) неприменимо для определения индексов неэтерифицированных фенолов в апиэзоновой колонке, так как в данном случае имеет место положительное отклонение от закона Рауля.

Т а б л и ц а 2

Сравнение экспериментальных и вычисленных величин
программированных индексов

Соединения	Экспериментальные	В ы ч и с л е н - н ы е	
		по температурам кипения	по изотермическим индексам
Бензол	660	638	660
Метилбензол	768	745	772
Этилбензол	861	841	867
н-Бутилбензол	1060	1042	-
транс-Декалин	1104	1060	1098
цис-Декалин	1150	1099	1147
Нафталин	1223	1209	1257
Дифенил	1400	1414	-
Оксибензол-МЭ	896	918	908
3-Метилфенол-МЭ	1016	1010	-
Резорцин-МЭ	1153	1204	-

Необходимо обратить внимание еще на то, что после соответствующих преобразований уравнения (3) можно получить выражение для расчета температур кипения компонентов, если известны их индексы удерживания:

$$t_x = t_n + \frac{J_x - 100n}{100} \times (t_{n+1} - t_n). \quad (4)$$

Учитывая, что в исследовательских целях часто применяют ректификацию эфиров алкилрезорцинов [10, 11], а в литературе отсутствуют данные о температурах их кипения, нами по уравнению (4) были вычислены ориентировочные вели-

ны температур кипения метиловых и триметилсилиловых эфиров алкилрезорцинов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Температуры кипения производных алкилрезорцинов,
вычисленные по индексам удерживания

Число атомов углерода в боковой цепи	Метиловые эфиры			Триметилсилиловые эфиры		
	5-	4-	2-	5-	4-	2-
0		2I6			234	
I	23I	230	220	239	238	238
2	245	244	235	26I	260	258
3	259	258	248	275	274	27I
4	276	273	262	288	287	283
5	290	289	278	302	300	294
6	305	304	292	3I5	3I3	305
7	320	3I8	305	328	326	3I6
8	334	33I	3I7	340	338	326
9	348	344	328	352	350	336
IO	36I	357	340	365	363	347
II	374	369	350	377	374	357
I2	386	380	36I	387	385	366
I3	397	392	372	398	395	376
I4	408	402	382	408	405	385
I5	420	4I3	392	4I8	4I5	394
I6	43I	424	402	429	426	403
I7	44I	434	4II	439	435	4I2

Сравнивая приведенную в литературе [I2] температуру кипения метилового эфира резорцина с вычисленной (соответственно 2I6,5 - 2I7,7 и 2I6 °C), следует признать совпадение удовлетворительным.

Преимуществом метода II по сравнению с IV является то, что в первом случае не предъявляют таких конкретных требований к наличию эталонных соединений или литературных данных. Для примера ниже показано определение индекса для триметилсилилового эфира нафторезорцина по нескольким схемам (в качестве родственного соединения выбраны различные вещества). Данные приведены в последовательности: R_H, R'_X, R'_H, величина вычисленного индекса (экспериментальное значение I77I).

Нафталин, 2-пропилрезорцин-ТМС, пропилбензол, I763.

Нафталин, 5-пропилрезорцин-ТМС, пропилбензол, I792.

Нафталин, 2-бутилрезорцин-ТМС, бутилбензол, I737.

Нафталин, 5-бутилрезорцин-ТМС, бутилбензол, I774.

Нафталин, 5-пентилрезорцин-ТМС, пентилбензол, I756.

2-Нафтол-ТМС, резорцин-ТМС, оксибензол-ТМС, I855.

Разброс значений объясняется тем, что в уравнении (2) пренебрегается влиянием остальной части молекулы на функциональную группу. Точность результатов зависит, в первую очередь, от выбора родственного соединения: чем ближе оно по своему строению и химико-физическим свойствам к определяемому, тем большая вероятность полученных данных.

Метод I основан на предположении о постоянстве вкладов структурных групповых элементов в величину индексов. Уравнение (I) выведено на основе данных об индексах производных резорцина (их удельный вес при выведении уравнения 0,76) с учетом характера изменений индексов в некоторых других гомологических рядах. Точность вычисленной величины индекса зависит от того, насколько соблюдается аналогия в изменении индексов производных резорцина и интересующего нас гомологического ряда.

Таким образом, для вычислений ориентировочной величины программированного индекса можно пользоваться всеми вышеописанными методами расчета. Выбор метода зависит прежде всего от наличия или отсутствия соответствующих литературных данных. Поэтому кажется, что для оценки индексов фенолов и их эфиров уравнение (I) является полезным.

З а к л ю ч е н и е

1. Дается сравнительная оценка четырем различным возможностям расчета индексов удерживания в условиях газовой хроматографии с программированием температуры.

2. Выведено уравнение для расчета программированных индексов фенолов и их метиловых и триметилсилиловых эфиров по групповым структурным инкрементам.

3. По величинам индексов удерживания вычислены температуры кипения для метиловых и триметилсилиловых эфиров алкилрезорцинов, содержащих до 17 атомов углерода в боковой цепи.

Л и т е р а т у р а

1. В.Г. Березкин. Нефтехимия, I, 169 (1961).
2. В.Г. Березкин, В.С. Кругликова. Нефтехимия, 2, 845 (1962).
3. Х.А. Кундель, Ю.Э. Лилле, Л.А. Биттер. Труды Института сланцев, вып. 19, (1972).
4. R.N. Ewell, J.M. Harrison, L. Berg. Ind. Eng. Chem., 36, 871 (1944).
5. M.V. Evans, G.M. Higgins. Nature, 202, 83 (1964).
6. P.G. Robinson, A.L. Odell. J. Chromatogr., 57, 1 (1971).
7. В. Харрис, Г. Хебгуд. Газовая хроматография с программированием температуры, Мир, М., 1968.
8. G. Guiochon. Analyt. Chem., 36, 661 (1964).
9. A. Wehrli, E. Kovats. Helv. chim. Acta, 42, 2709 (1959).
10. Ю. Лилле, Л. Биттер, У. Пейнар. Изв. АН Эст.ССР. Химия. Геология, 18, 365 (1969).
11. Ю. Лилле, Л. Биттер, Х. Кундель, А. Мурд, У. Пейнар. Изв. АН Эст.ССР. Химия. Геология, 18, 359 (1969).
12. W. Sandermann, G. Weissmann. Z. anal. Chem., 189, 137 (1962).

The Calculation Methods of Retention Indices
and Boiling Points of Phenols and their Ethers
in Programmed Temperature Gas Chromatography

Summary

Four different methods of retention indices calculation including linear programmed temperature gas chromatography have been used. The equation for the determination of programmed Kovats indices on apiezon column from structure increments of phenols, their methyl and trimethyl silyl ethers is given. The experiment data of programmed indices have been used to determine boiling points of methyl and trimethyl silyl ethers of alkyl resorcinols.

УДК 547.565.2

Ю.Э.Лилле, Л.Ю.Метсик, Т.А.Пурре

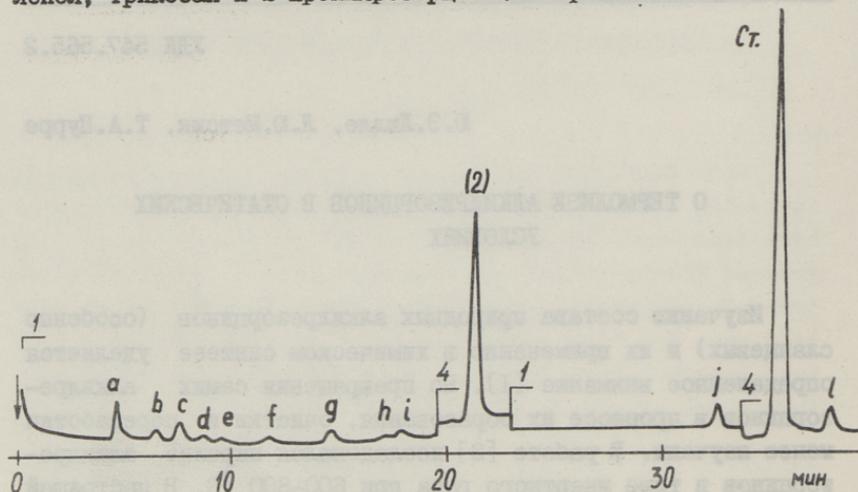
О ТЕРМОЛИЗЕ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Изучению состава природных алкилрезорцинов (особенно сланцевых) и их применению в химическом синтезе уделяется определенное внимание [1]. Но превращения самих алкилрезорцинов в процессе их образования, очистки и переработки менее изучены. В работе [2] исследовался пиролиз алкилрезорцинов в токе инертного газа при 600–800 °С. В настоящей работе авторы задались целью изучить кинетику и состав продуктов превращения 5-н-гептилрезорцина (1), его диметилового эфира (2) и 2-н-гексилрезорцина (3) в пределах температуры, характерной для термоллиза керогена и смолы сланца-кукерсита.

Эксперимент и расчет

Термолиз проводился в ампулах из стекла пирекс объемом 1,3–5,2 см³. Ампулы с исходным веществом (около 10–30 мг) 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 термоллиза ампулы открывались, добавлялся внутренний стандарт и смесь анализировалась на хроматографе GC-1C на колонке с апьезоном (15 % на хромосорбе "w", 0,3x110 см). Температура колонны программировалась от 130 до 310 °С со скоростью 4 ° в мин. Температура катарометра и испарителя соответственно – 320 и 350 °С. Скорость диаграммной

ленты - 10 мм в мин. При термоллизе (1), (2) и (3) в качестве внутренних стандартов применялись соответственно 3,4-ксиленол, трикозан и 2-пропилрезорцин (см. фиг. 1).



Фиг. 1. Хроматограмма продукта термоллиза диметилового эфира 5-гептилрезорцина (2) при температуре 653°K. α -i - продукты термоллиза, Ct(j, l) - стандарт, 1-4 - переключение чувствительности.

Результаты были обработаны по интегральному (I) и дифференциальному (II) методу на ЭВМ Наири-С. Применялись следующие обозначения:

- α - весовое соотношение исходного вещества и стандартов,
- C_0 - соответственное соотношение площадей на хроматограмме при времени $t = 0$,
- C_t - то же, после времени термоллиза t ,
- C_{np} - соотношение площадей пиков продукта разложения (от пика резорцина до пика исходного вещества) и стандарта на хроматограмме по истечении времени t ,
- T - температура термоллиза, °K,
- K_c^I - суммарный коэффициент скорости термоллиза, рассчитанный по уравнению первого порядка,
- K_c^{II} - то же, рассчитанный как

$$-\frac{dC_t/C_0}{dt}, \quad \text{при } t = 0$$

- K_{np} - коэффициент скорости образования продуктов разло-

жения, рассчитанный по уравнению первого порядка, принимая средние молекулярные веса продуктов из (1), (2) и (3) соответственное 150, 180 и 140, $\lg A$ — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса,

E_a — энергия активации, кал/моль.

Давление в реакторе в начале реакции рассчитывалось по закону идеальных газов.

В таблице I приведен пример обработки результатов термоллиза диметилового эфира 5-гептилрезорцина при 380 °С. Для этого вещества по данным калибровки $C_0 = 0,8874a - 0,0536$, $S_{\bar{y}} = 0,0172$. Скорость термоллиза при указанной температуре описывается уравнением

$$\lg dc/dt = 2,13 + 0,97 \lg c, \quad S_{\bar{y}} = 0,039.$$

Хроматографирование на тонком слое (0,5–2 мм) окиси алюминия (II степени активности) проводилось в системе бутилацетат–дихлорэтан (4:1). Первая фракция отбиралась до 2-метилрезорцина, вторая — около него и третья — выше 2-метилрезорцина.

Дополнительно был изучен состав продукта термоллиза 5-н-децилрезорцина, полученного при обработке последнего при 420 °С в течение 35 минут (при 6,5 ат).

Результаты и их обсуждение

При температуре выше 350 °С изученные соединения неустойчивы и подвергаются термоллизу. Значения степеней превращения $x = 1 - c_t/c_0$ лежат в пределах 0,1–0,9 (табл. 2). 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 [2]. Значения $100 c_{np}/c_0$ не превышают 25 % и сильно уменьшаются в ряде (3) > (2) > (1).

Во фракциях тонкослойного хроматографирования продукта термоллиза (1) был доказан 5-метилрезорцин (275, 281 нм в УФ спектре), а в продукте термоллиза (3) — резорцин (276, 282 нм) и 2-метилрезорцин (279, 270–274 нм).

Таблица I

Обработка данных термолиза диметилвого эфира
5-гептилрезорцина при 653 °К (0,14 ат)

t, мин	I					II			
	10 c _t	100 c _{np}	100 $\frac{c_t}{c_0}$	10 ³ K _c ^I мин ⁻¹	10 ³ K _{np} ^I мин ⁻¹	10 C ²⁾	-10 ⁴ lg c	-10 ³ $\frac{dc}{dt}$ мин ⁻¹	-lg(- $\frac{dc}{dt}$)
0			100,0	6,80 ^{I)}	1,83 ^{I)}	10,00	0,00	7,37	2,133
20	8,240	2,36	85,4	7,87	1,91	8,70	6,05	6,50	1,187
30	8,249	3,97	82,3	6,49	2,17	8,18	8,72	5,20	2,284
40	7,832	3,80	77,0	6,53	1,75	7,69	11,41	4,90	2,310
50	6,847	5,17	71,7	6,65	2,09	7,22	14,15	4,70	2,328
60	7,992	6,13	66,5	6,78	1,77	6,73	17,20	4,90	2,310
70	6,377	4,28	63,3	6,52	1,32	6,25	20,41	4,80	2,319

I) среднее значение от t = 0, до t = 70 мин

2) равняется ступенному значению c_t/c₀

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 термоллиза 5-н-децилрезорцина показало, что в нем присутствовали 2 цикла и более или менее длинная алифатическая цепь (таблица 3). 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}).

Константы скоростей, рассчитанные по уравнению первого порядка и по дифференциальному методу, имеют близкие значения, хотя различие в соответствующих энергиях активации доходит до 5000 кал (таблица 4). Поэтому скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка во всей изученной области температур лишь приблизительно. Это относится особенно к кинетике термоллиза фенола (I) фиг. 2.

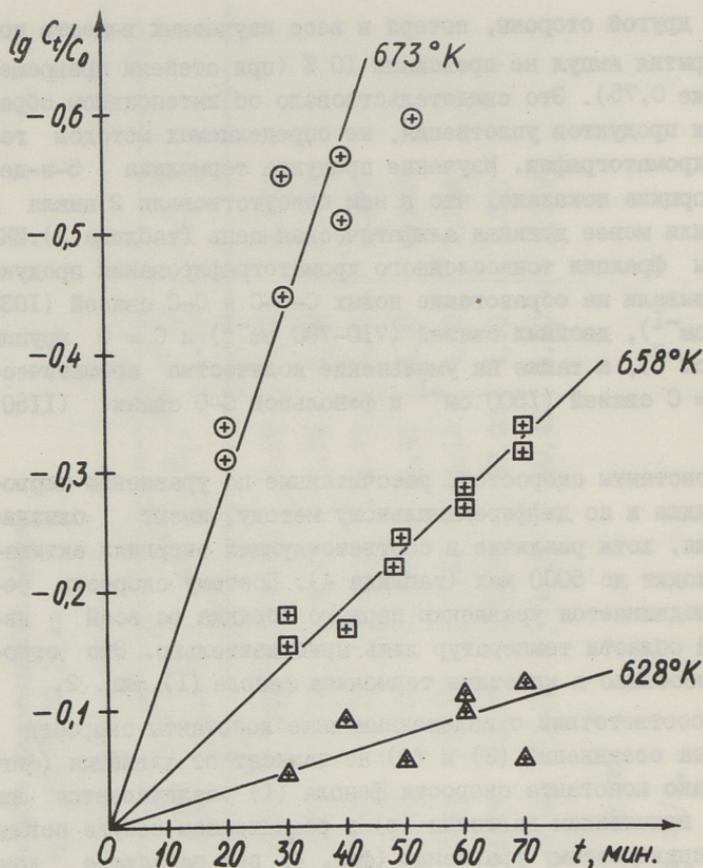
В соответствии с изложенным выше константы скорости термоллиза соединений (2) и (3) не зависят от давления (фиг. 3). Однако константа скорости фенола (I) увеличивается линейно с повышением давления (p) в реакционном сосуде согласно нижеприведенному уравнению (фиг. 4, при пересчете констант скорости на температуру 653°K использовались параметры активации из табл. 4).

$$10^5 k_c^I = 2,138p - 3,247$$

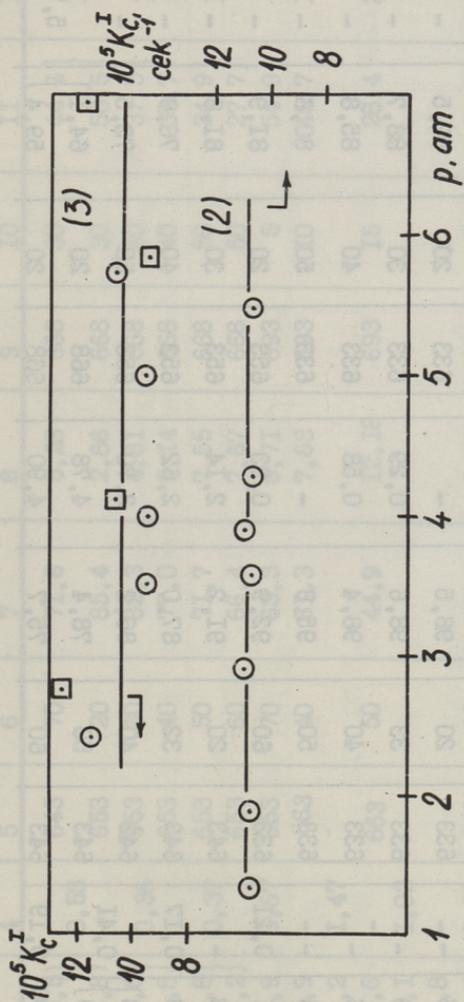
$$r = 0,922, S_y = 1,249$$

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

Значение E_a для суммарной реакции термоллиза изученных соединений значительно ниже по сравнению со значениями E_a в случае пиролиза алкилбензолов. Для последних $E_a = 60000 \div 70000$ кал/моль [3]. Порядок уменьшения E_a (2) > (3) > (I) соответствует повышению роли реакции уплотнения. В связи с небольшими пиками на хроматограммах значение E_a для реакции отщепления боковой цепи менее точны. Но в случае 5-геп-



Фиг. 2. Кинетика термолитза 5-гептилрезорцина (1).



Фиг. 3. Зависимость константы скорости полимеризации диметил-акрилата (2) и -2-гексинитрона (3) при температуре 653°K от давления.
 ○ - 653°K, □ - 673°K.

Т а б л и ц а 2

Опытные данные термоллиза 5-гептилрезорцина (I), его диметилевого эфира (2) и 2-гексилрезорцина (3) (5,9-6,5 ат)

1			2				3				
T, K	t, мин	100 $\frac{C_t}{C_0}$	100 $\frac{C_{np}}{C_0}$	T, K	t, мин	100 $\frac{C_t}{C_0}$	100 $\frac{C_{np}}{C_0}$	T, K	t, мин	100 $\frac{C_t}{C_0}$	100 $\frac{C_{np}}{C_0}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
628	30	89,6	-	633	20	98,5	-	633	20	92,5	-
628	40	80,9	-	633	33	98,6	0,29	633	30	88,7	-
628	50	87,6	-	633	40	98,4	0,58	633	40	85,8	-
628	60	79,4	-	633	50	95,8	-	633	50	80,6	-
628	60	77,1	0,21	633	60	92,9	0,93	653	20	81,9	-
628	70	87,3	-	643	20	91,2	2,14	653	30	81,8	-
628	70	75,3	0,17	643	32	87,0	2,62	653	40	76,9	-
658	30	70,3	0,41	643	40	86,2	3,70	653	50	73,5	-
658	30	65,9	0,41	643	50	78,4	4,78	668	20	64,1	5,7
658	40	67,90	0,19	643	60	75,7	4,90	668	20	59,4	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
658	50	60,5		643	70	71,6	5,28	668	30	44,6	10,0
658	51	56,8	0,58	653	20	85,4	2,86	668	30	50,5	
658	60	51,6	0,36	653	30	82,3	4,81	668	40	37,5	16,6
658	60	53,8		653	40	77,0	5,14	668	40	38,7	
658	70	45,8	0,37	653	50	71,7	7,55	668	50	24,9	14,7
658	70	48,2		653	60	66,4	7,67	668	50	27,7	
673	20	45,9	0,67	653	70	63,3	6,71	693	5	54,9	6,7
673	20	48,9	-	663	40	61,3	7,63	693	10	45,7	17,0
673	30	28,2	1,47								
673	30	35,6	-	663	50	44,9	12,18	693	15	28,4	26,5
673	40	27,1	1,02								
673	40	30,8	-								
673	50	25,4	1,30	663	60	49,4	8,62	693	20	18,7	
694	10	37,5	2,35	663	70	39,7	14,33	-	-	-	-
694	15	29,0	2,51	673	20	64,7	7,36	-	-	-	-
694	25	25,0	-	673	30	56,4	79,6	-	-	-	-
694	35	13,3	3,1	673	40	42,2	11,33	-	-	-	-
-	-	-	-	673	50	39,6	13,26	-	-	-	-
-	-	-	-	693	10	46,3	10,55	-	-	-	-
-	-	-	-	693	15	22,6	15,33	-	-	-	-
-	-	-	-	693	25	9,7	14,09	-	-	-	-
-	-	-	-	693	35	7,0	-	-	-	-	-

Характеристика хроматографических фракций продуктов термоллиза
5-децилрезорцина

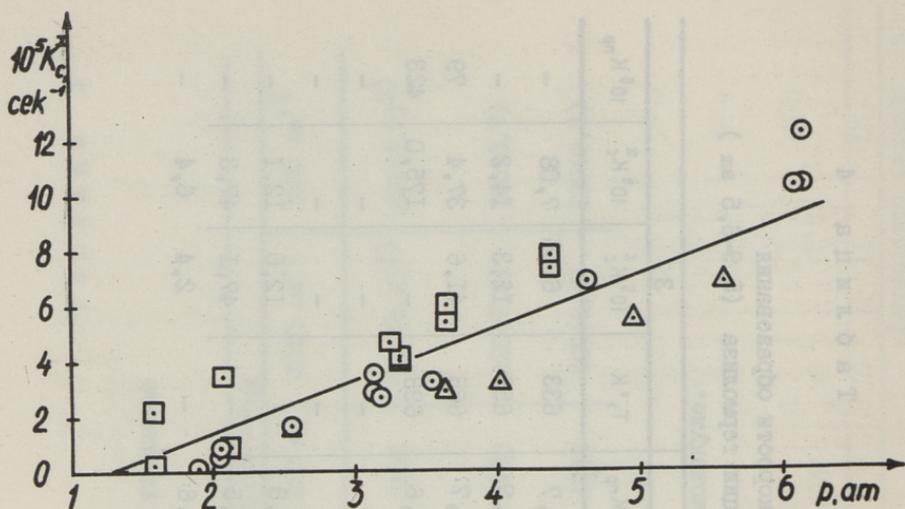
№ фракции	М	С, %	Н, %	Брутто-формула	С. Д./МОЛЬ. СМ ПРИ			
					260 нм	280 нм	2230 см ⁻¹	3600 см ⁻¹
I	257	72,95	8,72	C _{15,6} H _{22,4} O _{2,94}	2950	3400	230(4,6) I)	205(0,7) 2)
II	385	76,72	8,38	C _{24,6} H _{32,2} O _{3,6}	9350	8100	420(7,2)	200(0,7)
III	334	79,44	9,43	C _{22,1} H _{31,5} O _{2,32}	6550	4950	500(8,3)	120(0,4)

I) и 2) соответственно количество СН₂ и ОН групп в средней молекуле.

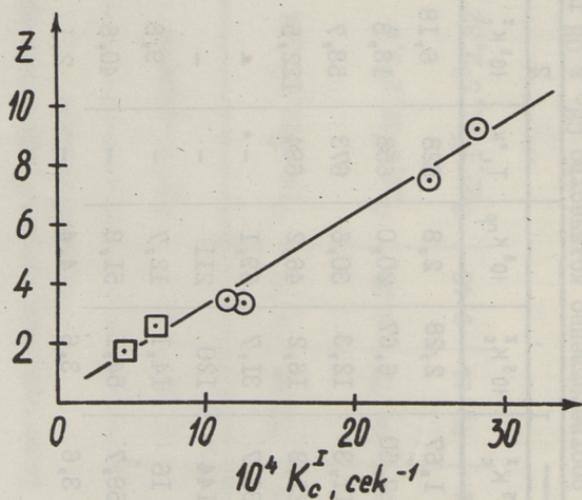
Суммарные константы скорости ($K_{\Sigma} \text{ сек}^{-1}$), константы скорости образования продуктов разложения ($K_{\text{пр.}}; \text{сек}^{-1}$) и параметры активации термолита (5, 9-6, 5 ат)

Т, °К	1					2					3				
	$10^5 K_{\Sigma}^1$	$10^5 K_{\Sigma}^2$	$10^6 K_{\text{пр}}$	Т, °К	$10^5 K_{\Sigma}^1$	$10^5 K_{\Sigma}^2$	$10^6 K_{\text{пр}}$	Т, °К	$10^5 K_{\Sigma}^1$	$10^5 K_{\Sigma}^2$	$10^6 K_{\text{пр}}$	Т, °К	$10^5 K_{\Sigma}^1$	$10^5 K_{\Sigma}^2$	$10^6 K_{\text{пр}}$
633	1,67	2,28	2,8	628	6,18	9,80	0,7	633	6,66	7,08	-	-	-	-	-
643	7,50	6,67	20,0	658	18,3	20,9	1,9	655	12,3	14,2	-	-	-	-	-
653	11,3	12,3	30,6	673	58,7	52,6	7,7	668	41,6	37,4	79	-	-	-	-
663	21,8	16,2	46,2	694	122,5	146	38,6	693	-	175,0	423	-	-	-	-
673	33,7	31,7	69,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
693	144	120	211	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
lg A	16	14,1	12,7	-	9,8	8,3	12,8	-	12,0	12,1	-	-	-	-	-
$10^{-3} E_d$	59,7	54,1	51,8	-	40,6	35,6	55,5	-	47,1	47,3	-	-	-	-	-
$10^{-5} S_d$	3,6	3,6	4,4	-	2,1	5,6	6,6	-	2,4	6,4	-	-	-	-	-

1) S - стандартное отклонение



Фиг. 4. Зависимость константы скорости термоллиза 5-гептилрезорцина (1) при температуре 653°K от давления.
 ○ - 653°K, □ - 673°K, △ - 693°K.



Фиг. 5. Зависимость константы скорости термоллиза 5-гептилрезорцина при 573°K от количества молей окиси кальция на моль фенола (z).
 ○ - 3,6-3,8 ат, □ - 5,5 ат.

тирезорцина эта величина значительно выше энергии активации суммарной реакции, что вполне естественно. Исходя из значений $E_a = 55500$ кал/моль, $\lg A = 12,8$ (табл. 4) и $t = 1$ сек при 600°C $x \approx 0,1$, что примерно соответствует данным, полученным в токе гелия (с учетом поправки на кажущуюся температуру) [2].

Согласно полученным данным термолит 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 и выход первых членов гомологических рядов алкилрезорцинов низкий.

При применении полученных результатов к условиям образования алкилрезорцинов в ходе термолита керогена кукурузита (для последнего при 386°C $k = 10^{-3} - 10^{-5}$ сек $^{-1}$ [4,5]) или тяжелой сланцевой смолы следует иметь в виду следующие обстоятельства. В случае сложной смеси превращения алкилрезорцинов протекают значительно глубже по сравнению с чистыми веществами (иницирование и непосредственная атака другими компонентами смолы). Например, по нашим предварительным данным в присутствии ацетилацетона уже при 300°C и длительности нагрева 15 мин. степень превращения 5-гептилрезорцина составляет 30%. Особенно благоприятные условия для протекания реакции уплотнения имеются в крупном куске сланца, где диффузия продуктов разложения на внешнюю поверхность затруднена [6]. С другой стороны, при разложении мелкозернистого сланца на установке с зольным теплоносителем, свободная окись кальция, содержащаяся в последнем, ускоряет термолит 5-гептилрезорцина в десятки раз (фиг. 5, см. также [7]). Поэтому наряду с образованием алкилрезорцинов в большей или меньшей мере имеет место также их термолит. Можно предположить, что реакции уплотнения протекают в наименьшей мере, если алкилрезорцины образуются в кратковременной реакции при низком парциальном давлении паров смолы (например, при пиролизе пылевидного сланца или тяжелой смолы в токе газового теплоносителя).

Выводы

1. В статических условиях под небольшим давлением при температуре 350–420 °С и времени реакции 10–70 мин основным направлением превращения алкилрезорцинов или их эфиров являются реакции уплотнения с образованием соединений, содержащих несколько циклов и более или менее длинную боковую цепь.

2. Роль реакции уплотнения уменьшается в ряду 5-AP > 2AP > диметилловый эфир 5-AP (AP-алкилрезорцин) и в этом же направлении возрастает энергия активации суммарной реакции (от 38000 до 57000 кал/моль).

Литература

1. Ю.Э. Лилле и сотр. Тематические обзоры. Сер. "Нефтехимия и сланцепереработка", М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
2. Ю.Э. Лилле, Х.А. Кундель, Т.А. Пурре, Л.А. Биттер. Химия твердого топлива, 1972, № 2.
3. G.L. Esteban, I.A. Kerr, A.F. Trotman-Dickenson. J. Chem. Soc., 3873, 1963.
4. А.И. Шулман. Исследование процесса битуминизации обогащенного сланца. Канд. дисс. Ленинградского ТИ им. Ленсовета, Л., 1968.
5. А.Я. Аарна. ЖПХ, 24, 606, 1956.
6. A.W. Weitkamp, L.C. Gutberlet. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9, 386, 1970.
7. А.Т. Кылль. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. I (Тр. научн. сессий 1951 и 1954 гг.), М. - Таллин, 1954, стр. 7, 246.

U.Lille, L.Metsik, T.Purre

Thermolysis of Alkyl Resorcinols under Static

Conditions

Summary

5-n-heptyl resorcinol, its dimethyl ether and 2-n-hexyl resorcinol were heated in glass tubes at 350–420°C. The products were examined by gas-chromatography and IR- and UV-spectroscopy. It was established that main conversion products were those of condensation. Values of rate and activation energies were given.

УДК 665.6.032.57:547.565.2

Ю.Э.Лилле, Т.А.Пурре, С.К. Дойлов,
Т.И.Пехк, А.Г. Мурд, Н.Ю. Кайдаш,
В.В. Высоцкая

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ СЛАНЦЕВЫХ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Взгляды исследователей на химизм образования фенолов при термоллизе керогена кукерсита противоречивые [1-6]. Это объясняется в основном различной интерпретацией опытных данных относительно строения самого керогена. Промежуточный продукт термоллиза термобитум имеет, по сравнению с керогеном, более простое строение и по нему легче проследить образование фенолов. В составе термобитума фенольные структуры доказаны [7-9], однако более подробные данные об их строении отсутствуют.

Мы ставили целью охарактеризовать исходное вещество - термобитум и полученные из него фенолы.

Экспериментальная часть

Характеристика исходного керогена. При получении битумов 1 и 2: $A^c - 23,73$, $CO_2^c - 2,55$, $W^d - 0,87$; в случае битума 3 соответственно 28,07, 5,26 и 0,64 %.

Получение термобитумов. Для опытов был применен вращающийся автоклав емкостью 1 л фирмы Лампарт, Венгрия. Пробы 1 и 2 получились методом термического растворения [10] в дитолдиметане при соотношении кероген : растворитель равном 1. Битум 3 получался в присутствии водяных паров [11] при том же соотношении. Проба 4 представляла собой промышленный остаток атмосферной дистилляции генераторной смолы [12].

Разделение и обработка термобитумов. Пробы I и 2 были разделены на мальтены и асфальтены путем обработки кипящим н-гексаном [9]. Проба 4 разделялась на фенолы (I), нейтральные кислородные соединения (II) и углеводороды (III) путем одновременной обработки н-гептаном и смесью метанола с ацетоном с последующим разбавлением метанола-ацетоновой части водой [13]. Выход I, II и III групп составлял соответственно 13,2, 42,8 и 44,0 %. Подробная характеристика разделенных групп дана в [12]. Группы исследовались дополнительно на тонком слое окиси алюминия по [14]. Во всех остальных случаях фенолы выделялись из термобитумов при помощи 10 % водного раствора щелочи. При обработке щелочью пробы 2 образовался промежуточный слой, представляющий собой вязкое труднорастворимое вещество. Выход его - 18,4 %, элементарный состав: C - 68,90 %, H - 8,27 % O (по разности) - 22,83 %, в ИК-спектре полосы 1420 - 1480 (с), 1500 - 1660 см⁻¹ (ср.).

При обработке пробы I хлористым алюминием по [7] выход фенолов не превышал 2,4 % (в глухом опыте 0,8 %). Поэтому операция расщепления эфирных связей была модифицирована 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 сложнэфирных связей проводили по [7].

Коксование компонентов битума 4 было проведено в металлическом кубе без дефлегматора при температуре в жидкости 360-480 °C в течение пяти часов. Водорастворимые алкилрезорцины извлекались из дистиллятов путем пятикратного промывания водой (1:1), маслорастворимые фенолы - раствором щелочи.

Анализ. Водорастворимые алкилрезорцины анализировались после метилирования на хроматографе УХ - 2 [15], в все маслорастворимые фенолы - в виде ТМС - эфиров на хроматографе GC - 1с фирмы Шимадзу [16]. По данным анализа фенолы сгруппированы по целочисленным значениям углеродных чисел C_x: от 6 до 7, от 7 до 8 и т.д. Отметим, что эти значения C_x соответствуют количеству атомов углерода в молекуле 5-алкилрезорцинов. Количество хроматографируемых фенолов определялось взвешиванием выходящей из хроматографа части пробы (при

длине колонны 0,3 м) уловленной на активированном угле.

Газохроматографические фракции ТМС-эфиров фенолов со значениями C_x 9-15, полученных при коксовании пробы 4 - III, гидролизовались и на тонком слое окиси алюминия было доказано наличие в них фенолов от 5-пропил - до 5-нонилрезорцина.

Снятие ЯМР-, ИК-спектров и других показателей описано в [12]. ИК-спектры в области $2000-4000 \text{ см}^{-1}$ сняты в хлороформе, $680-2000 \text{ см}^{-1}$ без растворителя (если не указано иначе).

Результаты и их обсуждение

Исходные суммарные битумы имели средний молекулярный вес 350-500 (таблицы I, 2). В их ИК-спектрах содержались характерные для сланцевой смолы линии около 3030-3060 ($C_{ar}-H$), 2930 ($-CH_2-$), 2860 ($-CH_3$), 1700 ($>C=O$), 1600 (скелет ароматического ядра с мета заместителями), 1450 ($-CH_2-$), 1150 ($C-O-$) и 835 см^{-1} ($C_{ar}-H$). Рассматривая спектры исходного керогена [17], а также термобитумов [9], можно заметить определенную генетическую связь между некоторыми линиями (2930, 1600, 1450, 1150 см^{-1}).

Обработка термобитумов n-гексаном дала весьма различные по составу части (таблица 3). Асфальтены имели молекулярный вес около 650-700 и 3,5 - 4,0 атомов кислорода в молекуле. По ЯМР-спектрам углерода - I3 60-70 % углеродных атомов находилась в sp^3 -состоянии. При этом главным сигналом в области 120-180 м.д., характерной для насыщенного углерода, являлся сигнал около 163 м.д. (CH_2 группы в алифатических цепях). Однако необходимо иметь в виду, что количество CH_2 -групп по ИК-спектру примерно в 2,5 раза ниже общего количества C_{sp^3} атомов. Поэтому в асфальтенах содержится много структур, для которых характерны метильные группы в α -положении к ароматическим и ненасыщенным связям. Молекулярный вес мальтенов ниже и содержание кислорода меньше. В них количество C_{sp^3} атомов составило только 30 - 40 % и сигналы примерно равной интенсивности около 163 и 172 м.д. свидетельствовали о наличии гидроароматических циклов.

Таблица I

Характеристика термобитумов

Показатель	I	2	3	4
Молекулярный вес	490	348	436	412
Элементарный состав, %				
С	82,79	84,75	81,70	83,40
Н	9,18	8,58	9,40	8,40
О (по разности)	8,03	6,67	8,90	8,20
Количество "ОН" групп на молекулу	1,4	0,5	1,5	0,9
Брутто-формула	$C_{33,8}H_{45}O_{2,1}$	$C_{24,6}H_{29,8}O_{1,4}$	$C_{29,7}H_{41}O_{2,4}$	$C_{28,6}H_{34,6}O_{2,1}$

Характерные общие линии в ИК-спектрах
термобитумов

Положение линии, см ⁻¹	
До триметилсилилирования	После триметилсилилирования
3600	-
3030-3060 ($\epsilon = 40$) ^{I)}	3030-3060
2930 ($\epsilon = 520$) ^{I)}	2930
2860	2860
1675-1720 (ср)	1710 (ср)
1580-1625 (с)	1570-1610 (с)
1430-1470 (с)	1420-1470 (с)
-	1250 (с)
1140-1160 (ср)	1140-1160 (ср)
830-840 (ср)	840-870 (ос)

I) Для пробы I, ϵ [д/моль.см]

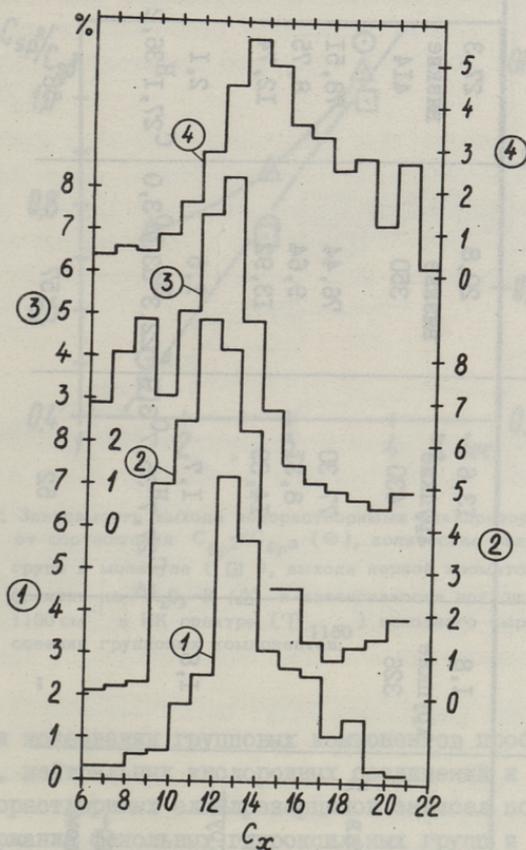
Для асфальтенов и мальтенов в области спектра, характерной для C_{sp^2} атомов, самым интенсивным является сигнал около 64 м.д. (двойные связи с ароматическими и ненасыщенными структурами). Однако в спектрах асфальтенов можно было различить сигналы 1,3-атомов углерода бензольного кольца, связанных с 0-атомами (при 35 м.д.) и незамещенных 4,6-атомов углерода кольца (около 85 м.д.). При 15 м.д. наблюдался слабый сигнал углерода в карбонильных группах.

Количество экстрагируемых из термобитумов щелочью веществ зависело от способа получения термобитума и не подчинялось простой зависимости от его молекулярного веса или элементарного состава (таблица 4). Однако вполне логично, что для термобитумов, полученных в одинаковых условиях, выход веществ кислого характера тем больше, чем ниже их молекулярный вес и соотношения атомов Н/С и О/С.

Характеристика мальгенов и асфальтенов

Показатель	Битум I		Битум 2	
	Мальгены	Асфальтены	Мальгены	Асфальтены
Выход, %	25,0	75,0	57,2	42,6
Молекулярный вес	274	676	295	645
Элементарный состав, %				
Н	88,21	81,59	86,76	82,80
О (по разности)	9,35	9,27	8,86	8,31
Количество "ОН" групп на молекулу	2,44	9,14	4,38	8,89
Брутто-формула	0,2	1,9	0,4	2,5
Характерные линии в ИК-спектре, см ⁻¹	C ₂₀ I ²⁵ ,6 ⁰ ,4	C ₄₆ O ^H 62,7 ⁰ 3,9	C ₂₁ ,3 ^H 26,1 ^O 1,2	C ₄₄ ,5 ^H 53,6 ^O 3,6
Характерные линии в ИК-спектре, см ⁻¹	-	3600	не опр.	не опр.
	3030-3060	3030-3060 (ε = 50)		
	2930 (ε = 200)	2930 (ε = 775)		
	2860	2860		
	1675-1710 (ср)	1690 (ср) I)	1675-1720 (ср)	1690 (ср) I)
	1580-1630 (с)	1580-1630 (с)	1580-1630 (с)	1580-1630 (с)
	1430-1460 (с)	1430-1460 (с)	1430-1460 (с)	1430-1460 (с)
	830-840 (сл)	1140-1160 (ср)	830-840 (сл)	1140-1160 (ср)
		830-840 (сл)		830-840 (сл)
Количество атомов углерода:				
в sp ³ - состоянии	7,2	30,4	8,7	28,5
в sp ² - состоянии	12,9	15,6	12,6	16,0
Отношение sp ³ /ΣC	0,64	0,34	0,59	0,36
I) В хлороформе				

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, получаемых при термоллизе битума в ходе полукоксования. При гидролизе разбавленной соляной кислотой выход летучих с водяным паром фенолов не увеличивался по сравнению с глухим опытом.



Фиг. 1. Распределение фенолов (в % от подаваемой в хроматограф пробы) по углеродным числам (C_x) в щелочных экстрактах термобитумов I (после обработки с $AlBr_3$), 2, 3 и 4.

ИК-спектры всех щелочных экстрактов были весьма сходными со спектрами асфальтенов. Содержание кислорода в них в среднем в два раза выше содержания его в гидроксильных

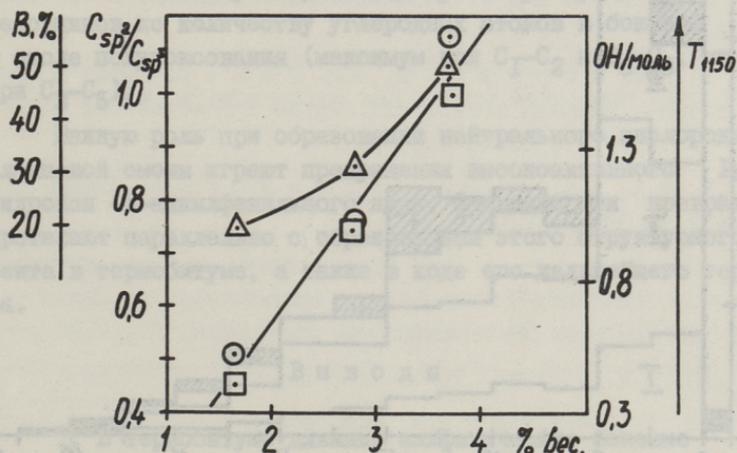
Т а б л и ц а 4

Характеристика выделенных из термобитумов фенолов

Показатель	1	2	3	4	Обработка битума I с AlBr ₃
Выход, %	1,8	13,6	20,8	27,3	7,6
Внешний вид	хрупкие	хрупкие	вязкие	вязкие	хрупкие
Молекулярный вес	326	430	350	414	460
Элементарный состав, %					
С		77,30	76,44	78,51	77,56
Н		8,31	9,64	8,75	8,08
О (по разности)		14,39	13,92	12,74	14,36
Количество "ОН" групп на молекулу	1,8	1,7	1,5	2,1	1,3
Брутто-формула		C ₂₇ H ₃₅ O ₃	C ₂₂ H ₃₃ O ₃	C ₂₇ H ₃₆ O ₃	C ₂₉ H ₃₇ O ₄
Количество хроматографированной метолом ГМХ части, %	--	52	57	53	33

группах. По соотношению атомов Н/С, а также по ИК-спектру асфальтены и щелочные экстракты сходны с продуктами термоллиза 5-н-децилрезорцина [18].

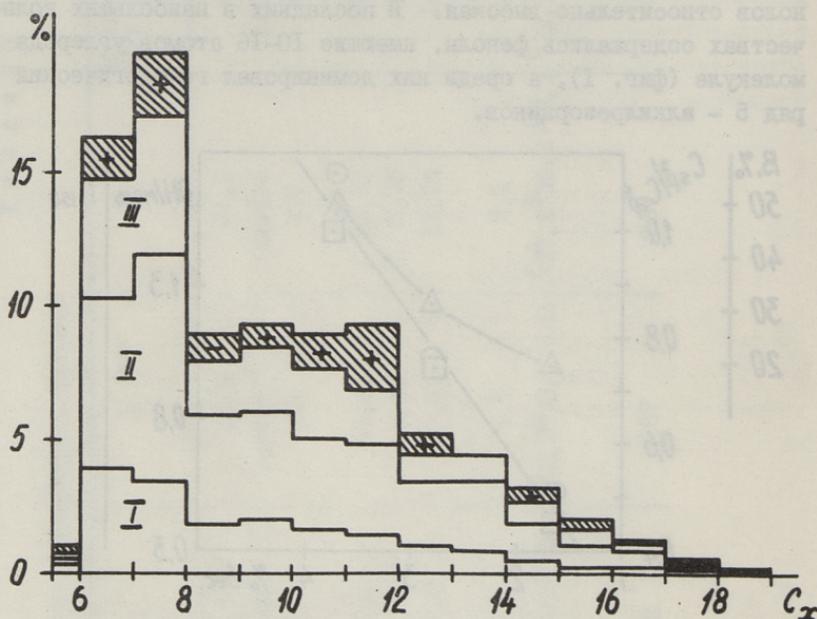
В щелочных экстрактах доля вышедших из хроматографа фенолов относительно высокая. В последних в наибольших количествах содержались фенолы, имеющие 10-16 атомов углерода в молекуле (фиг. 1), а среди них доминировал гомологический ряд 5-алкилрезорцинов.



Фиг. 2. Зависимость выхода водорастворимых алкилрезорцинов (в %) от соотношения C_{sp^2}/C_{sp^3} (○), количества гидроксильных групп в молекуле (□), выхода первой хроматографической фракции на Al_2O_3 -В (△) и интенсивности поглощения при 1150 см^{-1} в ИК спектре (T_{1150}) исходного сырья при коксовании групповых компонентов.

При коксовании групповых компонентов пробы 4 - углеводородов, нейтральных кислородных соединений и фенолов - выход водорастворимых алкилрезорцинов зависел почти линейно от содержания фенольных гидроксильных групп и С-О связей в исходном веществе (фиг. 2). При этом выход этих фенолов при коксовании суммарной тяжелой смолы слагался аддитивно из выходов, полученных при коксовании отдельных групп (фиг.3). По составу водорастворимые алкилрезорцины, полученные из различных компонентов тяжелой смолы сходны и не отличаются от известных данных [15]. Как в случае водорастворимых, так

и маслорастворимых фенолов наблюдалось повышенное содержание 5-алкилрезорцинов в дистилляте коксования фенольной части тяжелой смолы.



Фиг. 3. Распределение фенолов (в % от концентрации фенола в дистилляте коксования суммарного термобитума 4) по углеродным числам (C_x) в фенолах, выделенных из дистиллятов коксования фенольной (I), нейтральной (II) и углеводородной (III) части термобитума 4 (заштрихованная область - неувязка баланса).

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Уже в термобитуме содержится бензольное ядро, имеющее гидроксильные группы в 1,3-положениях (возможно, часть из них этерифицирована) и алкильные цепи преимущественно в 5-, 4,5- и 2,5-положениях. Этот основной структурный элемент алкилрезорцинов связан при помощи C-C и C-O связей с более гидрофобной частью молекулы. Поэтому при достаточно большом значении молекулярного веса из термобитума фенолы щелочью выделить не удастся. При разделении термобитума органическими растворителями предшественники алкилрезорцинов распределяются между групповыми компонентами битума в соответствии с относительными размерами гидрофильной и гидро-

фобной частей молекулы. При дальнейшем термоллизе термобитума образуются свободные алкилрезорцины, в т.ч. также водорастворимые. При этом по всей вероятности доминирует разрыв алифатических С—С связей в β -положении относительно бензольного ядра (см. [15]). Одновременно имеет место внутримолекулярная циклизация боковых цепей с образованием нафтолов, бензофуранов и более конденсированных структур. Так объясняется характерный вид кривой распределения алкилрезорцинов по количеству углеродных атомов в боковой цепи в смоле полукоксования (максимум при C_1-C_2 и C_6-C_8 , минимум при C_3-C_5).

Важную роль при образовании нейтрального кислорода сланцевой смолы играют превращения высокоактивного 1,3-дигидрокси-5-алкилфенильного ядра. Очевидно эти превращения протекают параллельно с образованием этого структурного элемента в термобитуме, а также в ходе его дальнейшего термоллиза.

В ы в о д ы

1. В термобитуме длинные алифатические боковые цепи связаны с более богатой кислородом частью, содержащей основное количество функциональных групп.

2. В асфальтенах с молекулярным весом 680, выделенных из термобитума, доказан структурный элемент 5-алкилрезорцинов: бензольное ядро, имеющее кислородные атомы в 1,3-положениях и алифатическую цепь в 5-положении.

3. Водорастворимые алкилрезорцины образуются в основном из элементов указанного выше типа.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 73, 133 (1956).

2. А.Я. Аарна, Э.Т. Липмаа. Труды ТПИ, серия А, № 97 (1958).

3. Н.И. Зеленин, О.С. Куратова. Труды ВНИИПС, вып. 2 (1954).

4. А.С. Фомина, А.Я. Побуль, Э.А. Дегтерева. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965, стр. 191-196.

5. А.Я. Аарна, К.Э. Уров. Труды ТПИ, серия А, № 228, 9 (1965).

6. Ю.Э. Лилле. Химия твердого топлива, № 4, 107, (1969).

7. Н.М. Караваяев, И.М. Венер. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. Труды I Всесоюзного совещания. АН СССР, М., 1953. стр. 376.

8. К.А. Каск, В.Я. Михкельсон. Труды ТПИ, серия А, № 97, 68 (1958).

9. А.И. Шулман. Исследование процесса битуминизации обогащенного сланца. Дисс. канд. техн. наук, Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, Л., 1968.

10. М.К. Дьякова. Труды ИГИ, том 9, 158 (1958).

11. Г.Е. Фридман, И.М. Переслени. Труды ИГИ, том 17, 60 (1962).

12. Ю. Лилле, Т. Пехк, Т. Пурре, Л. Биттер. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 22, 16 (1973).

13. Р.Я. Лезпер, Р.Э. Иоонас, Н.Д. Серебрянников. Труды Института сланцев, вып. 15, 227, Недра, Л., 1966.

14. В. Вахесаар, И. Клесмент, Б. Эйзен. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология. 17, 13 (1968).

15. Ю. Лилле, Х. Кундель. Труды Института сланцев, вып. 16, 186, Недра, Л., 1967.

16. Ю. Лилле, Х. Кундель, Л. Биттер. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 21 (1972).

17. В.И. Касаточкин, О.И. Зильбербранд. ДАН СССР, том 3, 1031 (1956).

18. Ю.Э. Лилле, Л. Метсик, Т.А. Пурре. См. наст. сб. стр. 171.

U.Lille, T.Purre, S.Deilov,
T.Pehk, A.Murd, N.Kaydash, V.Vysotskaya

On the Formation of Alkyl-Resorcinols by Thermal
Decomposition of Baltic Oil Shale

Summary

Methods of IR- and NMR-spectroscopy, gas chromatography, organic solvent extraction and coking have been used to investigate the chemical nature of the thermobitumen of Baltic Oil Shale (kukersite) and the phenolic compounds extracted from it. It has been shown that in the thermobitumen long aliphatic chains are linked with structures carrying the bulk of functional groups, including 1,3-positioned oxygen atoms on the benzene nucleus. The suggestion is made that under conditions of low-temperature carbonization the latter elements are decomposed to yield water soluble alkyl resorcinols.

УДК 547.565.2:543.42/544

Ю.Э.Лилле, Х.А.Кундель, Е.С.Бродский
И.М.Лукашенко, Т.И. Пехк, Л.А.Биттер

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ

Под действием 10 %-го водного раствора гидроокиси натрия из смолы полукоксования кукуерсита выделяется около 25 % кислых веществ. В виде дистиллятных фракций, полученных как правило на остаточном давлении выше 5-10 мм рт.ст., подробно исследованы из них не более 25 % (около 6 % на смолу [1]). Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) либо применялся совсем без контроля вышедшего из хроматографа количества пробы (например [2]), либо использовался метод внутренних стандартов [3,4]. Однако из-за неопределенности положения нулевой линии в случае сложных смесей этим методом удается определить лишь нижнюю границу содержания суммы хроматографируемых компонентов в смеси.

Применительно к сложным смесям не лишены недостатков также методы абсорбционной и масс-спектрометрии и лишь комплексное применение всех методов позволило получить информацию о составе фенолов, количество которых составляло 17 % на исходную смолу.

Экспериментальная часть

Исходные пробы. Проба 1 (табл. 1) выделялась при недостатке щелочи (20 % от расчетного) из дистиллятного мазута генераторной смолы, проба 2 - вакуумной дистилляцией из него. Проба 3 выделялась из суммарной генераторной смолы 5-газогенераторной станции (количество щелочи 100 % от расчетного), проба 4 - дистиллят ее при остаточном давле-

Таблица I

Характеристика проб фенолов

№ пробы	М	С, %	Н %	Брутто-формула	ОН/моль	Выход, %		Т/90 %, °С
						А)	Б)	
1	203	75,00	9,61	$C_{12}H_{16}O_{2,1}$	1,80	5,2	1,3	370
2	195	74,58	8,82	$C_{12}H_{17}O_{2,0}$	1,90	4,4	1,1	360
3	308	77,95	8,74	$C_{20}H_{26}O_{2,6}^{2)}$	2,10	100,0	24,3	460
4	226	77,65	9,03	$C_{14}H_{20}O_{1,9}$	1,70	53,2	12,9	422
5	745	80,76	8,60	$C_{50}H_{64}O_{5,0}$	4,10	43,4	10,5	-
6	169	77,32	8,12	$C_{10}H_{13}O_{1,5}$	1,70	18,1	4,4	348
7	272	78,58	9,19	$C_{17}H_{25}O_{2,1}$	2,13	52,8	12,9	458
8	970	83,00	7,82	$C_{67}H_{75}O_{5,6}$		20,2	4,9	-

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

2) по балансу первой и второй дистилляции брутто-формула составляет соответственно $C_{19}H_{26}O_{2,3}$ и $C_{18}H_{24}O_{3,2,1}$.

нии 0,4–0,8 мм рт.ст. (конечная температура в парах 206 °С), пробы 6 и 7 – две последовательные фракции дистилляции пробы 3 при том же давлении (конечная температура в парах 240 °С), пробы 5 и 8 – соответственно остатки первой и второй дистилляции.

Спектральные измерения. I_{3C} – спектры снимались при частоте 15,1 МГц на приборе [5]. I_H – спектры снимались при частоте 80 МГц на приборе Tesla BS 487 и расчеты выполнялись по методике [6]. Масс-спектры снимались на приборе MS-2H при энергии ионизирующих электродов 1) 50–70 эв и 2) 12 эв и при токе эмиссии катода соответственно 1 и 50 ма. Температура узлов прибора 250–280 °С. По масс-спектрам, снятым при низком значении энергии ионизирующих электронов, все возможные гомологические ряды молекулярных ионов фенолов сгруппировались на семь групп, согласно значению показателя $x = 4 \div 16(2)$ формулы $C_n H_{2n-x}$ (выведенной для фенолов путем замены атома (атомов) кислорода на равную по массе группу CH_4). Ряды в этих группах идентифицировались путем изучения соответствующего спектра ТМС-эфиров и спектра фенолов, снятых при 50–70 эв, с учетом также данных ЯМР-спектров. На основании работы [7] коэффициент чувствительности для каждого молекулярного иона определялся по формуле

$$K = \frac{k_i \cdot M_i}{M_i}$$

где k_i – коэффициент для первого члена ряда,
 M_i и M_i – масса молекулярных ионов для первого и i -го членов.

Значения k_i выбирались по [8] с учетом [9,10].

Анализ методом ГЖХ. Распределение фенолов по количеству углеродных атомов (N) определялось в виде ТМС-эфиров на приборе GC-1C фирмы "Шимадзу" на колонке с апьезоном [11]. Выход вышедшей из хроматографа пробы определялся либо по внутренним стандартам, либо непосредственным взвешиванием вышедшей части, уловленной на угле. В другой серии опытов эфиры 5-алкилрезорцинов улавливались за хроматографом в n -гексане и разделялись далее на приборе Цвет-4 на колонке с полиэтиленгликольсукцинатом (100x0,3 см) на изотермическом режиме в пределах 100–140 °С с применением пламенно-ионизационного детектора.

Кривые кипения фенолов рассчитывались на основе данных ГЖХ с использованием температур кипения *n*-парафинов и индексов удерживания Ковача (J_x). Последние рассчитывались по определенному нами уравнению.

$$J_x = 92,2 C_x + 684,8; \quad r = 0,9997, \quad S_y = 9,9,$$

где C_x - углеродное число.

Для перевода температур кипения ТМС - эфиров к соответствующим величинам для фенолов к первым было добавлено 20 °С.

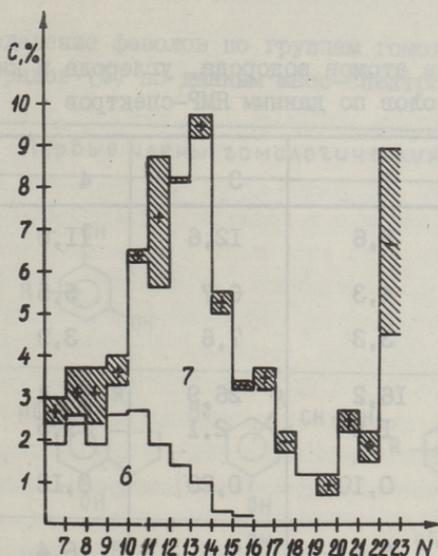
Ниже везде применяются % вес., если не указано иначе.

Результаты и их обсуждение

Суммарные фенолы перегонялись с выходом 70,9 % (около 93 % мольн., 17,3 % на исходную смолу - пробы 6 и 7 в табл. I). Балансы элементов продуктов дистилляции удовлетворительно согласовались с элементарным составом исходных фенолов. Распределение фенолов по количеству атомов углерода ($N \approx$ углеродное число C_x) в исходных фенолах (проба 3) слагалось аддитивно из соответствующих цифр для двух фракций, полученных из них (фиг. I). Поэтому эти фенолы содержались уже в исходной пробе и перегонялись без изменений см. [12]). Некоторые исключения наблюдались только при $N = 11-12$ и $22-23$. Газохроматографический весовой выход фенолов из пробы 3 составлял 77,3 % и эта цифра является пределом содержания дистиллятных фракций. Выход по внутренним стандартам в 1,5 раза ниже. Это объясняется главным образом тем, что компоненты пробы, для которых различия в температуре удерживания меньше, чем $1,5 \sigma$ (σ - среднее квадратичное отклонение от осевой линии пика, см. [13]) образуют фон, на котором расположены дискретные пики главных компонентов. Для эфиров 5-алкилрезорцинов на применяемой нами колонке с апезоном разделительная способность $R = 4$. Следовательно, для образования фона в пределах $N = 6 - 23$ требуется около 225 компонентов. Приблизительное соответствие молекулярной массы пробы, рассчитанной по дискретным пикам, к экспериментальному значению M , свидетельствовало о равномерности фона (соответственно 200 и 226 для пробы 4).

Чистота фракции эфиров - 5-алкилрезорцинов, полученных с апезона, на полиэтиленгликольсукцинате оказалась равной

около 80 % и общее число обнаруженных компонентов около 100.



Фиг. 1. Распределение фенолов в дистиллятных фракциях (пробы 6, 7) и в исходной пробе 3 по количеству углеродных атомов (в % от пробы 3). Заштрихованная область — неувязка баланса.

В ЯМР-спектрах на фоне более слабых сигналов можно было обнаружить четкие сигналы 5-алкилрезорцинов. В ^1H -спектрах ТМС-эфиров проб 3, 4 и 7; 0,90 и 1,28 м.д. (соответственно CH_3 в конце цепи и CH_2 в цепи, H_1 в табл. 2), ряд более слабых, но четких сигналов в области 2,0 — 2,55 м.д. свидетельствовали о разнообразии CH_3 и CH_2 групп, расположенных в α -положении к ароматическим и ненасыщенным системам (H_2 в таблице 2), 6,10, 6,13 и 6,21 м.д. (H в ароматическом ядре в o-положении к гидроксильной группе), широкий слабый фон в области 6–8 м.д. свидетельствовал о разнообразии атомов водорода, связанных с ароматическими системами (все H_3 в таблице 2). Соотношение водородных атомов у ароматических и ненасыщенных связей (5,3 м.д.) равнялось 10:1. Количество спиртовых гидроксильных групп (0,06 м.д.) весьма низкое по сравнению с фенольной (0,24 м.д.). Исключением являлась проба 3, где количество первых достигло 15 % от вторых.

Т а б л и ц а 2

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

Атомы или группы	1	3	4	7
H _I 1)	8,6	12,6	11,0	14,5
H ₂	4,3	6,7	5,5	6,7
H ₃	3,3	7,6	3,9	3,8
Σ H	16,2	26,9	20,4	25,0
в т.ч. H(0)	1,8	2,1	1,5	2,1
2) H ₃ / Σ H	0,10	0,20	0,12	0,07
C _{sp³}	5,6	9,6	6,4	8,0
C _{sp²}	7,2	10,4	8,2	9,8
Σ C	12,8	20,0	14,6	17,8
C _{sp²} /Σ C	0,55	0,52	0,56	0,55
0	2,1	2,6	1,9	2,1
в т.ч. > C=O ³⁾	0,1	0,2	0,2	0,2

1) H_I, H₂, H₃ связаны соответственно с атомами C_{sp³} (C_{sp³}), C_{sp³}(C_{sp²}) и C_{sp²}(C_{sp²}).
Области сигналов 0,6-1,8, 1,8-3,5 и 5,5-7,5 м.д. соответственно,

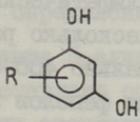
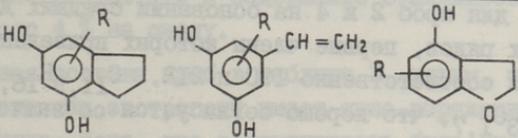
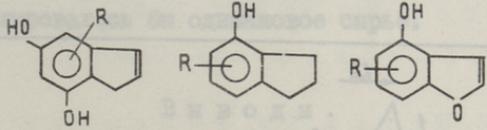
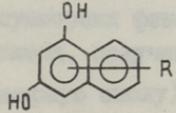
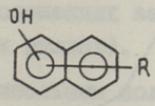
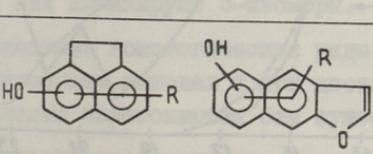
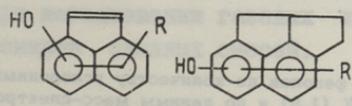
2) за вычетом количества H(0),

3) по ИК-спектру.

В ¹³C-спектре проб фенолов 3,4 и 7: 157,1; 161-162; 163,4; 170,5; 179,4 м.д. (алкильная цепь в 5-положении молекулы резорцина), 35-36; 47-48; 86; 93 м.д. (ядро типа I, 3,5 - (OH)₂RC₆H₃). Еще характерны, но менее интенсивны сигналы при 37-38 м.д. [C - O(H) в других фенолах] и широкий сигнал 66-68 м.д. (ароматические ядра). В спектре пробы 6 сигнал около 163,5 м.д. слабый. Это показало, что

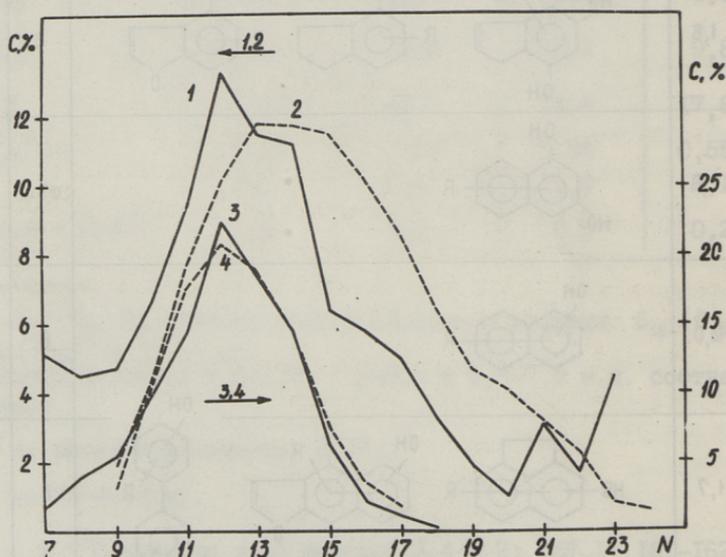
Таблица 3

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

x	K_1	Первые члены гомологических рядов	2	4
2	1,4		65	35
4	1,8		13	149 + R 135 + R 135 + R
6	1,8		8	147 + R 133 + R 133 + R
8	2,8		3	159 + R
10	2,0		8	143 + R
12	1,7		3	169 + R 183 + R 168 + 2R
14	1,7		1	151 + R 179 + R

5-алкилрезорпины с длинными цепями расположены преимущественно в более высококипящей части (проба 7). По выходу пробы 6 кажется, что в подробной работе [1] изучалась именно часть фенолов, сходная с этой пробой.

По масс-спектрам (таблица 3) в фенолах содержалось около 10-15 гомологических рядов фенолов. В таблице 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 в пределах $N = 7-23$ содержится минимально 400-500 компонентов. Отметим отсутствие трехатомных фенолов и двухатомных фенолов типа дифенила. Значения M и брутто-формулы, рассчитанные для проб 2 и 4 на основании средних данных гомологических рядов, первые члены которых приведены в табл. 3, составляли соответственно $I90$ и $2I2$, $C_{II,9}H_{I6,3}O_{I,9}$ и $C_{I3,9}H_{I8,3}O_{I,7}$, что хорошо согласуется со значениями в таблице I.



Фиг. 2. Распределение фенолов по количеству углеродных атомов по данным ГЖХ (1,3) и по данным масс-спектров (2,4). 1, 2 - проба 4; 3, 4 - проба 2.

Суммарное распределение по углеродным атомам, рассчитанное на основании распределения внутри групп гомологических рядов в случае пробы 4 смещено в сторону более больших чисел, по сравнению с распределением по ГХХ (фиг. 2). Это может быть обусловлено некоторой производительностью выбора шкалы углеродных атомов в случае последнего метода (за основу шкалы положены алкилрезорцины), а также большей ошибкой при определении тяжелых компонентов методом ГХХ.

Содержание 5-алкилрезорцинов в пробах 2 и 4 по масс-спектрам составляло соответственно 55 и 24, по ГХХ по методу внутренних стандартов - 51 и 20 %. Оба метода дают хорошо совпадающие результаты и содержание 5-алкилрезорцинов составляет около 4 % на смолу.

Сравнивая составы проб в таблице 3, видим, что водный раствор щелочи как экстрагент имеет явно выраженное селективное действие. Ясно, что селективность была бы еще выше, если дефенолировалось бы одинаковое сырье.

В ы в о д ы

1. Из суммарных фенолов, выделенных 10 %-ным водным раствором щелочи, получен дистиллят с выходом около 70 % (17 % на суммарную смолу) и показано, что в нем содержится не менее 10-15 гомологических рядов фенолов (не учитывая различий в положениях заместителей при ядре и в размерах алифатических циклов).

2. В наибольшем количестве содержится алкилрезорцины, и среди них доминирует 5-изомеры.

3. Указанные гомологические ряды содержатся уже в исходных суммарных фенолах и при достаточно низком остаточном давлении перегоняются без существенных изменений.

4. Показана необходимость учета фона неразделенных сигналов при истолковании газовых хроматограмм и абсорбционных спектров сложных смесей.

Л и т е р а т у р а

1. А.И.Кестнер. Труды ТПИ, серия А, № 198, 15, 57 (1962).

2. В. Вахесаар, И. Клесмент, О. Эйзен. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология 18, 341 (1969).

3. Ю. Лилле, Х. Кундель, А. Мурд, Н. Кайдаш, Л. Биттер. В сб. Республиканская научная конференция "Синтез феноло-формальдегидных клееных смол и старение клеевого соединения", Таллин, 1971, стр.22.

4. Т.А. Пурре, Ю.Э. Лилле, И.Р. Клесмент. Труды Института сланцев, вып. 19 (1972).

5. E. L i r r m a a, T. P e h k, J. P a a s t. ENSV TA Toimet., Füüs. Matem. 16, 345 (1967).

6. Ю.Э. Лилле, Т.А. Пехк, Т.А. Пурре, Л.А. Биттер. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 21 (1973).

7. H. E. L u m p k i n. Anal. Chem., 30, 321 (1958).

8. А.Г. Шарки, С.Ф. Робкисси, Р.А. Фридель. Успехи массоспектрометрии, М., 1963, стр. 193.

9. G. L. K e a r n s, N. C. M a r a n o v s k i, G. F. S r a b l e. Anal. Chem., 31, 1646 (1959).

10. G. F. S r a b l e, G. L. K e a r n s. M. S. N o r r i s. Anal. Chem., 32, 13 (1960).

11. Ю. Лилле, Х. Кундель, Л. Биттер. Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 21 (1972).

12. Н.И. Зеленни, В.С. Файнберг, К.Б. Чернышева. Химия и технология сланцевой смолы. Химия. Л., 1968, стр. 162.

13. D. M a s p a u g h t a n, L. V. R o g e r s. Anal. Chem., 43, 822 (1971).

U.Lille, H.Kundel, E.Brodsky,
J.Lukashenko, T.Pehk, L.Bitter

Novel Data on Composition of Oil Shale Phenols

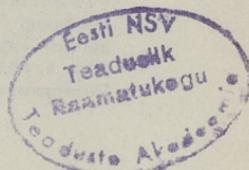
Summary

By means of gas chromatography, NMR- and mass-spectrometry various distillates of oil shale phenols have been examined. The presence of 10-15 homologous series has been shown, but among them alkylresorcinols in large quantities (especially 5-isomers) have been found. The significance of base line in measurements on complicated mixtures has been discussed.

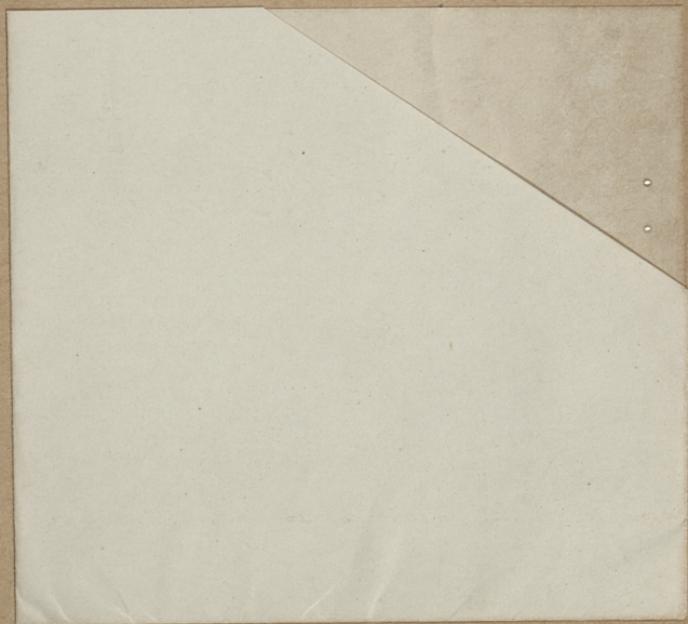
С о д е р ж а н и е

		Стр.
1.	А.Я.Аарна, Ю.А.Таннер. Исследование закономерностей образования молекулярных соединений между амидами кислот и фенолами. Сообщение I. Диэлектрические измерения.	3
2.	А.Я.Аарна, Ю.А.Таннер. Исследование закономерностей образования молекулярных соединений между амидами кислот и фенолами. Сообщение II. Физико-химический анализ жидкого состояния.	17
3.	А.Я.Аарна, Ю.А.Таннер. Исследование закономерностей образования молекулярных соединений между амидами кислот и фенолами. Сообщение III. Криоскопия в бензоле (I).	31
4.	А.Я.Аарна, Ю.А.Таннер. Исследование закономерностей образования молекулярных соединений между амидами кислот и фенолами. Сообщение IV. Криоскопия в бензоле (2).	43
5.	А.Я.Аарна, К.Р.Кийслер, А.Ф.Кёзель. Исследование некаталитической реакции ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с формальдегидом.	53
6.	А.Я.Аарна, О.Я.Велицкая, Л.И.Григорьева, В.Б.Фальковский. Получение фталевых кислот одностадийным окислением сланцевой ксильной фракции	63
7.	О.Я.Велицкая. Получение ацетофенона окислением этилбензола.	75
8.	Х.В.Липпмаа, А.А.Рейспере, К.Н.Кийслер. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение IV. Исследование двухкомпонентной системы фенол-формальдегид.	81
9.	К.Ю.Сиймер, К.Р.Кийслер. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение V. Реакция резорцина и капролактама с формальдегидом в водном растворе.	93
10.	К.Ю.Сиймер, К.Р.Кийслер. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение VI. Температурная зависимость реакции резорцина с формальдегидом в присутствии капролактама	103

11. К.Р.Кийслер, А.А.Рейспере, К.Ю.Сиймер. Неката-
литическая реакция гидроксиметилирования. Сооб-
щение УП. Реакция капролактама с формальдегидом II5
12. К.Р.Кийслер, Х.А.Смиланд, Э.Х.Алас. Исследование
кинетики реакции гидроксиметилирования оксiben-
зола. I27
13. М.Д.Миккал, Х.Т.Раудсепп. Исследование катали-
тической окислительной деструкции углеводородов
и кислородных соединений. Сообщение XI. Иссле-
дование катализаторов из двуокиси ванадия на не-
которых носителях в процессе окисления насыщен-
ных углеводородов. I37
14. И.Р. Эйнборн, Х.Т.Раудсепп. Исследование ката-
литической окислительной деструкции углеводоро-
дов и кислородных соединений. Сообщение XII. Ис-
следование срока службы ванадиево-силикателевых
катализаторов. I45
15. Ю.Х. Рюнка, И.Р. Эйнборн, Х.Т.Раудсепп. Иссле-
дование каталитической окислительной деструкции
углеводородов и кислородных соединений. Сообще-
ние XIII. Математическое описание каталитического
окисления гексана на катализаторе VO_2 в газовой
фазе. I53
16. Х.А.Кундель, Ю.Э.Лилле. Методы расчета индексов
удерживания и температур кипения фенолов и их
эфиров в условиях газовой хроматографии с про-
граммированием температуры. I61
17. Ю.Э.Лилле, Л.Ю.Метсик, Т.А.Пурре. О термоллизе
алкилрезорцинов в статических условиях. I71
18. Ю.Э.Лилле, Т.А.Пурре, С.К.Дойлов, Т.И.Пекк,
А.Г.Мурд, Н.Ю.Кайдам, В.В.Высоцкая. К вопросу
образованя сланцевых алкилрезорцинов. I85
19. Ю.Э.Лилле, Х.А.Кундель, Е.С.Бродский, И.И.Лу-
кашенко, Т.И.Пекк, Л.А.Биттер. Новые данные о
составе сланцевых фенолов. I99



СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXXII.
(Технология органических веществ У). Таллинский политехнический институт.
Редактор Х.Силлаид. Техн. редактор Г.Гришига. Сборник утвержден кол-
легией Трудов ТПИ 17/У 1972. Подписано к печати 21/У 1973. Бумага 60х90/16.
Печ. л. 13,25 + 0,75 прилож. Уч.-изд. л. 10,5. Тираж 350. МВ - 04759, Зек. № 354
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Цена 1 руб. 05 коп.



Цена рбл. 1.05