

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 405

Сборник статей по

**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

XLIII

(Технология органических веществ VIII)



УДК 541.123 547.466.3-318
542.943 547.631.4
542.953 66.092
543.42 620.193
543.544 668.395.7
547.233 678.632'532'21

Сборник статей по

ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

XLIII

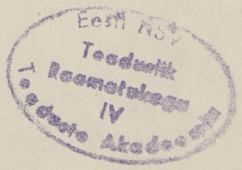
(Технология органических веществ УШ)

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
1957

10-10-1957
10-10-1957
10-10-1957
10-10-1957
10-10-1957
10-10-1957

ROBERT W. HARRIS
DEPARTMENT

(10-10-1957)



И.Р.Эйнборн, Х.Т.Раудсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С о о б щ е н и е XXI

Исследование возможностей синтеза муравьиной
и пропионовой кислот газофазным каталитическим
окислением углеводородов

Низкомолекулярные кислоты – уксусная, пропионовая и муравьиная – нашли широкое использование в промышленности. Показатели производства синтетических низкомолекулярных кислот в настоящий момент свидетельствуют о значительном отставании производства муравьиной и пропионовой кислот по сравнению с производством синтетической уксусной кислоты. В связи с этим в последние годы возрос интерес к разработке новых методов синтеза этих кислот.

Наши прежние исследования показали, что при окислении углеводородов в газовой фазе на катализаторе из двуокиси ванадия главным продуктом неполного окисления была уксусная кислота [1-5]. На образование других низкомолекулярных кислот – муравьиной и пропионовой, образующих в процессе окисления, в наших прежних работах было обращено лишь второстепенное внимание. В настоящей работе главное внимание обращено на выяснение возможностей синтеза муравьиной и пропионовой кислот газофазным окислением углеводородов и их смеси кислородом воздуха на катализаторе из двуокиси ванадия. Проведены опыты окисления пропана, гексана, 2,2,4-триметилпентана и фракции ухтинского газоконденсата, выкипающей от 52 до 100 °С и содержащей 62,1 вес. % метановых углеводородов C_5-C_7 , 9,8 вес. % арома-

тических и 28,1 вес. % нефтяных углеводородов, при разных условиях опыта с последующим исследованием соотношения образовавшихся карбоновых кислот методом газовой хроматографии.

Экспериментальная часть. Опыты окисления углеводородов были проведены в аппаратуре, схема которой приведена в наших работах [1, 2]. В качестве катализатора применялся ванадиево-силикагелевый катализатор, содержащий 34 % VO_2 на носителе. Методика изготовления катализатора приведена в работе [6]. Для достижения стабильной активности катализатор перед проведением опытов тренировался при условиях опытов в течение 8 часов.

Собранные в газометрах газы анализировались газоанализатором ВТИ. Общее количество образовавшихся кислот в жидких продуктах окисления определяли титрованием 0,1 нормальным раствором щелочи. Параллельно проводили газохроматографический анализ жидких продуктов окисления на хроматографе "Хром-3". Использовали колонны, наполненные полисорбом-1 и апиезоном М (15 %) вместе с фосфорной кислотой (3 %) на целите 545.

Опыты исследования возможностей синтеза муравьиной и пропионовой кислот наряду с уксусной кислотой газофазным окислением пропана, гексана, изооктана и смеси углеводородов в виде фракции ухтинского газоконденсата были проведены при температурах от 205 до 305 °С при условном времени контакта [7] от 5 до 20 с и при содержании углеводородов от 5 до 20 % (объемных) в исходной газовой смеси. Результаты опытов, представляющие наибольший интерес, приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты опытов окисления пропана показали, что главным продуктом неполного окисления пропана в газовой фазе на двуокиси ванадия была уксусная кислота. Максимальная производительность муравьиной кислоты - 0,35-0,38 г на 1 литр катализатора в час - была достигнута при представленных в таблице 1 опытах окисления пропана, когда общая производительность кислот была соответственно 11,5; 4,7 и 6,5 г на 1 л/ч. Выход муравьиной кислоты на 1 моль исходного пропана был максимальным при окислении пропана при

Результаты окисления углеводородов в газовой фазе на катализаторе
из 34 % VO_2 на силикагеле

Окисляемый углеводород	Условия опыта			Выход продуктов окисления в молях на 1 моль исходного углеводорода	Степень конверсии, %	Производительность катализатора в г (кислот) на 1 л в час	
	температура, °C	время, та, с	количество углеводорода в воздухе, % (объем)				
							кислоты
пропан	265	10,1	19,6	0,062	0,088	0,184	11,5
	285	10,1	20,1	0,026	0,174	0,445	4,7
	285	18,0	9,6	0,126	0,189	0,570	6,5
гексан	205	10,8	10,9	0,079	0,044	0,097	7,8
	225	11,1	11,1	0,131	0,229	0,119	14,0
	265	20,9	20,8	0,063	0,291	0,231	6,2
изооктан	225	19,7	9,9	0,065	0,152	0,076	3,2
	245	20,2	20,1	0,086	0,151	0,126	8,2
	245	20,2	10,1	0,153	0,325	0,225	7,4
фракция углевого газоконденсата (т.к. 52-100 °C)	245	19,7	5,4	0,290	0,420	0,252	7,7
	265	11,4	6,3	0,220	1,050	0,943	12,1
	265	5,6	4,8	0,157	0,774	0,080	6,3

Состав продуктов неполного окисления углеводородов в газовой фазе на катализаторе из 34 % VO_3 на силикагеле

Окисляемый углеводород	Условия опыта		количество углеводорода в воздухе, % (объем)	Состав продуктов неполного окисления, %						неидентифицированные вещества
	температура, °C	время контакта, та, с		$\text{НСНО} + \text{СН}_3\text{СНО}$	$\text{СН}_3\text{СОСН}_3$	НСООН	$\text{СН}_3\text{СООН}$	$\text{С}_2\text{Н}_5\text{СООН}$		
пропан	265	10,1	19,6	0,2	-	3,1	96,7	-	-	
	285	10,1	20,1	0,4	-	7,2	92,4	-	-	
	285	18,0	9,6	0,3	-	5,8	93,9	-	-	
гексан	205	10,8	10,9	0,5	-	12,2	77,6	1,4	8,3	
	225	11,1	11,1	1,0	-	10,5	78,8	3,0	6,7	
	265	20,9	20,8	2,4	-	12,4	79,2	1,2	4,8	
изоктан	225	19,7	9,9	1,8	0,5	0,8	87,5	1,4	8,0	
	245	20,2	20,1	5,1	0,6	4,8	84,0	1,2	4,3	
	245	20,2	10,1	2,4	0,5	3,5	88,1	2,2	3,3	
фракция ухтинского газоконденсата (т.к. 52-100 °C)	245	19,7	5,4	0,6	-	13,8	78,7	4,4	2,5	
	265	11,4	6,3	0,8	-	21,8	67,4	2,4	7,6	
	265	5,6	4,8	1,5	-	8,9	81,3	5,2	3,1	

285 °С, времени контакта 18 с и содержании пропана 9,6 % в исходной газовой смеси.

Результаты опытов по окислению гексана показали, что главным продуктом неполного окисления гексана в газовой фазе на катализаторе из двуокиси ванадия была уксусная кислота, количество которой при исследуемых условиях опыта составляло 77,6–86,6 % от продуктов неполного окисления. Кроме уксусной кислоты в продуктах неполного окисления идентифицировано 5,9–14,9 % муравьиной кислоты, 1,2 – 4,4 % пропионовой кислоты и 0,6 – 2,4 % формальдегида. Максимальная производительность муравьиной кислоты – 1,59 г на 1 л катализатора в час – была при окислении газовой смеси, содержащей 11,1 % гексана в воздухе при 225 °С и времени контакта 11,1 с. Производительность карбоновых кислот при этих условиях была 14 г на 1 литр катализатора в час. Выход муравьиной кислоты в молях на 1 моль исходного гексана был наибольшим при окислении исходной смеси, содержащей ~ 11 % гексана в воздухе, при 225 °С и времени контакта ~ 11 с, когда на 1 моль исходного гексана образовалось ~ 0,014 моля муравьиной кислоты. Количество образовавшейся при окислении гексана пропионовой кислоты было в среднем 3–5 раз меньше муравьиной кислоты.

Из результатов опытов окисления 2,2,2-триметилпентана (изооктана) видно, что главным продуктом неполного окисления изооктана в газовой фазе на двуокиси ванадия была так же, как и при окислении пропана и гексана, уксусная кислота, количество которой при исследуемых условиях составляло 85,3–89,3 % от продуктов неполного окисления. Кроме уксусной кислоты продукты неполного окисления изооктана содержали 0,6–9,3 % альдегидов (НСНО и $\text{СН}_3\text{СНО}$), 0,5–1,9 % ацетона, 0,6–4,8 % муравьиной кислоты, 0,8–2,4 % пропионовой кислоты и 0,8–8,0 % неидентифицированных веществ. Содержание муравьиной кислоты в смеси образовавшихся кислот было максимальное – 5,4 % при окислении исходной газовой смеси, содержащей 20,1 % изооктана в воздухе при времени контакта 20,2 с и температуре 245 °С. Производительность муравьиной кислоты при этих условиях опыта была 0,44 г на 1 л катализатора в час при общей производительности катализатора 8,2г (кислот) на л/ч.

Результаты проведенных опытов окисления смеси углеводородов C_5-C_7 в виде фракции ухтинского газоконденсата показали, что продукты неполного окисления содержали в среднем 76 % уксусной кислоты. Кроме уксусной кислоты при окислении получены муравьиная и пропионовая кислоты в практически приемлемых количествах. Содержание муравьиной кислоты в продуктах окисления использованной фракции углеводородов при температурах 245 и 265 °С, времени контакта 10–20 с и содержании газоконденсата ~ 6 % в воздухе было в пределах ~ 15–25 % и содержание пропионовой кислоты до 12 % от образовавшихся карбоновых кислот. Производительность катализатора по муравьиной кислоте была максимальной при окислении исходной газовой смеси, содержащей 6,3 % газоконденсата в воздухе при температуре 265 °С и времени контакта 11,4 с. При этих условиях опыта получили 12,1 г кислот и соответственно ~ 2,75 г муравьиной кислоты на 1 л катализатора в час.

В ы в о д ы

1. Изучена возможность синтеза муравьиной и пропионовой кислот газофазным окислением углеводородов и их смеси на катализаторе из двуокиси ванадия.

2. Показано, что главным продуктом неполного окисления исследуемых углеводородов была уксусная кислота, содержание которой при исследуемых условиях было 68–99 % от продуктов неполного окисления.

3. Содержание муравьиной кислоты в продуктах неполного окисления исследуемых углеводородов было в пределах 5–25 % и содержание пропионовой кислоты — в пределах 2,5–12 %.

Л и т е р а т у р а

1. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, 3.
2. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, № 270, 73.
3. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, II.

4. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, 23.
5. Эйнборн И.Р., Раудсепп Х.Т. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, 53.
6. Миккал М.Д., Раудсепп Х.Т. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, 137.
7. Долгов В.П. Катализ в органической химии. Л., Госхимиздат 1959, 47.

I. Einborn, H. Raudsepp

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XXI

Investigation in Possibility of Synthesis of Formic
and Propionic Acids in Catalytic Vapor-phase Oxida-
tion of Hydrocarbons

Summary

The results of investigation in possibility of synthesis of formic and propionic acids in catalytic vapor-phase oxidation of propane, hexane, 2,2,4-trimethylpentane and fraction of gasocondensate (b.p. 52-100°C) on VO_2 catalyst are presented.

The main product of incomplete oxidation of investigated hydrocarbons was acetic acid. The content of formic acid in products of incomplete oxidation was 5-25 %, the content of propionic acid 2,5 - 12 %.

И.Р.Эйноборн, Х.Т.Раудсепп, М.А.Арм

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С о о б щ е н и е XXII

Исследование окисления некоторых кислородных соединений в газовой фазе на двуокиси ванадия

В промышленности химического синтеза нашли широкое применение процессы окисления кислородсодержащих соединений для производства других, более нужных кислородсодержащих соединений. Производственное применение нашли, например, процессы окисления метанола в формальдегид, ацетальдегида в уксусную кислоту и др. [1,2]. Катализаторами неполного окисления кислородных соединений используют окислы Cu, Mn, Co, Ni, Fe, V, Zn, Cr, Ti [3-5].

Наши прежние исследования показали, что двуокись ванадия является селективным катализатором для окисления углеводородов: пропана, бутана, пентана, гексана и их технических смесей в виде газоконденсатов и фракций газовых бензинов в важные для народного хозяйства кислородные соединения - муравьиную, уксусную и пропионовую кислоту [6 - 10].

Представлял интерес исследовать процессы газофазного окисления некоторых кислородных соединений на катализаторе из VO_2 . В настоящем сообщении приводятся данные по окислению метанола, 2-пропанола и 2-пропанона.

Экспериментальная часть. Опыты окисления проводились в аппаратуре, схема которой представлена в работе [8]. Использованный катализатор, содержащий 34 % VO_2 на силика-

геле, был изготовлен по методике, описанной в работе [11]. Газовые продукты окисления анализировались газоанализатором ВТИ. В жидких продуктах реакции определяли общее количество образовавшихся кислот титрованием конденсата и промывной воды 0,1 нормальным раствором щелочи. Параллельно был проведен газохроматографический анализ конденсата на хроматографе "Хром-3". Использовали колонны, наполненные полисорбом-1 и 15 % апиезон М с 3 % фосфорной кислоты на целите 545. Условное время контакта вычислялось по формуле Долгова [12], степень конверсии - по углеродному балансу опыта.

Опыты по исследованию влияния соотношения исходного вещества и кислорода, температуры и времени контакта на выход и соотношение образовавшихся продуктов окисления метанола были проведены при температурах 225, 245, 265 и 285 °С, при времени контакта ~ 10 и ~ 19 с и при разных количествах метанола в исходной газовой смеси. Результаты опытов, приведенные в таблице 1, показали, что при изученных условиях метанол окисляется до продуктов полного окисления - CO, CO₂ и воды.

Опыты каталитического окисления 2-пропанола в газовой фазе на двуокиси ванадия были проведены при температурах от 225 до 305 °С при содержании в среднем 10 % 2-пропанола в воздухе при времени контакта ~ 20 с. Результаты опытов, представляющие наибольший интерес, приведены в таблицах 1 и 2. Данные опытов показывают, что при выбранных условиях окисляется 43-53 % из исходного пропанола. Выход образовавшихся при окислении кислот был максимальный при температуре 225 °С - 0,278 моля на 1 моль исходного 2-пропанола. Производительность катализатора при этих условиях опыта была 13,4 г кислот на 1 л/ч. Понижение выхода кислот при температурах выше 225 °С обусловлено, вероятно, деструкцией образовавшейся уксусной кислоты [13]. Хроматографический анализ конденсата показал, что конденсат состоит главным образом из непрореагировавшего 2-пропанола, уксусной кислоты и воды. Кроме уксусной кислоты продукты неполного окисления 2-пропанола содержали 1,0-2,5 % альдегидов. При почти одинаковых условиях опытов при температурах 125-200 °С продукты неполного окисления 2-пропанола содержали 2-пропа-

Результаты опытов окисления метанола, 2-пропанола и 2-пропанола в газовой фазе на катализаторе из 34 % V_2O_5 на силикагеле

Окисляемое вещество	Условия опыта		количество исходного вещества в воздухе, % (объем)	Выход продуктов окисления в молях на 1 моль исходного вещества			Степень конверсии, %	Производительность катализатора в г (кислот) на 1 л в час
	температура, °C	время контакта, та, с		кислоты	CO	CO ₂		
метанол	225	10,5	10,1	0,005	0,143	0,402	55,0	0,48
	245	19,3	18,1	0,001	0,060	0,472	53,1	0,10
	265	10,8	11,7	0,004	0,254	0,640	89,9	0,45
	285	18,7	11,8	0,001	0,038	0,568	60,7	0,08
2-пропанол	225	20,0	10,0	0,278	0,425	0,314	43,2	13,4
	245	19,3	9,7	0,272	0,563	0,370	49,2	13,2
	265	20,1	10,4	0,224	0,572	0,428	48,2	10,9
	285	19,4	9,8	0,103	0,558	0,810	52,5	5,0
2-пропанон	225	18,9	9,9	0,543	0,518	0,409	67,1	27,4
	245	20,0	10,5	0,570	0,546	0,436	70,9	28,8
	225	10,6	11,2	0,427	0,396	0,298	51,6	43,2
	245	10,7	11,3	0,352	0,508	0,322	51,1	35,6

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов неполного окисления 2-пропанола и 2-пропанола в газовой фазе на катализаторе из 34% V_2O_5 на силикагеле

Окисляемое вещество	Условия опыта		Состав продуктов неполного окисления, %				
	температура, °C	время контакта, с	количество исходного вещества в воздухе, % (объем)	$HCNO$	CH_3CHO	$HCOOH$	CH_3COOH
2-пропанол	225	20,0	10,1	0,3	0,7	-	99,0
	245	19,3	9,7	0,4	0,5	-	99,1
	265	20,1	10,4	0,7	1,8	-	97,5
	285	19,4	9,8	1,1	0,4	-	98,5
2-пропанон	225	18,9	9,9	4,3	1,1	-	94,6
	245	20,0	10,5	1,6	1,6	1,1	95,7
	225	10,6	11,2	3,4	1,6	-	95,0
	245	10,7	11,3	5,4	3,5	1,0	90,1

нона, который при температурах выше 200 °С окислялся дальше в уксусную кислоту [14, 15].

Опыты исследования каталитического окисления 2-пропанона были проведены в интервале температур 225–325 °С, выбранном исходя из результатов окисления 2-пропанона в работе [15]. Опыты показали, что при температурах 150–225 °С конверсия 2-пропанона и выход кислот повышаются в сторону повышения температуры окисления. Исходный газ содержал ~10–11 % 2-пропанона в воздухе и время контакта было ~10 и ~20 секунд. Результаты опытов, представляющие наибольший интерес, приведены в таблицах 1 и 2.

Данные опытов окисления 2-пропанона показывают, что 2-пропанон окисляется на двуокиси ванадия в газовой фазе с хорошей селективностью в карбоновые кислоты. Выход кислот был максимальным при температуре 245 °С и времени контакта 20 с, когда из одного моля 2-пропанона получалось 0,57 моля карбоновых кислот. Степень конверсии при этом была 70,9 процента и производительность катализатора 28,8 г кислот на 1 л/ч. С уменьшением времени контакта производительность повышалась и была при окислении исходной смеси, содержащей 11,2 % 2-пропанона в воздухе при температуре 225 °С и времени контакта 10,6 с соответственно 43,2 г кислот на 1 литр катализатора в час.

Результаты газохроматографического анализа конденсата показали, что главным продуктом неполного окисления 2-пропанона была уксусная кислота, количество которой было 90–96 % от продуктов неполного окисления. Кроме уксусной кислоты продукты неполного окисления 2-пропанона содержали в зависимости от условий опытов 1,6–5,4 % формальдегида, 1,1–3,5 % ацетальдегида и до 1,1 % муравьиной кислоты.

В ы в о д ы

1. Изучено газофазное окисление кислородных соединений: метанола, 2-пропанола и 2-пропанона на катализаторе из двуокиси ванадия.

2. Показано, что при температурах от 225 до 285 °С метанол окисляется до продуктов полного окисления – CO, CO₂ и воды.

3. Показано, что главным продуктом неполного окисления 2-пропанола и 2-пропанона на двуокиси ванадия была уксусная кислота.

4. Производительность катализатора в зависимости от условий опытов была при окислении 2-пропанола 5-13,4 и при окислении 2-пропанона 27,4-43,2 г кислот на I литр в час.

Л и т е р а т у р а

1. Диксон Д.К., Лонгфильд Д.Е. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М., Гостоптехиздат, 1963, 253.

2. Брунштейн Б.А., Клименко В.Л., Цыркин Е.Б. Производство синтетических кислот из нефтяного и газового сырья. Л., "Химия", 1970, 30.

3. Kliszur ski D. G. C. R. Acad. Bulg. Sci., 1966, 19, №12, 1159.

4. Hirotago Saito. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1950, 133 и 257, 71.

5. Раудсепп Х.Т., Уйбопуу Х.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, 45.

6. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, 3.

7. Раудсепп Х.Т., Миккал М.Д. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1965, № 228, 61.

8. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, № 270, 73.

9. Раудсепп Х.Т., Эйнборн И.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, II.

10. Эйнборн И.Р., Раудсепп Х.Т. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, 53.

11. Миккал М.Д., Раудсепп Х.Т. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, 137.

12. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. Л., Госхимиздат, 1959, 47.

13. Раудсепп Х.Т., Уйбопуу Х.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, № 270, 85.

14. Раудсепп Х.Т., Уйбопуу Х.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, 55.

15. Раудсепп Х.Т., Уйбопуу Х.М. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1970, № 299, 63.

I. Einborn, H. Raudsepp, M. Arm

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XXII

Investigation in Vapor-phase Oxidation of Some Oxygen-compounds on VO_2 Catalyst

Summary

Vapor-phase oxidation of methyl alcohol, 2-propyl alcohol and acetone on VO_2 catalyst was investigated over a temperature range 225 - 305°C. Content of oxygen compound was 10 and 20 volume % in air, contact time (in normal conditions) 10 and 20 sec.

In investigated conditions methyl alcohol oxidized to CO , CO_2 and water. The main product of incomplete oxidation of 2-propyl alcohol and acetone was acetic acid. The maximum productivity of catalyst in oxidation of 2-propyl alcohol was 13.4 g and in oxidation of acetone 43.2 g acids to 1 litre in hour.

УДК 66.092.147.3:620.193.471.2

А.Я.Аарна, Ю.Т.Тедер

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПИРОЛИЗА НЕКОТОРЫХ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С о о б щ е н и е I

Методика исследования

Введение. Пиролиз сланцевой смолы как метод получения ценных химических продуктов уже длительное время освоен сланцевой промышленностью. Для легкой части смолы — камерного газбензина и легких (выкипающих до 180 °С) фракций смолы камерных печей — пиролиз проводят с целью освобождения их от неароматических соединений при получении бензола и его производных. Основными компонентами камерного газбензина являются ароматические углеводороды (62%), н-алкены (10%) и н-алканы (9%), составляющие в сумме 95% идентифицированных углеводородов [1]. Дополнительная ароматизация продукта незначительна, если не считать образования небольших количеств полициклических ароматических углеводородов — дифенила, нафталина и его производных [2].

В конце 50-х годов А.Аарна и Ю.Лилле [3] исследовали пиролиз смолы полукоксования. В этих работах целевыми продуктами пиролиза являлись непредельные углеводороды — этилен и пропилен. Было выявлено, что максимальный выход непредельных углеводородов достигается при малом времени контакта, и выход этилена и пропилена зависит от температуры кипения пиролизуемой фракции смолы, а также от наличия катализатора.

С. Дойловым и А. Мильком [4] показана возможность совместного пиролиза камерного газбензина и бензина от установки полукоксования сланца с твердым теплоносителем (УТТ).

Целью совместного пиролиза являлось получение олефиновых и ароматических углеводородов. Авторы заключают, что технологические условия лабораторных опытов моделируют оптимальные параметры пиролиза только камерного газбензина, и они непригодны для бензина УТТ. Это обстоятельство вызвано особенностью химического состава бензина УТТ и характером его термического превращения. Поэтому при пиролизе смесей, обогащенных бензином УТТ, предлагается проведение процесса в менее жестких условиях, особенно в направлении уменьшения времени контакта.

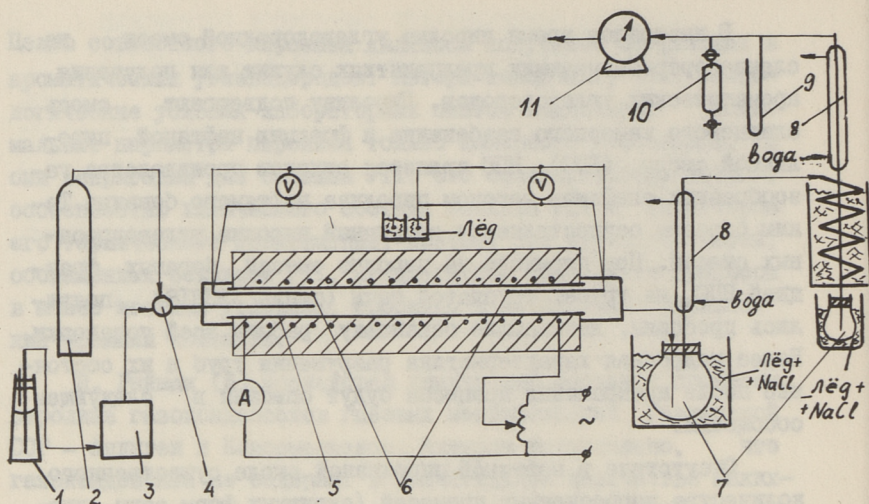
И. Рейман [5] исследовал химический состав и процессы пиролиза газоконденсатов газовых месторождений Таджикской ССР — Андыген и Комсомольское. Автором установлено, что газоконденсаты не содержат в значительном количестве каких-либо индивидуальных углеводородов, селективное извлечение которых и последующее самостоятельное использование оказались бы оправданными. Содержание же ароматики и циклоалканов в газоконденсате месторождения Комсомольское достаточно высокое для использования его в качестве сырья при получении низших олефинов и легких ароматических углеводородов. С этой целью автором исследован процесс пиролиза газоконденсата месторождения Комсомольское. По предложенному режиму пиролиза достигнута наибольшая конверсия сырья в газ и получен пиролизат с высокой степенью ароматизации (98,8 % на сырье).

По пиролизу индивидуальных нормальных, изо- и циклоалканов в литературе встречается немало сведений [6–9]. В. Иллеш и сотрудники [6–8] описывают пиролиз 2-метилпентана, н-гексана, н-гептана, 2,2-диметилбутана, циклогексана, 2,4-диметилпентана и н- и изо-октана в лабораторном реакторе в интервале температур 600–800 °С при атмосферном давлении. Ими было установлено качественное и количественное распределение продуктов пиролиза. На основе экспериментальных данных определено, что первичное распределение продуктов пиролиза н-алканов хорошо согласуется с расчетными данными по теории свободнорадикальной цепной реакции. По отношению термического крекинга олефинов и сопряженных диенов в литературе [10–12] имеются многочисленные данные о радикально-цепном механизме пиролиза, а также данные о кинетических исследованиях термического разложения вышеупомянутых групп углеводородов.

В настоящее время пиролиз углеводородной смеси на сланцеперерабатывающих предприятиях служит для получения ароматических углеводородов. Пиролизу подвергают смесь сланцевого камерного газбензина и фракцию нефтяной пиролизной смолы (НПС). НПС является отходом производства газообразных олефинов методом пиролиза нефтяного бензина. Таким образом осуществляется вторичный пиролиз углеводородных смесей. При переходе на пиролиз смесей, богатых фракцией НПС, на трубах трубчатой печи (сталь Х23Н18) появились пробойны, вызывающие остановку работы всей установки. Более подробная характеристика разрушения труб и их состояние после прекращения процесса будут описаны в следующем сообщении.

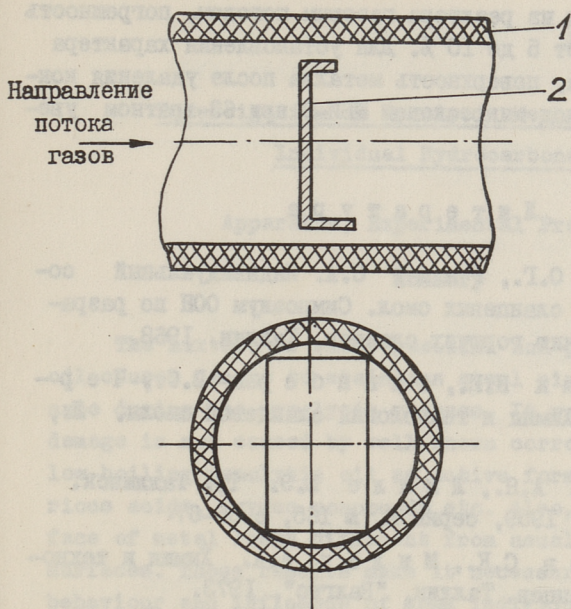
Отсутствие в нефтяной пиролизной смоле существенного количества коррозионных примесей (активных форм серы, кислоты и др.) заставило нас предположить, что при вторичном пиролизе протекающее термическое разложение углеводородов и является причиной разрушения труб. Исходя из факта, что интенсивное разрушение труб в виде пробойн (характеристика которых до сих пор не описана в литературе) появилось после перехода на сырье, содержащее кроме алканов и циклоалканов алкены и сопряженные диены, мы поставили задачу более детального исследования механизма пиролиза этих индивидуальных углеводородов.

Методика эксперимента. Для проведения пиролиза углеводородов была сконструирована лабораторная пиролизная установка (фиг. I). Основной частью установки является реактор из кварцевой трубки внутренним диаметром 29 мм и длиной 310 мм. Нагревание реактора осуществляется электропечью мощностью I квт. Регулирование температуры проводилось при помощи автотрансформатора. Установка рассчитана на пропускную способность по углеводородной смеси до 0,25 кг/ч. Жидкий углеводород нагнетался из емкости в реактор при помощи перистальтического насоса. Испарение жидкости осуществлялось в питательной трубке, так как выходное отверстие ее находится в реакторе на расстоянии 130 мм от края кварцевой трубки. Таким образом выходящие из питательной трубки пары углеводорода попадают в изотермическую зону реактора. Пер-

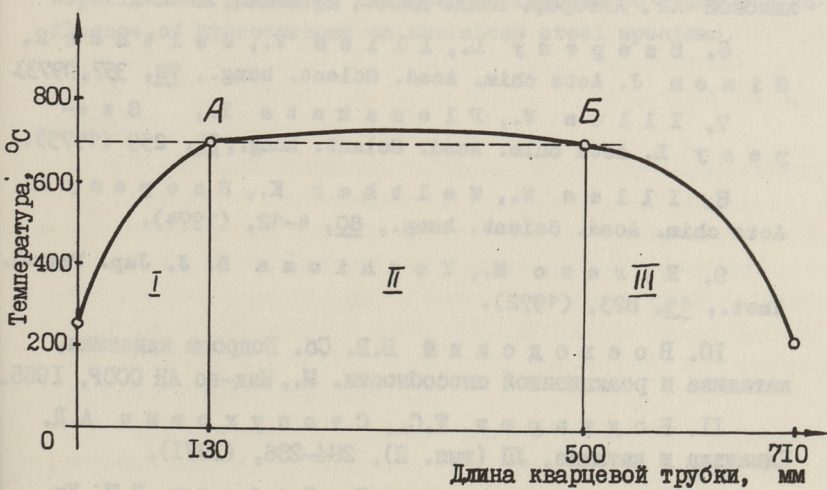


Фиг. 1. Лабораторная пиролизная установка. 1 - емкость углеводорода; 2 - баллон гелия; 3 - насос; 4 - распределительный кран; 5 - кварцевая трубка; 6 - термопары; 7 - приемные колбы; 8 - холодильник; 9 - жидкостной манометр; 10 - отборник пробы газа; 11 - газовые часы.

пендикулярно направлению потока паров вставлены 4 плоских образца из легированной стали X18Ni10 (фиг. 2). Площадь "лицевой стороны" образца составляет 50 % от площади сечения кварцевой трубки. Расстояние между образцами - 9 см. Поверхность образцов, обращенная к ламинарному потоку газов, отшлифована и отполирована. Вся пиролизную установку перед началом опыта продували гелием высокой чистоты. Измерение температуры в реакторе осуществлялось двумя хромель-алюмелевыми термопарами, находящимися в кварцевых чехлах. Горячие спаи термопар измеряют температуру в точках А и Б (фиг. 3). Продолжительность опыта составляла 6 часов. Пиролиз углеводородов проводился при температуре 700 °С и времени контакта 8-10 с. Объем пирогаза определили газовым счетчиком. Суммарный газ пиролиза анализировали на газовом хроматографе "Сhrom 3" по ГОСТу I4 920-69. После опыта определили потерю в весе металлических образцов. При каждом опыте определили объем и плотность жидкого продукта пиролиза и количество сажи в реакторе. Из-за загрязнения стенок установки тяжелой частью жидкого пиролизата и выно-



Фиг. 2. Расположение металлических образцов в реакторе.
1 - кварцевая трубка; 2 - образец из стали X18H10.



Фиг. 3. Распределение температуры по длине реактора.
I - зона испарения жидкости и нагрева паров; II - зона приближенной постоянной температуры; III - зона понижения температуры.

носа сажевых частиц из реактора газовым потоком, погрешность опытов составляла от 5 до 10 %. Для установления характера повреждения образца, поверхность металла после удаления кокса исследовалась под микроскопом МБИ-6 при 63-кратном увеличении.

Л и т е р а т у р а

1. Э й з е н О.Г., Р а н г С.А. Индивидуальный состав углеводородов сланцевых смол. Симпозиум ООН по разработке и использованию горючих сланцев, Таллин, 1968.

2. З е л е н и н Н.И., Ф а и н б е р г В.С., Ч е р н ы ш е в а К.Б. Химия и технология сланцевой смолы. Л., "Химия", 1968.

3. А а р н а А.Я., Л и л л е Ю.Э. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1959, серия А, № 165, с.66-67.

4. Д о й л о в С.К., М и л ь к А.А. Химия и технология горючих сланцев. Таллин, "Валгус", 1973.

5. Р е й м а н И.В. Исследование химического состава и процесса пиролиза газовых конденсатов месторождений Таджикской ССР. Автореф. канд. дисс., Душанбе, 1970.

6. S z e r e s y L., I l l e s V., W e l t h e r K., S i m o n J. Acta chim. Acad. Scient. hung., 78, 357, (1973).

7. I l l e s V., P l e s z k a t s I., S z e r e s y L. Acta chim. Acad. Scient. hung., 79, 259 (1973).

8. I l l e s V., W e l t h e r K., S z e r e s y L. Acta chim. Acad. Scient. hung., 80, 4-12, (1974).

9. H i g a t o M., Y o s h i o m a S. J. Jap. Petroi. Inst., 15, 823, (1972).

10. В о е в о д с к и й В.В. Сб. Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.

11. Б о д н а р ь к Т.С., С т е п у х о в и ч А.Д. Кинетика и катализ, XII (вып. 2), 284-286, (1971).

12. С т е п у х о в и ч А.Д., Б а б а я н В.И. Кинетика и катализ, XV (вып. I), II-12, (1974).

Investigation of Pyrolysis Mechanism of Some
Individual Hydrocarbons I

Apparatus, Experimental Procedure

Summary

The mixture of shale gasoline and petroleum pyrolytic oil causes damage to stainless steel pipes in the tube furnace during the pyrolysis process. It was found out that the damage is not caused by well-known corrosive admixtures in low-boiling pyrolytic oil as active forms of sulphur, various acids, oxygen compounds etc. Also, the damaged surface of metal looks different from usual corroded metal surfaces. These results make it necessary to find out the behaviour and influence of some individual hydrocarbons (available in pyrolytic mixture) on the metal. For this purpose a laboratory pyrolytic set has been built and an experimental procedure has been worked out to study the influence of hydrocarbons on stainless steel specimen.

А.Я.Аарна, Ю.К.Мазинг, Ю.Т.Тедер

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПИРОЛИЗА
НЕКОТОРЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С о о б щ е н и е II

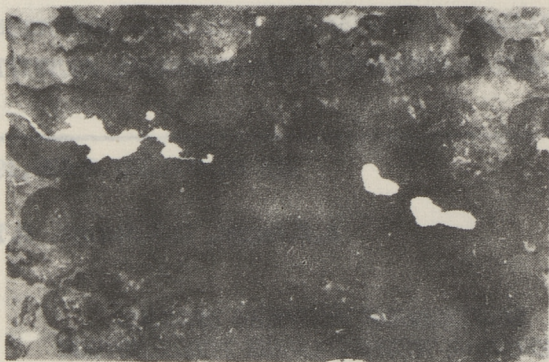
О характере разрушения хромоникелевой стали
при пиролизе углеводородных смесей

Переход пиролиза на сленцеперерабатывающих предприятиях на нефтяные пиролизные смолы вызвал серьезные трудности, выражающиеся в необычном разрушении труб пиролизных печей.

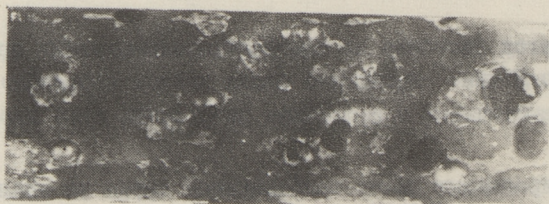
В пиролизных печах используются трубы из окалиностойкой стали марки 0X23H18 и X23H18 (ЭИ4Г7), содержащей углерода соответственно до 0,1 – 0,2 %. Диаметр труб 152 мм, толщина стенки – 8 мм.

В ходе эксплуатации печей на внутренней поверхности труб произошло интенсивное их разрушение, выражающееся в образовании, как правило, полусферических углублений диаметром до 10 мм. Накопление их привело к образованию сквозных пробоев в стенке трубы (фиг. 1) и вынужденному перерыву в работе пиролизной печи. При разрушении внутренней поверхности пиролизных труб наружная поверхность их оставалась неповрежденной (фиг. 3).

В целях изменения аэродинамических условий движения потока парогазовой смеси и для улучшения теплопередачи, в трубы пиролизной печи были вмонтированы турбулизаторы. Турбулизатор представляет собой длинную центральную трубку диаметром 25 мм, толщиной стенки 2,5 мм, на которую приварены лопасти в виде гребного винта. Материал турбулизато-



Фиг. 1. Внутренняя поверхность трубы пиролизной печи. Белые пятна - сквозные пробойки стенки трубы.



Фиг. 2. Углубления и сквозные пробойки (черные) на наружной поверхности трубы турбулизатора.



Фиг. 3. Наружная поверхность трубы пиролизной печи.

ров — коррозионнотойкая сталь марки Х18Н10Т. Во время пиролиза турбулизаторы находятся со всех сторон под влиянием парогазовой смеси.

Установка турбулизаторов не повлияла на результат пиролизного процесса, однако дала ценные сведения для выяснения особенностей данного вида разрушения металла. На наружной и внутренней поверхностях трубки турбулизатора образовались полусферические углубления и пробойны (фиг. 2 и 4). На лопастях образовались сквозные пробойны как в направлении потока парогазовой смеси, так и в противоположном. Диаметр таких углублений и пробойн до 5 мм.

Отсюда можно было сделать предварительный вывод, что причиной разрушения этих сталей является парогазовая смесь углеводородов и протекающие при ее пиролизе реакции.

Визуальное наблюдение и изучение под микроскопом "свежих" углублений (они отличаются более чистой металлической поверхностью) показывают, что они имеют полусферическую форму. Вид углублений на внутренней и наружной поверхностях трубы турбулизатора показан на фиг. 4. Чтобы подчеркнуть округлую форму этих углублений, на фиг. 5 по их контуру прочерчены дуги окружностей. Как видно из фиг. 5, центры полученных окружностей лежат на линии наружного или внутреннего контура стенки трубы.

Характерной чертой для всех углублений является отсутствие пластической деформации и наличие резких разграничений между двумя частично перекрывающимися друг друга углублениями (фиг. 4).

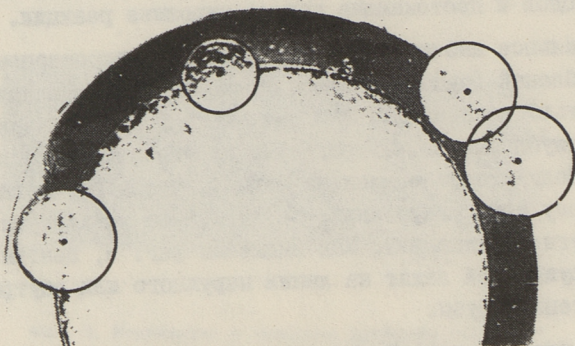
В разрушенных зонах труб пиролизной печи можно найти и места с "мягким" рельефом, где резкие грани между многочисленными углублениями (образовались ранее свежих), по-видимому, изношены потоком коксовых частиц, образовавшихся в процессе пиролиза.

Таким образом, на внутренней поверхности пиролизных труб можно различить три зоны (фиг. 9):

- А — неразрушенная поверхность;
- Б — зона с мягким рельефом разрушения;
- В — зона со свежими углублениями, где возможно последующее образование сквозных пробойн стен труб.



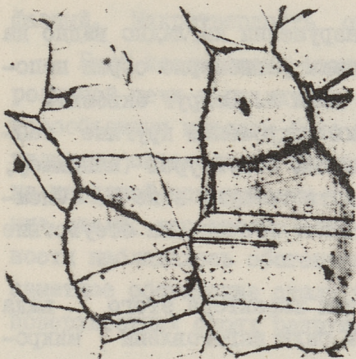
Фиг. 4. Разрез углублений на внутренней и наружной поверхностях трубы турбулизатора (микрошлиф, увеличение 3х).



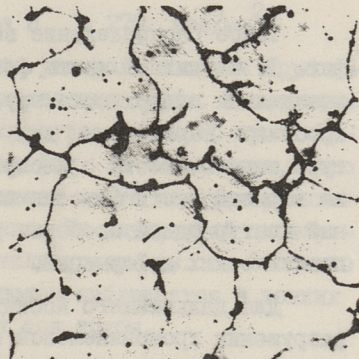
Фиг. 5. То же, что на фиг. 4., но для характеристики формы углублений, по контуру каждого углубления прочерчена дуга окружности (увеличение 3х).



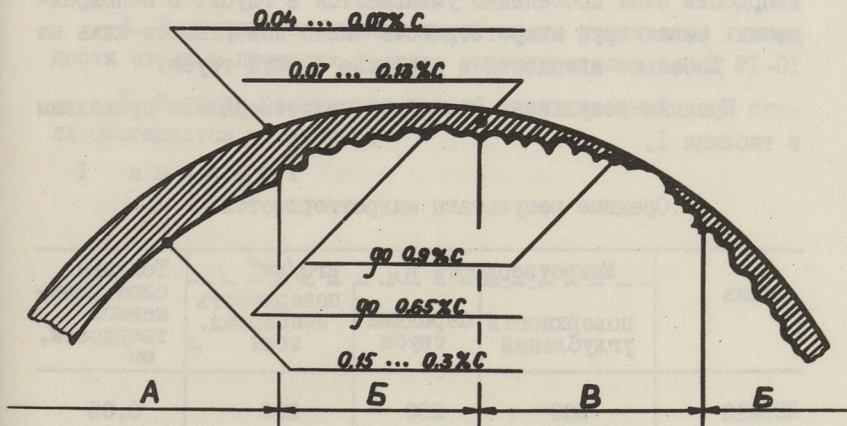
Фиг. 6. Куски немагнитного металла, найденные в твёрдом остатке пиролизного процесса (увеличение 6х).



Фиг. 7.
Микроструктура стали трубы пиролитической печи - аустенит (увеличение 250х).



Фиг. 8.
Микроструктура куска немагнитного металла на фиг. 6 (увеличение 250х¹).



Фиг. 9. Характерные зоны разрушенной внутренней поверхности трубы пиролитической печи и содержание углерода в различных слоях сечения трубы.

Такое распределение зон разрушения наглядно видно на фиг. 1. На нижней части фотоснимка равномерно серая неповрежденная поверхность трубы — зона А. Вокруг сквозных пробоев — характерные для свежих углублений круглые контуры зоны В. Места с неопределенной структурой (например, на верхней части фотоснимка) соответствуют зоне Б. Сложный контур одной пробойны указывает и здесь на отсутствие пластических деформаций.

Для дальнейшего исследования характера этого вида разрушения хромоникелевой стали были изготовлены микрошлифы из разрушенных мест труб пиролизной печи и турбодизаторов. Оба вида стали, в соответствии с их марками, имеют аустенитную структуру (фиг. 7) и являются поэтому немагнитными. В микроструктуре поверхностных слоев углублений признаков пластической деформации, таких как измельчение и деформирование зерен аустенита, не обнаружено.

Измерением микротвердости (прибор ПМТ-3, нагрузка 20 гс) аустенитных зерен на тех же микрошлифах установлено, что тонкий поверхностный слой углублений тверже аустенита в середине стенки трубы примерно в два раза. При этом твердость слоя постепенно уменьшается в глубину. В неповрежденных зонах труб микротвердость около поверхности лишь на 10–15 % больше твердости в середине стенки трубы.

Средние результаты измерения микротвердости приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I
Средние результаты микротвердостей

Сталь	Микротвердость Н _{0,05}		кгс/мм ² поверхность неповрежд. зонн	Толщина слоя повы- шенной твердости, мм
	поверхность углублений	середина трубы		
X23Ni8	500	200	230	0,05
X18Ni9T	500	250	280	0,1

После остановки пиролизной печи были взяты пробы твердых остатков в трубах. В массе кокса и сажи были найдены куски немагнитного металла размерами до 5 мм (фиг. 6). На фиг. 8 показана микроструктура — сплав практически одно-

фазный. Микротвердость сплава $H_{\mu} = 270$ кгс/мм².

Было исследовано содержание углерода в стали труб пиролизной печи в различных слоях сечения трубы. Испытаниям газообъемным методом было подвергнуто всего 25 проб. Результаты определения показаны на фиг. 9. Выяснилось, что на наружной поверхности трубы имеет место обезуглероживание стали, что вполне естественно. На внутренней поверхности наблюдалось обогащение стали углеродом. Особенно заметное обогащение стали углеродом наблюдается в тонких поверхностных слоях разрушенных зон труб.

В ы в о д ы

1. Разрушение хромоникелевой стали труб пиролизных печей имеет место только при соприкосновении углеводородной смеси с поверхностью металла.

2. В зонах разрушений стали наблюдается образование полусферических углублений.

3. В ходе разрушения стали не наблюдается пластической деформации металла.

4. В местах разрушения имеет место увеличение твердости стали в пределах тонкого поверхностного слоя.

5. В зонах разрушения тонкий поверхностный слой стали обогащается углеродом.

Investigation of Pyrolysis Mechanism of Some
Individual Hydrocarbons II

On the Character of Damage of Chrome-nickel
Steel during Pyrolysis of Hydrocarbon Mixtures

Summary

The mixture of shale gasoline and petroleum pyrolytic oil (low-boiling fraction distilled up to 140 °C) damages the pipes of tube furnace. The used pipe material is scale-resistant steel OX23H18 ($C \leq 0.1\%$, Cr=23%, Ni=18%) and X23H18 ($C \leq 0.2\%$, Cr=23%, Ni=18%). As the result of damage the semispherical pittings (diameter up to 10 mm) on inner surface of furnace pipes are formed. Accumulation of these pittings, as a rule, gives holes through the pipe walls. It has been established that plastic deformation of steel does not occur during the whole procedure, but diamond hardness of damaged regions of pipes is increased and a thin (0.05-0.1 mm) surface layer of pittings is enriched with carbon.

УДК 541.123.33+535.343.32

Р.Э.Язтва, Т.К.Капс, К.Р.Кийслер

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

С о о б щ е н и е X

О влиянии формальдегида и капролактама на ассоциацию одноатомных спиртов

При изучении кинетики реакции оксиметилирования (РО) в среде одноатомных [1,2] и двухатомных спиртов [3] отмечено снижение констант скорости реакции по сравнению с водными растворами. Это явление связывается с образованием в системе полуформалей между спиртом и формальдегидом (ФА). Аналогичный эффект встречается также при применении в качестве растворителя смеси вода-спирт [4].

Наряду с образованием полуформалей в реакционной системе в начальный момент РО существует без сомнения и ряд других взаимосвязанных между собой равновесий: ассоциированный спирт \rightleftharpoons мономерный спирт, полимеризованный ФА \rightleftharpoons мономерный ФА, димеры капролактама (КЛ) \rightleftharpoons мономер КЛ и образование различных молекулярных комплексов. Одновременное описание всех этих равновесных процессов является весьма сложным и поэтому более целесообразным является исследование этих процессов в отдельности на модельных смесях.

В одном из предыдущих сообщений [5] рассматривался процесс деполимеризации ФА на фоне ассоциации растворителя. В настоящей работе исследовано влияние исходных веществ РО - ФА и КЛ - на ассоциацию самого растворителя в модельных системах, используя предложенную в [6] методику для оценки ассоциации одноатомных спиртов на основе ИК-спектров, снятых в CCl_4 . Исследование ассоциации этиленгликоля, пред-

ставляющее теоретический и практический интерес при изучении кинетики РО [3], из-за нерастворимости его в CCl_4 оказывается по данной методике невозможным и нами исследовались следующие модельные системы в CCl_4 : ФА - н-пропиловый спирт (п-ПС) и КЛ - н-ПС.

Экспериментальная часть

Четыреххлористый углерод (марки х.ч.) осушался над P_2O_5 и ректифицировался в лабораторной колонне. н-ПС очищали по методике, описанной в [6]. Параформ (VEB Laborchemie Aroda) и капролактамы осушались над P_2O_5 . Об отсутствии влаги в реактивах судили по поглощению в области $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$

Концентрация н-ПС варьировалась в пределах 0,003-0,4 моль/л. Молярное соотношение ФА:н-ПС было в пределах от 1:0,67 до 1:60, а молярное соотношение КЛ-н-ПС - от 1:0,1 до 1:20. ИК спектры снимались спектрометром "SPECORD 71IR", причем использовались термостатированные кюветы ($t = 22^\circ\text{C}$) с окошками из КВг. Толщина слоя варьировалась от 0,1009 до 1,0001 см.

Обработку полученных спектров провели по методике, детально описанной в [6]. Разделение спектров и сравнение результатов с литературными данными позволили заключить, что полоса в области $3160-3640 \text{ см}^{-1}$ соответствует следующим формам компонентов системы:

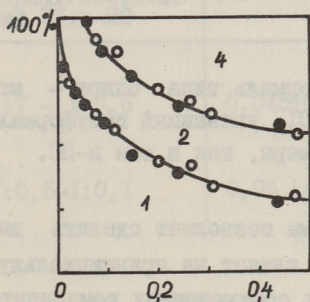
Волновое число, см^{-1}	Форма компонента
3160 - 3180	димер КЛ [7]
3270 - 3300	молекулярный комплекс н-ПС-КЛ
3350	тетрамер н-ПС [6]
3400 - 3425	мономер КЛ [7]
3510 - 3520	димер н-ПС [6]
3640	мономер н-ПС [6] (мономерная ОН-группа).

Обсуждение результатов

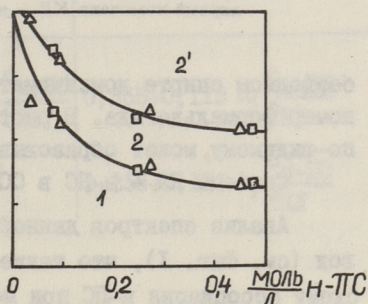
Система ФА - н-ПС в CCl_4 .

При анализе спектров данной системы главное внимание было уделено на процентное содержание отдельных форм ОН-

групп. Оказалось (см. фиг. 1), что при молярных соотношениях ФА:н-ПС 1:10 и выше фактически ФА не влияет на принципиальную схему ассоциации алифатического спирта (см. также табл. 2) - мономер - димер - тетрамер [6]. При молярном соотношении компонентов 1:2 и ниже н-ПС не существует в форме тетрамера. Оказывается, что процентное содержание мономерной ОН-группы резко возрастает при молярном соотношении компонентов ниже 1:1, но процентное содержание димерной формы спирта вводом ФА в систему почти не изменяется. При молярных соотношениях компонентов, близких к 1:1, по-видимому, происходит значительная деполимеризация ФА. Освобожденный мономер повышает интенсивность полосы при 3640 см^{-1} .

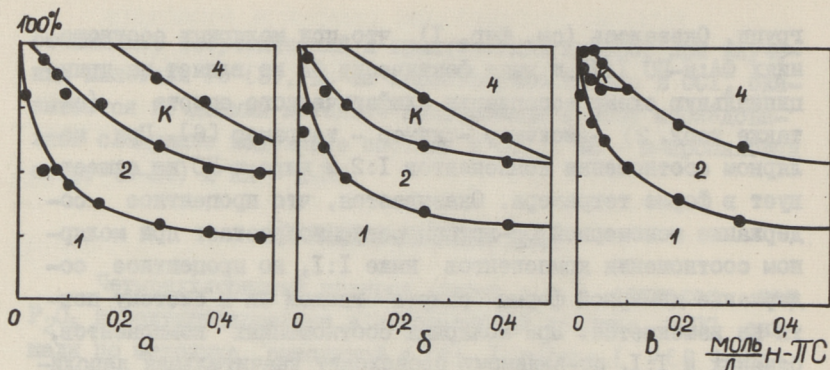


Фиг. 1.
Распределение разных форм ОН-групп н-ПС в присутствии ФА или КЛ (при молярном соотношении $\geq 1:10$)
— н-ПС без добавки ФА или КЛ; \circ - ФА + н-ПС;
 \bullet - КЛ + н-ПС. 1 - мономерная форма; 2 - димерная форма; 4 - тетрамерная форма.



Фиг. 2.
Распределение разных форм ОН-групп в системе ФА+н-ПС при молярных соотношениях 1:1 (Δ) и 1:2 (\square). 1 - мономерная форма; 2 и 2' - димерная форма.

При разделении спектров исследуемой системы при молярных соотношениях ниже 1:10 получили кроме полос $3510 - 3520 \text{ см}^{-1}$ и 3640 см^{-1} еще полосу при 3300 см^{-1} , которая в координатах $\lg \bar{D}_{3300} = f(\lg \bar{D}_{3640})$ дала наклон 2,0-2,15, т.е. должна по принципам методики [6] соответствовать димерной форме (область 2'' на фиг. 2). Судя по данным [8] исследования образования полуформалей между метанолом и ФА методом спектроскопии ЯМР ^1H , можно заключить, что в



Фиг. 3. Распределение разных форм OH-групп н-ПС в присутствии КЛ: а - 0,1 моль/л КЛ в CCl_4 , б - 0,05 моль/л КЛ в CCl_4 , в - 0,01 моль/л КЛ в CCl_4 . 1 - мономерная форма, 2 - димерная форма, 4 - тетрамерная форма, к - молекулярный комплекс КЛ - н-ПС.

безводном спирте доминирует полуформаль типа: спирт - мономер формальдегида. В растворе CCl_4 указанный полуформаль, по-видимому, может образовывать димеры, как и сам н-ПС.

Система КЛ - н-ПС в CCl_4 .

Анализ спектров данной системы позволяет сделать вывод (см. фиг. 1), что также КЛ не влияет на принципиальную схему ассоциации н-ПС при молярных соотношениях компонентов 1:10 и выше.

Ниже указанного молярного соотношения в системе не существует тетрамера спирта, и в спектре появляется новая полоса $3210 - 3300 \text{ см}^{-1}$, которая характеризует долю спирта, связанную в молекулярный комплекс КЛ - н-ПС. Процентное содержание мономерной формы н-ПС возрастает (фиг. 3) с уменьшением молярного соотношения КЛ:н-ПС. На основе анализа кривых зависимости доли свободного н-ПС от его стехиометрической концентрации можно составить уравнение

$$- \frac{dz}{dc} = \frac{m_1}{c}, \quad (I)$$

где z - молярная доля мономерной формы н-ПС от его стехиометрической концентрации;

c - стехиометрическая концентрация н-ПС, моль/л;

m_1 - коэффициент.

Уравнение (I) после интегрирования

$$z = \text{const} - m_i \ln c \quad (2)$$

указывает на линейный характер зависимости z от логарифма концентрации, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Коэффициенты уравнения

$$z = A - m_i \lg c \quad (3)$$

рассчитываются по табл. I

Т а б л и ц а I

Коэффициенты уравнения (3)

Интервал молярных соотношений КЛ:н-ПС	A	m_i
I:7 - I:0,5	$0,045 + 0,05 \lg \frac{c_{\text{н-ПС}}}{c_{\text{КЛ}}}$	$0,355 + 0,115 \lg \frac{c_{\text{н-ПС}}}{c_{\text{КЛ}}}$
I:0,5 - I:0,1	$0,05 \lg \frac{c_{\text{н-ПС}}}{c_{\text{КЛ}}}$	$0,355 + 0,115 \lg \frac{c_{\text{н-ПС}}}{c_{\text{КЛ}}}$

Т а б л и ц а 2

Равновесные формы н-ПС при молярных соотношениях:
другой компонент/спирт

Система	Молярное соотношение: другой компонент/н-ПС		
	I:2	I:2 - I:10	I:10
ФА - н-ПС	мономер -	мономер -	мономер -
	- димер -	- димер -	- димер -
	- полуформаль	(-тетрамер-) - полуформаль	- тетрамер
КЛ - н-ПС	мономер -	мономер -	мономер -
	- димер -	- димер -	- димер -
	- мол. комплекс	- тетрамер -	- тетрамер -
		- мол. комплекс	

В данной системе содержание н-ПС в димерной форме остается постоянным в широкой области концентрации (фиг. 3). Чувствительность спектрометра не позволяет определить содержание полуформали и молекулярного комплекса в растворах, молярное соотношение: другой компонент / н-ПС в которых выше, чем 1:10.

Хотя прямой перенос результатов измерения, сделанных в разбавленных растворах CCl_4 , не допустим, можно заключить, что исходные вещества PO способны влиять на принципиальную схему ассоциации одноатомного спирта.

В ы в о д ы

1. Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние формальдегида и капролактама на ассоциацию н-пропилового спирта в CCl_4 .

2. При молярных соотношениях формальдегид или капролактама:н-пропиловый спирт 1:2 и выше сохраняется принципиальная схема ассоциации спирта: мономер - димер - тетрамер. При молярных соотношениях ниже 1:2 спирт ассоциируется по схеме: мономер - димер.

3. Выведено уравнение для описания содержания мономерной формы н-пропилового спирта в системе капролактама - н-пропиловый спирт.

Л и т е р а т у р а

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

2. I n g g a s h, A.R. Can. J. Chem., 29, 863 (1951).

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

4. К и й с л е р К.Р., К о с е А.А., К а п с Т.К., К р и с т ь я н с о н П.Г. См. наст. сб. с. 93.

5. К и й с л е р К.Р., С т а р к о в ф Ю.А., С и й м е р К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", (1974), № 356, 139.

6. А арна А.Я., В и й к на А.Х., М э л д е р
Л.Н. Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 23, 299 (1974), 24, 49
(1975), 25, 3 (1976).

7. C h e n C.Y.C., S w e n s o n Ch.A., J. Phys.
Chem., 73, 1363 (1969).

8. F i a l a Z., N a v r a t i l M. Collect. Czech.
Chem. Commun., 39, 2200 (1974).

R. Jäetma, T. Kaps, K. Kiisler

Non-catalytic Reaction of Hydroxymethylation X

On the Influence of Formaldehyde and Caprolactam
on the Self-association of Aliphatic Alcohols

Summary

Self-association of n-propanol in CCl_4 solution in the presence of formaldehyde or caprolactam was studied by means of IR-spectroscopy.

Data from the measurements in the frequency range of $\nu(\text{OH})$ from 3640 to 3160 cm^{-1} at 22°C showed that predominantly linear dimers and cyclic tetramers of n-propanol were present in the systems with $\geq 1:2$ mole ratios of formaldehyde to n-propanol or of caprolactam to n-propanol. At smaller mole ratios no tetramers were found to be present.

УДК 547.466.3-318

П.Г.Кристьянсон, К.Ю.Сиймер
А.О.Суурпере

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

С о о б щ е н и е Ш

Исследование реакции амидометилирования алифатических аминов с ϵ -капролактамом и формальдегидом

В литературе имеются данные о получении оснований Манниха при реакции формальдегида и аминов с различными циклическими соединениями, содержащими пептидную группировку. При этом из циклических соединений больше всего внимания уделено гидантоинам [1, 2], урацилам [1, 3], изатинам [4, 5], пиридазолам [6], бензимидазолонам [7], бензоксазолонам [8], оксиндолам [9], фталимидам или сукцинимидам [5], а также некоторым другим. Общей закономерностью реакции этих соединений является N-замещение в молекуле гетероцикла. В случае, когда в молекуле гетероцикла уже имеются N-заместители, происходит C-замещение, например, в N-метил-оксиндоле [10] или N-метил-3-окси-2-пиродоне [11]. C-замещение имеет место также в случае пространственных препятствий, например, в 3-метил-2-фенил-3-пиразолин-5(1H)-оне происходит 4-замещение [12], или, в случае направляющих заместителей, например, в 3-окси-2(1H)-пиридоне [13]. Из некоторых гетероциклов, содержащих две аминогруппы, получены и монозамещенные и дизамещенные основания Манниха [1, 2, 3, 7]. В качестве аминного компонента во всех цитированных источниках был применен вторичный амин, в основном пиперидин, морфолин или диалкиламин. Некоторые основания Манниха получены также и при реакции ϵ -капролактама или 2-пирролидона с формальдегидом и вторичными аминами [1, 14].

В наших предыдущих сообщениях [15, 16] описаны исследования условий образования алкиламинометилпирролидонов и выделения в чистом виде пентаамино-бис-(N-метил-2-пирролидона).

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования реакции ϵ -капролактама и формальдегида с алифатическими аминами (в основном с пентаамином).

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли амины, характеристика которых была приведена ранее [15, 16], и ϵ -капролактама, перекристаллизованный из толуола (темп. плавления 69,7 °C, содержание азота 12,34%).

Опыты по изучению реакции были проведены, как в сообщении [16], где описана также методика анализа и расчета результатов по спектрам ПМР. Химические сдвиги протонов метиленовых групп для исходных веществ и продуктов реакции для исследованных систем приведены в таблице I (для соответствующих аминов в [15] и [16]).

Т а б л и ц а I

Химические сдвиги протонов метиленовых групп

Соединение	Химический сдвиг, м.д.			
	1	2	3	4
$\text{CO}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{(\text{CH}_2)_3}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\text{NH}$	2,15	1,15	2,68	
$\text{CO}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{(\text{CH}_2)_3}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2,16	1,21	2,95	4,80
$\text{CO}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{(\text{CH}_2)_3}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{N}}-\text{CH}_2$	2,20	1,19	3,20	4,35
$\text{CO}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{(\text{CH}_2)_3}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{N}}-\text{R}_1$	2,22	1,21	2,90	4,16
$\text{CO}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{(\text{CH}_2)_3}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{N}}-\overset{**}{\text{N}}(\text{R}_2)_2$	2,18	1,21	3,02	4,06

*) $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

**) $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$

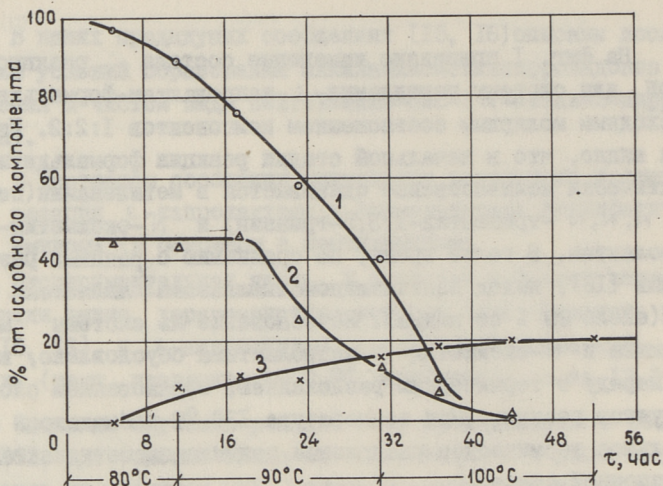
На фиг. I приведено изменение состава реакционной смеси для системы пентиламин-ε-капролактam-формальдегид с исходным молярным соотношением компонентов 1:2:2. Из фигуры видно, что в начальной стадии реакции формальдегид практически количественно связывается в метиленамин (пергидро- N, N', N''-трипентил-1,3,5-триазин) и N-оксиметил-ε-капролактam. В то же время, по сравнению с ранними результатами [16], выход пентиламинометиллактама является низким (около 20 % от амина). Исчезновение из системы метиленамина и N-оксиметил-ε-капролактама обусловлено, видимо, наряду с термическим разложением, образованием сложных продуктов реакции. При температуре 130 °C наблюдалось значительное термическое разложение пентиламинометиллактама в реакционной смеси.

При применении в качестве амина додециламина ход реакции является аналогичным и выход аминометиллактама примерно такой же.

Амидометилирование вторичного амина - дигексилламина - приводит к практически количественному образованию дигексилламинометил-ε-капролактама (образование соответствующего соединения с 2-пирролидоном нами доказано ранее [16]).

Увеличению выхода пентиламинометилкапролактама способствует повышение количества электрофильного реагента - формальдегида (опыт с молярным соотношением компонентов 1:2:4). В этом случае при температуре 80 °C в пентиламинометилкапролактam связывается до 65 % пентиламина, но продукт является смесью из монозамещенного и дизамещенного соединений с преобладанием первого. Повышение температуры приводит к разложению монозамещенного соединения и общий выход дизамещенного соединения остается в тех же пределах (около 20 %).

Для получения целевого продукта реакции пентиламинобис-(N-метил-ε-капролактама) в чистом виде, реакционную смесь, полученную после 24-часовой реакции при 100 °C (ис-

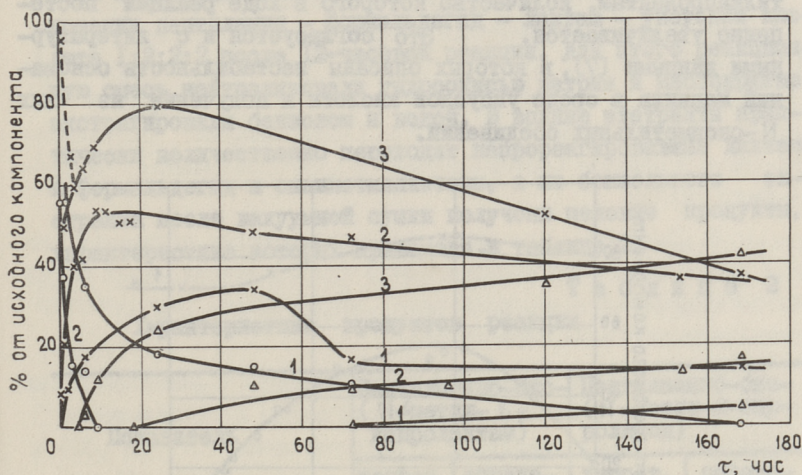


Фиг. 1. Изменение состава реакционной смеси пентиламин-ε-капролактама-формальдегида в ходе реакции: 1 - метиленамин, 2 - N-оксиметил-ε-капролактама, 3 - аминометил-ε-капролактама.

ходное молярное соотношение компонентов 1:2:2) и содержащую 20 % этого продукта, подвергали многократному экстрагированию диэтиловым эфиром, бензолом и водой. Однако выделить целевой продукт в чистом виде не удалось, так как еще нет селективного метода разделения такой многокомпонентной смеси с низким содержанием целевого продукта.

Итак, в изученных условиях реакции амидометилирования реакционная способность ε-капролактама значительно отличается от реакционной способности 2-пирролидона [15, 16]. Образующаяся при смешении исходных компонентов слабощелочная среда не способствует образованию пентиламинметилкапролактама, и реакции сдвинуты в сторону образования метиленамина и N-оксиметил-ε-капролактама в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры. Поэтому представляло интерес изучение реакции в кислой среде. Для этой цели была проведена серия опытов с применением в реакционной смеси ледяной уксусной кислоты в молярном соот-

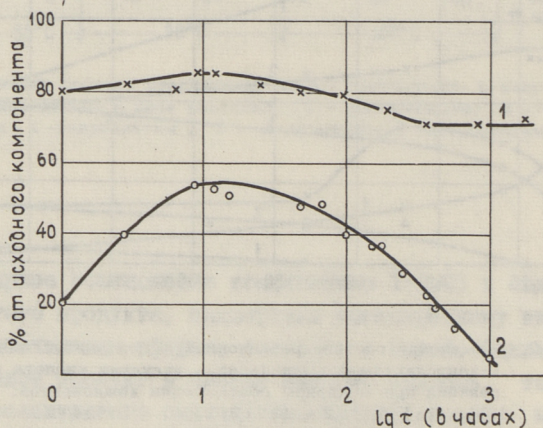
ношении 2:1 к пентиламину (рН реакционных смесей около 5,7).
 Опыты были проведены при комнатной температуре, при-
 чем вместо параформа использовали формалин (37,1%). Были
 проведены опыты с молярным соотношением компонентов пен-
 тиламин-формальдегид-ε-капролактан - уксусная кислота
 1:1:1:2, 1:2:2:2 и 1:4:4:2.



Фиг. 2. Изменение состава реакционной смеси пентиламин- ϵ -капролактан-формальдегид - уксусная кислота в ходе реакции при молярном соотношении компонентов:
 1 - 1:1:1:2, 2 - 1:2:2:2, 3 - 1:4:4:2
 (x - аминметил- ϵ -капролактан, o - метиленамин, Δ - N-оксиметил- ϵ -капролактан).

На фиг. 2 изображено изменение состава реакционных смесей для этих опытов. Из фигуры видно, что в зависимости от соотношения исходных компонентов происходят большие изменения в ходе реакции. Несмотря на постоянное соотношение уксусной кислоты и пентиламина, различное содержание ϵ -капролактама и формальдегида значительно влияет на скорость разложения первоначально образовавшегося метиленамина. В условиях опыта 3 метиленамина не обнаружено, но в отличие от других опытов образовался монозамещенный пентиламинометилкапролактан, в результате чего пентиламин в начальной стадии реакции количественно был связан в пентиламинометилкапролактан.

Связывание пентиламина в пентиламинометилкапролактамах увеличивается с повышением в реакционной смеси содержания формальдегида и ϵ -капролактама, но кривые образования пентиламинометилкапролактама, как правило, проходят через максимум, что обусловлено, видимо, относительной нестабильностью пентиламинометилкапролактама в среде уксусной кислоты. Одновременно в системе образуется N-оксиметилкапролактан, количество которого в ходе реакции постепенно увеличивается. Это согласуется и с литературными данными [7], в которых описаны нестабильность оснований Манниха в среде уксусной кислоты и получение из них N-оксиметильных соединений.



Фиг. 3. Зависимость выхода пентиламино-бис-(метиллактамов) от времени реакции: 1 — 2-пирролидон, 2 — ϵ -капролактан.

На фиг. 3 сравниваются результаты amidометилирования пентиламина с ϵ -капролактамом и 2-пирролидоном в среде уксусной кислоты в опытах с молярным соотношением компонентов 1:2:2:2. Из фигуры видно, что ход реакции для обоих лактамов аналогичен — при продолжительности реакции около 10 часов достигается максимальный выход пентиламинометиллактамов. Выход производного 2-пирролидона гораздо больше, и это соединение имеет высокую стабильность — его концентрация в реакционной смеси после 78 суток снижается незначительно. Пентиламино-бис-(N-метил- ϵ -капролактан) в тех же условиях практически полностью разлагается. Сравнивая полученные результаты с соответствующими данными в слабоще-

лочной среде, можно заключить, что реакционная способность 2-пирролидона, по сравнению с капролактамом, в исследуемой реакции амидометилирования в обоих случаях значительно выше, но в среде уксусной кислоты разница в реакционной способности уменьшается.

Целевые продукты пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон) и пентиламино-бис-(N-метил-ε-капролактама) выделены из реакционных смесей, полученных при молярном соотношении пентиламин - формальдегид - лактам - уксусная кислота 1:2:2:2 после 12-часовой реакции. Для этого реакционную смесь нейтрализовали гидроксидом натрия и многократно экстрагировали бензолом и водой. В водные экстракты практически количественно переходят непрореагировавшие лактам и формальдегид и оксиметиллактамы, а из бензольного экстракта после вакуумной сушки получены целевые продукты, характеристика которых приведена в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Характеристика продуктов реакции

Показатель	Пентиламино-бис-(N-метил-ε-капролактама)		Пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон)	
	теорет.	определено	теорет.	определено
Молекулярная масса	337,5	324,2	281,4	273,4
Элементарный состав				
С, %	67,62	69,33	64,04	63,84
Н, %	10,45	11,05	9,66	10,06
N, %	12,45	12,68	14,93	14,70
Титруемые аминогруппы, мэкв/г	2,96	3,70	3,55	3,67
Связанный формальдегид, мэкв/г	5,93	5,76	7,11	7,02

Выход целевых продуктов составляет 68 и 92 %, соответственно, и водными экстрактами выделено около 40 % от исходного ε-капролактама и 7 % 2-пирролидона.

Структура чистых пентиламинометиллактамов определена также при помощи спектров ПМР (табл. I) и ЯМР ^{13}C [17].

В ы в о д ы

1. Приведены результаты исследования реакции амидометилирования алифатических аминов с ϵ -капролактамом и формальдегидом.

2. Методом ПМР показано, что формальдегид связывается в соответствующих алкиламинометил- ϵ -капролактамах с характерными химическими сдвигами протонов метиленовых групп при 4,32, 4,16 и 4,06 м.д., которые соответствуют следующим соединениям: пентиламино-N-метил- ϵ -капролактамам, пентиламино-бис-(N-метил- ϵ -капролактамам) и дигексиламино-N-метил- ϵ -капролактамам.

3. Показано, что при амидометилировании первичных аминов с лактамом и формальдегидом в слабощелочной среде выход алкиламинометил- ϵ -капролактама значительно ниже выхода алкиламинометил-2-пирролидона.

4. Предложен синтез пентиламино-бис-(N-метиллактамов) в среде уксусной кислоты и сравнены выход и стабильность производных ϵ -капролактама и 2-пирролидона.

5. Выделен и охарактеризован физико-химическим анализом пентиламино-бис-(N-метил- ϵ -капролактамам).

Л и т е р а т у р а

I. B o m b a r d i e r i C. C., T a u r i n s A.
Can. J. Chem., 1955, 33, 923-928.

2. O r a z i O. O., C o r r a l R. A. Tetrahedron,
1961, 15, 93-99.

3. A s a n o S., K i t a m u r a J., T a k a t o -
r i K. Yakugaku Zasshi, 1972, 92, No 9, 1162-1165.

4. V a r m a R. S., N o b l e s W. L. J. Heterocycl.
Chem., 1966, 3, No 4, 462-465.

5. H e l l m a n n H., L ö s c h m a n n I. Chem.
Ber., 1954, 87, Nr. 11, 1684-1690.

6. H e l l m a n n H., L ö s c h m a n n I. Chem.
Ber., 1956, 89, Nr. 3, 594-600.

7. Z i n n e r H., S p a n g e n b e r g B. Chem. Ber., 1958, 91, Nr. 7, 1432-1437.

8. Z i n n e r H., H e r b i g H., W i g e r t H. Chem. Ber., 1956, 89, Nr. 9, 2131-2136.

9. H e l l m a n n H., R e d z E. Chem. Ber., 1951, 84, Nr. 10, 901-911.

10. P a l a z z o G., R o s n a t i V. Gazz. chim. ital., 1952, 82, 584-594.

11. С м и р н о в Л.Д., А в е з о в М.Р., Л е з и - н а В.П., З а й ц е в Б.Е., Д ю м а е в К.М. Изв. АН СССР, серия "Химия", 1971, 10, 2338-2339.

12. M u s t a f a A., A s k e r W., H a r h a s h A.H., F o f a K.M., J a h i n e H.H., K a s s a b N.A. (Univ. Cairo). Tetrahedron, 1964, 20, No 3, 531-544.

13. N a k a m u r a A., K a m i y a S. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 1968, 16, No 8, 1466-1471.

14. M e y e r H.R. Kunststoffe-Plastiks, 1956, 3, 160-162.

15. К р и с т ь я н с о н П.Г., С и й м е р К.Ю., С у у р п е р е А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, 81-87.

16. К р и с т ь я н с о н П.Г., С у у р п е р е А.О., С и й м е р К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, 89-96.

17. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ь я н с о н Н.Г., С и й м е р К.Ю. См. наст.сб., с. 67.

Amidomethylation Reaction III

Amidomethylation Reaction of the Aliphatic Amines
with ξ -Caprolactam and Formaldehyde

Summary

Results of the investigation of the amidomethylation reaction of the aliphatic amines with ξ -carpolactam and formaldehyde in weak alkaline and acid solutions have been described. The dependence of the yield and the stability of alkylamino-bis-(N-methyl- ξ -caprolactam) on the reaction time has been determined by the PMR method. Comparison of the reactivity of 2-pyrrolidone and ξ -caprolactam in this reaction has been given. The method for the synthesis of pentylamino-bis-(N-methyl- ξ -caprolactam) in the acetic acid solution has been presented. The product has been separated from the mixture with the yield of 69 % from the ξ -caprolactam used.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение IV

Исследование реакции амидометилирования резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом

Наряду с огромным числом работ, посвященных получению и исследованию продуктов конденсации фенолов с альдегидами и аминами, сравнительно мало изученной является реакция амидометилирования фенолов. Известны продукты конденсации различных одноатомных фенолов и формальдегида с амидами алифатических и ароматических кислот [1, 2], с амидами высших жирных кислот [3], с амидами дикарбоновых кислот [4, 5, 6], с лактамидом [7] и поликапролактамом [8, 9]. Продукты конденсации алкилированных фенолов и формальдегида с полиамидами на основе высших жирных кислот и полиэтиленполиаминов предложены в качестве стабилизаторов смазочного масла [10, 11].

Исходя из резорцина и формальдегида получен целый ряд продуктов реакции Манниха с алифатическими вторичными аминами [12, 13, 14], с полиэтиленполиаминами [15], с циклическими аминами [16].

Нами использован N-оксиметил-ε-капролактамы в качестве конденсирующего компонента при синтезе резорцинформальдегидных смол [17], а также исследован состав продуктов реакции резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом [18, 19]. В то же время в литературе имеются данные о получении N-оксиметил-ε-капролактамов при реакции одноатомных фенолов с N-оксиметил-ε-капролактамом в кислой или щелочной среде [20].

Хотя в наших предыдущих сообщениях показано включение ϵ -капролактама в структуру конденсата при реакции резорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом, механизм реакции и состав конденсата требуют уточнения. Изучению этого вопроса и посвящено настоящее сообщение.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли резорцин /Р/ (марка ч.д.а.), 34, I-процентный формалин /ФА/, полученный при растворении параформа (Laborchemie Apolda) в воде, ϵ -капролактама /КЛ/, перекристаллизованный из толуола и N-оксиметил- ϵ -капролактама /МКЛ/, полученный в среде кипящего бензола из ϵ -капролактама и формалина и перекристаллизованный из этилового эфира (молекулярный вес 146, содержание азота 9,85 %, содержание связанного формальдегида 6,85 мэкв/г).

Все опыты проводили при температуре 80 °С в расплаве исходных компонентов без применения дополнительных растворителей. В конце опыта температуру повышали до 100 °С и проводили дополнительную конденсацию в течение нескольких часов.

За ходом реакции следили по исчезновению МКЛ из реакционной смеси во времени.

В качестве основного метода анализа использовали спектроскопию ПМР (спектрометр TESLA BS 487С с рабочей частотой 80 МГц). Характерные химические сдвиги протонов метиленовых групп определяли в растворе $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ от внешнего стандарта гексаметилдисилоксана. Содержание различных форм связанного формальдегида было определено интегрированием соответствующих сигналов метиленовых групп, принимая за основу интенсивность сигнала трех метиленовых групп в молекуле ϵ -капролактама при 1,58 м.д. Характерные протоны связанного формальдегида, интенсивность сигналов которых изменяется в ходе реакции, имеют следующие химические сдвиги: в N-оксиметил- ϵ -капролактаме - 4,80 м.д., в резорцин-N-метил- ϵ -капролактаме - 4,29 и 4,42 м.д. и в метиленовых мостиках между молекулами резорцина - 3,65 м.д.

Источником дополнительной информации являются протоны в молекуле ϵ -капролактама рядом с атомом азота, сигнал ко-

торых находится в области 3,10–3,65 м.д., так как их сдвиг зависит от структуры соединения, содержащего ϵ -капролактамы. Так, появление в спектре сигнала при 3,10 м.д. является признаком образования в реакционной смеси свободного капролактама.

В конденсатах было получено содержание свободного резорцина методом тонкослойной хроматографии, описанным в [21].

Основные экспериментальные результаты приведены в таблице I. Данные в таблице приведены только для конденсатов, в которых непрореагировавшего МКЛ практически не осталось.

Приведенное в таблице распределение метиленовых групп в действительности определяет соотношение реакций амидометилирования и трансоксиметилирования. Как видно из таблицы (опыт I), реакция идет по механизму амидометилирования только при большом избытке резорцина (I:0,25). Добавление 0,75 моля МКЛ в реакционную смесь по частям (опыт I) или сразу (опыт 3) приводит к одному и тому же конечному соотношению реакций амидометилирования и трансоксиметилирования. Однако в последнем случае теряется селективность реакции, так как уже после реагирования 0,25 моля МКЛ примерно третья часть его расходуется на реакцию трансоксиметилирования.

Из опыта 2 следует, что МКЛ, прибавленный к резорцин-формальдегидному конденсату количественно расходуется на реакцию амидометилирования, причем реакционная способность конденсата значительно выше, чем свободного резорцина. С другой стороны, из опыта 3 выясняется, что с формальдегидом реагируют и конденсат, и свободный резорцин. Эти данные дают основание предполагать, что в структуре продукта конденсации резорцина с МКЛ присутствуют преимущественно метиленовые мостики обоих типов в одной молекуле.

Резорцин с формальдегидом в присутствии ϵ -капролактама (опыт 4) в основном реагирует по механизму трансоксиметилирования, но в то же время происходит некоторое связывание ϵ -капролактама в структуру конденсата. Следовательно, обязательным условием для максимального связывания ϵ -капролактама в структуру конденсата является реакция резорцина с МКЛ (опыты I и 4).

Т а б л и ц а I

Исходные соотношения компонентов и результаты опытов

№ опыта	На I моль Р в молях		4	5	6	7	Содержание сводного Р в вес. %		Прореагировано Р в молях
	МКД	ФА					Ар-СН ₂ -N-	Ар-СН ₂ -Ар	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0,25	-	-	4	Р конденсировали с	0,25	-	57,4	0,24
	0,5	-	-	6	МКД, прибавляя по	0,37	0,13	34,3	0,43
	0,75	-	-	12	0,25 моля	0,5	0,25	17,9	0,65
	I	-	-	24		0,6-0,65	0,35-0,4	6,6	0,85
	I	-	-	12(100 °C)		0,6-0,65	0,35-0,4	6,2	0,86
2	-	0,5	-	2	Р конденсировали с	-	0,5	23,9	0,67
	0,25	-	-	5	0,5 молям ФА, затем с МКД, прибавляя по 0,25 моля	0,25	0,5	13,9	0,76
	0,5	-	-	5		0,5	0,5	6,6	0,86
	0,75	-	-	6		0,75	0,5	2,6	0,94
	0,75	-	-	3(100 °C)		0,75	0,5	-	-
3	0,75	-	-	12	Р конденсировали с	0,5	0,25	19,4	0,62
	-	0,25	-	2	0,75 молям МКД, затем с ФА, прибавляя по 0,25 моля	0,5	0,5	9,3	0,80
	-	0,5	-	2		0,5	0,75	2,7	0,94
	-	0,5	-	2		0,5	0,75	-	-

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	-	-	0,75	I	Р конденсировали в присутствии КЛ с ФА, прибавляя по 0,25 моля	-	-	-	-
	-	0,25	-	I		0,05 ^х)	0,20		
	-	0,5	-	I3		0,1 ^х)	0,40		
	-	0,75	-	5(100 °С)		0,18	0,57		
	-	0,75	-			0,18	0,57		
5	-	0,5	-	2	Р конденсировали с 0,5 молем ФА, а затем с КЛ	-	0,5		
	-	-	0,75	4		-	0,5		
	-	-	0,75	10(100 °С)		-	0,5		
6	0,25	-	-	10	К Р прибавляли 0,1 моля NaOH и конденсировали с МКЛ, прибавляя по 0,25 моля	-	0,25		
	0,5	-	-	9		-	0,5		
7	0,25	-	-	5	К Р прибавляли 0,1 моля HCl и конденсировали с МКЛ, прибавляя по 0,25 моля	-	0,25		
	0,5	-	-	6		-			

х) МКЛ

В присутствии NaOH (опыт 6) реакция идет по механизму трансоксиметилирования. Интересным обстоятельством является то, что присутствие NaOH замедляет реакцию. Рассчитанные по первому порядку константы скорости исчезновения МКЛ из системы при реакции с Р (0,25:1) имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{опыт 1} & - 38,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}, \\ \text{опыт 6} & - 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Видимо, это связано со стабилизирующим действием щелочи на МКЛ.

Из опыта 7 следует, что в присутствии HCl идет только реакция трансоксиметилирования. В действительности в начальной стадии реакция идет и по механизму амидометилирования. Так, при реагировании 1 моля Р с 0,25 молем МКЛ в течение 0,5 часа обнаружено около 10 % продукта амидометилирования. Из следующего 0,25 моля МКЛ через 0,5 часа примерно половина метиленовых групп находится в продукте амидометилирования, а через 6 часов реакции они полностью исчезают.

В то же время, следует отметить, что наиболее устойчивым к действию кислоты является резорцин-N-метил- ϵ -капролактам со сдвигом протонов метиленовых групп при 4,42 м.д. в спектре ПМР.

Дополнительная конденсация при 100 °С в течение нескольких часов не приводит к каким-либо изменениям в структуре конденсатов.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция резорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом и формальдегидом в присутствии ϵ -капролактама.
2. Методом ПМР определены химические сдвиги сигналов метиленовых групп в продуктах реакции.
3. Определено соотношение реакций амидометилирования и трансоксиметилирования при различных условиях.
4. Показано, что для полного связывания ϵ -капролактама в продукт амидометилирования целесообразно исходить

из реакции резорцина и N-оксиметил-ε-капролактама при избытке резорцина.

5. Установлена высокая реакционная способность резорцин-формальдегидного конденсата с N-оксиметил-ε-капролактамом в реакции амидометилирования.

Л и т е р а т у р а

- I. Пат. Германии № 656949, № I039745.
2. Н а w o r t h R.D., Р е а с о с к D.H., S m i t h W.R., М а с G i l l i v k a y R. J. Chem. Soc., 1952, 2972.
3. Пат. Великобритании № 678019, № 567128.
4. К о р н е в К.А., Л и т в и н е н к о Л.В. Хімічна промисловість, 1964, № 3, 36-37.
5. Пат. Бельгии № 6I0837.
6. Пат. США № 2260006.
7. Пат. США № 2075340.
8. M i n t e r I., Т а і з в М. Rev. chim., 1958, 9, 443-446.
9. К а р к о I., Polimery, 1963, 8, 102-103.
10. Neth. Appl. No 6800770, No 6609888.
- II. М а р и н о в Б. Ст., С т е ф а н о в Г.М., Г а н ч е в П. Химия и индустрия, София, 1973, 45, 435-439.
12. Авт. свид. СССР, № I398I8.
13. Пат. Великобритании № 572232.
14. Пат. США № 24I7975.
15. Пат. США № 273I425.
16. Пат. США № 2040040.
17. Т а н н е р Ю.А., А а р н а А.Я., К р и с т ь я н с о н П.Г., К и й с л е р К.Р. Клеевая смола из алкилрезорцинов (резорцина) и N-метилолкапролактама. Тезисы докладов. - Республ. научная конференция "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 56.
18. Т а н н е р Ю.А., К р и с т ь я н с о н Н.Г., К и й с л е р К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 354, 6I,

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

20. Пат. Японии № I5953.

21. Раудсепп Х.Э., Кристьянсон П.Г., Капс Т.К. См. наст. сб. с. 115.

F. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidomethylation Reaction IV

Amidomethylation Reaction of Resorcinol with
N-Hydroxymethyl- ϵ -Caprolactam

Summary

The results of investigation of the reaction of resorcinol with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam or with formaldehyde in the presence of caprolactam have been described.

The suitability of the PMR method in the study of this reaction has been proved. The chemical shifts of the protons of the methylene groups of the reaction products have been determined. The ratio of amidomethylation and transhydroxymethylation reactions in various conditions has been ascertained.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

С о о б щ е н и е У

Синтез, выделение и свойства N-(1,3-диокси-
бензил)-ε-капролактамов

В нашем предыдущем сообщении [1] было показано, что реакция резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом полностью проходит по механизму амидометилирования только при большом избытке резорцина (1:0,25). При соотношении 1:0,5 определенную долю составляет и реакция трансоксиметилирования.

Поэтому для выделения продуктов реакции амидометилирования исходили именно из реакционной смеси, полученной при молярном соотношении 1:0,25, так как в этом случае упрощается схема разделения реакционной смеси ввиду отсутствия сложных продуктов реакции трансоксиметилирования.

Экспериментальная часть. Реакционная смесь, полученная при конденсации резорцина и N-оксиметил-ε-капролактама (1:0,25) при температуре 70–80 °C в течение 5–15 часов (до исчезновения сигнала от протонов связанного формальдегида N-оксиметил-ε-капролактама в спектре ПМР), подвергалась селективной экстракции.

При разработке схемы выделения продуктов амидометилирования выяснилось, что такие органические растворители, как диэтиловый эфир, бензол, четыреххлористый углерод, оказались непригодными для разделения продуктов реакции, так как продукты амидометилирования схожи по растворимости с резорцином.

Для выделения продуктов амидометилирования целесообразным оказалось многократное экстрагирование непрореагировавшего резорцина водой. За ходом экстракции следили по спектрам ПМР аналогично предыдущему сообщению [1]. В таблице I приведены некоторые характерные данные анализа исходной реакционной смеси I, первого и второго водных экстрактов (II и III) и продуктов после дву- и пятикратной экстракции водой (IV и V).

Параллельно была разработана и другая схема выделения продуктов амидометилирования. Исходную реакционную смесь (I) сперва экстрагировали водой для выделения основного количества непрореагировавшего резорцина (II), затем растворяли в этиловом спирте (соотношение 1:3) и прибавляли воду до помутнения раствора. При фильтровании выпавших кристаллов был получен продукт VI. Затем после дистилляции этилового спирта по частям (снова до помутнения) аналогично получили продукты VII и VIII. Остаток сушили в вакууме (IX).

Продукт VI в свою очередь разделили в ацетоне на растворимую (VIa) и нерастворимую часть (VIб).

Спектры ПМР в основном были получены в 10-15-процентном растворе $(CD_3)_2CO$, для продуктов с худшей растворимостью (VI, VIa, VIб) к ацетону добавляли около 10 % диметилсульфоксида.

Сигнал протонов связанного формальдегида продукта амидометилирования состоит из двух линий, принадлежащих к различным соединениям (по-видимому, к различным изомерам N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактама). В таблице I приводится соотношение интенсивности этих линий, которое показывает распределение двух изомеров в ходе разделения. Соотношение интегралов сигналов ароматических протонов и протонов связанного формальдегида показывает распределение резорцина в ходе экстракции. На основе этого рассчитано и весовое содержание свободного резорцина в продуктах, которое было параллельно определено и методом тонкослойной хроматографии [2].

В спектрах водных экстрактов и продуктов не обнаружено сигнала при 3,10 м.д., характерного для протонов метиленовой группы рядом с атомом азота свободного капролак-

тама. С другой стороны, рассчитанное по интенсивности сигналов 4,29 и 4,42 м.д. количество продуктов амидометилирования показывает практически полное связывание капролактама.

Т а б л и ц а I
Характеристика продуктов разделения

Продукт	Выход в вес. %	Молекулярный вес	Спектры ПМР		Содержание свободного резорцина
			Соотношение интегралов сигнал при 4,42 м.д. / сигнал при 4,29 м.д. · 100	Соотношение интегралов сигнал при 4,29 м.д. / сигнал при 4,42 м.д. · 100	
I		I42	I9-22	7,7-8,3	59-61
II	50-52	II8-II1	I0-I3	I7,2-26,2	78-85
III	II-I4	I09-II4	< 5	> 35	> 89
IV	32	200-202	26-29	2,2-2,4	I4-I7
V	27(67 от теоретического)	235-240	26-29	I,62	< 3
VI	5,7	23I	63	I,70	< 5
VII	I9,3	2I9	2I	2,08	I2
VIII	5,8	230	7	I,62	< 3
IX	I7,8	III	-	-	I00
VIa	3,2	233	40	I,84	7
VIб	2,5	не растворяется	93	I,55	не обнаружено

Водные экстракты II и III содержат кроме непрореагировавшего резорцина и некоторое количество продукта амидометилирования, в котором соотношение изомеров сдвигается в пользу изомера с сигналом протонов при 4,29 м.д. В связи с этим происходит обогащение продуктов IV и V изомером с сигналом протонов при 4,42 м.д.

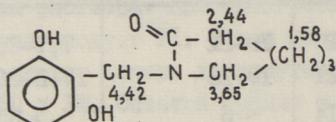
Продукт амидометилирования, полученный после 5-кратной экстракции резорцина водой (V), является по всем пока-

зателям смесью двух изомеров N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактама.

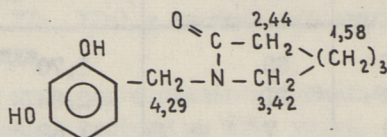
Сравнение молекулярных весов и данных спектров ПМР приводит к выводу, что в продуктах У, УIа, УI присутствуют и более сложные продукты реакции амидометилирования, но в ничтожно малых количествах.

При фракционировании продукта реакции первым из раствора выпадает концентрат изомера с худшей растворимостью (УI), который можно выделить в ацетоне в виде нерастворимой части (УIб).

Продукт УIб является N-(1,3-диоксибензил-2)-ε-капролактамом следующего элементарного состава, (%): С-65,7I; Н-7,22; N-6,05 и с химическими сдвигами протонов (δ, м.д.)



Далее после отгонки части этанола выпадает смесь изомеров (УII), а затем N-(1,3-диоксибензил-4)-ε-капролактама (УIII) следующего элементарного состава (%): С-66,28; Н-7,18; N-5,86 и с химическими сдвигами протонов (δ, м.д.)



Оба продукта (УIб, УIII) содержат около 7% другого изомера (таблица I) и свободного резорцина менее 3% [2].

Структура вышеприведенных впервые выделенных соединений подтверждается и спектрами ЯМР [3].

Далее исследовали термическую устойчивость полученных N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактамов. При постепенном повышении температуры на 15 °С и выдерживании при соответствующей температуре в течение 6 часов выяснилось, что термическое разложение начинается при 150 °С. В таблице 2 приведены результаты термического разложения при 150 °С.

По спектрам ПМР видно, что механизм термического разложения N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактамов заключается в

образовании резорцинформальдегидного олигомера с высвобождением ϵ -капролактама. Из таблицы 2 следует, что скорость разложения исследуемых продуктов, независимо от состава смеси изомеров, примерно одинакова. Но в то же время в ходе их разложения происходит увеличение содержания N-(1,3-диоксibenзил-2)- ϵ -капролактама, что доказывает большую термическую устойчивость последнего.

Т а б л и ц а 2
Результаты термического разложения

Время в часах	Спектры ПМР					
	Содержание Ar-CH ₂ -N- в мол. %			Содержание 2-изомера от Ar-CH ₂ -N- в мол. %		
	y ^{x)}	УI	УIII	У	УI	УIII
0	100	100	100	26-29	63-64	7
6	79-88	87-92	78-86	27-32	68	10-12
12	58-59	61-67	64-70	30	73-74	12-16
18	-	46-54	48-51	-	77-80	-
24	39-40	38-43	40-46	38-43	87-90	17-19
30	26-35	30-34	23-29	48-54	84-91	17-18
36	20-24	25-29	-	-	100	-
42	15-16	21-25	-	50-58	100	-
48	-	16-18	-	-	100	-

x) Обозначения продуктов те же, что и в таблице 1.

По сигналам метиленовых мостиков в спектрах ПМР (спектры сняты в растворе 75 % (CD₃)₂CO + 25 % пиридина) видно, что из продукта УI по сравнению с УIII и У образуется резорцинформальдегидный олигомер с повышенным содержанием 2-замещенного резорцина. Следовательно, резорцинформальдегидный олигомер, полученный при термическом разложении различных изомеров N-(1,3-диоксibenзил)- ϵ -капролактама также имеет различный изомерный состав.

В в о д ы

I. Приведены результаты разделения реакционной смеси, полученной при реакции амидометилирования резорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом (I:0,25).

2. Показано, что продукт амидометилирования состоит из двух изомеров N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактама.

3. Выделены впервые N-(1,3-диоксибензил-2)-ε-капролактam и N-(1,3-диоксибензил-4)-ε-капролактam, определена их структура и приведена их характеристика.

4. Определен предел термической устойчивости N-(1,3-диоксибензил)-ε-капролактамов и механизм их термического разложения.

Л и т е р а т у р а

1. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 53.

2. Раудсепп Х.Э., Кристьянсон П.Г., Капс Т.К. См. наст. сб., с. 115.

3. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г., См. наст. сб., с. 73.

P. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidomethylation Reaction V

Synthesis, separation and properties of
N-(1,3-dihydroxybenzyl)-ε-caprolactams

Summary

The results of separation of the products of the amidomethylation reaction of resorcinol with N-hydroxymethyl-ε-caprolactam (1:0.25) have been presented. The product of amidomethylation reaction consists of two isomers of N-(1,3-dihydroxybenzyl)-ε-caprolactam. N-(1,3-dihydroxybenzyl-2)-ε-caprolactam and N-(1,3-dihydroxybenzyl-4)-ε-caprolactam have been separated, identified and characterized. The thermal stability of N-(1,3-dihydroxymethyl)-ε-caprolactams and the mechanism of the thermal decomposition have been determined.

УДК 543.422.23+543.422.4:547.233+547.466.3

Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, П.Г. Кристьянсон,
К.Ю. Сиймер

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

С о о б щ е н и е У I

Структура продуктов амидометилирования аминов

В предыдущих исследованиях [1-4] описаны реакции первичных и вторичных *n*-алкиламинов и ароматических аминов с *N*-оксиметил-2-пирролидоном (МПЛ) и *N*-оксиметил- ϵ -капролактамом (МКЛ). Основными продуктами реакции в случае первичных аминов являются алкиламино-бис-(*N*-метиллактамы), а в случае вторичных аминов - алкиламинометиллактамы. В качестве промежуточных продуктов реакции образуются триалкил- или триарилпроизводные пергидро-1,3,5-триазины или *N,N'*-метилден-бис-(диалкиламины) из вторичных аминов. Основными продуктами реакции в случае анилина являются *N*-(фениламинометил)-лактамы.

Структура конечных продуктов реакций была определена на основе химического анализа и спектров ПМР. Для окончательного установления структуры этих соединений были сняты однозначно интерпретируемые спектры ЯМР углерода - ^{13}C . Химические сдвиги ^{13}C четырех продуктов измерены на ЯМР-спектрометре типа WH 90 и приведены в таблице I. Спектры ЯМР ^{13}C полностью подтверждают уже предложенные структуры.

При исследовании механизма и кинетики реакций этого типа целесообразно пользоваться также ИК-спектроскопией. Параллельно со спектрами ПМР были сняты ИК-спектры всех промежуточных и конечных продуктов и наблюдали за ходом реак-

Химические сдвиги ^{13}C продуктов алкилметилирования аминов (в хлороформе)

Хим. сдвиги ^{13}C в м.д., от ТМС	N-(фенилдиметил)- -2-пирролдон	N-(фенилдиметил)- -ε-капролактам	Пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролдон)	Пентиламино-бис-(N-метил-ε-капролактам)
	(1)	(2)	(3)	(4)
C1	145,5	145,6	49,1	48,6
C2	112,7	113,0	28,2	25,5
C3	128,9	128,7	26,1	28,0
C4	117,8	117,6	21,1	20,8
C5	128,9	128,7	12,7	12,2
C6	112,7	113,0	-	-
ароматич. кольцо				
C1	174,9	175,9	174,2	173,8
C2	30,9	37,0	30,0	35,8
C3	17,3	22,8	16,9	22,0
C4	45,2	29,3	45,0	28,2
C5	-	27,8	-	27,0
C6	-	46,7	-	46,2
амин				
-CH ₂ -	51,3	55,7	59,3	62,6

ций в областях спектра, где появляются полосы реагирующих и возникающих функциональных групп. ИК-спектры были сняты веществам в чистом виде или их суспензиям в нуйоле на спектрометре UR-20.

При реакции анилина с МКЛ и МПЛ [3] был выделен и проанализирован циклический промежуточный продукт трансоксиметилирования анилина. В ИК-спектре исчезли соответствующие NH_2 -группам полосы. В области полос внеплоскостных деформационных колебаний ароматических $=\text{CH}$ -связей (γ ($=\text{CH}$) $693, 758 \text{ см}^{-1}$) нет изменений, значит не произошло замещения в ароматическом кольце. Сдвиг валентных колебаний ν ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$) от 1280 см^{-1} до 1233 см^{-1} связан с замещением у атома N и полоса 1340 см^{-1} указывает на появление метиленовой группы рядом с атомом N.

Конечный продукт реакции анилина с МПЛ в соотношении I:I (соединение (I) в табл. I) доказываетея присутствием полос: ν (NH) при 3318 см^{-1} и δ (NH) при 1552 см^{-1} . В области γ ($=\text{CH}$) пара полос анилина 693 и 758 см^{-1} указывает на замещение не в кольце, а у атома азота, полоса ν ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$) также сдвинута от 1282 см^{-1} до 1265 см^{-1} с неразрешенным плечом при около 1275 см^{-1} , принадлежащем связанному 2-пирролидону. Полоса ν ($\text{C}=\text{O}$) 2-пирролидона сдвинута от 1700 до 1670 см^{-1} и в спектре нет полосы ν (NH) 2-пирролидона при 3210 см^{-1} , что указывает на присоединение 2-пирролидона по атому азота.

В соединении анилина с МКЛ в соотношении I:I (соединение (2) в табл. I) полоса ν (NH) появляется при 3318 см^{-1} , δ (NH) при 1545 см^{-1} ; не наблюдается замещения в ароматическом кольце по области γ ($=\text{CH}$) от 900 до 700 см^{-1} . Полоса ν ($\text{C}=\text{O}$) капролактама в соединении перекрывается с ν ($\text{C}=\text{C}$) ароматического кольца и суммарная полоса появляется при 1625 см^{-1} . Чувствительная к замещению полоса поглощения кольца капролактама при 1202 см^{-1} сдвинута на частоту 1189 см^{-1} .

Циклическое промежуточное соединение из трех молекул пентиламина и формальдегида имеет очень характерный спектр, из которого можно выбрать группу полос, характеризующую это соединение и позволяющую идентифицировать его в реакционной смеси, так как выбранные полосы не перекрываются с полосами

других компонентов или продуктов в смеси. Соответствующие полосы: 2800, 2660, 1230, дублеты 1138, 1118 и 925, 908 см^{-1} .

В спектре конечного продукта пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидона) (соединение (3) в табл. I) отсутствуют полосы в области NH_2 - и NH -групп. Некоторые полосы совпадают с полосами промежуточного "тримера", что указывает на присутствие третичного амина. ИК-полосы соединения (3) в чистом виде: 2960 (с.), 2938 (с.), 2876 (с.), 2865 (с.), 1700 (о.с.), 1500, 1470, 1430 (с.), 1348, 1290 (с.), 1270 (пл.), 1240 (пл.), 1225, 1176, 1100, 1080 (пл.), 1062, 1026, 965, 930, 900, 850, 760, 735 см^{-1} . Следующая группа характерных полос, не перекрывающихся с полосами других компонентов реакционной смеси, позволяет идентифицировать конечный продукт уже в относительно малом количестве: 1500, 1225, 1175, 1025, 965 см^{-1} .

ИК-полосы конечного продукта n-пентиламино-бис-(N-метил-ε-капролактама) (соединение (4) в табл. I): 2960(о.с.) 2935 (о.с.), 2880 (пл.), 2865 (о.с.), 1660 (о.с.), 1490 (с.), 1465 (пл.), 1450 (с.), 1430 (пл.), 1382 (с.), 1357, 1337, 1300, 1263, 1245, 1197 (с.), 1180 (пл.), 1150, 1140 (пл.), 1090 (с.), 1060, 978 (с.), 940, 890, 848, 733, 715 (пл.) см^{-1} . Неперекрывающиеся с полосами других компонентов реакционной смеси полосы конечного продукта: 1180, дублет 1140, 1150, 1090 (с.), 1060 и 940 см^{-1} . Большинство полос, принадлежащих капролактаму в этом соединении, в значительной степени сравнимы с полосами диметиленового эфира капролактама [5], что является доказательством присоединения двух остатков N-метиленакапролактама к гетероатому (кислород или азот в данном случае). Это явление еще раз подчеркивает аналогичность полос поглощения соединений со связями C-O и C-N в их структуре.

Конечный продукт дигексиламинометил-2-пирролидон имеет следующие ИК-полосы (в чистом виде): 2963 (о.с.), 2935 (о.с.), 2880 (пл.), 2865 (о.с.), 1705 (о.с.), 1500, 1470(с.), 1443, 1430, 1383, 1290, 1270 (пл.), 1240, 1220, 1173, 1097, 1067 (пл.), 1026, 997, 955 (пл.), 930, 895, 855, 760, 730 см^{-1} . Группа полос, позволяющая определить присутствие этого соединения в реакционной смеси: 1500, 1290, 955 см^{-1} и частично также полосы промежуточного соединения N,N'-метилен-бис-(дигексиламина).

Конечный продукт дигексиламинометил- ϵ -капролактама имеет следующие ИК-полосы (в чистом виде, с примесью капролактама): 2965 (пл.), 2935, 2880 (пл.), 2865, 1665 (о.с.), 1490 (пл.), 1475, 1450, 1383, 1370(пл.), 1358(пл.), 1340, 1300, 1263, 1242, 1200 (с.), 1173, 1153, 1130, 1088 (с.), 978, 950 (пл.), 935 (пл.), 890, 850, 730 см^{-1} .

В ИК-спектрах всех проанализированных продуктов amidометилирования алкиламинов наблюдаются общие закономерности и сходность в положениях полос поглощения. То обстоятельство дает возможность считать соответствующие ИК-спектры характерными для общего класса соединений аминометил-амидов и использовать их в качестве сравнительного материала при анализе аналогичных реакционных смесей.

В ы в о д ы

1. Приведены результаты установления структуры продуктов реакции amidометилирования аминов N-оксиметилпирролидоном и N-оксиметилкапролактамом.

2. Определены химические сдвиги углерода $^{-13}$ в следующих впервые выделенных соединениях: N-(фениламинометил)-2-пирролидон, N-(фениламинометил)- ϵ -капролактама, пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон) и пентиламино-бис-(N-метил- ϵ -капролактама).

3. Общие закономерности в ИК-спектрах промежуточных и конечных продуктов позволяют успешно употреблять ИК-спектроскопию для исследования реакции amidометилирования аминов.

Л и т е р а т у р а

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

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

3. Авт. свид. № 504 763 (б. № 8, 1976).

4. Кр ист ъ я н с о н П.Г., С и й м е р К.Ю.,
С у у р п е р е А.О. См. наст. сб., с. 43.

5. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ъ -
я н с о н Н.Г. См. наст. сб., с. 73.

H. Lippmaa, T. Pehk, P. Christjanson, K. Siimer

Amidomethylation Reaction VI

The Structure Determination of Products of Amidomethylation of Amines

Summary

The structures of the following amidomethylation products of amines N-(benzeneaminomethyl)-2-pyrrolidone, N-(benzeneaminomethyl)- ξ -caprolactam, n-pentylamino-bis-(N-methyl-2-pyrrolidone) and n-pentylamino-bis-(N-methyl- ξ -caprolactam), has been established by means of ^{13}C NMR-spectroscopy.

The IR-spectra of these compounds have also been recorded and shown to be a convenient means for continuous monitoring of the course of the amidomethylation reaction, involving consecutive formation of several intermediates.

УДК 678.632'523'2I+547.466.3:543.422.23

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

С о о б щ е н и е IУ

Определение состава хроматографических фракций
поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапро-
лактамом

В предыдущих сообщениях этой серии [1, 2, 3] спектроскопически изучались различные фенолформальдегидные поликонденсаты после экстрагирования их с различными растворителями. Структурный анализ полученных сложных смесей оказался затруднительным без их предварительного фракционирования.

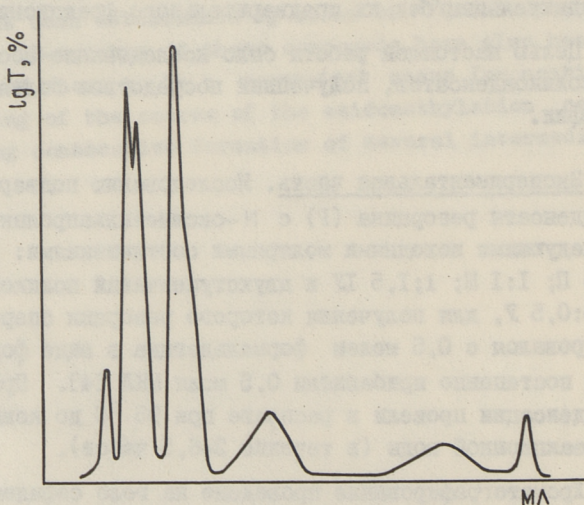
Целью настоящей работы было исследование состава фракций поликонденсатов, полученных посредством гелевой хроматографии.

Экспериментальная часть. Исследованию подвергались поликонденсаты резорцина (Р) с N-оксиметилкапролактамом (МКЛ) со следующими исходными молярными соотношениями: I:0,25 I; I:0,5 II; I:I III; 1;I,5 IV и двухступенчатый поликонденсат: I:0,5:0,5 V, для получения которого резорцин сперва конденсировался с 0,5 молем формальдегида в виде формалина и затем постепенно прибавляли 0,5 моля МКЛ [4]. Процесс поликонденсации провели в расплаве при 95 °С до конца выделения реакционной воды (в течение 2-6,5 часов).

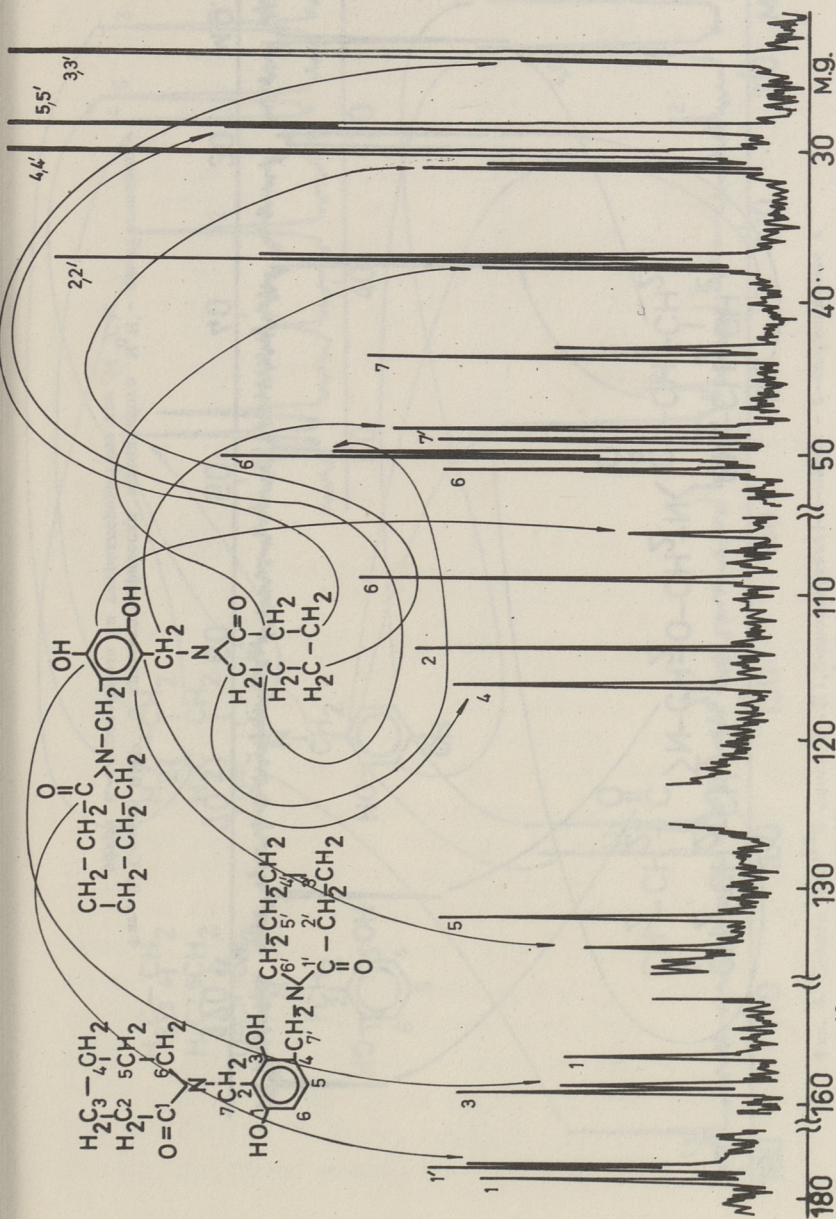
Хроматографирование проведено на геле сефадекс LH-20. в основном по разработанной ранее методике [5, 6, 7]. Набухание геля в этаноле и заполнение колонн проведено по рекомен-

дуемой в [8] технике. Первые фракции вытеснялись этанолом. Более тяжелая часть поликонденсата уже не растворялась в этаноле без присутствия мономерных компонентов исходной смеси и вытеснялась из колонны диметилформамидом (ДМФ). В зависимости от первоначального соотношения реагентов, удалось разделить шесть или семь фракций, которые освобождались от растворителей вакуумированием до постоянного веса над P_2O_5 при комнатной температуре.

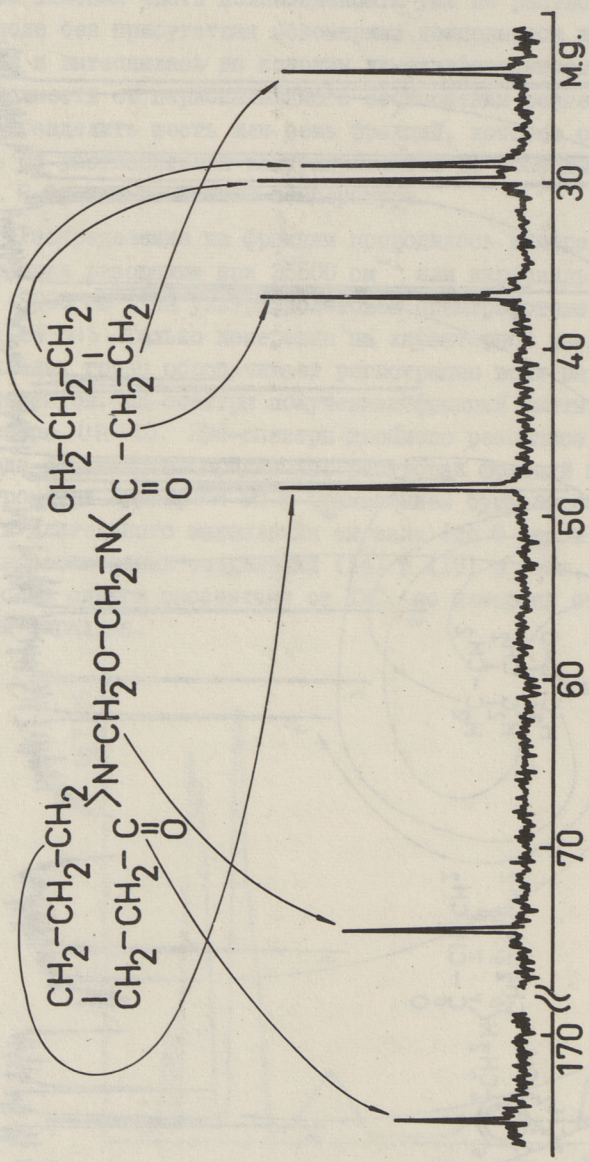
Распределение на фракции проводилось измерением концентрации резорцина при 35500 см^{-1} или карбонильных групп при 48000 см^{-1} на ультрафиолетовом спектрофотометре Спекорд UV-VIS. Только измерение на характерной частоте карбонильных групп обеспечивает регистрацию всех разделяемых компонентов. ИК-спектры полученных фракций сняты на спектрометре UR-20. ЯМФ-спектры двойного резонанса ядер углерода-13 сняты в пиридиновых растворах фракций на ЯМР-спектрометре Брукер WH-90 с применением Фурье-преобразования и длительного накопления сигнала (до 8 часов в случае труднорастворимых соединений (I4) и (I5) в табл. 3 и 4). Химические сдвиги рассчитаны от TMS, но измерены от сильных линий пиридина.



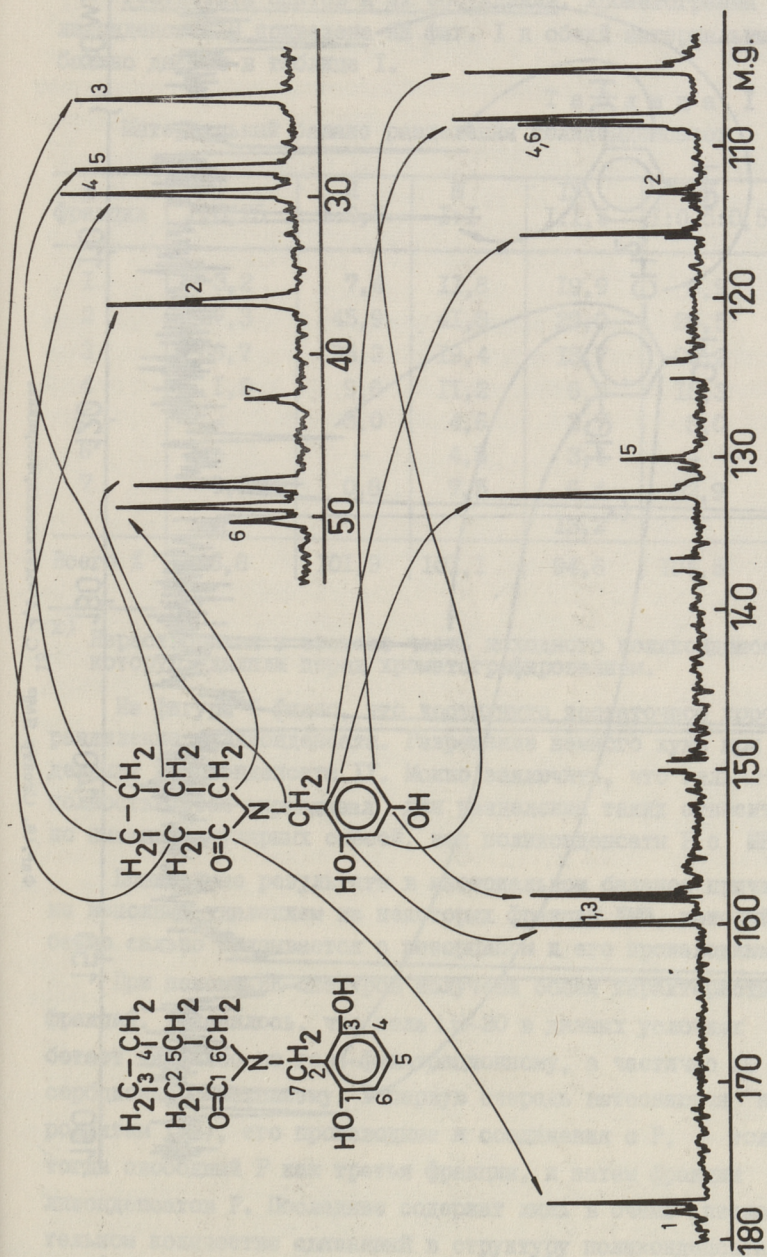
Фиг. 1. Гель-хроматограмма поликонденсата II.



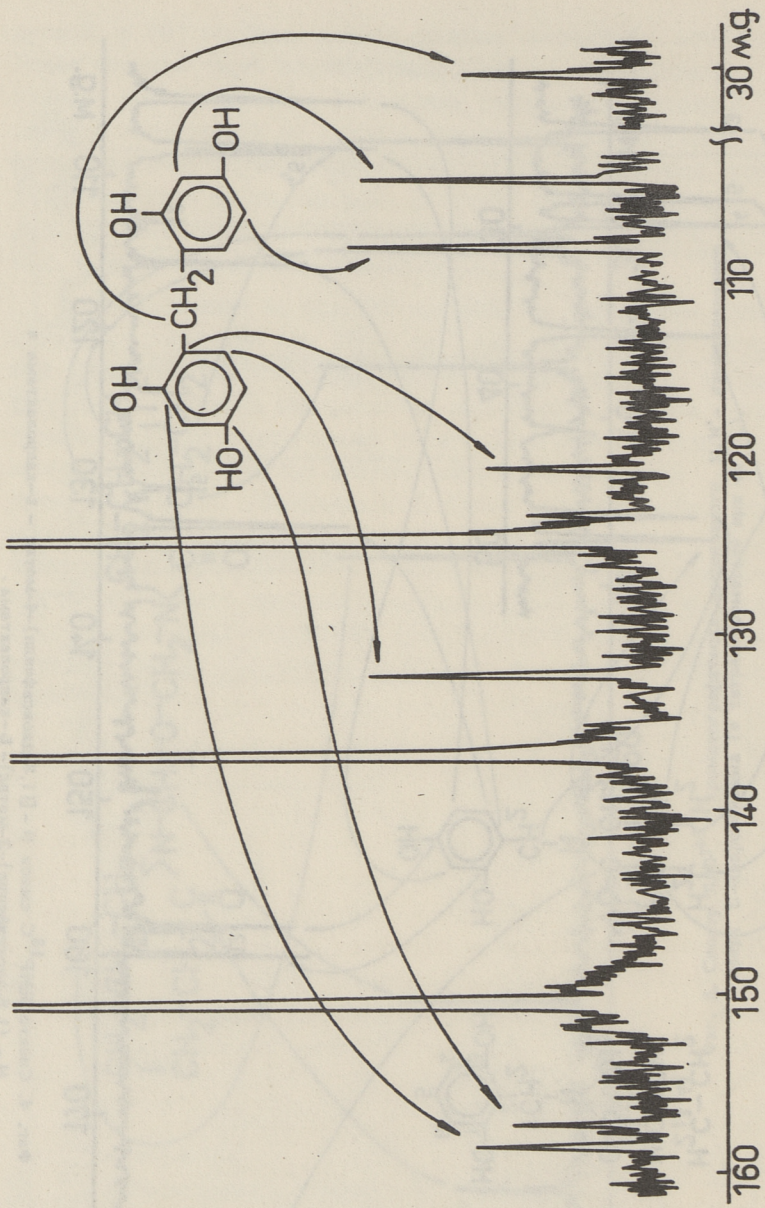
Фиг. 2. Спектр ЯМР¹³C смеси N,N'-[[1,3-дioxифенил]-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама и N,N'-[[1,3-дioxифенил]-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама с примесями капролактама.



Фиг. 3. Спектр ЯМР ^{13}C хроматографически выделенного $\text{N}_2\text{N}'$ -диметиленового эфира ϵ -капролактама (в тетрагидромегане при 44°C).



Фиг. 4. Спектр ЯМР ^{13}C смеси N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]- ϵ -капролактама и N-(1,3-диоксифенил)-2-метил- ϵ -капролактама.



Фиг. 15. Спектр ЯМР ^{13}C 4,4'-Метилendioресорцина.

Результаты опытов и их обсуждение. Хроматограмма поликонденсата II приведена на фиг. I и общий материальный баланс дается в таблице I.

Т а б л и ц а I
Материальный баланс разделения поликонденсатов

№ фракции	I I:0,25	II I:0,5	III I:I	IV I:I,5	V I:0,5:0,5
I	3,2	7,4	11,8	19,9	6,9
2	27,3	45,9	41,8	29,0	26,5
3	66,7	35,2	19,4	13,7	20,2
4	1,5	9,6	11,2	6,3	15,3
5	-	3,0	4,6	2,7	3,0
6	-	-	4,8	3,4	-
7	0,1	0,8	7,5	6,4 13,2 ^{x)}	32,9
Всего %	98,8	101,9	101,1	94,6	104,5

x) Нерастворимая в этаноле часть исходного поликонденсата, которую удаляли перед хроматографированием.

Из фигуры I видно, что достигнуто достаточно хорошее разделение поликонденсата. Разрешение немного хуже при разделении поликонденсата IV. Можно заключить, что гель LN-20 полностью себя оправдывал для разделения таких относительно низкомолекулярных смесей, как поликонденсаты P с МКЛ.

Повышенные результаты в материальном балансе причинены неполным удалением из некоторых фракций ДМФ, который особенно сильно связывается с резорцином и его производными.

При помощи ИК-спектров получена общая характеристика фракций. Выяснилось, что гель LN-20 в данных условиях работает частично по гель-фильтрационному, а частично по адсорбционному механизму. В первую очередь вытесняются капролактамы (КЛ), его производные и соединения с P, только тогда свободный P как третья фракция, и затем фракции поликонденсатов P. Последние содержат лишь в очень незначительном количестве связанный в структуру поликонденсата КЛ.

Практически весь КЛ концентрируется в низкомолекулярных фракциях промежуточных продуктов реакции МКЛ в Р.

Параллельные фракции из различных поликонденсатов от I до У не идентичны, особенно колеблется состав первых фракций. Относительное содержание различных компонентов смолы зависит как от первоначального молярного соотношения реагентов, так и от длительности проведения процесса поликонденсации.

Хотя с хроматографированием не всегда удалось разделить поликонденсаты на индивидуальные соединения, полученные узкие фракции дают возможность провести их полный структурный анализ при помощи спектров ЯМР ^{13}C .

I. По ЯМР-спектрам углерода-13 доказано, что в первых фракциях проанализированных поликонденсатов, в зависимости от молярного соотношения реагентов и времени процесса поликонденсации, присутствуют КЛ, МКЛ, N,N'-метилендикапролактан (МККЛ), N,N'-диметиленовый эфир капролактама и продукты присоединения двух молекул МКЛ к одной молекуле Р: N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактан и N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактан. Спектр ЯМР ^{13}C двух последних соединений с примесью КЛ (необозначенные линии) приведен на фигуре 2. В таблицах 3 и 4 приведены их химические сдвиги ^{13}C под номерами (I5) и (I6). Идентификация изомеров оказалась возможной после их неполного разделения экстракцией. В чистом виде удается получить нерастворимый в ацетоне симметричный 4,6-изомер.

Для идентификации эфира МКЛ провели контрольный опыт. Чистый МКЛ нагревали под обратным холодильником в течение 75 часов при 95 °С и дополнительно 60 часов при 120 °С. МКЛ оказался весьма устойчивым соединением в нейтральной среде и при температуре 95 °С. В течение первой стадии опыта большинство (3/4) исходного МКЛ осталось неразложившимся. Смесь содержит около 25 % КЛ, и несколько пиков в области от 74,7 м.д. до 96,9 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C указывают на образование из МКЛ некоторого количества параформа. Изучаемого эфира образовалось приблизительно 15 %. При 120 °С

наряду с МКЛ (20 %), КЛ (25 %) и ничтожным количеством МДКЛ эфир присутствует в реакционной смеси уже в большом количестве (45 %). В этих условиях в спектре реакционной смеси появляются также линии (малой интенсивности) ϵ -аминокапроновой кислоты, что указывает на раскрытие кольца КЛ. В ИК-спектре смеси также появляется соответствующая полоса карбоксильной группы при $1720-1730 \text{ см}^{-1}$.

Реакционную смесь хроматографировали на LN-20 в этаноле, УФ-детектирование произвели в области частот $49000 - 47000 \text{ см}^{-1}$. Удалось выделить чистый N,N'-диметиленовый эфир капролактама, спектр ЯМР ^{13}C которого приведен на фиг. 3 и химические сдвиги ^{13}C в таблицах 3 и 4 под номером (8). ИК-полосы эфира (8): 460, (500) 535, 570, (700) 720 (740), 820, 847, 890, 945, 978 (с.), 1049 (с.), 1090 (с.), 1110, 1163, 1200 (с.), (1225), 1247, 1268, 1300, 1330, 1360, 1382 (1410) 1430 (с.), 1450 (с.) (1460), 1490 (с.), 1660 (с.), 2865 (с.), 2940 (с.) см^{-1} . Полученные данные показывают, что КЛ и его производные при хроматографировании частично вытесняются до появления их соединений с Р. Поэтому УФ-детектирование фракций поликонденсатов необходимо начинать при 49000 см^{-1} и только после появления Р возможно измерение при 35500 см^{-1} .

Содержание эфира (8) в поликонденсатах зависит, видимо, не только от первоначального количества МКЛ, хотя его максимальное содержание наблюдается при соотношении $\text{P:МКЛ} = 1:1,5$. Важно также то обстоятельство, что с увеличением количества МКЛ увеличивается также время конденсации из-за более медленного достижения равновесия и присутствующий в смеси МКЛ успеет превращаться в эфир (8). Кислая среда (резорцин) способствует этой реакции, в сильноокислой среде из МКЛ образуется в основном МДКЛ, но в малом количестве образуется МДКЛ также в нейтральной среде. По-видимому, наряду с МКЛ и МДКЛ [9, 10], N,N'-диметиленовый эфир капролактама также является активным промежуточным продуктом в реакциях поликонденсации резорцина с формалином в присутствии КЛ или с МКЛ.

2. Вторая фракция всегда практически чистая смесь двух изомерных продуктов присоединения МКЛ к Р: N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]- ϵ -капролактама и N-[(1,3-диоксифенил)-2-ме-

тил]-ε-капролакта́м (см. фиг. 4 и соединения (I3) и (I4) в табл. 3, 4). Взаимное соотношение 4- и 2-изомеров во всех поликонденсатах приблизительно одинаковое и составляет 4:1. Изомеры могут быть разделены экстракцией ацетоном [II]. Изомерам сняты ИК-спектры в парафиновом масле. ИК-полосы 4-изомера (I3): 454 (сл.), 463 (сл.), 485 (ср.), 567 (ср.), 582 (сл.), 630 (ср.), 663 (сл.), 690 (сл.), (720), 740 (сл.), 750 (сл.), 786 (с.), 812 (сл.), 823 (сл.), 850 (ср.), 883 (сл.), 935 (сл.), 963 (сл.), 983 (с.), 1050 (сл.), 1092 (ср.), 1116 (с.), 1155 (о.с.), 1197 (с.), 1205 (с.), 1268 (ср.), 1300 (с.), (1360), 1400 (ср.), 1440 (пл.), 1460 (с.), (1480), 1495 (пл.), 1507 (пл.), 1520 (с.), 1590 (с.), 1618 (с.), 1640 (с., пл.), (2880, 2940), 3050 (пл.), 3150 (с., ш.), 3240 (пл.) см^{-1} . ИК-полосы 2-изомера (I4): 425 (сл.), 490 (сл.), 505 (пл.), 510 (с.), 525 (сл.), 554 (сл.), 580 (сл.), 602 (ср.), 690 (ср.), 723 (с.), 792 (с.), 820 (сл.), 840 (ср.), 860 (сл.), 875 (сл.), 913 (сл.), 955 (сл.), 970 (сл.), 985 (с.), 1023 (с.), 1068 (о.с.), 1095 (пл.), 1100 (ср.), 1145 (с.), 1180 (ср.), 1228 (ср.), 1273 (ср.), 1300 (с., пл.), 1310 (с., пл.), 1325 (о.с.), 1355 (ср.), (1370), 1460 (пл.), (1470, 1480), 1510 (ср.), 1608 (с.ш.), 1630 (с., пл.), (2800-2980), 3100-3200 (с., ш.), 3538 см^{-1} (сл., узкий).

3. Третья фракция состоит в основном из резорцина, который, в зависимости от поликонденсата, содержит примеси соседних фракций в количестве от 10 до 30 %. Количества примесей определены по ИК-спектрам, используя оптические плотности полос при 968 см^{-1} и 983 см^{-1} для свободного и прореагировавшего резорцина соответственно. Количество примесей в резорциновой фракции возрастает с увеличением количества МКЛ в исходной смеси, достигая 30 % в IV. По спектрам ЯМР ^{13}C , 60 % из примесей принадлежит ко второй фракции и 40 % к поликонденсатам резорцина из следующей фракции.

4. Четвертая фракция состоит в основном уже из поликонденсатов резорцина, продуктов трансоксиметилирования типа тетраоксидифенилметана. ИК-спектры этих фракций показывают плавные изменения от конденсата I до IV, У занимает промежуточное положение между III и IV. Постепенно повышаются также молекулярные массы этих фракций, что указывает на присутствие более высокомолекулярных конденсатов в этой фрак-

ции при увеличении количества исходного МКЛ. В спектре ЯМР ^{13}C этой фракции поликонденсата I наблюдается практически чистый 4,4'-метилendirезорцин или 2,2',4,4'-тетраоксидифенилметан (см. фиг. 5 и соединение (2) в табл. 3 и 4). 4,4'-Метилendirезорцин является основным полностью резорциновым соединением в поликонденсате I. Присутствие этого соединения как первого идентифицированного компонента в поликонденсатах резорцина с формальдегидом, синтезированных некаталитически, а также в случае основного катализа, наблюдали в ИК-, ПМР- и масс-спектрах соответствующих поликонденсатов также в [12]. При увеличении в реакционной смеси количества МКЛ появляется в этой фракции конденсата II также соответствующий 2,4'-изомер, но лишь $\leq 10\%$ от всей фракции (см. соед. (3) в табл. 3 и 4). Соответствующая фракция поликонденсата IV содержит кроме соединений (2) и (3) также соединение (I7) из двух молекул P и одной молекулы МКЛ, в котором один резорцин является 2,4-замещенным. Соединению (I7) принадлежит около 1/3 от фракции. Эти изменения от поликонденсата I до IV наглядно показывают влияние увеличения количества МКЛ на структуру хроматографических фракций и всего поликонденсата.

5. Следующие (пятая и шестая) фракции вытеснялись медленно и давали широкие и плоские пики на хроматограмме. После этих фракций посредством ДМФ вытеснялась наиболее тяжелая часть поликонденсата. Доля этой фракции заметно увеличилась с увеличением исходного количества МКЛ. ИК-спектры фракций ДМФ сходны со спектрами пятой и шестой фракции, что указывает на повышение молекулярной массы, но не показывает заметных различий в химической структуре. Свойства пятой фракции опять плавно изменяются от поликонденсата I до IV. По спектрам ЯМР ^{13}C пятая фракция поликонденсатов II и III состоит в основном из 4,4'-замещенных резорциновых колец, 2,4'-замещение ничтожное во II и в III, в качестве представителя 2-замещенного P наблюдается соединение (I7) в количестве $< 1/5$ от фракции. Соединение (I7) представляет также связанный КЛ в этой фракции. Основным компонентом пятой и шестой фракции является поликонденсат, состоящий из трех молекул P: 4,4', 6',4"-диметилентрирезорцин (см. соединение (4) в табл. 3 и 4). Длина цепи поликонденсата P определяет-

ся отношением интенсивностей линий, например, углеродных атомов I и 3 в одно- и двухзамещенных ароматических кольцах в случае регулярного поликонденсата. В ДМФ-фракциях поликонденсатов Ш и У являются основными компонентами цепи из четырех и пяти молекул Р (см. соединения (5) и (6) в табл. 3 и 4) соответственно. Так как 1/5 часть от последней фракции принадлежит 2-замещенным кольцам Р, можно предполагать, что "пентамер" не полностью симметричен, но содержит в цепи в среднем одно 2,4-замещенное кольцо Р. КЛ в этих более высокомолекулярных поликонденсатах появляется только в следах и не имеет существенного значения.

При сравнении поликонденсатов от I до IV с двухступенчатым поликонденсатом У можно заключить, что различия в условиях синтеза не отражаются на химической структуре отдельных компонентов этих поликонденсатов. Различия отражаются на материальном балансе хроматографирования. Из табл. I видно, что в течение процесса поликонденсации Р с формалином образовалось большое количество более тяжелого конденсата. Несмотря на то, в течение последующей конденсации уже полученного конденсата с МКЛ образовались на базе еще не прореагировавшего Р все характерные для первых хроматографических фракций соединения с МКЛ.

В качестве примера приводится количественное распределение Р и МКЛ в различных соединениях, присутствующих в поликонденсате II, за исключением последней труднорастворимой фракции (0,8 % из всей навески). Распределение циклов найдено из спектров ЯМР ^{13}C с относительной ошибкой до $\pm 10\%$.

В этом поликонденсате наблюдается максимальное содержание промежуточных продуктов реакций Р с МКЛ. Около 90 % из первоначального МКЛ включено в реакционноспособные промежуточные соединения, которые в ходе отверждения и старения могут, постепенно разлагаясь, давать метиленовые соединяющие группы для дальнейшего структурирования низкомолекулярной смолы и тем влиять на физико-механические свойства поликонденсатов при употреблении их в составе склеивающих композиций. При увеличении количества исходного МКЛ постепенно увеличивается доля непрореагировавшего МКЛ и свободного КЛ. Последний может присутствовать в качестве пластификатора, но не является активным компонентом в поликонденсате.

Т а б л и ц а 2

Распределение резорцина и N-оксиметилкапролактама
в поликонденсате II с молярным соотношением


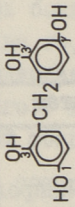
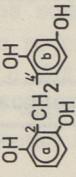
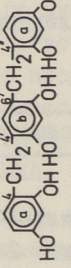
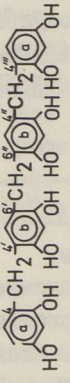
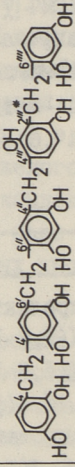
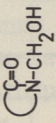
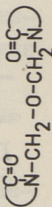
P:MKЛ = I:0,5

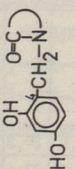
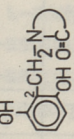
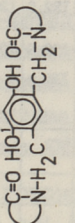
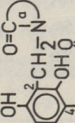
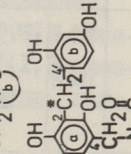
Резорцин		
№	Соединение	%
1	Резорцин	52
2	N-[(I,3-Диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактама	2I
3	N-[(I,3-Диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактама	5
4	N,N'-[(I,3-Диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама	I
5	N,N'-[(I,3-Диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама	3
6	4,4'-Метилендирезорцин	II
7	2,4'-Метилендирезорцин	I
8	4,4',6',4"-Диметилентрирезорцин	6
		100
N-оксиметилкапролактама		
1	Капролактама	10
2	N-[(I,3-Диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактама	50
3	N-[(I,3-Диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактама	12
4	N,N'-[(I,3-Диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама	6
5	N,N'-[(I,3-Диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама	14
6	N,N'-Диметиленовый эфир ε-капролактама	5
7	В тяжелых фракциях смолы	3
		100

В ы в о д ы

I. Методами ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии проанализированы гель-хроматографические фракции пяти поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапролактамом.

Характеристика компонентов в поликонденсатах резорцина с N-оксиметилпропаламмом

№	Соединение		Характерные (аналитические) данные I ₃ С в м.д. и отклонения интенсивности
	Наименование	Формула	
I	Резорцин		I _{159,8} , I _{130,3}
2	4,4'-Метилendirезорцин		$\frac{I_{104}}{I_{108}} = I$
3	2,4'-Метилendirезорцин		I _{127,3} ; 23,1
4	4,4',6',6''-Диметилентррезорцин		$\frac{I_{155}}{I_{157} \cdot I_{158}} = I/2$; $\frac{I_{133}}{I_{131}} = I/2$
5	4,4',6',6'',4'''-Триметилентетррезорцин		$\frac{I_{155}}{I_{156} \cdot I_{158}} = I$; $\frac{I_{133}}{I_{131}} = I$
6	4,4',6',6'',4'',4''',6'''-Тетраметилентепта-резорцин		$\frac{I_{133}}{I_{131}} = I$
7	N-Оксиметилпропалам		71,0
8	N,N'-Диметиленовый эфир капролактама		75,7

I	2	3	4
9	N,N'-Диметилдикапролактам	$\left(\begin{array}{c} \text{C=O} \quad \text{O=C} \\ \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{N} \end{array} \right)_n$	57,6
10	ε-Капролактам	$\left(\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \\ \text{NH} \end{array} \right)_n$	178,6, 42,2
II	Параформ ^{a)}	HO(CH ₂ O) _n H	87,0, 79,2, 74,4
12	ε-Аминокапроновая кислота б)	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C(=O)OH	25,0, 26,6, 34,7
13	N - [(1,3-диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактам		114,8, 47,9
14	N - [(1,3-диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактам		112,1, 42,4
15	N,N' - [(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактам		105,1, 37,0
16	N,N' - [(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактам		113,0: 43,0, 48,5
17	N - [(1,3,1',3'-тетраоксифонилметил)-2,4'-4-метил]-ε-капролактам		$\frac{I_{21}}{I_{48}} = I$ I28: I48

а) Образуется при термическом разложении МЛ при 95 °С
 б) Образуется при термическом разложении МЛ при 120 °С

Таблица 4

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

№ из табл. 3	Ароматические углероды						Углероды цикла КИ (C_1 -углерод карбониль)						Соединительный -CH ₂ -
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	
1	159,8	103,7	159,8	107,2	130,3	107,2							
2	156,9	103,5	158,1	119,8	131,6	107,6							29,6
3 a	156,9	115,6	156,9	107,2	127,3	107,2							
	156,9	103,5	158,1	119,8	131,6	107,6							23,1
4 a	156,7	103,5	157,7	107,2	131,3	119,9							
	154,9	103,5	154,9	119,7	133,1	119,7							29,7
5 a	155,8	103,6	157,8	120	130,9	107,4							
	154,5	103,6	154,5	120	132,8	120							29,3
6	155,8	103,6	157,8	120	130,9	107,4							29,4
			156,5		132,8								27,6
	154,5		154,5										22,7 ^x)
7						175,6	37,3	23,6	29,8	29,3	48,0		71,0
8						175,8	37,4	23,7	30,0	29,2	48,6		75,7
9						176,4	37,0	23,6	29,7	28,7	48,1		57,6
10						178,6	36,7	23,4	30,4	29,9	42,2		
12						176,0	34,7	25,0	26,6	26,9	43,5		
13	157,4	104,3	159,3	114,8	131,6	106,3	177,3	36,3	23,0	29,0	27,6	49,4	47,9
14	157,7	112,1	157,7	107,7	129,4	107,7	178,0	36,1	23,0	29,0	27,6	50,3	42,4
15	158,0	105,1	158,0	115,5	133,5	115,5	177,2	37,0	23,6	30,6	28,0	49,4	47,8
16 a	156,2	113,0	158,6	115,5	131,4	108,3	178,2	36,6	23,3	29,6	27,9	50,5	43,0
							177,4	36,6	23,3	29,6	27,9	49,7	48,5
17 a	154,8	116,5	156,0	115,5	128,8	107,7							21,2 ^x)
	157,0	103,8	158,0	119,8	132,9	107,4	177,4	36,6	23,3	29,6	27,9	49,6	48,3

2. Гель Sephadex LH-20 дает хорошие возможности для фракционирования таких относительно низкомолекулярных смесей, как поликонденсаты резорцина с N-оксиметилкапролактамом.

3. Посредством ЯМР-спектроскопии ^{13}C в хроматографических фракциях определены следующие компоненты: резорцин, N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактam, N-[(1,3-диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактam, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактam, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактam, 4,4'-метилendirезорцин, 2,4'-метилendirезорцин, поликонденсаты из трех, четырех и пяти молекул резорцина и поликонденсаты с содержанием химически связанного ε-капролактама, ε-капролактam, N-оксиметилкапролактam, N,N'-метилendirезорцин и N,N'-диметиленовый эфир ε-капролактама.

4. Структура N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактама, N-[(1,3-диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактама, N,N'-диметиленового эфира ε-капролактама, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама и N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама установлены полностью интерпретированными спектрами ЯМР ^{13}C .

5. Максимальное содержание в готовой смоле активных промежуточных соединений резорцина с N-оксиметилкапролактамом наблюдается при их молярном соотношении 1:0,5.

6. В процессе термического отверждения и старения постепенно разлагающиеся активные промежуточные соединения могут посредством реакции трансоксиметилирования существенно влиять на физико-механические свойства поликонденсатов.

7. Одновременно с поликонденсацией резорцина и возникновением промежуточных соединений резорцина с N-оксиметилкапролактамом наблюдается также автоконденсация последнего с образованием N,N'-метилendirезорцина и N,N'-диметиленового эфира капролактама.

Л и т е р а т у р а

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

2. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 93.
3. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 109.
4. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О., См. наст. сб., с. 53.
5. Науь Н., Кӓшмегер Н. J. Chromatogr., 1963, 11, 487.
6. Тедер Ю.Т., Липпмаа Х.В., Капс Т.К., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 69.
7. Кристьянсон П.Г., Раудсепп Х.Э., Капс Т.К., Тедер Ю.Т., Липпмаа Х.В. Республиканская науч. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе". Таллин, 1974, с.33.
8. Sephadex. Gel Filtration in Theory and Practice. Pharmacia Fine Chemicals AB, Sweden, 1975.
9. Ргосчазка, J. Chem. Listy, 1943, 37, 208.
10. Токига Н., Ода Р. Bull. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, Chem. Ed., 1947, 24, 14.
11. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 61.
12. Катано Shigeaki, Higose Yoshiyuki, Nakatsuka Tomoichiro. Mokuzai gakkaiishi. J. Jap. Wood Res. Soc., 1974, 20(3), 133-137. Цит. РЖ хим. 1974, 19(II), 19C240.

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods IV

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

Summary

Five polycondensates with various mole ratios of resorcinol to N-hydroxymethylcaprolactam (1:0.25 to 1:1.5) were fractionated on Sephadex LH-20 gel columns with ethanol and DMF as eluents. The fractions were analyzed by means of IR- and ^{13}C NMR spectroscopy. The following compounds were found to be present in these fractions: resorcinol, N-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4-methyl]- ϵ -caprolactam, N-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2-methyl]- δ -caprolactam, N,N'-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4,6-dimethyl]-di- ϵ -caprolactam, N,N'-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4-dimethyl]-di- ϵ -caprolactam, 4,4'-methylenediresorcinol, 2,4'-methylenediresorcinol, 4,4',6',4''-dimethylenetrisorcinol, 4,4',6',6'',4''',4''''-trimethylenetetraresorcinol, unsymmetrical tetramethylenepentaresorcinol, ϵ -caprolactam, N-hydroxymethylcaprolactam, N,N'-methylenedicaprolactam, N,N'-oxydimethylenedicaprolactam and N-[(1,3,1',3'-tetrahydroxydiphenylmethyl-2,4')-4-methyl]- ϵ -caprolactam.

УДК 678.632'0'2I+547.568.5

К.Р.Кийслер, А.А.Косе, Т.К.Капс,
П.Г.Кристьянсон

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение I

Реакция одноатомных фенолов с формальдегидом
в присутствии NaOH

Несмотря на большое количество работ в области исследования оксиметилирования фенолов при различных условиях и катализаторах, точный механизм этой реакции окончательно еще не выяснен. В литературе имеется много данных, характеризующих кинетику реакции оксиметилирования фенола [1, 2], но в узких соотношениях компонентов. Более новые исследования проведены при малых концентрациях катализатора [3] или в безводной среде [II-III]. Оксиметилирование п-замещенных фенолов изучено недостаточно [4, 5].

В настоящей работе исследована каталитическая реакция формальдегида с п-кумилфенолом (п-КФ) и фенолом в водном растворе этилового спирта и для получения сравнительных данных - с фенолом в воде.

Экспериментальная часть. п-КФ практически нерастворим в воде, но хорошо растворяется в этиловом спирте. Фенолят п-КФ наоборот нерастворим в этиловом спирте, но растворяется в воде. Поэтому опыты проводились в водном растворе этилового спирта (молярное соотношение 3:1) при 50 °С. В реакции участвовали следующие компоненты:

субстрат	- S ₁ (п-КФ), S ₂ (фенол);
агент	- А (формальдегид);
катализатор	- К (гидроокись натрия);

растворитель - L (вода).

Состав реакционных смесей выразили следующими молярными соотношениями:

$$p_0 = \frac{[S_1]_0}{[A]_0}, \quad p'_0 = \frac{[S_2]_0}{[A]_0}, \quad m_0 = \frac{[K]_0}{[S_1]_0}, \quad m'_0 = \frac{[K]_0}{[S_2]_0}, \quad n_0 = \frac{[K]_0}{[A]_0},$$

где $[S_1]_0, [S_2]_0, [K]_0, [A]_0$ - начальные концентрации компонентов.

За ходом реакции следили по изменению содержания карбонильной группы в реакционной смеси, определенного гидросиламинным методом [6, 7].

Провели пять серий опытов с п-КФ ($p_0 = 1; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0$), три серии с фенолом в воде ($p_0 = 3,0; 4,0; 6,0$) и три серии с фенолом в водном растворе этилового спирта ($p_0 = 3,0; 4,0; 6,0$). При всех опытах поддерживали постоянное соотношение $\frac{[L]_0}{[A]_0} = 80$ и в каждой серии m_0 варьировали

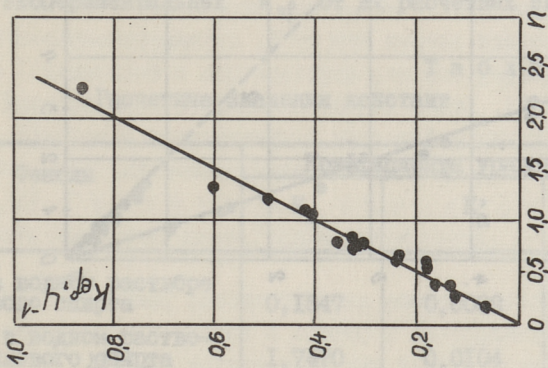
ли в пределах $0,1-1,6$.

Обсуждение результатов. Найдено, что начальную стадию исследованных реакций можно рассматривать как реакцию первого порядка по формальдегиду. Экспериментальные константы скорости реакции найдены графически. Зависимости экспериментально найденных констант скорости от m_0, p_0 и n приведены на фигурах 1-6. Из фигур выясняется, что экспериментальная константа скорости линейно зависит от исходных молярных соотношений компонентов при $m_0 < 0,8$ и $p_0 < 6$. При $m_0 > 0,8$ константа скорости вначале уменьшается, а затем достигает постоянной величины.

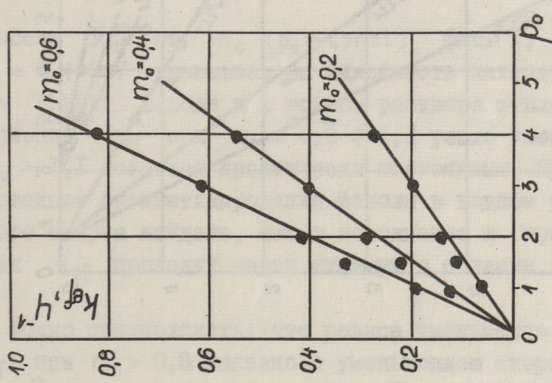
Зависимость экспериментальной константы скорости ($k_{эф}$) от исходных молярных соотношений компонентов при $m_0 < 0,8$ и $p_0 < 6,0$ выражается [6] уравнением (1):

$$k_{эф} = \frac{k_0}{K_a K'_a} (p_0 - K_a)(m_0 - K'_a) = kpm = kn, \quad (1)$$

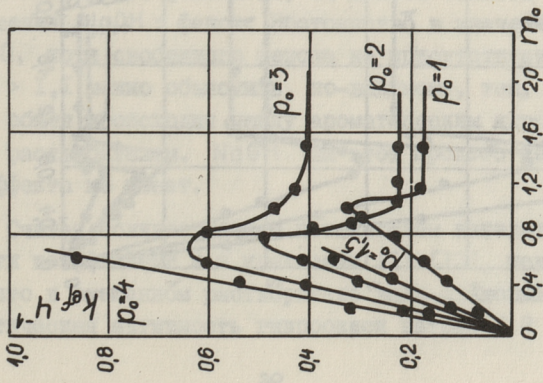
где K_a, K'_a и k - экспериментально найденные константы. Графически найденные значения K_a, K'_a и k уточнили расчетным путем (табл. I). Предполагали, что прямые, характеризующие зависимость $k_{эф}$ от молярных соотношений, пересекаются



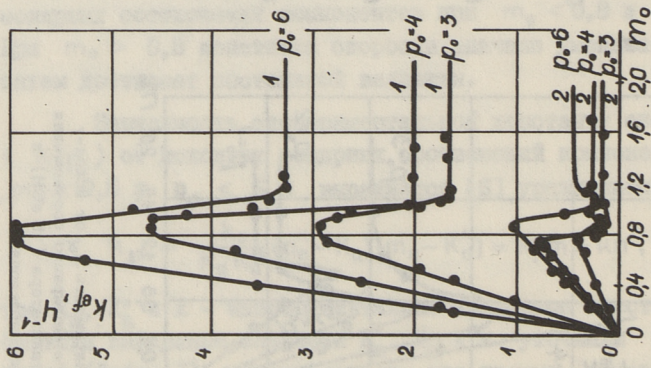
Фиг. 3.
Зависимость k_{sp} от приведенного соотношения гидроокиси натрия к формальдегиду.



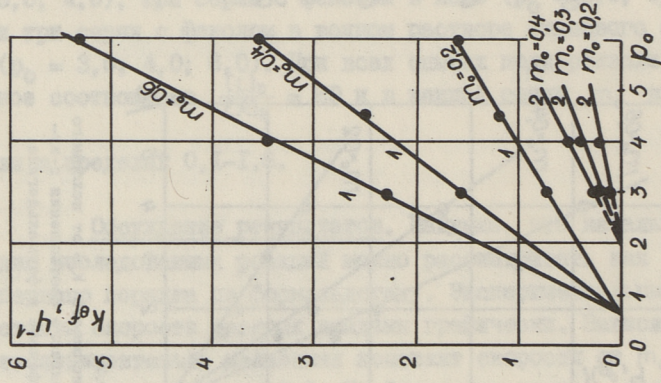
Фиг. 2.
Зависимость k_{sp} от исходного молярного соотношения п-кумилфенола и формальдегида.



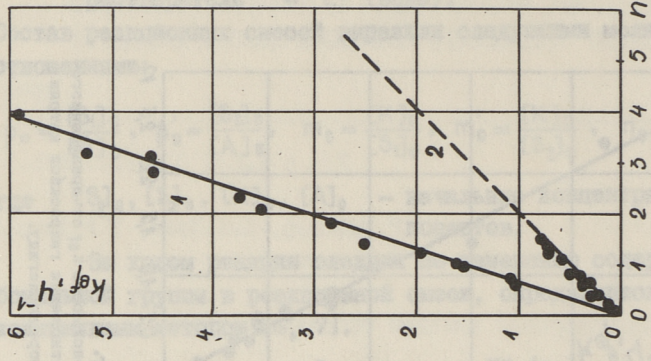
Фиг. 1.
Зависимость k_{sp} от исходного молярного соотношения катализатора (NaOH) и п-кумилфенола.



Фиг. 4.
Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения катализатора ($NaOH$) и фенола.



Фиг. 5.
Зависимость k_{ef} от исходного молярного соотношения фенола и формальдегида.



Фиг. 6.
Зависимость k_{ef} от приведенного соотношения гидроксида натрия к формальдегиду.

в одной точке на оси x и нашли таким образом значение точки пересечения при условии минимального стандартного отклонения экспериментальных k_{ef} от их расчетных значений.

Т а б л и ц а I
Расчетные значения констант

Фенолы	Коэффициенты уравнения (I)		
	K_a	K'_a	$k \cdot \text{час}^{-1}$
п-КФ в водном растворе этилового спирта	0,1547	0,0009	0,3504
Фенол в водном растворе этилового спирта	1,7470	0,0104	0,3564
Фенол в воде	0,8200	0,0084	1,5084

Зависимость k_{ef} от m_0 ($p_0 = \text{const}$) фиг. I, 4 в области $m_0 = 0 \div 0,7$ указывает на линейность каталитического эффекта NaOH в воде и в водном растворе этилового спирта. Значение k_{ef} при $m_0 = 0,8 \div 1,1$ резко уменьшается, а при $m_0 > 1,1$ остается практически постоянным. При проведении реакции оксиметилирования фенола в водном растворе этилового спирта найдено, что, в дополнение к предыдущему, значения k_{ef} проходят через минимум в области $m_0 = 0,8 \div 1,1$.

Можно предположить, что резкое уменьшение в значениях k_{ef} при $m_0 > 0,8$ связано с уменьшением скорости протонного обмена между ароматическим ядром фенолят-иона и OH-группой свободного фенола [8, 9] данной области молярного соотношения NaOH : фенол. Постоянство в значениях k_{ef} ($k_{ef} \neq 0$, хотя свободного фенола не присутствует) в области $m_0 > 1,1$ можно объяснить, по-видимому, тем, что протонный обмен происходит между ароматическим ядром фенолят-иона и растворителем. NaOH на этот процесс каталитического эффекта не имеет.

Считая количественным показателем каталитической активности коэффициент k в уравнении (I) [13], можно заключить, что в смешанном растворителе вода-этиловый спирт (3:1) каталитическая активность гидроокиси натрия 4,2 раза ниже,

чем в воде. Присутствие этилового спирта в системе ингибирует реакцию, бесспорно, из-за образования полуформалей [IО]. Интересно также отметить, что каталитическая активность гидроокиси натрия при 50°C в воде примерно в 8 раз ниже активности того же катализатора в безводной среде при 60°C [II]. Каталитическая активность гидроокиси натрия по отношению к фенолу и п-кумилфенолу в водном растворе этилового спирта практически одинакова.

В ы в о д ы

1. Исследовалась каталитическая реакция оксиметилирования п-кумилфенола и фенола в водном растворе этилового спирта и фенола в воде при температуре 50°C.

2. Зависимость k_{ef} от m_0 (молярное соотношение NaOH : фенол) в области $m_0 = 0,7$ является линейным и описывается аналогично [6] уравнением (I).

3. Константы K_a , K'_a и k уравнения (I) соответственно для п-кумилфенола 0,1547; $9 \cdot 10^{-4}$; 0,3504; для фенола в водном растворе этилового спирта 1,7470; $1,04 \cdot 10^{-2}$; 0,3564 и для фенола в воде 0,8200; $8,4 \cdot 10^{-3}$; 1,5084.

Л и т е р а т у р а

1. М а р т и н Р.В. Химия фенольных смол, М., 1962.
2. H u l t z s c h K. Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Berlin, 1950.
3. A l d e r s l e y I.W., Н о р е Р. Angew. Makromol. Chem., 24, 137 (1972).
4. С о р о к и н М.Ф., К у л и ' ч о в с к и й О.И. Труды МХТИ, 57, 88 (1968).
5. Б а г а ж о в С.Г., А р х и п о в М.И. Лакокрасочные материалы и их применение, 25-27 (1967).
6. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", Сер. А, № 311, 17 (1971).
7. С и л л а н д Х.А. Методы анализа горючих смесей и продуктов их переработки. Таллин, 1961.
8. M a s s i c o t J., Z o n s z a j n F. Bull. Soc. Chim., 6, 2206 (1967).

9. M a s s i c o t, J. Bull. Soc. Chim., 6, 2204 (1967).

10. F i a l a Z., N a v r a t i l M. Collect. Czech. Chem. Commun., 39, 2200 (1974).

11. К и й с л е р К.Р., С и л л а н д Х.А., А л а с Э.Х. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та," № 332, 127 (1973).

12. С и л л а н д Х.А., П р о ц и в А.Д., "Тр. Таллинск. политехн. ин-та," № 390, 69 (1975).

13. С и л л а н д Х.А., Б о г д а н о в а Т.С. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та," № 390, 75 (1975).

K. Kiisler, A. Kose, T. Kaps, P. Christjanson

Catalytic Reaction of Hydroxymethylation I

Sodium Hydroxide Catalysed Reaction of Phenols with Formaldehyde

Summary

The catalytic reaction between phenol or p-cumylphenol and formaldehyde at 50°C has been studied. The reaction of p-cumylphenol with formaldehyde was carried out in a mixed solvent (ethanol:water = 1:3). The reaction of phenol with formaldehyde was carried out in water and in the mixed solvent.

The linear dependence between experimental rate constants and mole ratios of reactants has been observed when the ratio of sodium hydroxide to phenol or to p-cumylphenol m_0 is less than 0.7, and the ratio of phenol or p-cumylphenol to formaldehyde is less than 6. The dependence can be expressed by the equation $k_{ef} = k(p_0 - K_a)(m_0 - K_a')$. The constants k , K_a and K_a' have been calculated. At the values of m_0 from 0.8 to 1.1 the experimental rate constant decreases, and at the values of m_0 greater than 1.1 the rate constant reaches a constant value.

УДК 547.631.4

Т.К.Капс, А.А.Косе, Э.В.Рыйгас

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВЫДЕЛЕНИЯ
п-КУМИЛФЕНОЛА ИЗ ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Фенольная смола (ФС) является побочным продуктом при производстве оксибензола кумольным методом [1]. Так как в настоящее время нельзя считать перспективными предложения использовать суммарную ФС при синтезе полимерных материалов [2-4], следует найти более эффективные пути использования ФС. Одной из возможностей квалифицированного использования ФС является выделение содержащегося п-третичного фенола - п-кумилфенола (п-КФ) - в виде концентрата или чистого продукта, который может служить сырьем при синтезе разных фенолформальдегидных смол [5-10]. Содержание п-КФ в ФС может колебаться в пределах от 15 % [11] до 50 % [2], а чаще всего его содержание составляет 25-30 % [3, 11, 12]. Одновременно колеблется и содержание других важнейших компонентов ФС - ацетофенона, оксибензола, α -метилстирола.

Выделение п-КФ из ФС мало изучено. Предлагаемый в патентной литературе [13] метод в промышленности трудно осуществим (остаточное давление в первой степени дистилляции 2-5 мм рт.ст), и полученный конечный продукт содержит только 50 % п-КФ. В настоящей работе рассматриваются возможности выделения чистого п-КФ или его концентрата из ФС.

Экспериментальная часть. Известно, что п-КФ разлагается при высоких температурах на α -метилстирол и оксибензол [1], следовательно, фракцию п-КФ надо выделить при пониженном давлении. Зависимость давления пара чистого п-КФ от температуры можно описать уравнением:

$$\lg p = 7,9515 - \frac{2843,5}{230 + t} \quad (I)$$

где p — давление мм рт.ст.;

t — температура кипения $^{\circ}\text{C}$,

которое составлено на основе литературных данных [1, 14, 15]. Из зависимости [1] выясняется, что при остаточных давлениях 20–40 мм рт.ст. п-КФ должен кипеть в пределах 197,6–217,8 $^{\circ}\text{C}$. При дистилляции ФС, однако, нельзя ожидать появления п-КФ в дистилляте именно при указанных температурах или даже в соответствующих узких фракциях, потому что наряду с п-КФ в ФС присутствуют углеводороды и кислородные соединения, способные, вероятно, образовывать с фенолами азеотропные смеси.

Для выделения фракции п-КФ провели вакуумную дистилляцию и вакуумную ректификацию с некоторыми партиями ФС при различных давлениях. Самые характерные результаты приведены в таблице I. Содержание п-КФ в данной работе определялось газохроматографически на приборе "Хром ЗИ", используя известную методику [2].

Т а б л и ц а I
Характеристика вакуумной дистилляции и ректификации

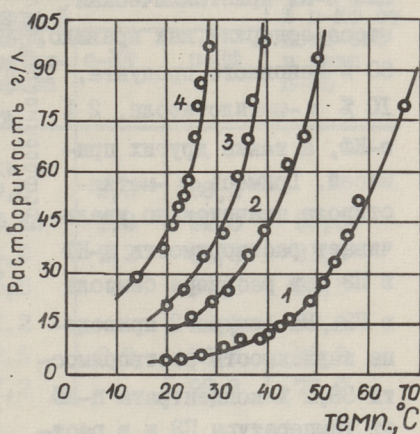
Способ выделения	Остаточное давление, мм рт.ст.	Пределы кипения п-КФ фр., $^{\circ}\text{C}$	Содержание п-КФ в исходной смоле, %	Содержание п-КФ в фр., %	Содержание п-КФ из пот.-ого в ФС, %
дистилляция	20	201–220	42	57,6	60,8
ректификация	20	201–206	42	77,9	38,7
дистилляция	30	205–220	30	57,0	54,4
дистилляция	40	205–220	29	61,1	60,0
дистилляция	40	217–225	27	51,1	40,1

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при остаточном давлении 20–40 мм рт.ст. основное содержание п-КФ выделяется в фракции 205–220 $^{\circ}\text{C}$. При температурах выше 230 $^{\circ}\text{C}$ начинается интенсивное разложение п-КФ. Выяснилось, что пределы кипения п-КФ зависят в значительной степени от суммарного состава ФС. Димеры α -метилстирола и о-КФ выделяются в основном перед фракцией п-КФ и собираются в фракции ниже 215 $^{\circ}\text{C}$. При ректификации можно получить фрак-

цию с большим содержанием основного продукта, но общий выход п-КФ из ФС уменьшится. Из фракции п-КФ в течение 24 часов осаждается п-КФ в виде кристаллической массы.

Для сознательного проведения перекристаллизации п-КФ необходимо было выяснить растворимость п-КФ в различных растворителях. В литературе [1, 14] приводятся отдельные данные о возможности очистки п-КФ путем перекристаллизации в петролейном эфире (ПЭ).

Чистый п-КФ (99,5 % основного вещества) получен двукратной перекристаллизацией фракции п-КФ в ПЭ (70–100 °С). Температурную зависимость растворимости чистого п-КФ определили в петролейном эфире и в растворах бензола в ПЭ (см. фиг. 1). При обработке полученных данных, исходя из формулы



Фиг. 1. Растворимость п-КФ в ПЭ и в растворах бензола в ПЭ.
1 — 100 % ПЭ, 2 — 80 % ПЭ + 10 % бензола, 3 — 80 % ПЭ + 20 % бензола, 4 — 75 % ПЭ + 25 % бензола.

$$\lg L = A - \frac{B}{230+t}, \quad (2)$$

где L — растворимость п-КФ, г/л;

t — температура °С;

A и B — коэффициенты;

получена математическая модель системы: п-КФ — ПЭ — бензол:

$$\begin{aligned} A_i &= 8,7179 + 0,1538 x_i, \\ B_i &= 2039,8 + 25,29 x_i, \end{aligned} \quad (3)$$

где x_i — содержание бензола в растворе, объемные %;

A_i — коэффициент A в уравнении (2) при x_i ;

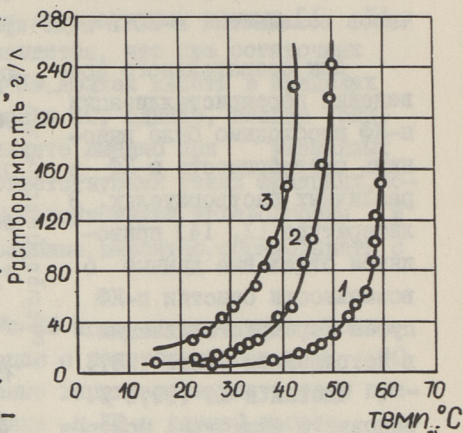
B_i — коэффициент B в уравнении (2) при x_i .

На основе данной модели можно определить растворимость п-КФ при температурах 20–70 °С в ПЭ и различных растворах бен-

зола в ПЭ, если содержание бензола не превышает 25 объемных %.

Выделившаяся из фракции п-КФ кристаллическая масса содержит, как правило, 80 % основного продукта, 10 % α -метилстирола, 2 % о-КФ, а также других примесей. Примесь α -метилстирола значительно увеличивает растворимость п-КФ в ПЭ и в растворе бензола в ПЭ. На фигуре 2 приведена зависимость растворимости 86,2 % концентрата п-КФ от температуры ПЭ и в растворе бензола в ПЭ. Из фиг. 2 следует, что для перекристаллизации концентрата п-КФ с содержанием примесей более 15 % можно использовать чистый ПЭ. Степень чистоты и выход продукта зависят от количества добавленного растворителя (табл. 2).

Для получения 99,8 % п-КФ оказалось достаточным добавление 3 литров ПЭ на 1 кг технического п-КФ. Дальнейшее добавление ПЭ не увеличивает степень чистоты, но уменьшает выход. От фенола и ацетофенона освобождаются уже при однократной перекристаллизации. В принципе нетрудно освободиться также от о-КФ, так как у о-замещенных фенолов обычно растворимость в углеводородах больше по сравнению с п-замещенными. Основной примесью остаются димеры α -метилстирола. Для того, чтобы избавиться от них, необходима вторичная перекристаллизация п-КФ и для достижения необходимой растворимости, перекристаллизацию следует проводить в растворе бензола в ПЭ (80:20 объемн. частей, табл. 3). Результаты параллельных перекристаллизаций совпадали в среднем с точностью ± 10 %.



Фиг. 2.
Растворимость технического п-КФ в ПЭ и в растворах бензола в ПЭ. 1 - 100 % ПЭ, 2 - 90 % ПЭ + 10 % бензола, 3 - 80 % ПЭ + 20 % бензола.

Т а б л и ц а 2

Перекристаллизация технического п-КФ в
петролейном эфире

№ про- бы	Приба- вили ПЭ л/г к техн. п-КФ	Состав кристаллов, %					% п-КФ от пот.-ого в техн. п-КФ
		окси- бензол	ацето- фенон	димеры α-метил- стирола	о-КФ	п-КФ	
Технический							
	п-КФ	0,2	1,1	9,3	2,2	86,2	
1	1,50	-	0,2	5,4	1,8	92,6	90,0
2	1,73	0,2	0,3	6,2	2,2	91,2	81,8
3	2,50	-	0,2	5,5	-	94,3	83,5
4	3,00	-	-	1,2	-	98,8	82,6
5	4,00	-	-	2,5	0,9	96,6	80,2
6	4,94	-	-	1,2	-	98,8	77,0

С технологической точки зрения представляет интерес выкристаллизация п-КФ непосредственно из фракции п-КФ. ПЭ уменьшает вязкость, что в свою очередь облегчает отфильтровывание кристаллов п-КФ. При добавлении 0,2 л/кг ПЭ выход продукта составляет 44 % от содержащегося в фракции п-КФ.

Для выделения чистого п-КФ можно пользоваться тремя вариантами (табл. 4):

I. Выпавшие из фракции п-КФ кристаллы фильтруются и перекристаллизуются в растворе: бензол + ПЭ.

II. Выпавшие из фракции п-КФ кристаллы фильтруются и перекристаллизуются в ПЭ.

III. К фракции п-КФ добавляют небольшое количество ПЭ и из полученной смеси отфильтровывают выпавшие кристаллы.

Всеми вариантами практически получают 40-45 % п-КФ от его содержания в исходной фракции. Третий вариант технологически проще и выход продукта достаточно высок (44,1 % - п-КФ), но качество продукта хуже (92 % - п-КФ). Соответствующий действующим техническим условиям (СТУ 45-ХП I700-63) п-КФ получают при использовании вариантов I и II.

Перекристаллизация кумиленовой фракции

Пределы кипения фракции, °С	Сод. П-КФ в фракции, %		Выпавшие из фракции кристаллы		I перекристаллизация		II перекристаллизация				
	из пот. в фс, %	П-КФ	%	Сод. П-КФ %	кол-во растворителя, л/кг	Сод. П-КФ %	кол-во растворителя, л/кг	из пот. в фс, %			
								из пот. в фс, %	из пот. в фс, %		
205-220	57,0	54,0	63,2	84,0	50,2	6,75	99,2	34,0	8,75	99,8	29,3
205-220	83,8	85,7	34,1	77,0	26,9	2,85	99,9	24,9	2,86	99,9	23,4
205-220	45,4	76,0	25,4	89,1	37,1	3,34	99,5	27,8	3,00	99,9	22,7
215-225	51,1	40,1	22,8	90,2	16,2	0,63 жж)	98,0	14,8	-	-	-

ж) Растворитель: смесь бензола и ПЭ 20:80 по объему;

жж) Чистый петролейный эфир.

Сравнение вариантов очистки п-КФ

Стадия процесса	Вариант I	Вариант II	Вариант III
Исходная фракция	45 % п-КФ	49,5 % п-КФ	49,5 % п-КФ
Кристаллы после фильтрования	89,1 % п-КФ	91,6 % п-КФ	-
Перекристаллизация	3 $\frac{\text{л раствор. х)}$ кг	3 $\frac{\text{л ПЭ}}$ кг	0,2 $\frac{\text{л ПЭ}}$ кг
Продукт	99,7 % п-КФ	97,9 % п-КФ	92,8 % п-КФ
Выход	39,7 %	37,3 %	44,1 %

х) Растворитель: смесь бензола и ПЭ 20:80 по объему.

В ы в о д ы

Исследованы возможности выделения фракции п-КФ при вакуумной дистилляции и вакуумной ректификации. Основное количество п-КФ выделяется в фракции 205–230 °С при остаточном давлении 20–40 мм рт.ст. Содержание п-КФ в полученной фракции зависит от исходного состава смолы и составляет при вакуумной дистилляции 50–60 %, при вакуумной ректификации 80 %.

2. Определили температурные зависимости растворения чистого и технического (86-процентного) п-КФ в ПЭ и в растворах: бензол – ПЭ.

3. Предложены три варианта для выделения чистого п-КФ из дистиллятной фракции ФС. Всеми вариантами получают практически 40–45 % п-КФ от потенциального п-КФ в фракции, но продукт с содержанием основного вещества $\cong 95$ % получают только при вариантах I и II.

Л и т е р а т у р а

1. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М., Госхимиздат, 1963.

2. Балатенко В.А., Гусев В.И., Иванов Б.Е., Абдулханова П.Н. Материалы научно-техн.

конференции. Казан. 3-да орг. синтеза, 1968.

3. Авт. свид. СССР № I06395.
4. Японск. пат. № 4I6I4.
5. Англ. пат. № I204663. Швед. пат. № 359I08.
6. Швед. пат. № 352895.
7. Фр. пат. № I548955.
8. Англ. пат. № II95822.
9. Фр. заявка № 2027467 (I970)
10. Пат. США № 335I605.
- II. Füllbier H., Kiessling W.,
Moll K.-K. J. prakt. Chem., 312, 2, 397 (1970).
12. Воль - Эпштейн А.Б., Жарова М.И.
Нефтепереработка и нефтехимия, 10, 37 (I965).
13. Англ. пат. № I2256I5.
14. Завгородний С.В., Зайцев Б.А.,
Элхинов Д.Б., ЖОХ, 30, 2I96-2I99 (I960).
15. Stroh R., Seydel R., Kahn W. An-
gew. Chem. 69, 699-706, (1957).

T. Kaps, A. Kose, E. Rõigas

An Investigation of Separation of p-Cumylphenol
from Tarry Waste Products

Summary

A separation of p-cumylphenol from tarry waste products obtained from the manufacture of phenol by the decomposition of cumene hydroperoxide has been studied. A distillation fraction 205 - 230°C (p= 20-40 mm Hg) consists 40 - 60 % of potential p-cumylphenol in tarry waste products. Crystalline mass, formed in the fraction after 24 hours at a room temperature, was filtered and recrystallized from petrol ether (purity of product 99,7 %) or from petrol ether-benzene mixture (purity of product 97.9 %). 40-45 % of pure p-cumylphenol, contained in the distillation fraction, is obtained.

УДК 668.395.7.063.72

С.Л.Высоцкий, К.Р.Кийслер,
Х.Р.Сепп

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

С о о б щ е н и е Ш

О предотвращении перепластификации липкого клеевого слоя

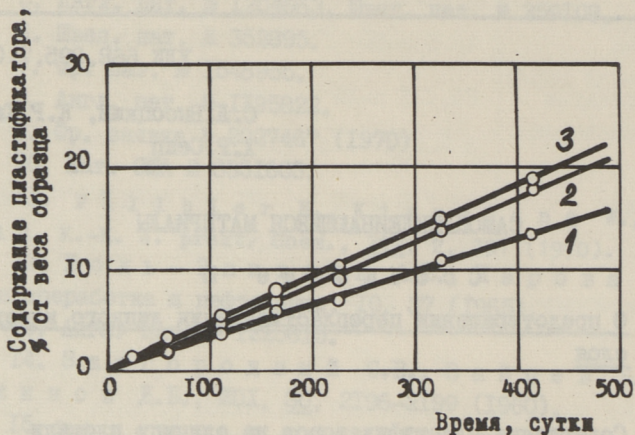
Содержание пластификаторов на единицу площади основы самоприклеивающихся материалов имеет предельные значения, с увеличением которых отпадает возможность предотвращения перепластификации липкого слоя при помощи изменения состава клеевой композиции [1].

Настоящее исследование проводилось с целью создания автономного липкого слоя, не зависящего от воздействия мигрирующих из основы пластификаторов. Работы велись в направлении разработки промежуточного покрытия, разделяющего основу от липкого слоя и служащего одновременно как изолирующим экраном, так и несущей поверхностью с хорошей адгезией к основе и невысыхающему клею. Исследовались совместимые с липким слоем наиболее доступные и стойкие каучуки с точки зрения проникновения (миграции) в них дибутилфталата как основного пластификатора декоративно-отделочных материалов (павинолы, искусственные кожи).

Экспериментальная часть. Исследование проводилось в два этапа. На первом испытывались материалы, входящие в состав экранирующего слоя, для выявления их стойкости к воздействию пластификатора.

Для этого взвешенные образцы каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 и НК помещались в герметически закрытый сосуд, со-

держаний концентрированные пары дибутилфталата. По прибавлению в весе образцов судили об их совместимости с пластификатором (фиг. 1).



Фиг. 1. Проникновение дибутилфталата в каучуках

- 1 - СКН-18
- 2 - СКН-26 и НК
- 3 - СКН-40

На втором этапе, для выяснения пригодности использования в качестве экранирующего покрытия клеевых составов, изготовленных на базе перечисленных каучуков, исследовалась их совместимость с липким слоем и основой. Образцы изготовлялись по известной методике [1] с соответственным нанесением на основу (вагонный и авиационный павинолы) слоя одного из экранирующих составов и липкого слоя с 25% содержанием дибутилфталата.

Дальнейшие испытания были проведены с экраном СКН-18 на основе авиационного павинола с субстратом из алюминия и фанеры, а также вагонного павинола — фанеры.

Через определенное время выдержки при комнатной температуре клеевое соединение испытывалось на предел прочности при отслаивании.

Обсуждение результатов. Испытания стойкости каучуков к воздействию пластификаторов, проведенные в течение 415 суток, выявили явное преимущество СКН-18 (фиг. 1). Его приращение в весе было минимальное и к концу опыта составляло порядка 13 %. Способность к воссоединению дибутилфталата с СКН-26 и натуральным каучуком оказалась практически одинаковой, поэтому на фиг. 1 не приведены данные по НК.

Исследования совместимости каучуков с несущей основой самоприклеивающегося материала и с клеевым слоем вновь подтвердили преимущество СКН-18 (табл. 1), предел прочности которого почти в два раза превысил показатели, полученные при испытании экранирующего слоя из СКН-26 и НК, и в три раза из СКН-40. Величина адгезионных показателей склеек при этом сохранилась на исходном уровне в течение всего времени опыта (табл. 1), в то время как контрольные образцы, не имеющие защитного экрана, уже через семь суток проявляли тенденцию к самоотлипанию.

Т а б л и ц а 1

Пределы прочности при отслаивании образцов вагонного павинола с экранирующими покрытиями и липким слоем от алюминиевой основы, г/см

Экранирующий слой	В р е м я		
	7 суток	14 суток	21 сутки
СКН-18	1050	1180	1140
	970-1130	920-1340	1070-1210
СКН-26	610	550	670
	580-640	530-580	630-690
СКН-40	490	320	380
	470-510	300-340	300-440
НК	500	640	660
	440-540	430-750	650-670

У образцов с оптимальным вариантом экранирующего слоя, т.е. СКН-18, в ходе испытаний обнаружилась склонность к возрастанию прочности клеевого шва во времени (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Пределы прочности при отслаивании образцов вагонного и авиационного павинолов с экранирующим покрытием СКН-18 и липким слоем, г/см

Склеиваемые материалы	В р е м я				
	I сутки	7 суток	I4 суток	2I сутки	35 суток
Вагонный павинол -	830	950	970	I060	
- сплав АМГ	720-890	810-1120	650-1240	930-1150	-
Вагонный павинол -	I120	I290	I490	I520	
- фанера	I190-1310	I240-1350	I410-1580	I370-1590	-
Авиационный павинол -	I450	I440	I930		
- сплав АМГ	I340-1520	I400-1540	I720-2170		
Авиационный павинол -	I790	I780	I800	I640	I890
-фанера	I440-1950	I540-1880	I740-1870	I510-1840	I720-2030

В ы в о д ы

1. Испытаны каучуки СКН-18, СКН-26, СКН-40 и НК для выявления стойкости к воздействию пластификаторов.
2. Испытаны экранирующие покрытия из СКН-18, СКН-26, СКН-40 и НК на совместимость с основой павинолов и липким слоем.
3. Отобран оптимальный вариант экранирующего покрытия - СКН-18, обеспечивающий как защиту клеевого слоя от мигрирующих пластификаторов, так и совместимость с основой и липким слоем.

Л и т е р а т у р а

1. Висоцкий С.Л., Сепп Х.Р., Кийслер К.Р. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение I. О влиянии пластификаторов на прочностные показатели липкого слоя многослойных самоприклеивающихся материалов.

S. Vysotski, K. Kiisler, H. Sepp

Self-adherent Materials III

On Prevention of Overplasticizing of the Pressure-sensitive Adhesive Layer

Summary

The resistance of synthetic and natural rubber to the migration of plasticizers in the self-adherent materials has been investigated. The screening layer with optimum composition between artificial leather and pressure-sensitive adhesive layer has been recommended.

УДК 543.544.42:678.632'523'21

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

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗОРЦИНА В ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При исследовании поликонденсации резорцина с формальдегидом или с различными оксиметильными производными, например, N-оксиметил-ε-капролактамом, важным показателем протекания реакции является содержание непрореагировавшего резорцина.

Нами определено содержание свободного резорцина в водном экстракте продукта поликонденсации резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом бромированием по методу Коппешаара [1]. Ван Гилс [2] разделил продукты конденсации резорцина с формальдегидом на тонком слое силикагеля, используя элюентом этилацетат. Матюхина и др. [3] определили в резорцин-формальдегидных смолах свободный резорцин с относительной ошибкой 4-5 % элюированием резорцина с бумажной хроматограммы с последующим определением оптической плотности элюата УФ-спектрофотометрией.

Нами предлагается метод, основанный на разделении исследуемых конденсатов на стандартных пластинках "Silufol[®] UV 254" с последующим измерением количества резорцина при помощи денситометрии или УФ-спектрофотометрии после элюирования.

Экспериментальная часть. При определении резорцина самыми подходящими элюентами среди всех испытанных оказались дипропилкетон и бутилацетат, которые обеспечивают удовлетворительное разделение резорцина от продуктов конденсации. При этом R_f резорцина был в пределах 0,80-0,85, а для продуктов конденсации $R_f \leq 0,70-0,73$.

Растворы исследуемых проб и стандартные растворы с известной концентрацией резорцина в ацетоне наносили на пластинки "Silufol" при помощи 2 мкл микропипетки. Хромотографирование провели в ненасыщенной камере восходящим способом.

Краткое описание методики анализа приведена в таблице I.

Т а б л и ц а I

Определение резорцина на пластинках

"Silufol" [®] UV 254"

Наименование	Метод определения количества резорцина	
	Денситометрия	УФ-спектрофотометрия
Количество резорцина, мкг	I - 4	4 - I2
Элюэнт	Дипропилкетон	Бутилацетат
Время сушки пластинки, в часах	20	I
Проявление пятен	В парах иода (30 мин) + выдержка I час в воздухе	Установление места пятна в УФ-свете (254 нм)
Количественное определение резорцина	Денситометрирование прибором "Хромоскан" в отраженном свете при 490 нм	Однократное элюирование вырезанного пятна этанолом (5 мл 20 часов) и определение оптической плотности раствора прибором "Specord UV VIS" при 276 нм
Относительная ошибка определения, %	4	4

Обсуждение результатов. Статистическая обработка результатов анализа (табл. 2) показывает, что точность определения резорцина при помощи обоих методов почти одинаковая. Преимуществом денситометрии можно считать ее меньшую трудоемкость.

Методика была проверена на пробах с различным содержанием резорцина, полученных при разработке схемы для вы-

Т а б л и ц а 2
Статистическая обработка результатов определения
резорцина

Наименование метода	Взято, мкг	\bar{x}	n	S	$\varepsilon_{\alpha} = \frac{t \cdot S}{n}$ ^{x)}	$\pm \frac{\varepsilon_{\alpha} \cdot 100}{\bar{x}}$
Денситометрия	1,74	1,79	10	0,098	0,070	3,94
Элюирование + УФ-спектро- фотометрия	10,90	11,11	10	0,556	0,398	3,58
фотометрия	5,45	5,35	10	0,277	0,198	3,70

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

деления из реакционной смеси N-диоксибензил-ε-капролактамов [4]. Результаты анализа (табл. 3) хорошо согласуются с данными, полученными из спектров ПМР.

Т а б л и ц а 3
Определение свободного резорцина в некоторых пробах

Обозначение пробы по [4]	Характеристика пробы	Содержание резорцина, %
II	Водный экстракт I	81,0
III	Водный экстракт II	87,7
IV	Продукт после двукратной экстракции водой	14,2
V	Продукт после пятикратной экстракции водой	3,1
VI	Продукт, осажденный из спиртового раствора водой	14,4
VI б	Концентрат N-(1,3-диоксибензил-2)-ε-капролактама	1,7
VII	Концентрат N-(1,3-диоксибензил-4)-ε-капролактама	3,0
	Поликонденсат I моля резорцина с 0,5 молями формальдегида (34 %-ный формалин)	23,9

В ы в о д ы

I. Разработана методика для количественного определения резорцина в его продуктах конденсации при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol[®] UV 254". Для измерения количества резорцина использованы денситометрия

или эдирование с последующей УФ-спектрофотометрией.

Относительная ошибка определения резорцина составляет 4 %.

2. Определено содержание свободного резорцина в продуктах, полученных при разработке схемы для выделения N-диоксибензил-ε-капролактамов из реакционной смеси резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом.

Л и т е р а т у р а

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

2. Van Gils G.E. Ind. Eng. Chem. 60, 151 (1968).

3. Матвхина О.С., Силинг М.И., Стальнова М.А. Зав. лаборатория, № 2, 158 (1972).

4. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 61.

H. Raudsepp, P. Christjanson, T. Kaps

Quantitative Determination of Resorcinol in Polycondensation Products by Thin-layer Chromatography

Summary

The thin-layer chromatography technique on "Silufol[®] UV 254" plates has been used to determine free resorcinol in its polycondensates. A good separation has been achieved with dipropyl ketone and butyl acetate. For the quantitative determination two methods have been used: the densitometry and the elution method with the UV-spectrophotometry. The relative error of the determination is 4 %.

Samples containing various amounts of resorcinol have been analysed by this method.

А.В. Эббер

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Коэффициенты распределения между двумя жидкими фазами необходимы для решения многих как практических, так и чисто теоретических задач. Однако сведений о коэффициентах распределения недостаточно, причем в основном изучены соединения, концентрацию которых удобно определить простыми методами — титрованием, фотоколориметрически и т.д. В связи с этим представляют интерес разработка и совершенствование методов определения коэффициентов распределения, которые отличались бы простотой, достаточной точностью и универсальностью.

В настоящей работе разработана методика определения коэффициентов распределения сложных эфиров и кетонов, в которой концентрация распределяемого вещества определяется методом газо-жидкостной хроматографии. Применение хроматографического анализа характеризуется большой универсальностью и позволяет получить дополнительную информацию о наличии примесей, образовании эмульсий, протекании гидролиза и других химических реакций.

Использованные сложные эфиры высушивали карбонатом калия и ректифицировали. Кетоны перед ректификацией высушивали хлоридом кальция. Органические растворители очищали методами, предложенными в [1]. Чистоту реагентов проверяли хроматографически.

Опыты по равновесному распределению проводили следующим образом. В пробирки отмеряли определенные количества водного раствора распределяемого вещества концентрацией порядка 0,01 моль/л и экстрагента. В случае заметной взаимной растворимости экстрагенты (хлороформ, хлорпропан, три-

Хлорэтилен и др.) предварительно насыщали водой и по данным о растворимости экстрагентов в воде рассчитывали точные объемы обеих фаз. Затем в специальной установке при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ пробирки вращались с такой скоростью, чтобы одна фаза проходила сквозь другую.

Как правило, 3–4 часа было достаточно для достижения практически полного равновесия (за это время одна фаза проходила сквозь другую примерно 10 000 раз). После этого из водной фазы медицинским шприцем брали пробу, которую анализировали хроматографически.

Анализировали водную фазу до и после экстракции, так как при анализе равновесной органической фазы экстрагент дает очень большой пик, который часто накладывается на пик распределяемого вещества. Кроме того, в серии специальных опытов было проверено, что анализ обеих равновесных фаз дает те же результаты, что и анализ водной фазы до и после экстракции. Использовались хроматографы Хром-3 КЗ и Вырухром с пламенно-ионизационным детектором, где пик воды не обнаруживается. Однако при большой чувствительности присутствие паров воды в детекторе все же изменяет фоновый ток. Колонки из нержавеющей стали длиной 3 м и диаметром 4 мм, наполненные апиезоном L и лукошлом ДФ 10 % на носителе хроматон N-AW-HMDS с зернением 0,200–0,250 мм, позволили анализировать сложные эфиры и кетоны при распределении их между водой и большим рядом органических экстрагентов. Режим работы хроматографа зависит от распределяемого вещества и экстрагента. В таблице I приведены оптимальные условия некоторых анализов.

При этих условиях пики были довольно симметричными (фиг. I) и, вследствие одинаковых условий размывания, площадь под "хвостами" пиков составляла для данного вещества во всех случаях одинаковую часть от площади треугольника, которым пик аппроксимируется. Это дало возможность измерять площадь пиков по высоте и подуширине пика. Коэффициент распределения P рассчитывали согласно [2]

$$P = \frac{(S_1 - S_2)}{S_2} \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}}, \quad (I)$$

где S_1 — площадь пика исходного водного раствора, S_2 — пло-

щадь пика распределяемого соединения в равновесной водной фазе, V_{aq} и V_{org} - объемы водной и органической фаз. В формуле (I) R соответствует коэффициенту распределения, когда концентрация распределяемого вещества выражена в моль/л.

Т а б л и ц а I

Режимы работы хроматографа

Газ-носитель - гелий, объем вводимой пробы - 2-4 мкл

Анализируемое вещество и его концентрация моль/л	Неподвижная фаза	Температура колонки °C	Чувствительность по току, А	Давление на входе кгс/см ²
--	------------------	------------------------	-----------------------------	---------------------------------------

Хроматограф Хром-3 IKZ

Этилацетат (~ 0,005)	Апхезон L	80	$1 \cdot 10^{-9}$	1,5
Пропилацетат (~ 0,001)	Лукоомл ДФ	100	$0,5 \cdot 10^{-9}$	2,1

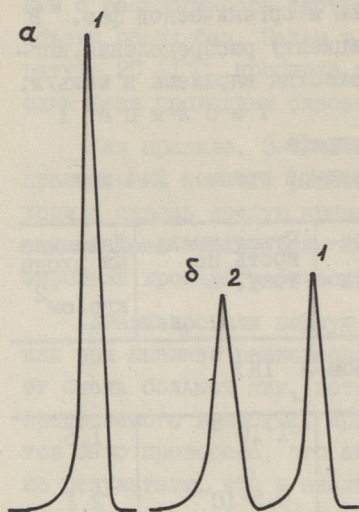
Хроматограф Вырухром

Бутилацетат (~ 0,0005)	Апхезон L	110	$10^{-10,5}$	2,3
Амилацетат (~ 0,0001)	-"-	125	10^{-11}	2,5
Метилбутил-кетон (~ 0,0005)	-"-	110	10^{-10}	2,1

Для уменьшения ошибки при обмере хроматограмм V_{aq} и V_{org} подбирали так, чтобы $(S_1 - S_2) / S_2 \approx 1$.

В случае больших коэффициентов распределения исходный раствор разбавляли во столько раз, чтобы пики можно было измерять без изменения чувствительности хроматографа. Тогда S_1 находили умножением площади пика после разбавления на величину, во сколько раз разбавлен исходный раствор. В каждом опыте вводили 5 раз пробу и в расчетах использовали среднюю площадь.

Согласно [3] было проверено, что полученные значения R подчиняются закону нормального распределения. Точность ме-



Фиг. 1.
Хроматограмма водного раствора
бутилацетата до (а) и после экс-
тракции (б). 1 - бутилацетат, 2 -
экстрагент (п-ксилол).

тодики характеризовали коэффициентом вариации ν (относительное стандартное отклонение по отношению к определяемой величине)

$$\nu = \frac{s}{\bar{P}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где s - стандартное отклонение;
 \bar{P} - среднее значение коэффициента распределения, некоторые значения которого приведены в табл. 2.

Так как ν в некоторой мере зависит от величины коэффициента распределения, то рассчитали средний коэффициент вариации для большого интервала значений P (от 0,1 до 1000):

$$\nu = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{i=1}^K \nu_i^2}, \quad (3)$$

где K - число серий параллельных опытов, в которых число определенных $3 \leq n < 20$.

В результате расчета по 54 средним значениям P получен коэффициент вариации, равный 5,34 %.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты распределения и коэффициенты вариации
в сериях параллельных опытов

Система	P			\bar{P}	Коэффициенты вариации P (%)
Пентан-метилацетат-вода	0,761 0,750	0,696 0,699		0,727	4,66
Этилбензол-этилацетат-вода	35,8	32,6	32,5	33,6	5,58
о-Ксилол-бутилацетат-вода	145	132	130	136	4,24
Хлорпропан-амилацетат-вода	682	721	790	731	7,48

Выводы

1. Предложен метод определения коэффициентов распределения сложных эфиров и кетонов путем газохроматографического анализа равновесной водной фазы. Метод применим в широкой области значений P (от 0,1 до 1000).

2. Разработаны оптимальные условия анализа водных растворов сложных эфиров и кетонов малой концентрации (от 0,01 до 0,00005 моль/л).

Литература

1. В а й с б е р г е р А. и др. Органические растворители. М., ИЛ, 1958.

2. Н а н з с х С., А н д е р с о н S. J. Org. Chem. 32, No 3, 2583 (1967).

3. А л е к с е е в Р.И., К о р о в и н Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972.

A. Ebber

Procedure of Determination of Partition Coefficients Using Gas-chromatographic Analysis

Summary

A procedure of determination of partition coefficients of esters and ketones using gas-chromatographic analysis of aqueous phase has been described.

С о д е р ж а н и е

1.	И.Р. Эйнборн, Х.Т. Раудсепп . Исследование каталитической окислительной деструкции углеводов и кислородных соединений. Сообщение XXI.	3
2.	И.Р. Эйнборн, Х.Т. Раудсепп , М.А. Арм. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводов и кислородных соединений. Сообщение XXII.	II
3.	А.Я. Аарна, Ю.Т. Тедер. Исследование механизма пиролиза некоторых индивидуальных углеводов. Сообщение I.	19
4.	А.Я. Аарна, Ю.К. Мазинг. Ю.Т. Тедер. Исследование механизма пиролиза некоторых индивидуальных углеводов. Сообщение II.	27
5.	Р.Э. Яэтма, Т.К. Капс. К.Р. Кийслер. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение X.	35
6.	П.Г. Кристьянсон, К.Ю. Сиймер, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение III.	43
7.	П.Г. Кристьянсон, Э.В. Арро, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение IV.	53
8.	П.Г. Кристьянсон, Э.В. Арро, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение V.	61
9.	Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, П.Г. Кристьянсон, К.Ю. Сиймер. Реакция амидометилирования. Сообщение VI.	67
10.	Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, П.Г. Кристьянсон, Исследование структуры фенолформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщение IV.	73
11.	К.Р. Кийслер, А.А. Косе, Т.К. Капс, П.Г. Кристьянсон. Каталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение I.	93
12.	Т.К. Капс, А.А. Косе, Э.В. Рыйгас. Исследование возможностей выделения п-кумилфенола из фенольной смолы.	101

- | | | |
|-----|---|-----|
| I3. | С.Л. Высоцкий, К.Р. Кийслер, Х.Р. Сапп. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение III. . | I09 |
| I4. | Х.Э. Раудсепп, П.Г.Кристьянсон, Т.К. Капс. Количественное определение резорцина в продуктах поликонденсации методом тонкослойной хроматографии. | II5 |
| I5. | А.В. Эббер. Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа. | II9 |



© ТПИ, Таллин, 1976

Таллинский политехнический институт
 Труды ТПИ № 405
 СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
 ТЕХНОЛОГИИ XLIII
 (Технология органических веществ VIII)
 Редактор Х. Тамвелиус
 Техн. редактор Л. Лоопер
 Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 18 июня 1976 г.
 Подписано к печати 15 декабря 1976 г.
 Бумага 80x90/18
 Печ. л. 7,75+0,5 приложение
 Уч.-изд. л. 6,8
 Тираж 300
 МВ-07386
 Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9
 Зак. № 1305
 Цена 68 коп.

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО

ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XLIII

(Технология органических веществ VIII)

УДК 542.943

Исследование каталитической окислительной
деструкции углеводородов и кислородных соединений.

Сообщение XXI. Эйнборн И.Р., Раудсепп Х.Т.

"Труды Таллинского политехнического института",
1976, № 405, с. 3-9.

Приводятся результаты исследования возможности синтеза муравьиной и пропионовой кислот газофазным каталитическим окислением углеводородов: пропана, гексана, изооктана и их смеси в виде фракции Ухтинского газоконденсата, выкипающей при 52-100 °С на катализаторе из 34 % VO_2 на силикагеле.

Показано, что главным продуктом неполного окисления исследуемых углеводородов была уксусная кислота. Содержание муравьиной кислоты в продуктах неполного окисления было в пределах 5-25 % и содержание пропионовой кислоты в пределах 2,5-12 %. Максимальная производительность катализатора при исследуемых условиях была 12-14 г кислоты, в зависимости от исходного углеводорода и условий опытов, в пределах 0,4-2,75 г муравьиной кислоты на 1 л катализатора в час.

Таблиц - 2, библиографических наименований - 7.

УДК 542.943

Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений.
Сообщение XXI. Эйнборн И.Р., [Раудсепп Х.Т], Арм М.А.
"Труды Таллинского политехнического института", 1976,
№ 405, с. II-I7.

Изучено газофазное окисление метанола, 2-пропанола и 2-пропанона на катализаторе из 34 % VO_2 на силикагеле при температурах от 225 до 305 °С. Содержание исходного вещества было ~10 и 20 % (объем) в воздухе, условное время контакта ~10 и 20 с.

Показано, что при изученных условиях опытов метанол на двуокиси ванадия окисляется до CO , CO_2 и воды. Главным продуктом неполного окисления 2-пропанола и 2-пропанона была уксусная кислота. Максимальная производительность катализатора при окислении 2-пропанола была 13,4 г и при окислении 2-пропанона 43,2 г кислот на I литр в час.

Таблиц - 2, библиографических наименований - 15.

УДК 66.092.147.3:620.193.471.2

Исследование механизма пиролиза некоторых индивидуальных углеводородов. Сообщение I. Методика исследования. Аарна А.Я., Тедер Ю.Т. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 19-25.

Рассмотрено явление интенсивного разрушения труб трубчатой печи пиролизной установки в виде пробоя при пиролизе смеси сланцевого камерного газбензина и фракции нефтяной пиролизной смолы, которая не содержит коррозионных примесей - активных форм серы, кислоты и др.

Дано описание лабораторной пиролизной установки, где исследуется воздействие пиролиза индивидуальных углеводородов на металлические образцы из легированной стали марки Х18Н10.

Фигур - 3, библиографических наименований - 12.

Исследование механизма пиролиза некоторых индивидуальных углеводородов. Сообщение II.

Аарна А.Я., Мазинг Ю.К. Тедер Ю.Т. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 27-34.

Дана характеристика разрушения труб трубчатой печи пиролизной установки.

Установили, что на внутренней поверхности можно различить три зоны: неразрушенная поверхность, зона с мягким рельефом разрушения и зона со свежими полусферическими углублениями, где возможно последующее образование сквозных пробоев стен труб. В микроструктуре поверхностных слоев углублений признаков пластической деформации, таких как измельчение и деформирование зерен аустенита, не обнаружено.

Найдено, что в местах разрушения имеет место увеличение твердости стали в пределах тонкого поверхностного слоя, а последний в свою очередь в ходе пиролиза обогащается углеродом.

Таблиц I, фигур 9.

Некаталитическая реакция оксиметилирования.

Сообщение Х. Яэтма Р.Э., Капс Т.К., Кийслер К.Р. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 35-41.

Для выяснения схемы ассоциации одноатомного спирта как растворителя при реакции оксиметилирования, методом ИК-спектроскопии исследовано влияние формальдегида и капролактама на ассоциацию *n*-пропилового спирта в CCl_4 . При молярных соотношениях формальдегид или капролактама : *n*-пропиловый спирт 1:2 и выше сохраняется принципиальная схема ассоциации спирта: мономер - димер - тетрамер. При молярных соотношениях ниже 1:2 спирт ассоциируется по схеме: мономер - димер. Дано уравнение для описания со-

держания мономерной формы спирта в системе капролактама и ϵ -пропиловый спирт.

Таблиц 2, фигур 3, библиографических наименований 8.

УДК 547.466.3-318

Реакция амидометилирования. Сообщение III.

Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю., Суурпере А.О.

"Труды Таллинского политехнического института",

1976, № 405, с. 43-52.

Приведены результаты исследования реакции амидометилирования алифатических аминов с ϵ -капролактамом и формальдегидом. Методом ПМР определены химические сдвиги протонов метиленовых групп исходных компонентов и продуктов реакции. Сравнены реакционные способности ϵ -капролактама и 2-пирролидона в этой реакции. Предложен синтез пентиламино-бис-(*N*-метиллактамов) в среде уксусной кислоты. Выделены и охарактеризованы физико-химическим анализом пентиламино-бис-(*N*-метил- ϵ -капролактама) и пентиламино-бис-(*N*-метил-2-пирролидон).

Таблиц 2, фигур 3, библиографических наименований 17.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

Реакция амидометилирования. Сообщение IV.

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

"Труды Таллинского политехнического института",

1976, № 405, с. 53-60.

Исследована реакция резорцина с *N*-оксиметил- ϵ -капролактамом и формальдегидом в присутствии ϵ -капролактама. Определены химические сдвиги сигналов метиленовых групп в продуктах реакции. Определено соотношение реакций амидометилирования и трансоксиметилирования при различных условиях. Показано, что для полного связывания ϵ -капролактама в продукт амидометилирования целесообразно исходить из реакции резорцина и *N*-оксиметил- ϵ -капролактама при большом избытке резорцина.

Установлена высокая реакционная способность резорцин-формальдегидного конденсата с N-оксиметил- ξ -капролактамом в реакции амидометилирования.

Таблиц 1, библиографических наименований 21.

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

Реакция амидометилирования. Сообщение V.

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

"Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 61-66.

Приведены результаты разделения реакционной смеси, полученной при реакции амидометилирования резорцина с N-оксиметил- ξ -капролактамом (1:0,25). Показано, что продукт амидометилирования состоит из двух изомеров N-(1,3-диоксибензил)- ξ -капролактама. Выделены впервые N-(1,3-диоксибензил-2)- ξ -капролактама и N-(1,3-диоксибензил-4)- ξ -капролактама, определена их структура и приведена их характеристика. Определен предел термической устойчивости N-(1,3-диоксибензил)- ξ -капролактамов и механизм их термического разложения.

Таблиц 2, библиографических наименований 3.

УДК 543.422.23+543.422.4:547.233+547.466.3

Реакция амидометилирования. Сообщение VI.

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

Сиймер К.Ю. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 67-72.

При помощи спектров ЯМР ^{13}C установлены структуры следующих продуктов амидометилирования аминов: N-(фениламинометил)-2-пирролидон, N-(фениламинометил)- ξ -капролактама, пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидон) и пентиламино-бис-(N-метил- ξ -капролактама).

Общие закономерности в ИК-спектрах промежуточных и конечных продуктов позволяют успешно употреблять ИК-спектроскопию для исследования реакции амидометилирования аминов.

Библиографических наименований 5.

Исследование структуры фенолформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщение IУ. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 73-91.

Исследованы пять поликонденсатов резорцина (Р) N-оксиметилкапролактамом (МКЛ) с молярными соотношениями Р:МКЛ от 1:0,25 до 1:1,5. Поликонденсаты фракционировали посредством гелевой хроматографии на геле Sephadex LH-20. Освобожденные от растворителей (этанол, диметилформамид) фракции подвергались спектроскопическому анализу, употребляя ИК-спектроскопию и спектроскопию ЯМР ^{13}C . Во фракциях определены резорцин, N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]- ϵ -капролактам, N-[(1,3-диоксифенил)-2-метил]- ϵ -капролактам, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди- ϵ -капролактам, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди- ϵ -капролактам, 4,4'-метиленидирезорцин, 2,4'-метиленидирезорцин, 4,4'6',4"-диметилентрирезорцин, 4,4'6',6",4",4"'-триметилентетрарезорцин, несимметричный тетраметиленипентарезорцин, свободный ϵ -капролактам, N-оксиметилкапролактам, N,N'-метиленидикапролактам, N,N'-диметиленовый эфир ϵ -капролактам и N-[(1,3-1',3'-тетраоксидифенилметил-2,4')-4-метил]- ϵ -капролактам.

Таблиц 4, фигур 5, библиографических наименований 12.

Каталитическая реакция оксиметилирования.
Сообщение I. Кийслер К.П., Косе А.А., Капс Т.К., Кристьянсон П.Г. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 93-99.

Исследована каталитическая реакция оксиметилирования п-кумилфенола и фенола в водном растворе этилового спирта и фенола в воде при температуре 50 °С. Экспериментальные константы скорости исследуемых реакций находятся в линейной зависимости от молярных соотношений исходных веществ

в пределах m_0 (NaOH:фенол) 0-0,7 и p_0 (фенол-формальдегид) ≤ 6 , и их можно выражать уравнением:

$$k_{ef} = k(p_0 - K_a)(m_0 - K'_a).$$

Найдены константы k , K_a и K'_a для данной системы. При $m_0 = 0,8-1,1$ k_{ef} уменьшается и при $m_0 > 1,1$ остается практически постоянным.

Таблиц 1, фигур 6, библиографических наименований 13.

УДК 547.631.4

Исследование возможностей выделения п-кумилфенола из фенольной смолы. Капс Т.К., Косе А.А., Рийгас Э.В. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 101-108.

Исследованы возможности выделения п-кумилфенола из фенольной смолы путем вакуумной дистилляции и последующей перекристаллизации. Фракция 205-230 °С ($p = 20-40$ мм рт. ст.) содержит 40-60 % п-кумилфенола из потенциального в фенольной смоле. После отстаивания в течение 24 часов при комнатной температуре из фракции выделяются кристаллы п-кумилфенола (85 % основного вещества). Однократной перекристаллизацией в смеси бензол: петролейный эфир (1:4 в объемных частях) получен 98-процентный п-кумилфенол, при двукратной перекристаллизации - 99,7 % п-кумилфенол. Общий выход 20-30 % п-кумилфенола из потенциального в фенольной смоле. Определили растворимость чистого и технического (86 %) п-кумилфенола в петролейном эфире и в растворах: бензол - петролейный эфир, на основе которых выведена математическая модель.

Таблиц 4, фигур 2, библиографических наименований 15.

УДК. 668.395.7.063.72

Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение III. Виссцкий С.Л., Кийслер К.Р., Сепс Х.Р. "Труды Галлинского политехнического института", 1976, № 405, с.109-113.

Испытаны натуральный и бутадиен-нитрильные каучуки для выявления стойкости к воздействию пластификаторов, так-

же акранирующие покрытия из наименованных каучуков на совместимость с основой и липким слоем павинолов и отобран оптимальный вариант. Таблиц 2, фигур 1, библиографических наименований 1.

УДК 543.544.42:678.632'523'21

Количественное определение резорцина в продуктах поликонденсации методом тонкослойной хроматографии
"Труды Таллинского политехнического института",
1976, № 405, с. 115-118.

Разработана методика для количественного определения резорцина в его продуктах конденсации при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol^R UV 254". Подходящими элюентами оказались дипропилкетон и бутилацетат. Для измерения количества резорцина использованы два метода: денситометрия и элюирование с последующим измерением оптической плотности элюата при помощи УФ-спектрофотометрии. Относительная ошибка определения резорцина 4 %.

Определено содержание свободного резорцина в продуктах, полученных при разработке схемы для выделения чистых *N*-диоксибензил- ϵ -капролактамов из реакционной смеси.

Таблиц 3, библиографических наименований 4.

УДК 541.123.4:543.544.45

Методика определения коэффициентов распределения с применением газохроматографического анализа.
Эббер А.В. "Труды Таллинского политехнического института", 1976, № 405, с. 119-123.

Описана методика определения коэффициентов межфазового распределения сложных эфиров и кетонов между водой и органическими растворителями, в которой методом газожидкостной хроматографии анализируется равновесная водная фаза. Метод позволяет определять коэффициенты распределения от 0,1 до 1000. Относительное стандартное отклонение 5,34%.

Таблиц 2, фигур 1, библиографических наименований 3.

Hind 68 kop.