

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 356

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО
**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**
XXXIV

(Технология органических веществ У1)

Ep. 6. 7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

1974

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 356

1974

УДК 541.123,4
542,943
543.544,42
547.466,3
534.545,4
678.632

Сборник статей

по

ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXXIV

(Технология органических веществ У1)

Таллин 1974

Таллинна-Техникалинstituut, Instituut toimetus
TALLINNIN KÄSITÄNTÖTEKNISEN TILAN Keskus

1974

XDK 041.1284
042.043
043.044
044.045
045.046
046.047

Сборник статей

и

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ

ТЕХНОЛОГИИ XXXIV

(Технология органических веществ VI)



© ТПИ, Таллин, 1974

УДК 541.253/547.563:547.565.2

А.Я. Аарна, Я.В. Арро

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ ФЕНОЛОВ

В практике часто требуется определить мольные объемы фенолов в растворенном состоянии (при температурах значительно ниже температуры плавления). Так как их прямое определение в этих условиях затруднено, приходится нередко прибегать к различным расчетным методам.

В литературе опубликовано много методов для определения мольных объемов жидкостей по другим физическим свойствам. Большинство их отражено в монографии Рида и Шервуда [1], там же приведен их критический обзор. Тем не менее, пока отсутствуют достоверные данные о применимости этих методов при фенолах, которые, как правило, склонны к самоассоциации. Поэтому в настоящей работе проведено сравнение методов расчета мольных объемов для одно- и двухатомных фенолов.

Расчеты проводились для 26 фенолов, мольные объемы которых известны или могут определяться с достаточной точностью путем температурной экстраполяции (табл. I). В случае отсутствия достоверных данных о критических параметрах этих фенолов они рассчитывались по Лидерсену [5].

Для расчета мольного объема при нормальной температуре кипения использовали методы Бенсона (Б1) [6], Шредера (Ш) [7] и Ле Ба (Л) [7]. Полученные величины экстраполировали к 20 °С методами Бенсона (Б2) [6], Гольдхаммера (Г) [8] и Маттиса (М) [1]. Расчеты проводились на ЭВМ "Наири-С".

Результаты расчетов показали, что для алкилпроизводных фенола наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных достигается, если мольный объем при нормальной температуре кипения рассчитать методом Бенсона, а температур-

ную экстраполяцию провести методом Гольдхаммера. В этом случае для 16 соединений средняя погрешность составляет 1,24 % (табл. 2). Такой же результат получен для четырех галоидпроизводных фенола (средняя погрешность 0,85 %). В то же время, для двухатомных фенолов наименьшие отклонения дает комбинирование методов Ле Ба и Матиаса (табл. 3). Метод Бенсона (Б1) дает явно заниженные результаты.

В ы в о д ы

1. Проведено сравнение различных методов расчета мольных объемов одно- и двухатомных фенолов.

2. Найдено, что для одноатомных фенолов наилучшие результаты достигаются при расчете мольного объема при температуре кипения методом Бенсона и температурной экстраполяции методом Гольдхаммера. При двухатомных фенолах следует комбинировать методы Ле Ба и Матиаса.

Т а б л и ц а 1

Свойства некоторых фенолов [2-4]

№	Фенолы	Мол. вес	Темп. плавл.,	Темп. кип.,	Мольный объем при 20 °С
			°С	°С	см ³ /моль
1	2	3	4	5	6
1	3-метилфенол	108,14	12,0	202,8	104,6
2	2-этилфенол	122,17	-45	207,5	118,8
3	3-этилфенол	122,17	-4,0	217,0	119,2
4	2,4-диметилфенол	122,17	27,0	211,5	118,4"
5	2,5-диметилфенол	122,17	74,5	211,5	120,1"
6	3,4-диметилфенол	122,17	62,5	226,6	118,2"
7	3,5-диметилфенол	122,17	63,2	219,8	119,6"
8	2-пропилфенол	136,19		221	136,3
9	2-изопропилфенол	136,19	15,5	214,5	134,45
10	2-бутилфенол	150,22	-20	237	154,1
11	3-бутилфенол	150,22		249	154,2
12	4-бутилфенол	150,22	22	250	153,6
13	2-метил-5-изопропилфенол	150,22	0,5	237,6	153,8

1	2	3	4	5	6
14	2-метил-6-изопропилфенол	150,22	-14,5	219	153,4"
15	2-изопропил-5-метилфенол	150,22	51,5	233,5	153,5"
16	2,4-диизопропилфенол	178,28	23	250	187,5"
17	2-хлорфенол	128,56	7	174,9	101,7
18	3-хлорфенол	128,56	32,8	214	100,6"
19	4-хлорфенол	128,56	43	217	99,1"
20	2-бромфенол	173,02	5,6	195	105,5"
21	пирокатехин	110,12	105	245,9	90,2"
22	4-метилпирокатехин	124,13	66	252	105,7"
23	4-пропилпирокатехин	152,20	60	285(?)	138,6"
24	4-циклогексилпирокатехин	192,26	109	340(?)	170,7"
25	3-гептадецилпирокатехин	348,57	64	450(?)	371,2"
26	резорцин	110,12	110	276,5	87,4"

" Рассчитаны по [6] из экспериментальных данных

Т а б л и ц а 2

Мольные объемы одноатомных фенолов при 20 °С, полученные различными методами, см³/моль

№ фенола по табл. I	Экспериментальное значение	БИ-Б2	БИ-Г	БИ-М	Ш-Б2	Ш-Г	Ш-М	Л-Б2	Л-Г	Л-М
		98,6	102,6	99,4	107,9	108,9	105,5	107,3	108,6	105,1
118,8	121,7	117,7	124,7	126,2	122,0	125,8	126,8	122,7		
119,2	121,7	117,9	124,7	126,2	122,2	125,8	126,8	122,9		
118,4	117,1	113,4	124,6	125,9	121,9	127,9	128,0	124,0		
120,1	117,9	113,9	125,6	126,7	122,4	128,9	128,8	124,5		
118,2	115,6	111,7	124,0	125,5	121,2	127,4	127,6	123,3		
119,6	116,8	113,0	123,8	125,3	121,2	127,2	127,4	123,3		
136,3	137,3	133,1	139,7	142,3	138,0	142,4	144,0	139,6		
134,45	136,5	132,3	141,5	143,1	138,7	146,6	146,2	141,7		
154,1	154,1	149,9	153,9	158,0	153,2	158,3	160,7	155,8		
154,2	153,4	148,4	152,8	157,2	152,1	157,2	159,9	154,6		
153,6	153,5	148,5	152,9	157,3	152,2	157,4	160,0	154,7		
153,8	152,8	147,9	156,6	158,4	153,3	162,4	162,5	157,3		
153,4	153,7	149,2	156,9	159,3	154,7	163,7	163,5	158,7		
153,5	151,2	147,0	153,3	156,7	152,0	160,2	160,8	156,4		
187,5	186,1	180,6	185,6	190,3	184,6	193,5	194,9	189,1		
Средн. погрешность, %	4,61	1,24	2,80	4,24	1,60	5,06	5,88	2,46		

Мольные объемы двухатомных фенолов при 20 °С, полученные различными методами, см³/моль

№ фенола по табл. I	Экспериментальное значение	БI-Б2	БI-Г	БI-М	Ш-Б2	Ш-Г	Ш-М	Л-Б2	Л-Г	Л-М
21	90,2	76,6	81,6	78,5	94,9	93,5	89,9	96,1	94,1	90,6
22	105,7	92,7	98,7	95,1	113,9	111,9	107,8	113,9	111,9	107,8
23	138,6	123,0	131,7	126,9	142,6	143,4	138,1	146,2	145,3	140,0
24	170,7	153,2	164,4	157,6	170,4	174,2	167,0	177,4	177,9	170,5
25	371,2	328,8	354,4	346,9	299,1	340,4	333,3	328,9	354,4	347,0
26	87,4	75,4	80,9	77,5	94,0	92,7	88,7	95,1	93,3	89,4
Средн. погрешность, %		12,34	6,13	9,50	7,17	4,90	2,76	7,32	5,09	2,06

Л и т е р а т у р а

1. Р. Р и д, Т. Ш е р в у д. Свойства газов и жидкостей. Изд. "Химия", Л., 1971.
2. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, H6. Verlag von J. Springer.
3. Справочник химика, т. 2. Изд. "Химия", М.-Л., 1972.
4. А. Д и р и к с, Р. К у б и ч к а. Фенолы и основания из углей. Гостоптехиздат, М., 1958.
5. W. P. G a m b i l l. Chem. Eng., 66, № 12, 181, (1959), №14, 157, (1959).
6. S. W. В е н с о н. J. Phys. Colloid Chem., 52, 1060, (1948).
7. J. R. P a r t i n g t o n. An Advanced Treatise on Physical Chemistry, vol.2.- The Properties of Liquids, New York, 1951.
8. S. H. F i s h t i n e. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2, 149, (1963).

A. Aarna, J. Arro

Comparison of Calculating Methods for Estimating
Molal Volumes of Phenolic Compounds

Summary

Different methods for calculating the molal volumes of the phenolic compounds at the normal boiling temperature (Benson, Schröder and Le Bas) and extrapolating these to 20 °C (Benson, Goldhammer and Mathias) were used and the results tabulated.

The best agreement with the literature data for several alkyl substituted hydroxybenzenes were obtained when the molal volumes at the boiling temperature were calculated after Benson and extrapolated to 20°C after Goldhammer. In the case of dihydroxybenzenes and derivatives it is best to use the methods of Le Bas and Mathias respectively.

М.Д. Миккал, Х.Т. Раудсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение XIV

Исследование каталитического окисления
циклоалканов над двуокисью ванадия

При изучении возможностей получения уксусной кислоты газофазным окислением газового бензина на ванадиевых катализаторах надо было выяснить, какие продукты образуются из циклоалканов, в основном из производных циклогексана, и установить, как влияют продукты окисления на срок службы катализатора. Содержание нафтенов в состав некоторых газовых бензинов доходит до 20 %.

В литературе имеется мало данных о каталитическом окислении циклоалканов в газовой фазе. В патентной литературе описывают процесс газофазного окисления циклогексана в присутствии борной кислоты, где главными продуктами являются циклогексанол и циклогексанон [1, 2, 3, 4].

Более подробно исследовано окисление циклогексана в жидкой фазе, причем главными продуктами окисления являются циклогексанол, циклогексанон и адипиновая кислота [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Только японскими исследователями была показана принципиальная возможность получения уксусной кислоты при окислении алкилнафтеновых углеводородов в жидкой фазе при использовании в качестве окислителя кислорода воздуха, а в качестве инициатора - нафтената марганца [10, 11, 12, 13]. Циклогексан является при этом малопригодным сырьем для получения уксусной кислоты [13]. Более благоприятным сырьем для получения уксусной кислоты является 1,4-диметилциклогексан [11, 13].

Целью настоящей работы было исследование окисления некоторых циклоалканов на двуокиси ванадия. Модельными углеводородами для исследования нами были выбраны циклогексан и метилциклопентан.

Аппаратура и методика опытов

Схема установки описана в нашей прежней работе [14]. Реактором служила кварцевая трубка ($d = 20$ мм), куда засыпалось 20 см^3 окисно-ванадиевого катализатора ($d = 2-3$ мм), содержащего 85-90 % двуокиси ванадия. Для регулирования скорости воздух проходил через калиброванный капилляр, диаметр и длина которого были выбраны в соответствии со временем контакта 20 сек (также 10 и 5 сек), при пересчете на 760 мм и 0° .

Дозировку циклогексана провели следующим образом: воздух барботировали с постоянной скоростью через взвешенное количество циклогексана, который находился в термостате. Температура термостата была выбрана так, что при этом образовывалась смесь нужной концентрации (в основном опыты проведены с исходной смесью, содержащей 10 процентов циклогексана в воздухе). Количество исходного циклогексана определили взвешиванием. Выходящие из реактора газы охлаждались в холодильнике с ледяной водой и проходили через наполненный водой (25 мл) абсорбер и собирались в газомерах емкостью 4 литра. Общее количество кислот определялось титрованием конденсата и воды в абсорбере 0,1 норм. раствором едкого натра. В выходящих газах определялось содержание CO_2 , CO , O_2 . Образовавшиеся кислоты анализировали следующим образом. Перегонкой полученного конденсата с водяным паром разделяли моно- и дикарбоновые кислоты. Конденсат подщелачивали, упаривали, подкисляли насыщенным раствором KHSO_4 , экстрагировали эфиром, высушивали сульфатом магния. Полученную вытяжку анализировали на газо-жидкостном хроматографе ЛХМ-8М. Компоненты разделялись на колонке длиной 3 м, диаметром 4 мм. В качестве стационарной фазы использовалась высоковакуумная смазка (10 %) с примесью H_3PO_4 (3 %) на поролите. В качестве газа-носителя использовался гелий (60 мл/мин), температура колонки 120°C .

При опытах использовался циклогексан марки "х.ч.", температура кипения 80–81 °С и метилциклопентан марки "ч.", температура кипения 71–72 °С. Чистоту циклогексана и метилциклопентана контролировали на газожидкостном хроматографе.

Обсуждение результатов

Опыты для выяснения влияния температуры и времени контакта на выход продуктов окисления циклогексана и метилциклопентана были проведены с исходной газовой смесью, содержащей 10 % углеводорода в воздухе. Катализатор формировали в течение 8 часов при температуре 240 °С и времени контакта 20 сек. газом, содержащим 10 % циклогексана. Такой сформированный катализатор сохранял свою активность и селективность при окислении вышеуказанных циклоалканов в течение довольно длительного времени (50 часов).

Результаты опытов изложены в таблицах I и 2.

Показано, что оптимальной температурой окисления для циклогексана и метилциклопентана является 220–240 °С (при времени контакта 10–20 сек.). В оптимальных условиях степень окисления около 10–15 % для циклогексана и 15–20 % для метилциклопентана, выход уксусной кислоты в весовых процентах на прореагировавший циклогексан составляет около 30 % и на прореагировавший метилциклопентан 40–45 %.

Установлено, что при окислении циклогексана и метилциклопентана на катализаторе из двуокиси ванадия продукт окисления содержит двухосновные кислоты только в виде следов (в среднем 1–2 % от общего количества кислот). Основным продуктом неполного окисления является уксусная кислота. По данным хроматографического анализа оксидат содержит ещё 2 % муравьиной кислоты от общего количества кислот и в виде следов карбонильные соединения (формальдегид).

Уксусная кислота в качестве единственного продукта неполного окисления циклогексана и метилциклопентана образуется по-видимому за счет окислительного декарбоксилирования [5]. По данным прежних исследований уксусная кислота в условиях окисления углеводородов над двуокисью ванадия (220–240 °С) более устойчивая, чем высшие карбоновые кислоты.

Т а б л и ц а I

Результаты каталитического окисления циклогексана над двуокисью ванадия при разных температурах

Темпе- ратура, оС	Время контакта, сек.	% циклогекса- на в возду- хе	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного циклогексана			Содержание кислорода в выхода- щих газах, %	Степень окисления, %	Выход кислот в весовых % на прореаг. циклогексан
			кислоты	CO	CO ₂			
180	20	10,8	0,030	0,08	0,19	12,6	5,0	43
200	20	10,6	0,040	0,11	0,22	8,1	5,8	45
	10	11,0	0,035	0,17	0,20	6,8	8,4	29
220	20	10,5	0,058	0,17	0,53	2,8	13,7	30
	10	10,2	0,050	0,15	0,45	2,9	11,7	30
240	20	11,2	0,067	0,19	0,55	0,9	14,4	33
	10	10,2	0,053	0,11	0,53	1,8	12,5	30
	5	9,3	0,040	0,10	0,43	2,2	10,0	28
260	20	11,8	0,030	0,14	0,73	0,8	16,3	13
	10	10,4	0,040	0,14	0,75	0,8	16,0	18
	5	10,0	0,045	0,17	0,65	1,0	15,2	21
280	20	10,8	0,010	0,10	0,80	0,5	15,3	5
	10	10,2	0,021	0,16	0,75	0,2	15,8	9,5
	5	9,9	0,028	0,12	0,76	0,4	15,6	13

Результаты каталитического окисления метилциклопентана над дву-
окисью ванадия при разных температурах

Темпе- ратура, °С	Время контакта, сек.	% метилцикло- пентана в воздухе	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного метилциклопента- на		Выход продуктов окисления в молях на моль исходного метилциклопента- на		Содержание кислорода в выходя- щих газах, %	Степень окисле- ния, %	Выход кис- лот в ве- совых % на прореаг. метилцикло- пентан
			кислоты	СО	СО	СО ₂			
200	10	10,3	0,045	0,08	0,21	13,2	6,2	51	
--	20	10,4	0,058	0,10	0,30	8,8	8,6	48	
220	5	10,8	0,074	0,14	0,33	3,6	10,6	50	
--	10	10,2	0,105	0,18	0,48	2,2	14,5	45	
--	20	9,9	0,072	0,20	0,68	0,3	16,7	44	
240	5	10,2	0,101	0,19	0,66	1,8	17,4	38	
--	10	10,6	0,097	0,22	0,80	0,8	19,8	35	
260	5	11,5	0,058	0,20	0,82	0,8	18,8	22	
--	10	10,6	0,051	0,25	0,87	0,4	20,3	18	

При повышении температуры начинается разложение образовавшейся уксусной кислоты [15].

В ы в о д ы

1. Главным продуктом неполного окисления циклогексана и метилциклопентана в газовой фазе над двуокисью ванадия является уксусная кислота.

2. Содержание циклоалканов в смеси окисляемых углеводородов не понижает активность катализатора из двуокиси ванадия.

1. Японск. пат. № 23017. РЖ Хим., 1969, 2 М 134 П.
2. США пат. № 3336390, РЖ Хим., 1969, 2 М 135 П.
3. Франц. пат. № 1513009; № 1497522, РЖ Хим., 3 М 139 П, 3 М 145.
4. А. Ф а р к а в, Hydrocarbon Process, 49, № 7, 121-130, (1970).
5. В.В. Л и п е с, А.К. К а з а н ц е в а, М.А. Г о л ь - т я е в а, М.С. Ф у р м а н. "Хим. пром.", № 9, 668, (1964).
6. США пат. № 3488391, РЖ Хим., 1971, 3 М 74 П.
7. Японск. пат. № 9741, № 4333; РЖ Хим., 1969, 6 М 13 П; 6 М 132 П.
8. S. A. M i l l e r. Chem. and Process Eng., 50, № 6, 63-72, (1969).
9. Л.К. К а з а н ц е в а, В.В. Л и п е с, В.М. М о р о - з о в а, М.С. Ф у р м а н. Кин. и кат. 13, 216, (1972).
- Ю. Д.В. М у ш е н к о, Г.Н. Г в о з д о в с к и й. Ж. все- союзн. хим. общ. им. Д.И. Менделеева, 14, 263-273, 1969.
- П. Сакию чаккайси 5, № 12, (1962).
12. Сакию чаккайси 6, № 6, 438, 442, 858, (1963).
13. Japan Chem. Quarterly 4, № 1, 27, (1968).
14. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 270, 1969, стр. 73.
- Б. Х.Т. Раудсепп, Х.М. Уйбопуу. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 270, 1969, стр. 85-93.

M. Mikkal, H. Raudsepp

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XIV

Investigation in Catalytic Oxidation of Cycloalkanes
on VO_2

Summary

The catalytic vapor-phase air oxidation of cyclohexane and methylcyclopentane on VO_2 catalyst was studied in the temperature range of 180–280 °C at contact time 5, 10 and 20 sec. It was found that the optimum range of temperature was 220–240 °C and the optimum contact time 10–20 sec.

The main product of incomplete oxidation of the studied cycloalkanes was acetic acid. Dicarboxylic acids, formic acid and carbonyl compounds were found in negligible amounts.

Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение XV

Исследование каталитического окисления изобутилена кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия

Исследования газофазного каталитического окисления предельных углеводородов кислородом воздуха на ванадиевых катализаторах показали, что двуокись ванадия является селективным катализатором при окислении низших алканов прямой и разветвленной цепью в уксусную кислоту [1 - 5]. Как происходит процесс окисления непредельных углеводородов на двуокиси ванадия, неизвестно. В настоящем сообщении приведены результаты исследования окисления изобутилена.

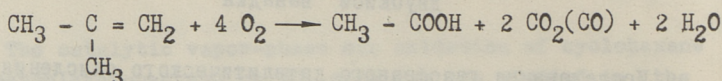
В литературе нет данных о каталитическом окислении изобутилена на двуокиси ванадия. Японские авторы изучили окисление изобутилена в присутствии $V_2O_5 - Li_2SO_4$ на различных носителях [6]. В патентной литературе имеются некоторые сведения о применении катализаторов, содержащих смесь окислов ванадия, фосфора и висмута на Al_2O_3 [7], смесь окислов ванадия, висмута и молибдена или вольфрама [8], смесь окислов бария, фосфора, железа и ванадия [9] при получении метакролеина. Исходная газовая смесь состояла из изобутилена, воздуха и водяного пара. Средняя температура окисления была около $500^\circ C$, время контакта около 1 сек. Высшие селективности образования метакролеина были получены при использовании катализатора $CuO - V_2O_5$. При температуре $450^\circ C$ селективность образования метакролеина 67,4 %, а конверсия изобути-

лена 98 % [10]. Смешанные катализаторы с различными добавками использованы другими авторами. Продуктами реакции являлись метакролеин и метакриловая кислота.

Экспериментальная часть

Изобутилен изготовлялся дегидратацией изобутанола в присутствии катализатора Al_2O_3 при температуре $400^\circ C$. Установка для проведения опытов окисления изобутилена и методы анализа продуктов реакции описаны в нашей прежней работе [5].

Газохроматографический анализ продуктов окисления показал, что основным продуктом окисления изобутилена является уксусная кислота. При вычислении выхода кислот от теоретического в качестве главной реакции приняли



Степень окисления изобутилена вычисляли по балансу углерода. Опыты проведены с катализатором, содержащим 96 % двуокиси ванадия. Опыты окисления изобутилена в газовой фазе кислородом воздуха проводились при разных температурах, времени контакта и соотношениях изобутилена и кислорода в исходной газовой смеси.

Первая серия опытов проведена при температурах $205-285^\circ C$. Время контакта и молярное соотношение изобутилена и кислорода поддерживали постоянными, соответственно 19-20 с и 1:0,8. Результаты опытов приведены в таблице I. Выясняется, что при температуре $205^\circ C$ степень окисления изобутилена низкая - 3,4 %. При окислении используется только 24,8 % кислорода. При температуре $245^\circ C$ израсходуется 90-96 % кислорода и степень окисления достигает 13,2 %, выход кислот от теоретического 42 %, образуется 0,054 эквивалентов кислот на один моль исходного изобутилена. Увеличиваются и выходы продуктов полного окисления - CO_2 и CO , причем CO_2 образуется в большей степени, чем CO . При более высоких температурах степень окисления повышается, но падает селективность процесса, так как образуются продукты полного окисления изобутилена - CO_2 , CO и H_2O .

Т а б л и ц а I

Результаты каталитического окисления изобутилена кислородом воздуха при различных температурах на катализаторе двуокиси ванадия

№ опыта	Температура, °С	Время контакта, с	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного изобутилена			Количество про-реагировавшего O ₂ , %	Степень окисления, %	Выход кислот от теоретического, %
			кислоты	CO ₂	CO			
11	203	19,1	0,0244	0,0736	0,0138	24,8	3,40	71,7
12	209	20,0	0,0207	0,0710	0,0204	19,7	3,32	62,5
20	220	18,6	0,0297	0,1540	0,0178	27,2	5,78	51,0
21	220	19,2	0,0287	0,1510	0,0345	23,0	6,07	47,3
2	245	19,4	0,0539	0,2290	0,1200	96,0	11,42	47,0
3	246	19,7	0,0544	0,3380	0,0612	91,0	12,70	42,8
4	245	19,5	0,0536	0,3390	0,0815	88,7	13,20	40,6
5	246	19,5	0,0526	0,3060	0,1160	81,0	13,20	40,0
8	266	19,3	0,0404	0,3760	0,1490	97,0	15,15	26,7
9	265	19,2	0,0428	0,3340	0,1360	89,0	14,00	30,8
37	287	20,1	0,0257	0,3650	0,1230	95,5	13,50	19,0
38	286	19,1	0,0383	0,4550	0,1710	94,0	17,50	21,8

Из результатов опытов можно сделать вывод, что оптимальное окисление изобутилена при времени контакта 20 с и при молярном соотношении изобутилена и кислорода 1:0,8 протекает при температуре 245 °С.

Следующая серия опытов была проведена для выяснения влияния времени контакта на процесс окисления. Температура опыта и молярное соотношение изобутилен:кислород поддерживали постоянными, соответственно 245 °С и 1:0,8. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Из опытов следует, что с увеличением времени контакта выход кислот увеличивается. Выходы углекислого газа и окиси углерода почти не зависят от продолжительности контакта.

Т а б л и ц а 2

Результаты каталитического окисления изобутилена кислородом воздуха при различной продолжительности контакта при температуре 245 °С

№ опы-та	Время кон-такта, с	Выходы продуктов окисления в молях на моль исходного изобутилена			Количе-ство прореа-гировавшего O ₂ , %	Степень окисле-ния, %	Выход кислот от теоретического, %
		кислоты	CO ₂	CO			
33	9,7	0,0248	0,397	0,191	97,5	15,9	15,6
34	11,1	0,0302	0,499	0,161	91,0	18,0	16,7
27	14,9	0,0373	0,426	0,172	97,6	16,8	22,2
32	16,6	0,0435	0,354	0,109	94,8	13,7	31,6
2	19,4	0,0539	0,229	0,120	96,0	11,4	47,0
3	19,7	0,0544	0,338	0,061	91,0	12,7	42,8
41	22,0	0,0578	0,381	0,101	74,0	14,9	38,7
52	33,0	0,0890	0,425	0,136	94,0	18,2	48,2
39	42,4	0,0575	0,388	0,108	97,0	15,3	37,6
40	42,4	0,0777	0,404	0,105	95,7	16,6	47,0

Из этих опытов видно, что при температуре 245 °С исходный кислород расходуется почти полностью для окисления. Для выяснения влияния более высоких количеств кислорода в исходной газовой смеси опыты окисления были проведены при молярных соотношениях исходной газовой смеси изобутилен:кислород 1:0,66 до 1:5,20 (см. табл. 3).

Результаты опытов показывают, что с увеличением количества кислорода в исходной газовой смеси степень окисления и выход кислот увеличиваются, но селективность процесса мало изменяется.

На окисление изобутилена, как следует из опытов, расходуется примерно в 4 раза больше кислорода, чем на окисление изобутана [5]. При окислении изобутилена исходный кислород

Т а б л и ц а 3

Результаты каталитического окисления изобутилена кислородом воздуха при различных концентрациях кислорода в исходной газовой смеси при температуре 245 °С

№ опы-та	Изобутилен: O ₂ , моль	Время кон-такта, с	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного изобутилена			Количество про-реагировавшего O ₂ , %	Сте-пень окис-ления, %	Выход кислот от теоретического, %
			кислоты	CO ₂	CO			
36	I:0,66	18,2	0,0428	0,3290	0,1040	98,0	12,9	33,1
3	I:0,86	19,7	0,0544	0,3380	0,0612	91,0	12,7	42,8
4	I:0,86	19,5	0,0536	0,3390	0,0815	88,7	13,2	40,6
6	I:1,07	19,3	0,0643	0,4060	0,1870	97,0	18,0	35,7
7	I:1,07	19,1	0,0515	0,5330	0,2210	98,0	21,4	24,0
42	I:1,30	19,0	0,0612	0,6040	0,2140	87,7	23,5	26,0
43	I:1,30	18,8	0,0809	0,6130	0,2540	97,8	25,7	31,7
45	I:1,42	18,4	0,0963	0,656	0,2890	95,5	28,4	34,0
47	I:1,42	18,0	0,1000	0,695	0,3480	96,5	31,1	32,2
48	I:2,60	18,8	0,1690	1,020	0,7300	97,0	52,2	32,4
50	I:2,60	20,3	0,1930	1,160	0,8330	98,5	59,5	32,5
51	I:5,20	18,6	0,4320	1,370	1,2600	78,7	89,8	48,0

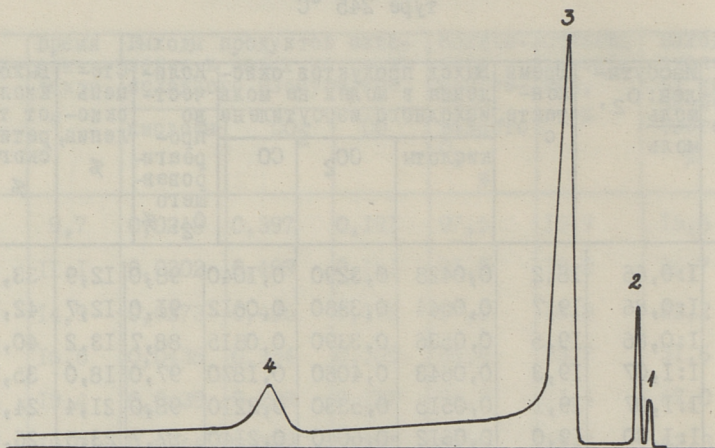
расходуется почти полностью ещё при молярном соотношении изобутилен:кислород I:2,6.

Из результатов можно сделать вывод, что при окислении изобутилена целесообразно пользоваться более высокими концентрациями кислорода в исходной газовой смеси.

Газохроматографический анализ продуктов реакции показал, что главным продуктом окисления изобутилена является уксусная кислота, выход которой сильно зависит от молярного соотношения изобутилен:кислород в исходной газовой смеси. В продуктах реакции присутствуют ещё ацетальдегид I-3 %, ацетон 0,7-6,0 % и метакриловая кислота 3,0 - 27 % в зависимо-

ти от условий окисления. Другие продукты окисления присутствуют только в следах.

На фиг. 1 приведена типичная хроматограмма продуктов окисления изобутилена на опыте № 54.



Фиг. 1. Хроматограмма продуктов окисления изобутилена кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия.

Хроматограф ЛХМ-8 М: колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и с внутренним диаметром 4 мм; неподвижная фаза - высоковакуумная смазка 18 % с добавкой фосфорной кислоты 3 %; температура термостата 150°, температура колонки 110°, газ-носитель - гелий 60 мл/мин; детектор по теплопроводности.

1 - ацетальдегид
2 - ацетон

3 - уксусная кислота
4 - метакриловая кислота.

Выводы

1. Окисление изобутилена кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия протекает с достаточной скоростью при 245 °С.
2. Основными продуктами окисления изобутилена на катализаторе двуокиси ванадия являются уксусная и метакриловая кислоты.
3. Ацетальдегид, ацетон и другие карбонильные соединения содержатся в продуктах окисления в малых количествах.

4. При окислении изобутилена целесообразно пользоваться высокими концентрациями кислорода в исходной газовой смеси.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Авт. свид. № 166 670, 1964.
2. М.Д. Миккал. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 228, 49, 1965.
3. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 228, 61, 1965
4. М.Д. Миккал, Х.Т. Раудсепп. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 236, 51, 1966.
5. Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 311, 69, 1971.
6. Каканоки Хидэо, Канда Акира и др. J. Japan Petrol. Inst. 10, № 8, 568-571, (1967). РЖ Хим., 1967, 6 Н57.
7. E t h e r i n g t o n R.W. Пат. США, № 3254035. РЖ Хим., 1967, I Н310 П.
8. I z a w a, M a s a i c h i; O n o, I s a o; N o g u c h i, G u n z o. Japan 6803, 164, CA 70:19590 j.
9. Накаяма Юкио, Огава Ясуси, Утида Гацуо. Японск. пат., № 29 568. РЖ Хим., 1967, 6 Н86 П.
10. A k a b a j a s i N i g o s i, I i d z i m a M a k o t a. Annual Rept. Eng. Res. Inst. Fac. Eng., Univ. Tokyo, 25, 219-224. (1966), РЖ Хим., 1967, I 4Н71.

H. Raudsepp, M. Jaagusoo

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydro-Carbons and Oxygen Compounds XV

Investigation in Catalytic Vapor-Phase Oxidation
of Isobutene on VO_2 Catalyst

Summary

The catalytic vapor-phase air oxidation of isobutene on VO_2 catalyst was studied.

The oxidation of isobutene was carried out over a temperature range 160 - 285 °C, at various contact times and molar ratios of isobutene: air oxygen.

The constitution of liquid products of oxidation was analysed by gas-chromatography method. Acetaldehyde, acetone, acetic and metacrylic acids were found to be the main products of reaction.

Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо, Т.Э. Эстер

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Сообщение ХУІ

Исследование каталитического окисления пропилена кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия

В нашей предыдущей работе [1] приведены результаты опытов каталитического газофазного окисления изобутилена. В настоящей статье приведены данные опытов окисления пропилена.

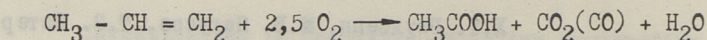
В литературе не имеется данных о каталитическом окислении пропилена на двуокиси ванадия. Японские авторы изучили процесс окисления пропилена для получения акролеина и акриловой кислоты на различных катализаторах на носителе и без него. Очень много используют W-Te катализаторы, содержащие добавками железо, кобальт, никель, цинк, кадмий и другие элементы [2 - 6]. Эти катализаторы селективны для получения акролеина как основного продукта окисления пропилена. Для получения акролеина и акриловой кислоты используют окисные катализаторы, содержащие окиси молибдена, теллура и титана [7], окиси титана и фосфора [8], окиси ванадия и хрома [9], смесь окислов сурьмы и молибдена с различными добавками [10].

Экспериментальная часть

Пропилен изготовлялся дегидратацией n-пропанола в паровой фазе в присутствии катализатора Al_2O_3 при температуре 400 - 450 °С.

Аппаратура и методика проведения опытов окисления пропилена и методы анализа продуктов окисления описываются в нашей предыдущей статье [II].

Главной реакцией окисления пропилена приняли



По этому уравнению вычисляли выход кислот от теоретического. Степень окисления вычисляли по балансу углерода.

Процесс окисления пропилена изучили в интервале температур 225 – 325 °С, при разных временах контакта и молярных соотношениях пропилена и кислорода в исходной газовой смеси.

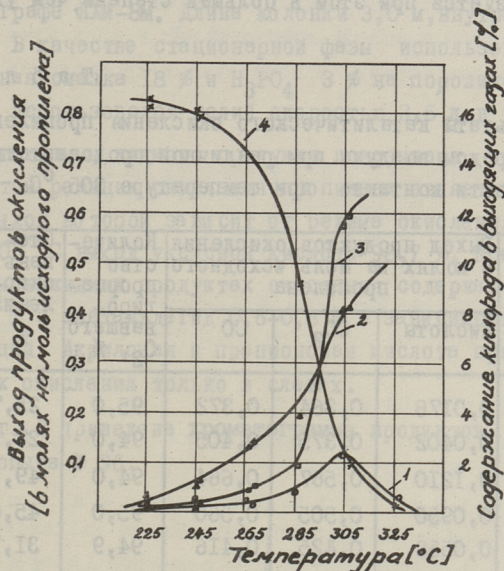
Для выяснения оптимальной температуры окисления проведены опыты окисления при температурах 225, 245, 265, 285, 305 и 325 °С. Время контакта и молярное соотношение поддерживали постоянными соответственно 17–21 с и 1:0,8. Результаты опытов приведены на фиг. I.

Из опытов следует, что оптимальной температурой окисления является 305 °С. В этих условиях степень окисления пропилена 49 % и выход кислот от теоретического 25 %, образуется 0,121 эквивалентов кислот на один моль исходного пропилена. При этом используется около 90 % кислорода. При температурах выше 305 °С выход кислот ниже, образуются продукты полного окисления.

Чтобы выяснить влияние времени контакта на процесс окисления, проведены опыты при временах контакта 7,6 – 38,6 с. Температуру реакции поддерживали 305° и молярное соотношение пропилен:кислород 1:0,8.

Результаты опытов приведены в таблице I.

Результаты показывают, что при увеличении времени контакта выход кислот от теоретического падает. Например, при времени контакта 38,6 с образуется только 0,056 эквивалентов кислот на один моль исходного пропилена, так как при времени контакта 20 с образуется 0,121 эквивалентов кислот.



Фиг. 1. Зависимость выходов продуктов окисления пропилена от температуры реакции.

Молярное соотношение пропилен:кислород 1:0,8

- 1 - общее содержание кислот
- 2 - CO₂
- 3 - CO
- 4 - O₂.

Третья серия опытов проведена при различных концентрациях кислорода в исходной газовой смеси. Так как при окислении при температуре 305° и времени контакта 20 секунд исходный кислород расходуется почти полностью, проведены опыты с высокими содержаниями кислорода в исходной газовой смеси. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Результаты опытов показывают, что увеличение концентрации кислорода в исходной газовой смеси не повышает выхода кислот. Оптимальный выход кислот получается при молярном соотношении пропилен:кислород 1:0,8. Кислород расходуется почти полностью при высоких концентрациях кислорода в ис-

ходной газовой смеси, но больше на образование углекислого газа и окиси углерода, чем на образование кислот. Окись углерода образуется при этом в большей степени, чем углекислый газ.

Т а б л и ц а 1

Результаты каталитического окисления пропилена кислородом воздуха при различной продолжительности контакта при температуре 305 °С

№ опыта	Время контакта, с	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного пропилена			Количество прореагировавшего O ₂ , %	Степень окисления, %	Выход кислот от теоретического, %
		кислоты	CO ₂	CO			
99	7,6	0,0178	0,364	0,372	95,0	25,7	6,93
II4	10,0	0,0402	0,375	0,405	94,0	27,3	7,21
96	19,9	0,1210	0,567	0,664	94,0	49,1	24,7
II5	30,8	0,0950	0,505	0,560	95,0	45,0	20,5
97	38,6	0,0558	0,425	0,416	94,9	31,7	17,7

Т а б л и ц а 2

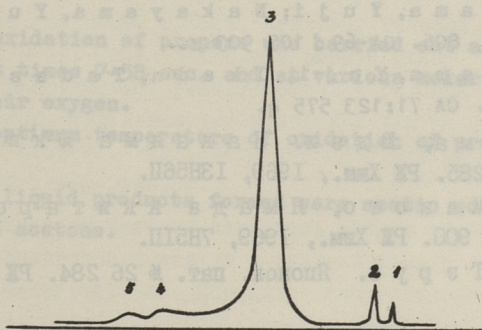
Результаты каталитического окисления пропилена кислородом воздуха при различных концентрациях кислорода в исходной газовой смеси при температуре 305 °С

№ опыта	Пропилен: O ₂ , моль/моль	Время контакта, с	Выход продуктов окисления в молях на моль исходного пропилена			Количество прореагировавшего O ₂ , %	Степень окисления, %	Выход кислот от теоретического, %
			кислоты	CO ₂	CO			
96	I:0,77	19,9	0,1210	0,567	0,664	94,0	49,1	24,70
II6	I:0,77	19,7	0,1250	0,550	0,675	94,3	48,9	24,20
II0	I:I,23	19,6	0,0385	0,575	0,755	95,5	37,7	10,40
II3	I:I,81	18,0	0,0345	0,610	0,977	96,7	55,2	6,25
II7	I:I,81	19,5	0,0250	0,620	0,970	96,2	54,7	6,10

Состав жидкого продукта окисления пропилена анализировался газохроматографическим методом. Анализы проводились на хроматографе ЛХМ-8М. Длина колонки 3,0 м, внутренний диаметр 4 мм. В качестве стационарной фазы использовалась высоковакуумная смазка 18 % и H_3PO_4 3 % на поролите. Газом-носителем использовался гелий скоростью 3,6 л в час.

Хроматограммы жидкого продукта показывают, что основным продуктом реакции окисления пропилена является уксусная кислота, выход которой зависит от режима окисления. При температуре 305 °С выход уксусной кислоты 98,7 %. Кроме уксусной кислоты в жидких продуктах окисления содержатся ещё ацетон 1-5 % и ацетальдегид 0,6-0,8 % в зависимости от условий реакций. Акриловая и пропионовая кислота присутствуют в продуктах окисления только в следах.

На фиг. 2 приведена хроматограмма продуктов окисления пропилена опыта № 96.



Фиг. 2. Хроматограмма продуктов окисления пропилена кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия.

- | | |
|------------------|--------------------------|
| 1 - ацетальдегид | 3 - уксусная кислота |
| 2 - ацетон | 4 - акриловая кислота |
| | 5 - пропионовая кислота. |

Выводы

1. Оптимальной температурой каталитического окисления пропилена в газовой фазе является 305 °С.

2. Основным продуктом реакции является уксусная кислота.
3. Ацетальдегид и ацетон присутствуют в продуктах реакции в малых количествах, а акриловая и пропионовая кислота в следах.

Л и т е р а т у р а

- I. Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо. См. наст. сборник, стр. 19.
2. Такауама, Уиџи; Накауама, Уикио. Japan 6808, 804. CA 69:105 904 а.
3. Такауама, Уиџи; Накауама, Уикио. Japan 6808, 806. CA 69:105 902 у.
4. Такауама, Уиџи; Накауама, Уикио. Japan 6808, 803. CA 70:28 385 у.
5. Такауама, Уиџи; Накауама, Уикио. Japan 6808, 805. CA 69:105 903 з.
6. Такауама, Уиџи, Икеда, Тадаши. Japan 6908, 992. CA 71:123 575 q.
7. Такааяма, Юдзи. Накааяма Юкио. Японск. пат. № 20285. РЖ Хим., 1969, 13Н56П.
8. Судо Макото, Ямада Акитаро. Японск. пат. № 14 900. РЖ Хим., 1969, 7Н51П.
9. Ясуи Тэруо. Японск. пат. № 26 284. РЖ Хим., 1969, 19Н69П.
- Ю. Накауама, Уикио; Огава, Yasushi. Japan 6813, 963. CA 70:96 164 а.
- II. Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 3II, 69, 1971.

H. Raudsepp, M. Jaagusoo, T. Ester

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction of
Hydro-Carbons and Oxygen Compounds XVI

Investigation in Catalytic Vapor-Phase Oxidation of
Propene on VO_2 Catalyst

Summary

The oxidation of propene was carried out at 225-325 °C, at contact times 7-38 sec. and at various molar ratios of propene: air oxygen.

The optimum temperature of oxidation of propene was 305 °C.

The liquid products formed were acetic acid, acetaldehyde and acetone.

Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение ХУП

Исследование окисления пентенов кислородом воздуха
на двуокиси ванадия

В наших предыдущих работах выяснено, что двуокись ванадия являлась селективным катализатором при окислении низших алканов (пропана, бутана, пентана, гексана) в уксусную кислоту [1 - 4]. Целью настоящей работы было исследование окисления непредельных углеводородов в газовой фазе на двуокиси ванадия. Модельным углеводородом для исследования были выбраны пентены, являющиеся компонентами многих технических смесей углеводородов.

В литературе имеются некоторые данные по окислению пентенов и изопентенов в жидкой и газовой фазе в присутствии некоторых катализаторов. Используя катализатором V_2O_5 на алюминии при газофазном окислении пентенов был получен ангидрид малеиновой кислоты селективностью до 20 % [5]. На ванадий-фосфорноокисном катализаторе пентен-2 и смеси изопентенов окислялись до малеинового ангидрида. В то же время продукты окисления содержали ещё формальдегид, ацетальдегид, муравьиную, уксусную и пропионовую кислоты [6]. При окислении пентенов на V_2O_5 на пемзе были получены ацетальдегид, ацетон, пропионовый альдегид, метанол и др. В то же время было замечено изменение катализатора в процессе окисления [7 - 9].

Экспериментальная часть

Опыты окисления пентенов были проведены на установке, схема и описание которой приведены в нашей прежней работе [3]. Методика исследования дана в наших работах [1, 3, 4]. При опытах использовали продажный "пентен-2". Хроматографический анализ показал, что продукт состоял из 75,7 % пентена-2 и 24,3 % пентена-1. Опыты были проведены на сформированном катализаторе, активность и средний состав которого в ходе опытов практически не изменялись. Так как исходным веществом была смесь пентенов, степень окисления пентенов и выход кислот от теоретически возможного рассчитывали по углеродному балансу опыта.

Опыты окисления пентенов были проведены при температурах 205–265 °С. Используя исходный газ, содержащий 20 % пентенов в воздухе, было исследовано влияние температуры на процесс окисления при времени контакта 19,5–21,4 секунды. Данные опытов приведены в таблице I. Оптимальная температура для окисления пентенов была 230–245 °С, при которой окислялось 7,8–9,9 % исходного углеводорода и образовывалось 0,049–0,051 моля кислот на моль исходного пентена. Выход кислот при этих условиях составлял 48,5–54,7 вес. % на прореагировавший пентен. Селективность процесса была выше при более низких температурах окисления, но много исходного кислорода осталось неиспользованным.

В случае вышеприведенного исходного газа с увеличением времени контакта при температуре 205 и 225 °С выход продуктов окисления, степень окисления и селективность процесса практически не изменились. При оптимальной температуре окисления – 245 °С и исходном газе, содержащем 10,25–11,0 % пентенов в воздухе, с продлением времени контакта от 10,3 до 23,6 сек выход кислот возрос до 0,125 моля на моль исходного пентена. С увеличением времени контакта увеличивались выход продуктов окисления и степень окисления, а селективность процесса снизилась.

Влияние молярного соотношения пентена и кислорода в исходной газовой смеси на процесс окисления изучалась при температурах 225, 245 и 265 °С при времени контакта ~20 сек.

Т а б л и ц а I

Окисление пентенов на двуокиси ванадия при разных температурах

Время контакта: 19,5–21,4 с.

Состав исходного газа: 20 % пентенов, 80 % воздуха.

№ опыта	Температура, °С	Выход продуктов окисления				Содержание O ₂ в выходящих газах, %	Степень окисления, %	Выход кислот от теоретического, %
		Кислоты		CO ₂ в молях на моль исходного пентена	CO в молях на моль исходного пентена			
		в молях на моль исходного пентена	в вес. % на реагирующий пентен					
1	205	0,034	75,0	0,124	–	10,3	3,9	37,0
2	210	0,034	69,4	0,127	0,013	7,2	4,3	34,1
3	225	0,045	56,5	0,232	0,020	6,3	7,0	27,6
4	231	0,049	54,7	0,264	0,022	0,8	7,8	26,7
5	245	0,051	48,5	0,326	0,026	0,2	9,2	23,6
6	265	0,041	34,2	0,404	0,028	0,8	10,4	16,7

Для окисления пентенов температура 225 °С являлась низкой, и хотя селективность процесса была довольно хорошая, много исходного кислорода осталось неиспользованным. Данные опытов окисления пентенов при температуре 245 °С при различных соотношениях пентена и кислорода в исходной смеси приведены в таблице 2. Зависимость выхода продуктов окисления, степени окисления и выхода кислот от теоретического от молярного соотношения пентен : кислород в исходной смеси изображена на фиг. I. Из результатов опытов видно, что выход продуктов окисления, степень окисления и селективность возрастает с увеличением содержания кислорода в исходной газовой смеси. Оптимальным при вышеприведенных условиях можно считать соотношение пентен:кислород = 1:1,2, когда для окисления используется 97–99 % исходного кислорода. Данные опытов, проведенных при температуре 265 °С, показали, что по сравнению с процессом окисления при 245 °С, степень окисления пентенов при 265 °С выше, но селективность процесса ниже.

Т а б л и ц а 2

Окисление пентенов на двуокиси ванадия при разных соотношениях пентена и кислорода

Время контакта: 19,3-21,9 с.

Температура: 245 °С.

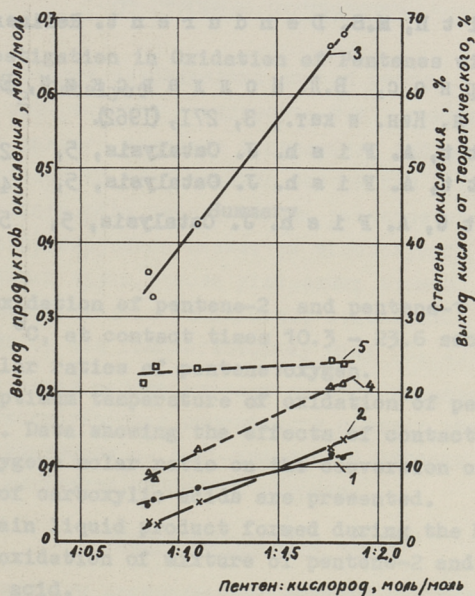
№ опы-та	Моляр-ное со-отноше-ние пен-тен-кисло-род	Выход продуктов окисления				Содер-жание O ₂ в выхо-дящих газах, %	Сте-пень окис-ления, %	Выход кислот от теоретического, %
		Кислоты		CO ₂ в молях на моль исходного пенте-на	CO в молях на моль исходного пенте-на			
		в молях на моль исходного пентена	в вес. % на про-реагиро-вавший пентен					
7	I:0,832	0,049	43,9	0,360	0,027	0,5	9,9	21,4
8	I:0,856	0,051	48,5	0,326	0,026	0,2	9,2	23,6
9	I:1,085	0,068	47,6	0,425	0,052	0,5	12,5	23,4
10	I:1,760	0,119	49,8	0,664	0,126	3,5	20,9	24,3
11	I:1,815	0,117	47,9	0,678	0,140	3,7	21,4	23,5

Газохроматографическим анализом жидких продуктов окисления выяснили, что главным продуктом неполного окисления пентенов на катализаторе двуокиси ванадия была уксусная кислота, количество которой составляло 75,6-78,7 % от продуктов неполного окисления. Кроме уксусной кислоты продукты содержали 12,0-17,4 % пропионовой кислоты, ~1 % муравьиной кислоты, 2,6-5,0 % ацетона, 1,2-5,3 % ацетальдегида и 1,7-2,6 % формальдегида.

В ы в о д ы

1. Показано, что n-пентены окисляются на катализаторе двуокиси ванадия в газовой фазе с довольно хорошей селективностью в карбоновые кислоты.
2. Оптимальной температурой окисления является температура 230-245 °С.
3. С увеличением времени контакта увеличивались выход продуктов окисления и степень окисления.

4. С увеличением содержания кислорода в исходной газовой смеси возрастали выход продуктов окисления, степень окисления и селективность процесса.
5. Главным продуктом неполного окисления пентена на катализаторе двуокиси ванадия является уксусная кислота, количество которого составляло 75,6–78,7 % от продуктов неполного окисления.



Фиг. 1. Зависимость выхода продуктов окисления пентена, степени окисления и выхода кислот от теоретического от молярного соотношения пентен:кислород в исходной газовой смеси. Температура — 245°C. Время контакта 19,3–21,9 с.
1 — выход кислот, 2 — выход CO, 3 — выход CO₂, 4 — степень окисления, 5 — выход кислот от теоретического.

Л и т е р а т у р а

И. Х. Т. Раудсепп, И. Р. Эйнборн. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 299, 3, 1970.

2. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 228, 6I, 1965, № 236, 5I, 1966.
3. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 270, 73, 1969.
4. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 299, II, 1970.
5. W.L. Faith, M.S. Dendurgen t. Refiner, 18, 393, (1939).
6. Д.Д. Кернос, В.Л. Молдавский, Е.А. Клионская. Кин. и кат., 3, 271, (1962).
7. N.S. Butt, A. Fish. J. Catalysis, 5, 205, (1966).
8. N.S. Butt, A. Fish. J. Catalysis, 5, 494, (1966).
9. N.S. Butt, A. Fish. J. Catalysis, 5, 508, (1966).

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds XVII

Investigation in Oxidation of Pentenes with Oxygen
on VO_2 Catalyst

Summary

The oxidation of pentene-2 and pentene-1 was studied at 205-265 °C, at contact times 10.3 - 23.6 sec. and at various molar ratios of pentene:oxygen.

The optimum temperature of oxidation of pentenes was 230-245 °C. Data showing the effects of contact time and pentene-oxygen molar ratio on the conversion of pentenes and yield of carboxylic acids are presented.

The main liquid product formed during the heterogeneous catalytic oxidation of mixture of pentene-2 and pentene-1 was acetic acid.

Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ ОТ СТРОЕНИЯ ЭКСТРАГЕНТА

В литературе опубликовано немало работ, в которых установлена эмпирическая зависимость между коэффициентом распределения данного вещества и строением экстрагента. Известны также работы по исследованию экстракции представителей гомологического ряда веществ одним растворителем. Обычно в качестве коррелирующего параметра используются количество функциональных групп, число углеродных атомов, молярный объем и другие показатели соединений, относящихся к рассматриваемому классу или гомологическому ряду [1, 2].

В настоящей работе сделана попытка корреляции и предсказания экстрагирующей способности сложных эфиров по отношению к одноатомным м- и п-замещенным фенолам, исходя из принципа линейности свободной энергии.

Экспериментальная часть

Коэффициенты распределения фенолов при бесконечном разбавлении (табл. I) определялись по методике, описанной в [3]. Температуру в опытах поддерживали 20 ± 1 °C. Как правило, результаты параллельных опытов не различались больше, чем на 2 - 3 %.

Фенолы перед использованием очищались по методике, описанной в [3]. Сложные эфиры несколько раз промывались насыщенными растворами двууглекислого и хлористого натрия, а затем ректифицировались.

Т а б л и ц а I

Экспериментальные значения $\lg P_A$ при распределении фенолов между сложными эфирами и водой при 20 °С (P_A , мольные доли/мольные доли)

Сложный эфир	фенол	м-крезол	п-крезол	3,4-кси-ленол	3,5-кси-ленол
н-бутилацетат	2,584	3,013	3,015	3,371	3,418
н-амилацетат	2,601	3,032	3,055	3,377	-
изоамилацетат	2,567	3,008	3,022	-	-
н-пропилпропионат	2,558	2,995	2,998	3,336	3,384
н-бутилпропионат	2,520	2,921	2,919	3,250	-
изоамилпропионат	2,481	2,921	2,922	3,257	3,312
н-октилпропионат	2,543	2,985	2,991	3,313	3,343
этилбутират	2,565	2,995	3,006	3,343	3,403
н-пропилбутират	2,529	2,954	2,956	3,294	3,338
н-бутилбутират	2,508	2,945	2,951	3,298	3,324
изобутилбутират	2,462	2,914	2,912	3,227	3,267
изоамилбутират	2,446	2,870	2,866	3,211	3,273
этилизовалерат	2,494	2,913	2,915	3,260	3,307

Обработка результатов

Путем регрессионного анализа экспериментальных данных на ЭМ пытались найти корреляцию между значениями $\lg P_A$ и константами σ^* и E_s заместителей в молекуле экстрагента, константами Гаммета для заместителей в молекуле фенола, мольным объемом фенола (V_A) и константой взаимодействия фенола с водой, количественно характеризующейся разностью параметров растворимости воды (δ_b) и данного фенола (δ_A). Два последних входных параметра выбраны, исходя из теории регулярных растворов, согласно которой логарифм коэффициента активности фенола в воде линейно связан как с V_A , так и с $(\delta_b - \delta_A)^2$.

Результаты обработки данных показали, что значения $\lg P_A$ хорошо коррелируются, с одной стороны, с пространственной константой (E_s) заместителя R и с полярными константа-

ми (σ^*) заместителей R и R' в сложном эфире RCOOR' (все константы взяты из [4]) и, с другой стороны, с молярным объемом распределяемого фенола. Коэффициенты b корреляционного уравнения

$$\lg P_A = b_0 + b_1 \sigma_R^* + b_2 \sigma_{R'}^* + b_3 E_{SR} + b_4 V_A \quad (I)$$

при уровне достоверности 95 % I) имеют следующие значения: $b_0 = 0,8203 (\pm 0,0062)$, $b_1 = 0,7150 (\pm 0,0225)$, $b_2 = 3,218 (\pm 0,091)$, $b_3 = 0,1163 (\pm 0,0047)$, $b_4 = 0,02505 (\pm 0,00007)$.

Не было обнаружено достоверной корреляции между $\lg P_A$ и константами Гаммета для заместителей в молекуле фенола, а также между $\lg P_A$ и $(\delta_b - \delta_A)^2$.

Величины $\lg P_A$, рассчитанные по уравнению (I), удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Средняя разница между экспериментальными и расчетными значениями $\lg P_A$ для 61 системы составляет 0,018, что для P_A дает точность $\pm 4,3$ %.

По нашему мнению, уравнение (I) применимо для оценки коэффициентов распределения фенолов между сложными эфирами и водой также в случае более обширного подбора экстрагентов и фенолов (за исключением о-замещенных).

Выводы

1. Определены коэффициенты распределения фенола, м- и п-крезолов и 3,4- и 3,5-ксиленолов между 13 сложными эфирами и водой.

2. Выведено корреляционное уравнение, связывающее $\lg P_A$ со структурой экстрагента и молярным объемом распределяющегося м- или п-замещенного фенола.

I) Стандартная ошибка s_b соответственно: $s_{b_0} = 0,0241$, $s_{b_1} = 0,0877$, $s_{b_2} = 0,3551$, $s_{b_3} = 0,0184$, $s_{b_4} = 0,0003$.

Л и т е р а т у р а

1. И.М. К о р е н м а н. Экстракция органических веществ. Изд. Горьковского ГУ им. Н.И. Лобачевского, Горький, 1970.
2. Я.И. К о р е н м а н. Экстракция фенолов. Волго-Вятское книжное изд., Горький, 1973.
3. Л. М э л д е р, Х. Т а м в е л и у с. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 204, (1972).
4. Справочник химика, т. 3, М.-Л., 1964.

H. Tamvelius, L. Mõlder

Influence of the Solvents' Structure upon the Partition Coefficients of Phenols between Aliphatic Esters and Water

Summary

The partition coefficients (P_A) of phenol, m- and p-cresols and 3,4- and 3,5-dimethylphenols between 13 aliphatic esters and an aqueous solution have been determined at 20 ± 1 °C. The values of $\lg P_A$ at infinite dilution are correlated with substituent constants σ^* and E_s of esters and with molar volume of phenols (V_A) by the equation

$$\lg P_A = b_0 + b_1 \sigma_R^* + b_2 \sigma_{R'}^* + b_3 E_{sR} + b_4 V_A$$

where σ_R^* , $\sigma_{R'}^*$, and E_{sR} are Taft's σ^* and E_s values for R and R' of the esters RCOOR'. The values of constants are: $b_0 = 0.8203 (\pm 0.0062)$, $b_1 = 0.7150 (\pm 0.0225)$, $b_2 = 3.218 (\pm 0.091)$, $b_3 = 0.1163 (\pm 0.0047)$, $b_4 = 0.02505 (\pm 0.00007)$.

Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНОЛОВ И АНИЗИДИНОВ
 ПО ДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ

В литературе [1] авторами предложен способ описания распределения самоассоциированных соединений между фазами воды и органических растворителей, не образующих с распределяемым веществом Н-связи. При этом исходили из теории регулярных растворов, а отклонение водной фазы от регулярности учитывали путем введения эмпирического значения для параметра растворимости воды, отражающего общее изменение свободной энергии при растворении данного вещества в воде. В настоящей работе такой же подход используется для корреляции данных межфазового распределения ксиленолов, *n*-этилфенола и анизидинов.

Экспериментальная часть и обработка результатов

Коэффициенты распределения фенолов при бесконечном разбавлении определялись по методике, описанной в [1]. Температуру в опытах поддерживали 20 ± 1 °С. Как правило, результаты параллельных опытов не различались больше, чем на 2 - 3 %.

Растворители, использованные в опытах, очищались способами, предложенными в [2]. Очистка фенолов описана в [1].

По уравнению (14) в [1] нетрудно убедиться, что в случае пригодности предложенного в [1] способа корреляции зависимость $(Z + \delta_{орг}^2)$ от $\delta_{орг}$ должна описываться прямой в виде

$$Z + \delta_{орг}^2 = \left[\frac{2,3RT}{V_A} \lg k_p + RT \left(\frac{1}{V_b} - \frac{1}{V_{орг}} \right) \right] + \delta_{орг}^2 = B_0 + B_1 \delta_{орг}, \quad (1)$$

где $V_0 = \delta_b(\delta_b - 2\delta_A)$; $V_1 = 2\delta_A$; k_p - объемный коэффициент распределения (концентрация в моль/л); V - молярный объем, см³/моль; δ - параметр растворимости, (кал/см³)^{0,5}; индексы A , $орг$ и b относятся, соответственно, к распределяемому веществу, органическому растворителю и воде.

Экспериментально найденные коэффициенты распределения, для 2,4-, 3,4- и 3,5-ксиленолов приведены в табл. I. Они действительно удовлетворяют условию линейности функции $(Z + \delta_{орг}^2)$ (фиг. I). Такая же зависимость найдена при обработке данных И.М. Коренмана и сотр. и Я.И. Коренмана и сотр. по распределению анизидинов [3], о-крезола [4], п-этилфенола, 2,3-, 2,5- и 2,6-ксиленолов [5].

Т а б л и ц а I

Экспериментальные значения $\lg k_p$ при распределении ксиленолов между органическими растворителями и водой при 20 °С

Растворитель	2,4-ксиленол	3,4-ксиленол	3,5-ксиленол
I пентан	0,481	0,114	0,127
2 гексан	0,489	0,093	0,176
3 гептан	0,487	0,093	0,180
4 октан	0,431	0,113	0,158
5 декан	0,366	0,078	0,129
6 циклогексан*	0,586	0,196	0,241
7 бензол	1,513	1,324	1,348
8 толуол	1,489	1,212	1,247
9 о-кислол	1,447	1,167	1,201
10 м-кислол	1,456	1,196	1,225
11 п-кислол	1,435	1,151	1,217
12 изопропилбензол	1,207	0,930	1,049
13 четыреххлористый углерод*	1,097	0,777	0,793
14 хлороформ	1,644	1,462	1,450
15 хлорбензол	1,461	1,225	1,268
16 1,2-дихлорэтан	1,762	1,576	1,620

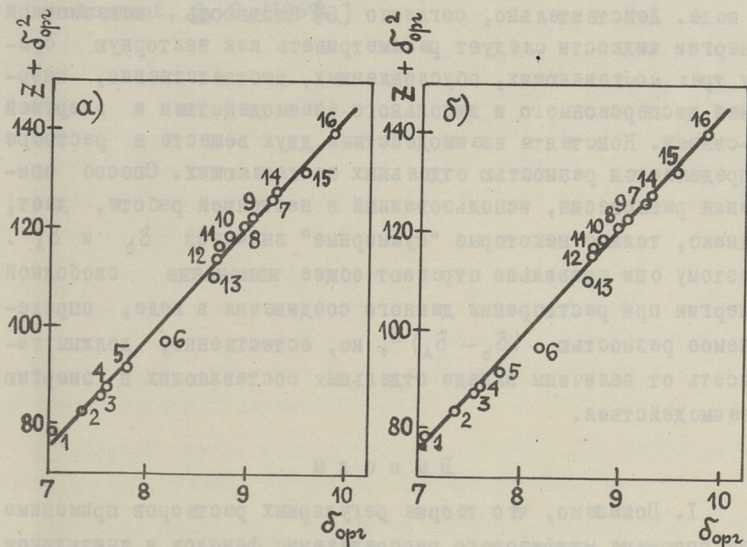
* Не использован при расчете δ_b и δ_A .

Т а б л и ц а 2

П а р а м е т р ы р а с т в о р и м о с т и ф е н о л о в и а н и з и д и н о в п р и 20 °С

Распределяемое вещество	$V_A,$ $\text{см}^3/\text{моль}$	$\delta_b, (\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$		$\delta_A, (\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$
		опытн.	среднее	
о-крезол	103,5	17,85		11,30 ($\pm 0,06$)
п-этилфенол	121,3	18,03		11,28 ($\pm 0,07$)
2,3-ксиленол	117,2	18,15		11,18 ($\pm 0,06$)
2,4-ксиленол	118,4	17,95	18,05	11,15 ($\pm 0,08$)
2,5-ксиленол	120,1	18,08		11,20 ($\pm 0,06$)
3,4-ксиленол	118,6	18,22		11,32 ($\pm 0,07$)
3,5-ксиленол	120,1	18,14		11,30 ($\pm 0,07$)
о-анизидин	112,7	19,07		12,08 ($\pm 0,05$)
м-анизидин	112,4	19,67	19,35	12,35 ($\pm 0,06$)
п-анизидин	111,8	19,27		12,45 ($\pm 0,06$)

Примечание: Величины δ_b опытн. рассчитаны непосредственно из экспериментальных данных методом наименьших квадратов. δ_A получены при использовании среднего для данной группы соединений значения δ_b .



Фиг. 1. Зависимость $(Z + \delta_b^2)$ от δ_b при распределении ксиленолов.
Растворители см. табл. 1.

а) 3,4-ксиленол б) 3,5-ксиленол.

Из зависимости $(Z + \delta_{орг}^2)$ от $\delta_{орг}$ методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты B_0 и B_1 уравнения (1), а из них — значения δ_A и δ_b . Результаты расчетов показали, что величины δ_b , полученные непосредственно из экспериментальных данных, для отдельных веществ в некоторой степени варьируются. Тем не менее, в пределах одной группы сходных по строению соединений расхождения невелики (2,0 % для фенолов, 3,0 % для анизидинов). Это дает право использовать при описании распределения одной группы соединений среднее значение δ_b : для фенолов ¹⁾ — 18,05, для анизидинов — 19,35 (кал/см³)^{0,5}. При использовании указанных величин δ_b рассчитаны параметры растворимости для изученных фенолов и анизидинов (табл. 2).

Разумеется, постоянство параметра δ_b для сходных по строению веществ нельзя рассматривать как общую закономерность. Напротив, по мнению авторов, различие значений для отдельных соединений является следствием неодинаковой степени разрушения структуры воды при растворении этих веществ в воде. Действительно, согласно [6] плотность когезионной энергии жидкости следует рассматривать как векторную сумму трех составляющих, обусловленных, соответственно, энергией дисперсионного и дипольного взаимодействия и энергией H-связей. Константа взаимодействия двух веществ в растворе определяется разностью отдельных составляющих. Способ описания равновесия, использованный в настоящей работе, дает, однако, только некоторые "суммарные" значения δ_b и δ_A . Поэтому они правильно отражают общее изменение свободной энергии при растворении данного соединения в воде, определяемое разностью $(\delta_b - \delta_A)^2$, но, естественно, должны зависеть от величины вклада отдельных составляющих в энергию взаимодействия.

В ы в о д ы

I. Показано, что теория регулярных растворов применима для описания межфазового распределения фенолов и анизидинов

¹⁾ Из этой группы выпадает только 2,6-ксиленол: $\delta_b = 17,47$, $\delta_A = 10,51$.

при условии, что отклонение водной фазы от регулярности учитывается путем введения эмпирического параметра растворимости воды.

2. Из экспериментальных данных рассчитаны параметры растворимости семи фенолов и трех анизидинов.

Л и т е р а т у р а

1. Л.И. М э л д е р, Х.Я. Т а м в е л и у с. Изв. АН Эст. ССР. Хим. Геол., 21, 204, (1972).
2. А. В а и с б е р г е р, Э. П р о с к а у е р, Дж. Р и д д и к, Э. Т у п с. Органические растворители. М., 1958.
3. И.М. К о р е н м а н, А.А. Г о р о х о в. Труды по химии и хим. технологии, вып. I, Горький (22), 59, 1969.
4. Я.И. К о р е н м а н, В.В. П е р е ш е и н. Ж. прикл. химии, 43, 1410, (1970).
5. Я.И. К о р е н м а н. Экстракция фенолов. Волго-Вятское книжное изд., Горький, 1973.
6. С.М. Н а н з е н. Ind. Eng. Chem., Product Research and Development, 8, 2, (1969).

H. Tamvelius, L. Mölder

Calculation of Solubility Parameters of Phenols
and Anisidines from the Liquid-Liquid Equilibrium

Data

Summary

Using the regular solutions theory the solubility parameters of phenols and anisidines were calculated from the partition data between inert organic solvents and an aqueous solution as follows: o-cresol - 11.30 (± 0.06), p-ethylphenol - 11.28 (± 0.07), 2,3-dimethylphenol - 11.18 (± 0.06), 2,4-dimethylphenol - 11.15 (± 0.08), 2,5-dimethylphenol - 11.20 (± 0.06), 3,4-dimethylphenol - 11.32 (± 0.07), 3,5-dimethylphenol - 11.30 (± 0.07), o-anisidine - 12.08 (± 0.05), m-anisidine - 12.35 (± 0.06), p-anisidine - 12.45 (± 0.06).

П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер, К.Д. Сиймер

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N-МЕТИЛОЛКАПРОЛАКТАМА
И N,N'-МЕТИЛЕНДИКАПРОЛАКТАМА

Благодаря подвижному водороду в молекуле лактамов они вступают в реакцию с электрофильными реагентами, в том числе и с альдегидами, образуя метилольные и метиленовые производные.

В литературе имеются данные о синтезе N-метилолкапролактама в щелочной среде [1] и N-метилолпирролидона в кислой среде [2]. Позднее [3] было доказано, что в работе [2] синтезированный N-метилолпирролидон являлся метилендипирролидоном. Вопрос осложняется, если в качестве альдегида применяют ацетальдегид. В кислой среде были получены [4], в зависимости от условий, N-метилметилоллактамы, которые легко превращаются в N-виниллактам или метилметилендилактамы. Ф.И. Сидельковская и др. [5] проводили реакцию параформа с капролактамом в условиях работы [1] и получили низкий выход N-метилолкапролактама (20 %).

При понижении температуры реакции от 140–150 °С до 95–97 °С выход целевого продукта увеличивался до 60 %. Ими был произведен синтез и с водным раствором формальдегида в щелочной среде и были получены N-метилолпирролидон и N-метилолкапролактама с выходом 70–90 %.

В данной статье приводятся результаты более подробного исследования реакции лактамов с формальдегидом.

Реакция лактамов с водным раствором формальдегида в нейтральной среде нами подробно исследовалась кинетическим способом [6], рассматривая скорость реакции как функцию исходных молярных соотношений компонентов. Выяснено, что ре-

акция протекает в нейтральной среде как реакция первого порядка (по формальдегиду).

С технологической точки зрения представляют интерес концентрации, где на 1 моль капролактама берется 1 моль формальдегида. Количество воды в реакционной смеси определено концентрацией формалина (в данном случае 10 М раствор формальдегида в воде). Для этих условий при 60 °С были найдены следующие константы скорости и времена полупревращения, соответственно для капролактама $0,177 \text{ h}^{-1}$, 3,92 h; для пирролидона $0,250 \text{ h}^{-1}$, 2,77 h.

Эти данные показывают, что реакция протекает в этих условиях довольно медленно, причем реакционная способность пирролидона выше (соотношение констант скоростей - 1,41). По характерным константам скорости реакции системы [6] это соотношение было 1,65.

Используя принципиальную возможность протекания реакции в нейтральной среде, нами разрабатывался новый способ синтеза N-метилолкапролактама [7]. Чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования N-метилолкапролактама, реакцию капролактама с водным раствором формальдегида (молярное соотношение 1:1-1,2) проводят в растворе бензола при температуре кипения последнего с постепенным выделением воды из реакционной смеси. После выделения воды в вакууме отгоняют бензол, поддерживая температуру не выше 60-70 °С. Последнее обстоятельство является очень важным, так как N-метилолкапролактан легко подвергается разложению. При выборе растворителя бензол по своей температуре кипения оказался подходящим, при синтезе в растворе толуола (температура кипения 110 °С) N-метилолкапролактан не был получен.

После отгонки N-метилолкапролактан выкристаллизовывается при охлаждении или при осаждении петролевым эфиром. Выход целевого продукта составляет 90-99 % от теоретического. Для получения чистого N-метилолкапролактама его целесообразно перекристаллизовать из этилового эфира (выход ~80 %). Для получения сравнительных данных нами проведен синтез N-метилолкапролактама по разработанному способу и в присутствии NaOH (3,5 молей на 100 молей капролактама). В хо-

де синтеза образуется в количестве 10–20 % от капролактама нерастворимый в бензоле осадок. В то же время полученный продукт содержит гораздо меньше связанного формальдегида (2,6–5,8 мэкв/г). После перекристаллизации из этилового эфира можно получить чистый продукт с теми же показателями, что при синтезе в нейтральной среде, но выход продукта очень низок (20–30 %). Если увеличить количество щелочи (10 молей на 100 молей капролактама), то получается продукт, который почти не содержит связанного формальдегида.

Можно предположить, что при реакции капролактама с формальдегидом в кислой среде образуется N,N' -метиленидикапролактан, но до сих пор это соединение не было выделено.

По разработанному способу нами синтезировался N,N' -метиленидикапролактан из капролактама и формальдегида (молярное соотношение 1:0,5) в присутствии HCl (2 моля на 100 молей капролактама). Надо отметить, что при синтезе в этих условиях образуется нерастворимый в бензоле продукт в количестве ~ 10 % от капролактама. Полученное вещество выкристаллизовывали с 85-процентным выходом из этилового эфира или с 90-процентным выходом из петролейного эфира.

Аналогичные результаты получаются, исходя из N -метилкапролактама (выделяется 0,5 молей формальдегида) или из N -метилкапролактама и капролактама (молярное соотношение 1:1), проводя синтез в вышеописанных условиях.

Характеристика синтезированных перекристаллизованных чистых веществ приводится в таблице I.

Молекулярный вес определяли збуллиоскопически в ацетоне, содержание азота по методу Кьельдаля. Содержание связанного формальдегида определяли при кипячении 1–1,5 мэкв вещества с 10 мл I и HCl с одновременной отгонкой добавляемой воды. В дистилляте (примерно 50 мл) определяли содержание формальдегида гидроксилламинным методом.

Результаты определения связанного формальдегида довольно интересные, так как N,N' -метиленидикапролактан образуется в кислой среде из капролактама и формальдегида почти с количественным выходом. Это показывает, что реакция явля-

Т а б л и ц а 1

Характеристика чистых N-метилол-
капролактама и N,N'-метилендикапролактама

№ п/п	Определяемый показатель	N-метилол- капролактама		N,N'-метиленди- капролактама	
		Теорети- ческие величины	Экспери- менталь- ные ве- личины	Теорети- ческие величины	Экспери- менталь- ные ве- личины
1	Молекулярный вес	143	141-146	238	235-240
2	Содержание азота, в %	9,78	9,8-10,0	11,77	11,8-12,0
3	Содержание свя- занного формаль- дегида, в мэкв/г	6,99	6,74-6,90	4,20	4,14-4,19
4	Температура плавления, °C	63,5-64,5 [5]	67,1-67,3	-	77,8-78,2

ется равновесной и выделением формальдегида можно полностью разложить N,N'-метилендикапролактама. То же самое относится и к N-метилолкапролактама. В последнем случае можно предполагать, что в качестве промежуточных продуктов образуются N,N'-метилендикапролактама и формальдегид.

Т а б л и ц а 2

Результаты перегонки формальдегида из N-метилол-
капролактама и N,N'-метилендикапролактама

Условия опыта	Выход формальдегида в мэкв/г			
	Перегонка из кислой среды	Перегонка из щелоч- ной среды		Кипячение 2 часа в щелочи и перегонка из кислой среды
		сразу	После 2-ча- сового ки- пячения	
Вещество				
N-метилолкапро- лактама	6,78	1,25	0,20	0,34
N,N'-метиленди- капролактама	4,19	0	-	3,78

Для выяснения свойств N -метилоллкапролактама и N,N' -метилендикапролактама нами проводились опыты по вышеприведенной методике. Условия и результаты этих опытов приводятся в таблице 2.

Из этих данных видно, что с N -метилоллкапролактамом в щелочной среде происходят большие изменения, так как после кипячения в щелочи при добавлении кислоты формальдегид не перегоняется. Из N,N' -метилендикапролактама, наоборот, формальдегид перегоняется примерно с 90-процентным выходом.

Для выяснения этого явления нами более подробно исследовалось поведение изученных соединений в кислой и щелочной среде. Кроме N -метилоллкапролактама и N,N' -метилендикапролактама в качестве модельных соединений применялись капролактam и ϵ -аминокапроновая кислота. Последнее вещество является нейтральным, но его можно количественно определять кондуктометрическим титрованием с кислотой (титруется аминогруппа, нами получено 97,9 % от теоретического) или со щелочью (титруется карбоксильная группа, нами получено 99,0% от теоретического).

Определение можно проводить и прибавлением к ϵ -аминокапроновой кислоте избытка кислоты или щелочи с последующим кондуктометрическим титрованием. В этом случае расходуется удвоенное количество титранта и на кривой титрования получаются два участка, соответственно для аминогруппы и карбоксильной группы (нами получено 99,1 % от теоретического).

По литературным данным для определения капролактама после гидролиза его на ϵ -аминокапроновую кислоту анализ можно проводить формольным титрованием по методу Зеренсена [8,9]. При этом возникают затруднения, так как образование метиленового производного при реакции аминогруппы с формальдегидом является обратимой реакцией и зависит от условий проведения анализа.

Опыты проводились следующим образом: 7-9 мэкв вещества кипятили с 20-25 мэкв щелочи или кислоты (прибл. 1 н) в течение двух часов под обратным холодильником и после охлаждения титровали кондуктометрически. При некоторых опытах прибавляли при кипячении и определенное количество формальдегида. Результаты этих опытов приводятся в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Результаты кондуктометрического определения общего содержания карбоксильных и аминных групп

Условия опыта Вещество	Общее содержание карбоксильных и аминных групп в экв/г				
	Теоретическое	Кипячение в щелочной среде	Кипячение в щелочной среде в присутствии формальдегида (1:1)	Кипячение в кислой среде	Кипячение в кислой среде в присутствии формальдегида (1:2,4)
ϵ -аминокапроновая кислота	15,26	15,70	18,37	14,90	15,58
Капролактамы	17,70	17,93	-	17,62	17,25
N-метилолкапролактамы	14,00	17,18	-	13,71	13,85
N,N'-метиленидикапролактамы	16,80	2,43	-	16,49	16,47

Из полученных данных явствует, что в продуктах разложения изученных соединений можно определить ϵ -аминокапроновую кислоту с точностью $\pm 3\%$. Видно, что в кислой среде все изученные соединения разлагаются количественно и формальдегид не мешает определению.

В щелочной среде капролактамы и N-метилолкапролактамы разлагаются полностью, но N,N'-метиленидикапролактамы являются устойчивым (разлагается прибл. 15% от вещества).

Интересно, что в щелочной среде при разложении N-метилолкапролактама получается завышенный результат, то же самое относится и к ϵ -аминокапроновой кислоте в присутствии формальдегида (прибл. 120% от теоретического).

По-видимому, в щелочной среде, в выбранных условиях, параллельно с разрывом цикла капролактама происходит и окисление формальдегида. Некоторые опыты показали, что расход щелочи на 1 экв формальдегида составляет 0,5 экв. Продуктом окисления в щелочной среде является, видимо, HCOONa .

Полученные результаты показывают нецелесообразность синтеза N-метилолкапролактама в щелочной среде, так как происходят нежелательные побочные реакции с разрывом цикла капролактама и окислением формальдегида.

В ы в о д ы

1. Кинетическим методом исследована реакция капролактама с формальдегидом в нейтральной водной среде.
2. Разработан способ синтеза N-метилоллактамов в нейтральной среде с количественным выходом целевого продукта. В кислой среде получен N,N'-метилендикапролактама.
3. Приведена характеристика чистых N-метилолкапролактама и N,N'-метилендикапролактама.
4. Исследовано поведение N-метилолкапролактама и N,N'-метилендикапролактама в кислой и щелочной средах. Показано, что наряду с разрывом цикла в щелочной среде происходит окисление связанного формальдегида N-метилолкапролактама. Установлена устойчивость цикла N,N'-метилендикапролактама в щелочной среде.
5. Для определения аминокислот в продуктах гидролиза производных лактамов предложен метод кондуктометрического титрования.

Л и т е р а т у р а

1. В.Е. Венсон, Т.Л. Cairns, J. Am. Chem. Soc., 70, 2115, (1948).
2. W. Rerpe, Ann., 596, 210, (1955).
3. J.W. Breitenbach, E. Wolf, Monatsh., 87, 367, (1956).
4. J. Falbe, H.J. Schulze-Steinen, Brennstoff-Chemie, 48, 136, (1967).
5. Ф.Н. Сидельковская, М.Г. Зеленская, М.Ф. Шостаковский. Изв. АН СССР, ОХН, 5, 901, (1959).
6. К.Д. Сиймер, К.Р. Кийслер. Республиканская научная конференция по синтезу феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, 1971, стр. 50.

7. Авт. свид. СССР № 285 927.
8. Химия и технология продуктов органического синтеза. Полупродукты для синтеза полиамидов, М., 1963.
9. Г у б е н - В е й л ь. Методы органической химии. Методы анализа, М., 1963.

P. Christjanson, K. Kiisler, K. Siimer

Synthesis and Properties of N-Methylolcaprolactam
and NN'-Methylenedicaprolactam

Summary

The method of synthesis of N-methylolactams in neutral aqueous media has been elaborated. The yield of products is close to theoretical. In acid media NN'-methylenedicaprolactam has been formed. The characteristics of pure N-methylolcaprolactam and NN'-methylenedicaprolactam have been presented.

Reactions of the hydrolysis of these compounds in alkaline and acid media have been studied. It has been shown that besides the breaking of the lactam cycle in alkaline media oxidation of fixed formaldehyde would take place. The cycle of NN'-methylenedicaprolactam is stable in alkali solutions.

УДК 542.953:547.466.3 + 547.565.2

Д.А. Таннер, П.Г. Кристьянсон,
К.Р. Кийслер

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ
РЕЗОРЦИНА С N-МЕТИЛОЛКАПРОЛАКТАМОМ

Нами разработан освоенный в практике способ синтеза алкилрезорциновой смолы путем конденсации смеси алкилрезорцинов с формальдегидом в присутствии комплексообразователя - капролактама [1].

В условиях синтеза капролактама с формальдегидом практически не реагирует [2]. Однако в продуктах конденсации наряду со свободным капролактамом обнаружено некоторое количество последнего, включенного в структуру смолы в виде концевых групп [3].

Исследования в направлении получения соединений, содержащих одновременно комплексообразующие и конденсирующие группы, привели к разработке нового несложного способа синтеза N-метилолкапролактама [4]. N-метилолкапролактама, имеющий весьма реакционноспособную метилольную группу, должен в соответствующих условиях вступить в реакцию конденсации с фенолами. Узловым вопросом при изучении механизма такого типа реакции конденсации является следующее: выступает ли N-метилолкапролактама как донор формальдегида, т.е. происходит ли реакция трансгидроксиметилирования [5] или протекает реакция конденсации резорцина или его олигомеров с N-метилолкапролактамом с образованием структуры, где цикл капролактама включен в структуру продуктов реакции. В пользу протекания реакции по механизму трансгидроксиметилирования говорит лабильность N-метилолкапролактама в кислой среде [6], на возможность второго варианта ссылаются работы по исследованию реакции N-метилольных производных мочевины

с фенолами [7, 8]. Интерпретацию результатов в случае метилломочевины затрудняет полифункциональность последнего. В случае N-метиллокапролактама вопрос упрощается, так как он является строго монофункциональным и при конденсации его молекул между собой возможно лишь образование определенного соединения - N,N'-метилендикапролактама [6]. Исходя из последнего обстоятельства, N-метиллокапролактама является хорошим модельным соединением при изучении конденсации N-метилоламидов с фенолами. В настоящем сообщении приводятся результаты разделения и анализа продуктов реакции резорцина (Р) с N-метиллокапролактамом (МКЛ), полученные при молярных соотношениях МКЛ/Р 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 и 2,0.

Экспериментальная часть

Реакцию конденсации проводили при температуре 95 °С. Реакционные смеси доводили до равновесного состояния на основе определения выделения конденсационной воды по методу К.Фишера [9].

Продукты конденсации подвергались селективной экстракции. Ввиду равновесного характера реакции в продуктах содержатся мономерные исходные вещества (резорцин и N-метиллокапролактама), а также мономерные продукты (капролактама и, вероятно, N,N'-метилендикапролактама). Так как все эти соединения являются хорошо растворимыми в воде, то они удалялись из смеси экстракцией водой при температуре 50-60 °С. Нерастворимый в воде остаток экстрагировался бензолом, и нерастворимый в бензоле остаток растворялся в спирте. Все экстракты и остатки освобождались от растворителей и высушивались в вакууме при температуре не выше 60 °С. В разделенных фракциях было определено содержание азота по Кьельдалю и средний молекулярный вес эбуллиоскопически в ацетоне. Кроме того, в водном экстракте было определено содержание резорцина бромированием по методу Коппешаара.

С целью выяснения распределения капролактама между связанными и несвязанными формами суммарные продукты конденсации исследовались методом тонкослойной хроматографии [10], а остатки экстракции методами спектроскопии ИК и ЯМР¹³С [11].

Результаты разделения и анализа разделенных продуктов приведены в таблицах I и 2.

Т а б л и ц а I

Материальный баланс селективной экстракции

№ пп	Молярное соотношение МКЛ/Р	Водный экстракт, %	Бензольный экстракт %	Нерастворимый остаток, %	Вода + потери, %	Итого %
1	0,5	37,1	10,6	49,5	2,8	100
2	0,75	26,3	9,9	58,0	5,8	100
3	1,0	26,6	11,3	57,5	4,6	100
4	1,5	30,5	7,8	57,2	4,5	100
5	2,0	38,0	6,7	50,0	5,3	100

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа фракций селективной экстракции

№ пп	Молярное соотношение МКЛ/Р	Водный экстракт			Бензольный экстракт		Нерастворимый остаток	
		Мол. вес	Сод. N, %	Сод. резорцина, %	Мол. вес	Сод. N, %	Мол. вес	Сод. N, %
1	0,5	124,3	2,13	75,9	216,9	6,20	229,8	4,75
2	0,75	131,3	5,01	47,6	237,1	6,16	258,4	4,78
3	1,0	131,7	7,16	30,2	238,3	6,59	316,5	4,81
4	1,5	135,1	8,51	14,3	224,7	7,21	x	4,83
5	2,0	139,4	8,88	8,6	218,6	9,28	x	5,22

x Не растворялся в ацетоне.

Обсуждение результатов

Приведенные в таблицах I и 2 данные показывают, что экстрагируемая водой фракция, образующая довольно высокую часть среди продуктов реакции, в основном состоит из мономеров. При соотношениях МКЛ/Р от 0,75 до 1,0 количество водного экстракта является минимальным. При низких соотношениях МКЛ/Р основная часть водного экстракта состоит из не-

прореагировавшего резорцина, при больших соотношениях - из капролактама и его мономерных производных.

Для лучшего понимания приведенных результатов анализа в таблице 3 приводятся величины, рассчитанные на их основе.

По выделению конденсационной воды видно, что в исследуемом пределе молярного соотношения компонентов количество прореагировавшего N-метилолКапролактама уменьшается от 98 % до 71,5 %, т.е. с увеличением молярного соотношения МКЛ/Р увеличивается количество непрореагировавшего N-метилолКапролактама. В то же время увеличивается разница между общим количеством прореагировавшего N-метилолКапролактама и Капролактамом, связанным в структуру продуктов реакции, т.е. увеличивается количество свободного Капролактама в продуктах реакции. Можно предположить, что увеличивается и доля димеризации Капролактама. Те же закономерности подтверждаются и результатами анализа методом тонкослойной хроматографии [10]. Последние обстоятельства отражаются и в балансе азота: с увеличением молярного соотношения МКЛ/Р доля азота в водном экстракте увеличивается, а в конденсате (бензольный экстракт + остаток) уменьшается. Молярное соотношение связанного Капролактама и резорцина в конденсате относительно постоянное (изменяется от 0,69 до 1,06). В то же время следует отметить, что изменение этой величины главным образом вызвано изменением состава бензольного экстракта, так как содержание азота в остатке независимо от молярного соотношения исходных компонентов остается постоянным. Можно предполагать, что при вышних соотношениях в бензольном экстракте содержится некоторое количество мономерных производных Капролактама.

Из таблицы 2 видно, что конденсат является сравнительно низкомолекулярным, но с увеличением соотношения МКЛ/Р увеличивается и молекулярный вес последнего. С увеличением молярного соотношения увеличивается содержание свободного Капролактама и N,N'-метиленадикапролактама в продуктах реакции [10], а также разница между прореагировавшим N-метилолКапролактамом и связанным в структуру поликонденсата Ка-

Результаты исследования продуктов реакции резорцина
с N-метиловкапролактамом

№ п/п	Молярное соотношение МКЛ/Р	От всего азота в продуктах, %			Прореагировало N-метилокапролактама по выделению конденсационной воды, в молях	Состав конденсата		
		Водный экстракт	Бензольный экстракт	Остаток		Связанного резорцина, в молях	Связанного капролактама, в молях	Молярное соотношение свободных звеньев МКЛ/Р
1	0,5	20,4	17,0	60,5	0,49	0,54	0,39	0,72
2	0,75	27,2	12,7	57,1	0,69	0,75	0,52	0,69
3	1,0	34,4	13,4	50,1	0,87	0,81	0,64	0,79
4	1,5	40,1	8,7	42,8	1,25	0,87	0,77	0,89
5	2,0	47,7	8,8	37,6	1,43	0,88	0,93	1,06

ролактамом. Это приводит к заключению, что при больших соотношениях МКЛ/Р увеличивается доля реакции по механизму трансгидроксиметилирования. Последнее приводит к образованию метиленовых мостиков между молекулами резорцина и, следовательно, резкому увеличению молекулярного веса.

Вышеприведенные заключения по механизму реакции совпадают с результатами исследования структуры продуктов реакции методом спектроскопии ЯМР¹³C [II]. Выяснено, что несмотря на постоянное соотношение связанного капролактама и резорцина в конденсате и низкую степень поликонденсации, структурный состав продуктов реакции довольно сложный и количество структурных элементов увеличивается с увеличением исходного молярного соотношения МКЛ/Р. Заключено, что цикл капролактама включен в различные олигомерные структуры через различные соединительные группировки в разных положениях. На низкую степень поликонденсации указывает и преобладающее содержание однозамещенного резорцина в структуре конденсата.

В ы в о д ы

1. Приведены результаты разделения и анализа продуктов реакции конденсации N-метилкапролактама с резорцином в пределе молярных соотношений компонентов от 0,5 до 2,0.

2. Показан равновесный характер реакции и приведены изменения в количестве и составе мономерной части продуктов реакции в зависимости от молярного соотношения исходных компонентов.

3. Установлено включение цикла капролактама в структуру конденсата, которая является основной реакцией. С увеличением молярного соотношения МКЛ/Р повышается доля реакции трансгидроксиметилирования с высвобождением капролактама.

4. Установлен сложный структурный состав продуктов реакции, хотя степень поликонденсации относительно низкая и соотношение капролактама и резорцина в конденсате практически постоянное.

Л и т е р а т у р а

1. Авт. свид. СССР № 183382.
2. К.Ю. С и й м е р, К.Р. К и й с л е р. Республиканская научн. конф. по синтезу феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, 1971, стр. 50.
3. Х.В. Л и п п м а а, Т.И. П е х к, К.Р. К и й с л е р, П.Г. К р и с т ь я н с о н. См. наст. сб., стр. 93.
4. Авт. свид. СССР № 285927.
5. S. O l s e n. Acta Chem. Scand., 9, 955, (1955).
6. П.Г. К р и с т ь я н с о н, К.Р. К и й с л е р. К.Ю. С и й м е р. См. наст. сб., стр. 53.
7. G. Z i g e u n e r, Monatsh. 82, 175, (1951).
8. А.Я. А а р н а, Ю.Ф. В а б а о я, К.Р. К и й с л е р. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 311, 3, 1971.
9. E. E b e r t s. Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung. Monografie zu Angew. Chem. Nr. 65, Weinheim, 1958.
10. Х.Э. Р а у д с е п п, Т.К. К а п с. См. наст. сб., стр. 69.
11. Х.В. Л и п п м а а, Т.И. П е х к, К.Р. К и й с л е р, П.Г. К р и с т ь я н с о н. См. наст. сб., стр. 109.

J. Tanner, P. Christjanson, K. Kiisler

An Investigation on Reaction Products of Condensation of Resorcinol with N-methylolcaprolactam

Summary

In the paper the results of separation and analysis of reaction products of condensation of resorcinol with N-methylolcaprolactam are presented.

The complicated structural composition of reaction products has been established despite the fact that the degree of polycondensation is low and the relation between bonded caprolactam and resorcinol is rather stable.

The insertion of the cycle of caprolactam into the structure of the polycondensate proves to be the basic reaction.

With the increase of molar relation between N-methylolcaprolactam and resorcinol, the role of reaction of transhydroxy methylation together with the freeing of caprolactam becomes more prominent.

УДК 678.632/534.545.4

Д.Т. Тедер, Х.В. Липпмаа,
Т.К. Капс, К.Р. Кийслер

О ВОЗМОЖНОСТЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

В литературе имеются многочисленные данные о разделении реакционных продуктов гидроксиметилирования одноатомных фенолов с формальдегидом методом тонкослойной [1,2] и бумажной хроматографии [3,4]. Хотя эти хроматографические методы являются весьма эффективными для данной цели, все-таки в большинстве случаев не оказывается возможным дальнейшее исследование выделенных индивидуальных олигомеров из-за малых количеств последних. В то же время гель-хроматография [5,6] позволяет применять такие количества разделенных веществ, которые вполне обеспечивают дальнейшие исследования полученных фракций методом УФ- и ИК-спектроскопии, а также ядерно-магнитного резонанса.

Гель-хроматография, однако, нашла пока широкое применение в биохимии и только в последние годы появились сообщения о возможностях использования метода для разделения веществ с сравнительно низким молекулярным весом, в том числе и продуктов фенолформальдегидной поликонденсации. В качестве стационарной фазы при разделении в водных растворах используют в основном полидекстрановые и полиакриламидные гели "Сефадекс" G - 10, G - 15, G - 25 („Pharmacia", Швеция), "Био-гель" (Bio-Rad Laboratories, США), а в органических растворах LH-20 („Pharmacia"), "Био-бед" (США) и полистирол-дивинилбензолные гели. При помощи вышеизложенных носителей успешно разделены олигомеры реакции дифенилкарбоната с 4,4'-дигидрокси-дифенил-2,2'-пропаном [7], циклические мономеры и олигомеры нейлона 6 и 66 [8], парафиновые

углеводороды с нормальной и изоструктурой и ароматические углеводороды [9]. Имеются сведения об исследовании кинетики оксиметилирования фенола методом гель-хроматографии [10].

Гаген и Шрёдер [11] установили с помощью модельных веществ, что при разделении олигомеров новолака на геле LH-20 (растворитель 60-процентный водный раствор этилового спирта) компоненты выходят из колонки по принципу адсорбционной хроматографии, а при использовании в качестве стационарной фазы полистирол-дивинилбензолового геля (растворитель тетрагидрофуран) - по принципу гель-фильтрационной хроматографии. В последнем случае при изучении новолачной смолы удалось выделить только свободный фенол от олигомеров.

В данной работе провели опыты для выяснения возможностей использования некоторых полидекстрановых гелей при разделении п-крезол-формальдегидных олигомеров, а также для оценки взаимосвязи между количествами исходных олигомеров и соответствующими им площадями пик на диаграмме элюирования.

Экспериментальная часть

В качестве хроматографических колонок применялись стеклянные трубки с размерами 1 x 100 см, снабженные водяными рубашками для термостатирования. При заполнении колонок и во время проведения опытов были приняты меры предосторожности против попадания пузырьков воздуха в столбик геля. Нанесение исследуемого раствора на слой геля проводили, используя советы, данные в [6]. Скорость элюирования регулировалась гидростатическим давлением элюента над столбиком геля. В таблице I приведены характеристики колонок и использованных гелей.

Т а б л и ц а I
Характеристика колонок и гелей

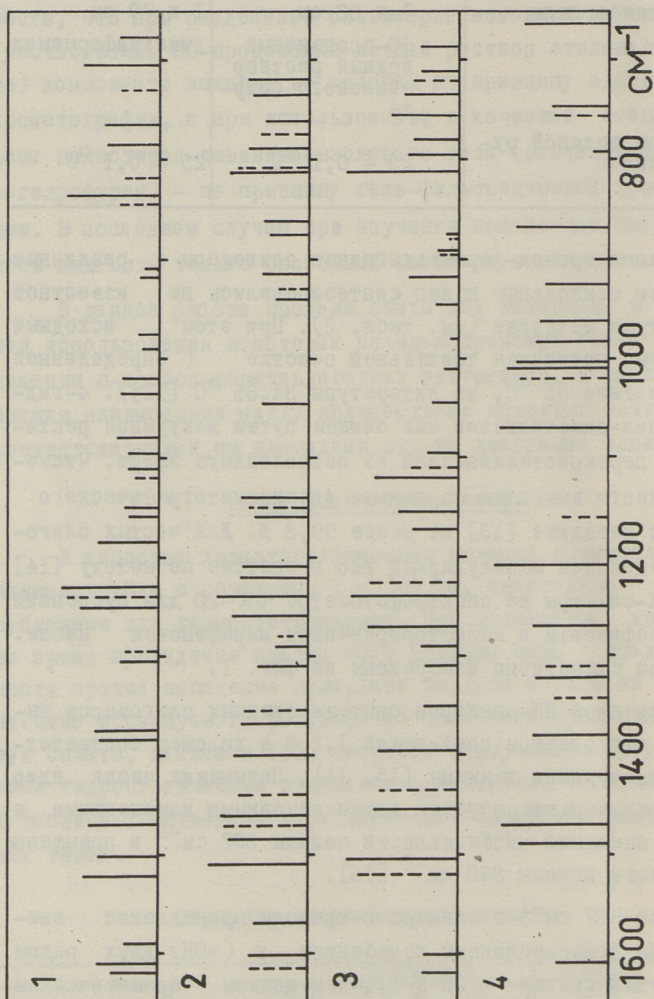
I	Колонка А	Колонка Б
	2	3
Использованный гель	G -25	LH - 20
Размеры частиц геля в сухом виде	50 - 150 мк	25 - 100 мк

1	2	3
Температура набухания	20 - 23 °С	20 - 23 °С
Время набухания	5 часов	5 часов
Размеры столба геля	1 x 82 см	1 x 79 см
Элюент	60-процентный водный раствор этилового спирта	диметилформамид
Температура водяной рубашки колонки	25 ± 0,1 °С	25 ± 0,1 °С

Чистые п-крезол-формальдегидные олигомеры с различным количеством бензольных колец синтезировались по известной из литературы методике (см. табл. 2). При этом исходный п-крезол был подвержен тщательной очистке (определенная темп. плавления 35 °С; из литературы 34,65 °С [12]). 4-гидроксидифенил-диметилметан был очищен путем вакуумной ректификации и перекристаллизацией из петролейного эфира. Чистота полученного вещества по данным газохроматографического анализа по методике [13] не менее 99,8 %. Для чистых олигомеров определялся молекулярный вес в ацетоне по методу [14] и сняты ИК-спектры на спектрофотометре UR-20 для суспензий проб в парафиновом и полифторированном парафиновом масле. Эти спектры схематично изображены на фиг. 1.

При анализе ИК-спектров синтезированных олигомеров выясняется, что спектры соединений 1, 2, 3 в хорошем соответствии с литературными данными [15, 16]. Повышение числа ядер в олигомерах характеризуется двумя основными изменениями в спектрах: снижение интенсивности полосы 807 см⁻¹ и повышение интенсивности полосы 860 см⁻¹ [16].

Полоса 807 см⁻¹ в спектре п-крезола принадлежит внеплоскостным деформационным колебаниям γ (=CH) двух рядом расположенных связей =CH в 1,4-замещенном ароматическом ядре. Эта полоса в спектрах веществ 1 и 2 ещё сильно представлена. Полоса 860 см⁻¹ принадлежит γ (=CH) одиночной незамещенной связи =CH в ароматическом ядре. Эта полоса в случае веществ 1 и 2 довольно слабая. В соединении 3 произошла полная замена первой из вышеуказанных полос на вторую из них.



Фиг. 1. ИК-спектры модельных веществ

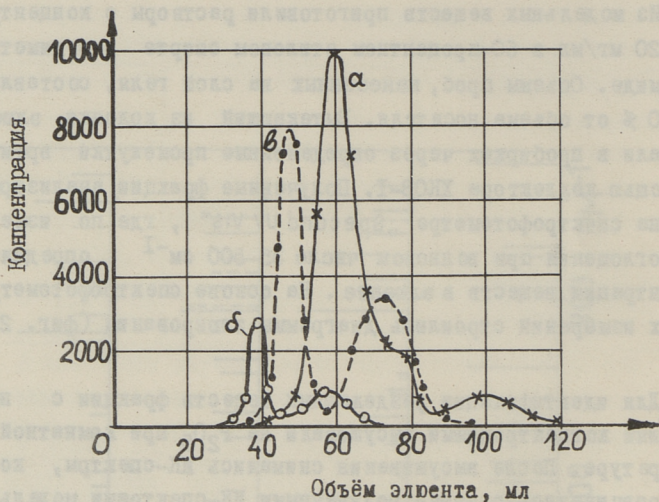
- 1 - 4-гидроксифенил-диметилметан;
- 2 - 1-гидрокси-4-метил-2,6-бис (2-гидрокси-5-метил-бензил) бензол;
- 3 - 2,2'-дигидрокси-5,5'-диметилфенилметан;
- 4 - 2,6-диметил-4-метилфенол.

Из модельных веществ приготовили растворы с концентрацией 20 мг/мл в 60-процентном этиловом спирте и в диметилформамиде. Объемы проб, нанесенных на слой геля, составляли I - 10 % от объема носителя. Вытекающий из колонки элюент собирали в пробирках через определенные промежутки времени с помощью коллектора ХКОВ-I. Полученные фракции анализировались на спектрофотометре „Specord UV VIS”, где по изменению поглощения при волновом числе $35\ 500\text{ см}^{-1}$ определили концентрации веществ в элюенте. На основе спектрофотометрических измерений строились диаграммы элюирования (фиг. 2 и 3).

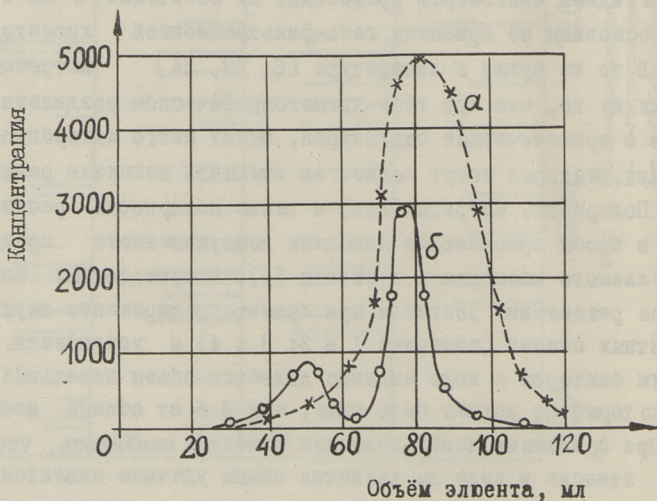
Для идентификации разделенных веществ фракции с наибольшими концентрациями высушивали на P_2O_5 при комнатной температуре. После высушивания снимались ИК-спектры, которые сравнивались с ранее полученными ИК-спектрами модельных веществ.

Обсуждение результатов

Из фиг. 2 и 3 явствует, что разделение п-крезол-формальдегидных олигомеров происходит на носителях G-25 и LH-20 в основном по принципу гель-фильтрационной хроматографии. В то же время в литературе [6, 23, 24] встречаются ссылки на то, что при гель-хроматографическом разделении веществ с ароматической структурой, имеют место адсорбционные явления, которые могут полностью изменить механизм разделения. Полярность матрицы геля, а также полярность растворителя и пробы принимаются поводами вышеуказанного средства разделяемого вещества к носителю [6]. В проведенных опытах полное разделение достигли при хроматографировании двухкомпонентных смесей (вещества I и 3; 3 и 4) и установили, что важным фактором в ходе анализа является объем начальной пробы, который не должен быть выше, чем 3 % от объема носителя. При сравнении использованных элюентов оказалось, что раствор этанола в воде не является самым удачным элюентом. Используя гель G-25 его гидрофильные свойства вызывают колебания концентрации элюента. В то же время фенолформальдегидные олигомеры хорошо растворяются в растворителях, кото-



Фиг. 2. Диаграмма элюирования на колонке А.
 а - разделение веществ 1,2 и 3.
 б - разделение веществ 1 и 3.
 в - разделение веществ 3 и 4.



Фиг. 3. Диаграмма элюирования на колонке Б.
 а - разделение веществ 1,2 и 3.
 б - разделение веществ 1,2 и 3.

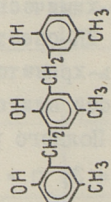
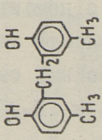
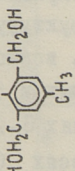
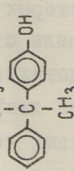
ные применяют в качестве элюентов для гелей ЛН-20 [23], благодаря чему гель ЛН-20 при анализе этих олигомеров имеет некоторое преимущество. Также выяснили, что площади пиков веществ на диаграмме элюирования хорошо коррелируются с процентным содержанием веществ в начальной пробе (см. табл. 3 и 4). Из-за близких значений объемов выхода, что вызвано адсорбционными явлениями с одной и небольшими размерами колонок, с другой стороны, не удалось разделить трехкомпонентные смеси.

Положительные результаты, полученные при разделении двухкомпонентных смесей, позволяют утверждать, что при дальнейшем усовершенствовании методики опытов (например, используя циркуляционный метод [25] оказывается возможным более глубокое разделение фенолформальдегидных олигомеров с различным числом бензольных ядер в макромолекуле, и изомеров с одинаковой степенью конденсации „ n “. Гель-хроматография является перспективным методом анализа продуктов реакции оксиметилирования фенолов, который позволяет в мягких условиях разделить определенные фракции олигомеров. Колонки с гелями могут служить для аналитических целей, а также для очистки синтезированных модельных веществ.

В ы в о д ы

1. Синтезировались три *p*-крезол-формальдегидных олигомера, для которых определили физико-химические показатели и проверили структуру с помощью ИК-спектроскопии.
2. Исследовались возможности гель-хроматографического разделения двойных и тройных смесей олигомеров на полидекстрановых гелях G-25 и ЛН-20. Полного разделения достигли в двойных смесях ($n = 1$ и $n = 3$; $n = 1$ и $n = 2$). Разделение тройных смесей удалось частично.
3. Гель-хроматография является перспективным методом для разрешения аналитических и препаративных проблем в ходе изучения реакции оксиметилирования фенолов.

Характеристика использования модельных веществ

Модельное вещество	Формула	Дальнейшее обозначение	Число бензольных колец в молекуле	Молекулярный вес теоретический	Молекулярный вес найденный	Температура плавления, °С		Метод синтеза за
						По лит.	Найдены	
1-гидрокси-4-метил-2,6-бис(2-гидрокси-5-метилоэнил)бензол		I	n = 3	348	336	215 [18]	210-212	[18]
2,2'-дигидрокси-5,5'-диметилдифенилметан		2	n = 2	228	236	124 [19] 126 [18]	121-123	[18]
2,6-диметил-4-метилфенол		3	n = 1	166	167	135 [17] 133-134 [20]	133-134	[17]
4-гидрокси-дифенилдиметилметан		4	n = 2	208	-	73 [21] 73,252 [22]	71-73	-

+ Температура плавления определена на аппарате „Voetius” (ГДР)

Т а б л и ц а 3

Результаты опытов на колонке А

Разделяемое вещество	Относительное содержание веществ в разделяемой смеси, %	Объем выхода, мл	Линия на фиг. 2	Площадь пика от общей площади, %	Скорость элюирования, мл/час	Объем начальной пробы, мл
1	44,0	60	а	1 } 83	15,0	3,0
2	33,8			2 }		
3	22,2	98		3 -17		
1	39,2	38	б	1 -42	17,5	2,0
3	60,8	56		3 -58		
3	43,5	48	в	3 -45	20,0	2,0
4	56,5	77		3 -55		

Т а б л и ц а 4

Результаты опытов на колонке Б

Разделяемое вещество	Относительное содержание веществ в разделяемой смеси, %	Объем выхода, мл	Линия на фиг. 3	Площадь пика от общей площади, %	Скорость элюирования, мл/час	Объем начальной пробы, мл
1	20,0		а	-	19,5	5,0
2	36,6	82				
3	43,4					
1	20,0	52	б	1 - 19	18,5	0,6
2	36,6	78		2 } 81		
3	43,4			3 }		

Л и т е р а т у р а

1. Н. Науб, Н. К ä м м е г е р. J. Chromatogr., 11, 487, (1963).
2. И. В. А д о р о в а, В. Я. К о в н е р, М. И. С и л и н г. Пласт. массы, 1, 60, (1968).

3. J.H. Freeman. Anal.Chem., 24, 955, 200I, (1952).
4. H.G. Peer. Recueil, 78, 63I, (1959).
5. J. Porath, P. Flodin. Nature, 183, 1657, (1959).
6. Г. Детерман. Гель-хроматография, "Мир", М., 1970.
7. H. Söto bayashi, S.L. Lie, J. Springer. Makromol. Chem., 111, 1972, (1968).
8. S. Mori, T. Takeuchi. J.Chromatogr., 49, 230, (1970).
9. B.S. Cooper. J. Chromatogr., 46, 112, (1970).
10. A.J. Whaley, P. Hore. Angew. Makromol. Chem., 24, 137, (1972).
11. E. Hagen, E. Schröder. Plaste u. Kautschuk, 5, 335, (1969).
12. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds by Timmermans, Elsevier Publ. Company, Inc., N.Y., 1950, vol. 2.
13. H. Füllbier, W. Kiesseling, K.K. Moll, J. Prakt. Chem., 312, 397, (1960).
14. В.Я. Михкельсон. Труды Таллинского политехнического института, сер. А, № 263, 59, 1968.
15. M.B. Huglin, G.J. Knight, W.W. Wright. Makromol. Chem., 152, 67, (1972).
16. H. Kämmerer. Angew. Chem., 70 (13), 390, (1958).
17. F. Ullman, K. Brittner. Ber., 42, 2539, (1909).
18. M. Koebner. Angew. Chem., 46, 252, (1933).
19. N.J.L. Megson, A.A. Drummond. J.Soc.Chem.Ind., 49, 251 T, (1930).
20. K. Auwers. Ber., 40, 2524, (1907).
21. L.H. Welsh, N.R. Drane. J. Am. Chem. Soc., 60, 59, (1938).
22. S.V.R. Mastrangelo. Anal. Chem., 29, 841, (1957).
23. Sephadex LH-20, Chromatography in organic solvents, Pharmacia Fine Chemicals AB, Sweden.
24. J.G. Bergman, L.J. Duffy, R.B. Stevenson. Anal. Chem., 43, 131, (1971).
25. Separation News, May, 1973, Pharmacia Fine Chemicals AB, Sweden.

J. Teder, H. Lippmaa, T. Kaps, K. Kiisler

About the Separation of Phenolformaldehyde
Oligomers by Gel-Permeation Chromatography

Summary

The use of gel-permeation chromatography in separation of model oligomers of phenolformaldehyde resins $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ has been studied with Sephadex gels LH-20 and G-25. The separation mechanism has been observed to follow the rules of gel-permeation chromatography, but not the gel-adsorption chromatography. The analyses of model components in effluent have been carried out by means of UV spectrometer and their concentrations have been estimated by adsorption of UV-light at 35500 cm^{-1} wavenumber. The identification of components in collected fractions has been made with the help of IR spectra of components. A more complete separation has been obtained between oligomers with $n=1$ and $n=2$. The correlation between the peak area on the chromatogram and the weight of model component in the mixture has been established.

Thus the gel-permeation chromatography contributes to the dissolving of the analytical and preparative problems in studying the reaction of phenol with formaldehyde.

УДК 678.632'33'21:547.466:543.422.4 +
+ 543.422.23

Х.В. Липпмаа, К.Р. Кийслер, Т.И. Пехк

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Сообщение I

Изучение влияния прибавки капролактама на реакцию
поликонденсации диметил-о-крезола

Клеи на базе фенолформальдегидных смол широко применяются в самых различных областях техники благодаря их выгодным технологическим свойствам. В сланцевом сырье, применяемом при изготовлении клеевых смол типа ДФК, преобладают двухатомные фенолы, скорость реакции которых с формальдегидом значительно выше скорости реакции одноатомных фенолов. В связи с тем появляется необходимость урегулирования скорости и глубины реакции поликонденсации, что может быть достигнуто с помощью соединений, реагирующих или образующих стойкие молекулярные комплексы с основными компонентами, участвующими в реакции поликонденсации. В качестве такой прибавки выгодно отличается капролактама, который образует многочисленные молекулярные соединения с полярными молекулами, реагирует с формальдегидом и может выступать в качестве инертной концевой группы в реакции поликонденсации одно- и двухатомных фенолов с формальдегидом. Фенолформальдегидные клеи, изготовленные с участием капролактама, отличаются очень хорошими технологическими свойствами [1] и, следовательно, представляют значительный практический интерес.

Хотя реакции капролактама с гидроксиметиленовыми производными представляют основной интерес, эти реакции относительно сложны и ещё мало изучены. В качестве модели реакций капролактама в процессе поликонденсации и для установления структуры образующихся соединений более целесообразно исследование высокотемпературного поведения диметил-*п*-крезола (ДМК) в чистом виде и в присутствии капролактама.

В классических исследованиях Каммерера, Гульча и др. [2-6] обнаружено, что реакция *п*-алкилфенолов с формальдегидом приводит к образованию, в зависимости от условий опыта, линейного или циклического поликонденсата с метиленовыми или диметиленэфирными мостиками между орто-положениями ароматических ядер. Простейший поликонденсат с полностью линейной структурой и с высоким содержанием диметиленэфирных мостиков образуется из ДМК при поликонденсации в расплаве при 130 °С. При этом содержание в полимерной молекуле именно диметиленэфирных групп было доказано с помощью элементарного анализа, баланса выделяющегося формальдегида при повышении температуры смолы выше 130 °С, и бромированием [5]. Спектроскопическое исследование образующихся соединений значительно облегчалось синтезом целого гомологического ряда линейных и циклических олигомерных производных *п*-крезола с метиленовыми мостиками между ароматическими ядрами [2,5]. С помощью ИК-спектров охарактеризованы линейные орто-поликонденсаты *п*-крезола, содержащие в молекуле до девяти ароматических колец, соединенных метиленовыми мостиками [2]. Кроме того, с помощью УФ- и ИК-спектров охарактеризованы 21 многоядерных модельных соединений, производных *п*-крезола с частично или полностью метилированными гидроксильными группами [6].

Экспериментальная часть

Диметил-*п*-крезол (ДМК) был синтезирован из предварительно очищенного *п*-крезола по [7] и перекристаллизован дважды из этилацетата. Т. пл. 131 °С, молекулярный вес 172,

элементарный анализ С 64,5 %, Н 7,2 %. Содержание гидроксильных групп в молекуле (ацетилированием в пиридине) 3,0.

Поликонденсацию ДМК провели в круглодонной колбе с обратным холодильником и мешалкой на металлической бане при 130 °С в течение 6 часов. В тех же условиях провели реакции поликонденсации ДМК в присутствии капролактама (КЛ). Высушенным при 40 °С в вакууме при 10 мм рт. ст. смолам определили молекулярные веса эбуллиоскопическим методом в ацетоне [8] (таблица I).

Т а б л и ц а I

Свойства изготовленных смол

№	С м о л а	Средний молекулярный вес
I	ДМК	1370
II	ДМК:п-крезол (1:1)	420
III	ДМК-КЛ (1:1) и	290
III	после экстракции водой	674

Поликонденсат (III) смеси ДМК с КЛ освобожден от непрореагированного КЛ 10-кратным экстрагированием бензольного раствора смолы водой при 40 °С и высушен в вакууме при 10 мм рт. ст.

Все полученные смолы подвергались спектроскопическому анализу без разделения отдельных олигомеров. С помощью ИК-спектроскопии и спектров ЯМР углерода-13 были установлены основные структуры полученных соединений, в частности характер замещения ароматического цикла и состав алифатических мостиков между циклами. При этом более чувствительная ИК-спектроскопия оказалась особенно ценной для установления присутствия примесей и для следования за процессом экстракции смолы, а ЯМР на ядрах углерода-13 при установлении средней структуры образующихся поликонденсатов.

Все ИК-спектры были сняты на спектрофотометре типа UR-X с применением суспензий смол в парафиновом и в полифто-

рированном парафиновом (KEL-F-3) масле, а в случае растворимых образцов также растворов в бензоле и тетрахлолметане. Спектры ЯМР ^{13}C были сняты при естественном содержании этого изотопа на частоте 15,1 Мгц на универсальном спектрометре, работающем по методу разделения времени [9] с накоплением спектра в ферритовой памяти многоканального анализатора типа LP 4050 (Нокия). В качестве растворителей применяли ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО) и бензол. Все сдвиги измерены в м.д. от внешнего стандарта - тетраметилсилана (ТМС) в сторону слабого поля (δ -шкала). При этом допущено, что $\delta_{\text{ТМС}} - \delta_{\text{CS}_2} = 193,1$ м.д. и $\delta_{\text{ТМС}} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 129,0$ м.д.

Обсуждение результатов

ИК-спектр суспензии поликонденсата чистого ДМК (I) содержит следующие характерные полосы, отнесение которых определено по [10-12]: 780 см^{-1} и плечо при 765 см^{-1} , 880 см^{-1} (872 см^{-1} в бензольном растворе) - внеплоскостные деформационные колебания изолированной связи $=\text{CH}$ ароматического кольца γ ($=\text{CH}$); 1003 и 1075 см^{-1} (1083 см^{-1} в бензольном растворе) - характерные полосы для валентных колебаний метилольных и оксиметиленовых групп ν (CH_2OH) и ν (CH_2O). В области $1000-1175\text{ см}^{-1}$ появляются также полосы плоскостных деформационных колебаний ароматических ($=\text{CH}$) связей β ($=\text{CH}$). В эту область включается полоса при 1165 см^{-1} . Дублет при 1235 и 1250 см^{-1} связан с деформационными колебаниями ассоциированного фенольного гидроксила δ' (OH) и валентными колебаниями фенольного гидроксила ν ($=\text{C-O}$). 1300 , 1360 , 1380 , 1487 см^{-1} (в случае п-крезола последняя полоса появляется при 1518 см^{-1}) и 1620 см^{-1} (в спектре п-крезола 1603 и 1618 см^{-1}) связаны с валентными колебаниями ароматического кольца ν (C=C) и частично с деформационными колебаниями гидроксильных групп в области от 1300 до 1450 см^{-1} .

Полное отсутствие в спектре поликонденсата характерной для 1,4-дизамещенного ароматического кольца полосы п-крезола γ ($=\text{CH}$) при 817 см^{-1} указывает на отсутствие в смоле (I) свободного п-крезола. Высокое содержание гидроксильных

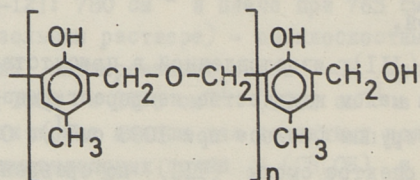
групп (II, 4 OH/моль) наряду с отсутствием полосы при 817 см^{-1} и присутствием полосы при 1003 см^{-1} указывает на присутствие метилольных групп в качестве концевых групп в смоле (I). Интенсивность поглощения при 1600 см^{-1} сильно понижена, что также указывает на высокую степень замещения ароматических ядер в поликонденсате. Средний молекулярный вес 1370 позволяет предполагать, что в одной макромолекуле содержится до девяти крезольных ядер. При этом полоса при 1075 см^{-1} соответствует диметиленэфирным группам в смоле и доказывает их массовое присутствие. В спектрах полимергомологов п-крезола с метиленовыми мостиками между ароматическими ядрами отсутствуют полосы в этой характерной для появления полос простозэфирной связи в области 1050 до 1100 см^{-1} [2].

При поликонденсации смеси (II) ДМК-п-крезол 1:1 образуется смола с пониженным молекулярным весом в связи с присутствием в смоле свободного п-крезола, но с той же основной структурой.

В смоле (III), изготовленной в присутствии КЛ, также наблюдаются в малом количестве непрореагированные метилольные концевые группы (полоса при 1003 см^{-1}). Основные новые полосы в ИК спектре смолы (III) по сравнению со спектром смолы (I) были обнаружены при 980, 1140, 1195 и 1295 см^{-1} . Эти новые полосы не совпадают с интенсивными полосами в спектрах КЛ, метилолкапролактама и метилендикапролактама [14]. Можно предполагать, что в данных условиях поликонденсации оставшийся в смоле (III) после экстракции капролактама химически связан в структуру смолы. При этом интенсивность новых полос поглощения в спектрах смолы (III) увеличивается во времени по мере протекания процесса поликонденсации. В положениях этих новых полос наблюдается некоторое сходство с полосами поглощения в спектрах смол на базе резорцина [13].

Основной интерес в спектрах углерода-13 исследованных смол представляют резонансы в области метиленовых групп, позволяющие сделать однозначные выводы о структуре соединительных мостиков между кольцами, и ароматическая область, очень характерная для определения степени и характера заме-

щения ароматических ядер. В ЯМР спектре ^{13}C ДМК наблюдается характерный для метилольных групп сдвиг 62,0 м.д. от ТМС в ацетоне и 61,5 м.д. в ДМСО. При образовании простозфирной связи типа $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ метиленовые углеродные атомы дают резонанс в ещё более нижом поле. Соответствующий сдвиг метиленовых групп в дибензиловом эфире равен 72,2 м.д. в чистой жидкости. Интенсивный пик при 68,9 м.д. в углеродном спектре ЯМР поликонденсата (I) (фиг. 1) соответствует резонансу метиленовых углеродов в диметиленэфирных мостиках. Кроме того, в спектре наблюдается слабый пик концевых метилольных групп при 63,2 м.д. Другой слабый пик (плечо)эфирных мостиков перед концевыми ароматическими ядрами слегка сдвинут в сторону слабого поля от сильного пика 68,9 м.д. Слабые резонансы в области от 38 до 43 м.д. указывают на весьма малое (10 %) содержание незфирных метиленовых мостиков в смоле. Таким образом, на основе ИК- и ЯМР-спектров, поликонденсат (I) имеет весьма регулярную структуру типа:

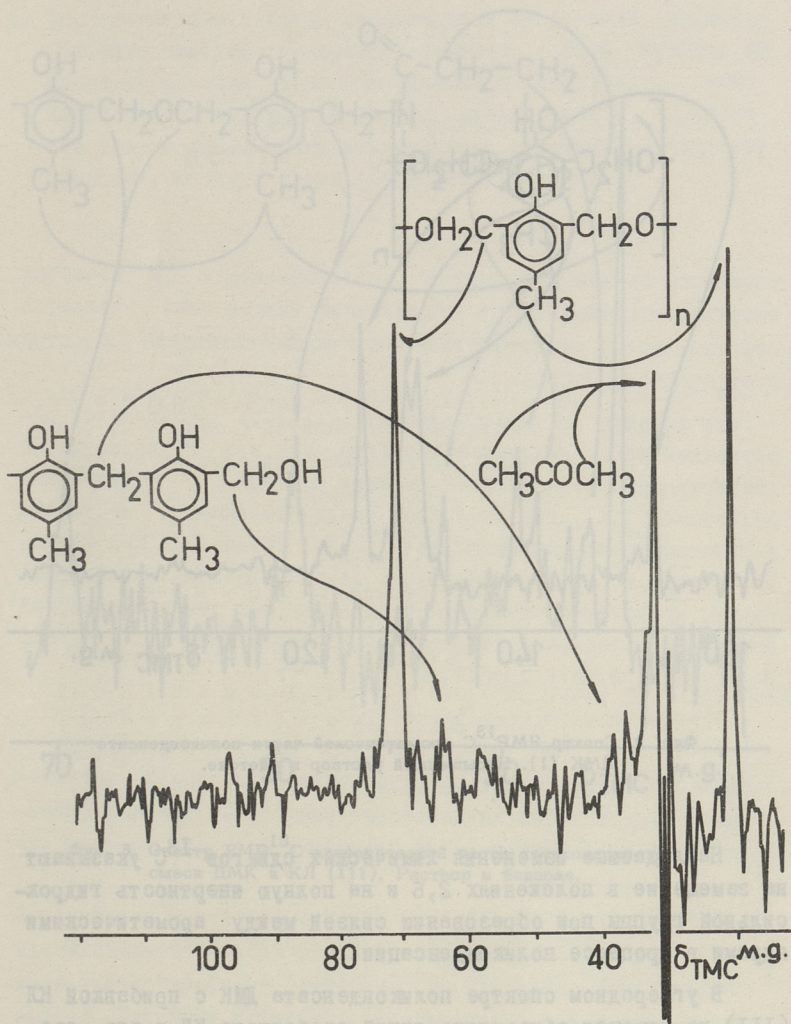


Однородность структуры поликонденсата (I) также иллюстрируется простотой спектра ароматических углеродных атомов и малым расширением соответствующих пиков (фиг. 2). Интересно отметить, что наблюдаемые сдвиги лишь мало отличаются от сдвигов ароматических углеродов в ДМК.

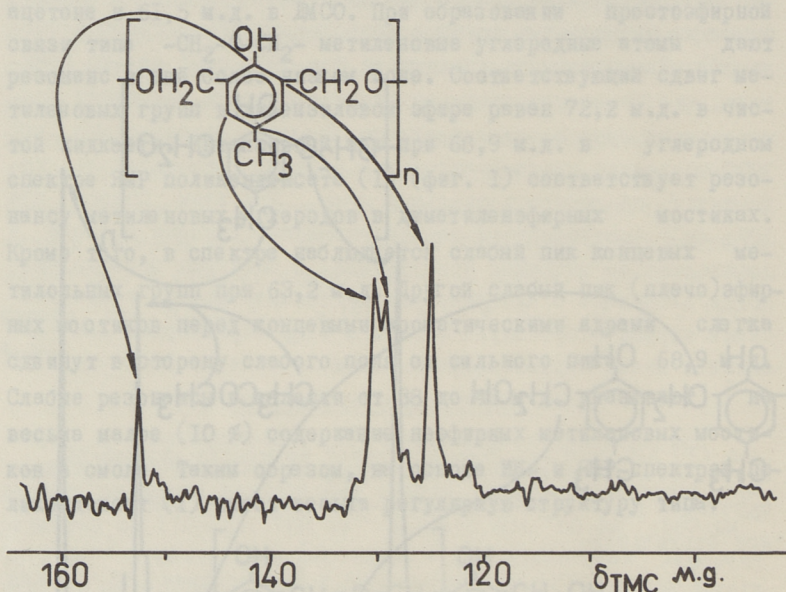
Т а б л и ц а 2

Химические сдвиги ^{13}C ароматических углеродных атомов ДМК и его поликонденсата (I)

Углеродный атом	ДМК	Поликонденсат ДМК (I)
C_1	151,7	152,7
C_2, C_6	127,5	124,7
C_3, C_5	127,5	130,1
C_4	128,1	129,0



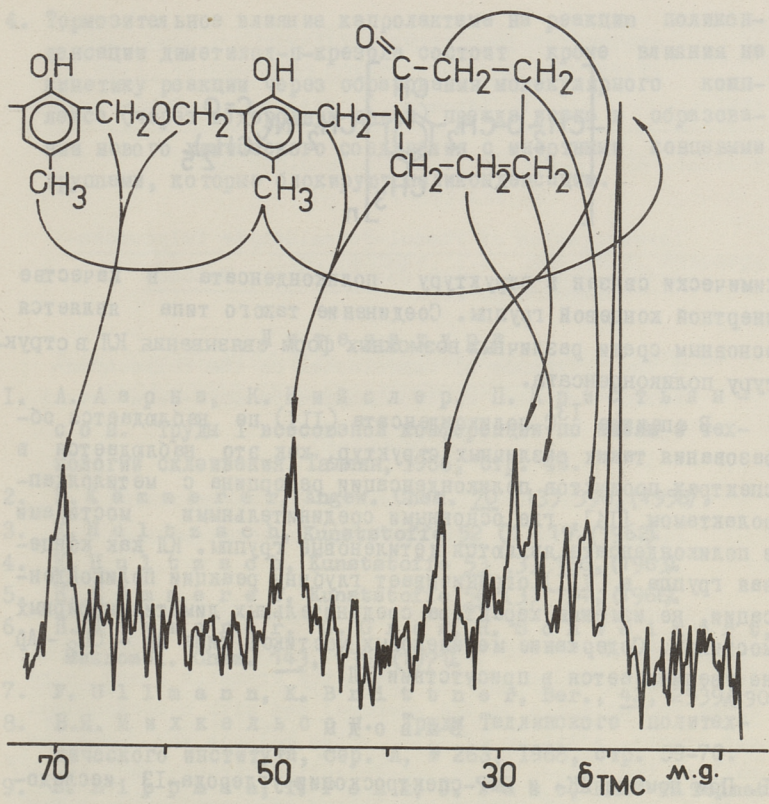
Фиг. 1. Спектр ЯМР ^{13}C алифатической части поликонденсата ДМК (1). Раствор в ацетоне.



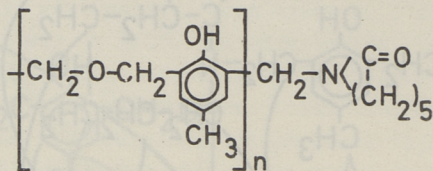
Фиг. 2. Спектр ЯМР¹³C ароматической части поликонденсата ДМК (1). Насыщенный раствор в ацетоне.

Наблюдаемые изменения химических сдвигов ¹³C указывают на замещение в положениях 2,6 и на полную инертность гидроксильной группы при образовании связей между ароматическими ядрами в процессе поликонденсации.

В углеродном спектре поликонденсата ДМК с прибавкой КЛ (III) не удается обнаружить линий свободного КЛ и его соединений с формальдегидом. На основе присутствия в спектре сильных линий с двойной интенсивностью при 48,9 м.д. (в бензоле) и 47,9 м.д. (в ДМСО, широкая, неоднородно расширенная полоса) можно считать доказанным образование соединения следующей структуры с метиленовой группой между ароматическим кольцом и азотом КЛ, где КЛ



Фиг. 3. Спектр ЯМР¹³С алифатической части поликонденсата смеси ДМК и КЛ (111). Раствор в бензоле.



химически связан в структуру поликонденсата в качестве инертной концевой группы. Соединение такого типа является основным среди различных возможных форм связывания КЛ в структуру поликонденсата.

В спектре ^{13}C поликонденсата (III) не наблюдается образования таких различных структур, как это наблюдается в спектрах продуктов поликонденсации резорцина с метилолкапролактамом [I4], где основными соединительными мостиками в поликонденсате являются метиленовые группы. КЛ как концевая группа в (III) ограничивает глубину реакции поликонденсации, не изменяя характера соединительных диметиленэфирных мостиков. Содержание метиленовых мостиков типа $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ не увеличивается в присутствии КЛ.

В ы в о д ы

1. При помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии углерода-13 исследованы продукты поликонденсации диметил-о-п-крезола и смеси диметил-о-п-крезол:капролактама с молярным соотношением компонентов 1:1.
2. Из диметил-о-п-крезола при 130°C образуется поликонденсат, содержащий до 9 ароматических ядер в макромолекуле с концевыми метилольными группами. Основными соединительными звеньями в поликонденсате являются диметиленэфирные мостики ($\sim 90\%$). Содержание метиленовых мостиков весьма малое ($\leq 10\%$).
3. Диметил-о-п-крезол в смеси с капролактамом конденсируется таким же образом, как и в отсутствие капролактама. Часть капролактама химически связывается через метиленовые мостики к молекулам поликонденсата диметил-о-п-крезола в качестве концевых групп.

4. Тормозительное влияние капролактама на реакцию поликонденсации диметил-*o*-крезола состоит кроме влияния на кинетику реакции через образования молекулярного комплекса (через водородную связь) прежде всего в образовании нового химического соединения с инертными концевыми группами, которые блокируют поликонденсацию.

Л и т е р а т у р а

- I. А. А арна, К. К и й с л е р, П. К р и с т ь я н с о н. Труды I всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания, Таллин, 1966, стр. 43.
2. Н. К ä м м е р е р, *Angew. Chem.* 70 (13) 390, (1958).
3. К. Н u l t z s c h, *Kunststoffe* 52 (1) 19, (1962).
4. К. Н u l t z s c h, *Kunststoffe* 53 (3) 166, (1963).
5. Н. К ä м м е р е р, *Kunststoffe* 56 (3) 154, (1966).
6. Н. К ä м м е р е р, G. G r o s, H. S c h w e i k e r t, *Makromol. Chem.* 143, 135, (1971).
7. F. U l l m a n n, K. B r i t t n e r, *Ber.*, 42, 2539, (1909).
8. В. Я. М и х к е л ь с о н. Труды Таллинского политехнического института, сер. А, № 263, 1968, стр. 59-70.
9. E. L i r p h a a, T. P e h k, J. P a s t, *ENSV TA Toimet., Füüs. Matem.*, 16, 345, 1967.
- IO. Л. Б е л л а м и. Инфракрасные спектры молекул, М., 1957.
- II. H. S z u m a n s k i, *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1964.
12. H. S z u m a n s k i, *Interpreted Infrared Spectra*, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1967.
13. X. В. Л и п п м а а, Т. И. П е х к, К. Р. К и й с л е р, П. Г. К р и с т ь я н с о н. См. наст. сб., стр. 93.
14. X. В. Л и п п м а а, Т. И. П е х к, К. Р. К и й с л е р, П. Г. К р и с т ь я н с о н. См. наст. сб., стр. 109.

H. Lippmaa, K. Kiisler, T. Pehk

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods

I The Influence of Caprolactam on the Polycondensation Reaction of 2,6-Dihydroxymethyl-para-Cresol (DMC)

Summary

On thermal polycondensation (6h at 130 °C) DMC gives a product of very regular molecular structure with dimethylene ether (90%) bridges between the aromatic rings (nine rings per molecule on the average) and with hydroxymethyl end groups. Addition of caprolactam reduces the rate as well as the degree of polycondensation through the formation of inert end groups consisting of caprolactam rings connected to the aromatic rings through methylene bridges.

УДК 678.632'523'21 + 547.466.3 : 543.422.4 +
+ 543.422.23

Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, К.Р. Кийслер,
П.Г. Кристьянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИКОН-
ДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение II

Поликонденсаты резорцина и 5-метилрезорцина и
влияние прибавки капролактама на их структуру

При изучении реакции поликонденсации фенолов с формальдегидом, при определении структурных элементов и функциональных групп и при исследовании процессов старения смол неоднократно воспользовались спектроскопическими методами. В течение последних десяти лет методом протонного магнитного резонанса изучены некоторые образцы новолачных смол [1, 2, 3]. Из-за сложности исследуемых систем и соответствующих спектров не удалось выяснить структуры исследованных смол полностью, а только определить содержание различных функциональных групп, соединяющих ароматические ядра через орто- и пара-положения. Дополнительную информацию при этом получили изучением спектров ацетилированных смол, особенно при идентифицировании полос, принадлежащих кислородсодержащим структурным элементам [1]. Из-за плохой растворимости фенолформальдегидных смол пришлось в отдельных случаях пользоваться специальными растворителями, например, $AsCl_3$, который в некоторых случаях способствует дальнейшей поликонденсации смолы. В типичном новолаке определили количественное содержание о-п, п-п и о-о метиленовых мостиков при помощи ПМР-спектроскопии [4] и оценили изомерный состав новолака комбинированным методом с применением ИК- и ПМР-спектроско-

пии [5]. В другой работе определили изомерный состав фенолформальдегидного резина [6].

Фенолформальдегидные смолы на базе двухатомных фенолов типа резорцина мало изучены. При помощи ИК-спектроскопии изучались резорцинформальдегидные смолы, полученные некаталитически с молярным соотношением формальдегид:резорцин 0,3 до 0,7 [7]. В этой работе пришли к выводу, что соотношение оптических плотностей двух дублетных полос поглощения линейно зависит от первоначального соотношения реагентов. При помощи полученных калибровочных кривых делали выводы о структуре резорциновых смол, синтезированных в присутствии различных катализаторов. Употребленные при этом ИК-полосы были: дублет при 1170 и 1150 см^{-1} (принадлежность неясная) и дублет при 980 и 960 см^{-1} . Из них полоса 960 см^{-1} принадлежит непрореагировавшему резорцину (полоса неплоских деформационных колебаний γ ($=\text{CH}$) незамещенной изолированной связи ($=\text{CH}$) в ароматическом ядре и полоса 980 см^{-1} по мнению авторов [7] характеризует 4- и 4,6-замещенные производные резорцина (сдвиг полосы 960 см^{-1} до 980 см^{-1} в поликонденсате резорцина).

Целью настоящей работы было исследование с применением ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C структуры смол, синтезированных из двухатомных фенолов типа резорцина с формальдегидом и смол, синтезированных в тех же условиях в присутствии капролактама.

Экспериментальная часть

Смолы из резорцина и 5-метилрезорцина с формалином с молярным соотношением фенол:формальдегид (ФА) 1:0,55 были синтезированы из очищенных фенолов с прибавлением 35 % формалина при 30 $^{\circ}\text{C}$ при смешивании в течение 30 минут. Затем смеси выдерживались 24 часа при 60 $^{\circ}\text{C}$. В случае синтеза смол с прибавкой капролактама (КЛ) молярное соотношение фенол:ФА:КЛ составлялось 1:0,55:0,75. Формалин прибавлялся к предварительно сплавленной смеси фенола и капролактама при 55 $^{\circ}\text{C}$ при смешивании в течение 30 минут, после чего смеси выдерживались 24 часа при 60 $^{\circ}\text{C}$.

Пробы смол подвергались экстракции водой (дважды с пятикратным количеством) при 40 °С. После удаления воды пробы высушивались в вакууме при 20 мм. рт. ст. при 40 °С. Водные экстракты экстрагировались этиловым эфиром. Остаток и эфирный экстракт были высушены в вакууме.

Т а б л и ц а I

Молекулярные веса смол определены эбуллиоскопически в ацетоне [8]

№	Смола	Средний молекулярный вес	
		до экстракции	после экстракции
I	Резорцин - ФА	360	472
II	Резорцин - ФА - КЛ	207	214
III	5-метилрезорцин - ФА	374	436
IV	5-метилрезорцин - ФА - КЛ	230	нерастворим в ацетоне

Методика спектроскопических измерений описана в сообщении I в настоящем сборнике. ИК-спектры некоторых смол сняли в растворе ацетона.

Обсуждение результатов

Основные полосы в ИК-спектре резорциновой смолы (I): 840 см^{-1} (частично резорцин), 967 см^{-1} (резорцин) и 980 см^{-1} γ ($=\text{CH}$); 1030 см^{-1} низкой интенсивности, указывает на содержание очень малого количества метилольных концевых групп; 1090 см^{-1} - β ($=\text{CH}$) (весьма интенсивные полосы в области 1000 до 1175 см^{-1} для алкилзамещенных одно- и двухатомных фенолов [9]); дублет 1150 и 1170 см^{-1} (частично резорцин) - δ' (ОН) и ν ($=\text{C}-\text{O}$) соответственно. За счет поликонденсации резорцина с уменьшением числа незамещенных ($=\text{CH}$) связей в фенольном ядре в спектре смолы исчезнут полосы γ ($=\text{CH}$) трех рядом расположенных ($=\text{CH}$) связей ароматического ядра при 740 и 775 см^{-1} и полосы ν ($\text{C}=\text{C}$) ароматического ядра в области 1300 до 1600 см^{-1} сдвинуты в сторону больших частот по сравнению со спектром резорцина.

Появление полос резорцина в спектре смолы (I) и полос, характеризующих смолу в спектрах экстрактов, указывает на малую селективность экстракции в данных условиях.

При поликонденсации резорцина с ФА в присутствии КЛ не получается твердого продукта. Смола (II) высокой вязкости имеет даже после экстракции низкий молекулярный вес, который в основном обусловлен содержанием свободных исходных реагентов в смоле. Водный экстракт представляет собой практически чистый КЛ. Эфирный экстракт содержит в основном резорцин, а также смолу и следы КЛ. Полосы КЛ в ИК-спектре смолы (II) мешают исследованию полос смолы и сравнению их интенсивностей с полосами в спектре смолы (I) ввиду их перекрывания. Новая по сравнению со спектром смолы (I) полоса при 1108 см^{-1} в виде плеча на полосе 1090 см^{-1} не принадлежит капролактаму, метилолкапролактаму или метилдикапролактаму и может указывать на различную структуру смолы (II) по сравнению со смолой (I) в связи с содержанием химически связанного капролактама или различного изомерного состава. Из спектров смол (I) и (II) и из различий в молекулярных весах следует, что смола (II) теряет при экстракции гораздо меньше продуктов поликонденсации, чем смола (I).

В ИК-спектрах смол (III) и (IV) из 5-метилрезорцина наблюдаются аналогичные резорциновым смолам закономерности. Основные различия по сравнению со смолами (I) и (II) в том, что содержание свободного резорцинового компонента гораздо меньше в (III) и (IV). Растворимая при экстракции в воде часть пробы перешла полностью в эфирный экстракт, который состоит в основном из 5-метилрезорцина, но содержит также некоторые компоненты смолы. Как и в случае смол (I) и (II) можно предположить малое содержание метилольных концевых групп в (III) и (IV) по полосам в области 1000 до 1100 см^{-1} . В отличие от спектра смолы (II), спектр смолы (IV) не содержит новых полос из-за прибавки капролактама. В структуре смол из обоих исследуемых фенолов влияние капролактама в основном состоит в изменении изомерного состава полученных поликонденсатов, что в ИК-спектрах отражается в изменениях интенсивностей соответствующих полос. Сравнительный анализ

интенсивностей полос в ИК-спектрах затруднен ввиду перекрытия полос смол с полосами капролактама.

Наиболее достоверные данные о структуре поликонденсационных смол получаются на основе ЯМР-спектров ядер углерода-13 в этих соединениях. При интерпретации углеродных спектров смол, приготовленных на базе резорцина и 5-метилрезорцина, основой могут служить те же соединения и их метилпроизводные [9-12], а также соединения с метиленовыми мостиками между ароматическими ядрами, см. табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Химические сдвиги ядер ^{13}C в модельных соединениях

Соединения	Химический сдвиг ^{13}C , м.д. от тетраметилсилана							
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH ₃	CH ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Фенол	155,5	114,6	128,8	119,5	128,8	114,6		
Резорцин	157,6	102,7	157,6	107,4	130,3	107,4		
2-метилрезорцин	155,6	111,7	155,6	107,5	126,3	107,5	7,7	
4-метилрезорцин	155,3	102,9	155,3	115,8	130,9	106,5	14,2	
5-метилрезорцин	157,3	99,8	157,3	108,1	140,7	108,1	20,5	
Анизол	159,8	113,9	129,6	120,5	129,6	113,9	54,3	
Диметилловый эфир резорцина	160,8	100,4	160,8	106,0	129,6	106,0	54,3	
Дибензиловый эфир								72,2
Диметил-п-крезол	151,7	127,5	127,5	128,1	127,5	127,5	20,4	62,0
Дифенилметан								41,9
Дибензил								37,4
9,10-дигидроантрацен								35,9
Флуорен								36,5

Из этой таблицы следует, что введение в ядро резорцина метильных (или метиленовых) групп в различные положения ведет к весьма закономерным изменениям химических сдвигов ядер углерода этого ароматического кольца. В месте замещения наблюдается парамагнитный сдвиг на $9^{\pm 1}$ м.д. В мета-положениях от нового углеводородного заместителя заметного

Появление новых резорцинов в спектре смол (I) и полос эффекта нет, в пара-положении влияние всегда диамагнитное (на 3 до 4 м.д.) и в орто-положениях от нового заместителя влияние также слабое (не более 2 м.д.). Характерно изменение химического сдвига замещенного углеродного атома фенола при метилировании фенольного гидроксила, наблюдается парамагнитный сдвиг на 3 до 4 м.д. Таким образом, более высокие значения химических сдвигов ароматических углеродных атомов в спектрах смол указывали бы на образование простозэфирных связей с гидроксильными группами применяемого фенола. Важное место при исследовании структуры фенольных поликонденсатов занимают метиленовые группы, связывающие ароматические кольца. Из таблицы 2 следует, что ожидаемый сдвиг метиленового углерода между незамещенными ароматическими ядрами составляет 42 м.д. Конечно, несвязанные 1,4-взаимодействия с близко расположенными заместителями ведут к некоторому дополнительному диамагнитному сдвигу. Величина этого сдвига может быть оценена из сравнения сдвигов метильных углеродных атомов в 5-метилрезорцине, 4-метилрезорцине и 2-метилрезорцине и составляет примерно 6 м.д. на одну гидроксильную группу. Так, в присутствии одного орто-заместителя ожидается сдвиг метиленового углеродного атома 36 м.д. и при двух орто-заместителях 30 м.д. Дальнейшее замещение ведет к сдвигу 24 м.д. при 2,4-поликонденсации и 18 м.д. в случае менее вероятной 2,2-поликонденсации. Также характерными являются химические сдвиги метиленовых углеродных атомов в метилольных концевых группах (62 м.д.) и в диметиленэфирных мостиках (72 м.д.). Очень широкий диапазон ожидаемых химических сдвигов метиленовых углеродных атомов несомненно способствует интерпретации структуры поликонденсационных смол на основе спектров ядерного магнитного резонанса углерода-13.

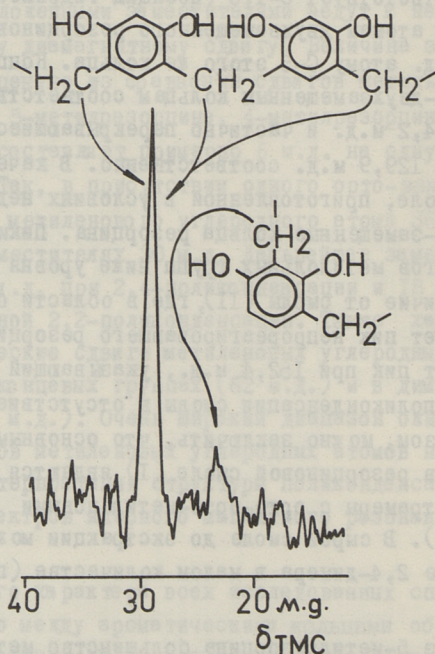
Из общего характера всех исследованных спектров смол вытекает, что между ароматическими кольцами образуются, в отличие от реакции поликонденсации менее реактивного гидроксibenзола, в основном только метиленовые мостики. В области 63 до 73 м.д. нет резонансов заметной интенсивности и диметиленэфирные связи должны иметь лишь совсем второстепенное значение. В то же время из химических сдвигов аромати-

ческих углеродных атомов вытекает, что гидроксильные группы самого резорцина являются инертными и не образуют эфирных связей в реакциях с метилольными группами.

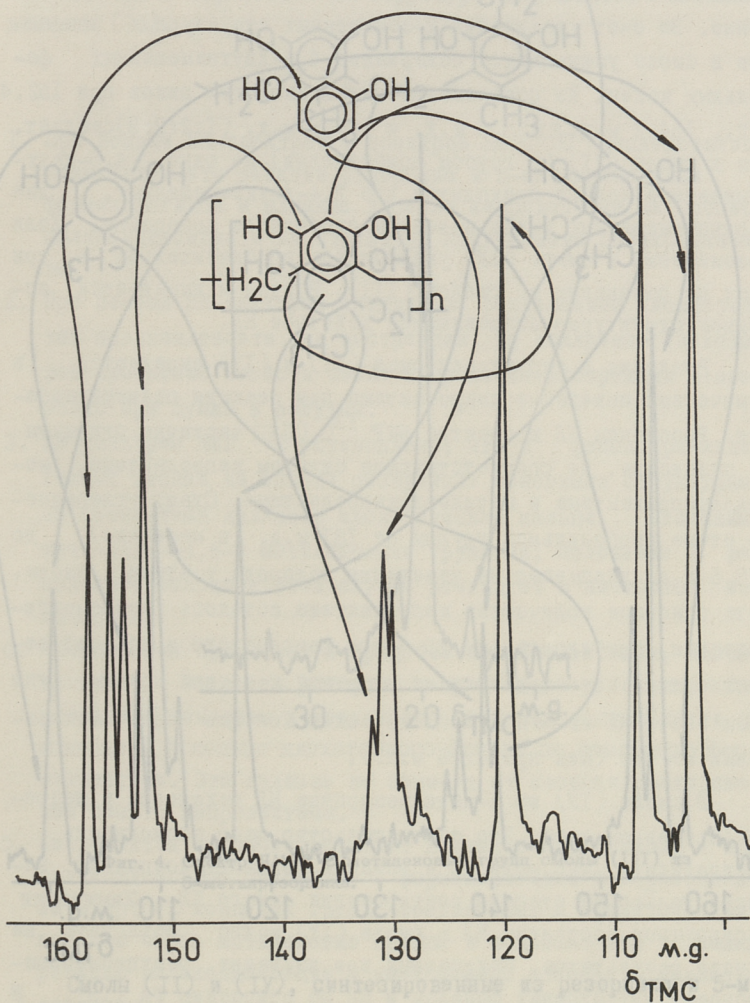
Относительно несложный спектр ароматических углеродных атомов резорциновой смолы (I) (фиг. 2) указывает на сравнительно регулярную структуру смолы с преобладанием орто-орто (4,6)-замещения с некоторым, но малым участием 2,4-замещения (пики при 154,2 м.д. (фиг. 2) и особенно при 23,3 м.д. (фиг. I). Однократному 4-замещению соответствует пик при 155,6 м.д. и пространственно затрудненное 2,2-замещение отсутствует полностью. Хотя сдвиги 4,6-диалкилрезорцинов не были измерены, можно считать, что интенсивный пик при 119,8 м.д. соответствует 4,6-положениям двухзамещенного кольца резорцина (сдвиг C-4 в 4-пропилрезорцине составляет 120,7 м.д. [II]). Пик при 152,4 м.д. соответствует C-1,3 (носящим гидроксильные группы) углеродным атомам двухзамещенного резорцинового кольца, и пик 131,8 м.д. атому C-5 этого же кольца. Концевым 4-замещенным и 2,4-двухзамещенным кольцам соответствуют пики 155,6 м.д., 154,2 м.д. и частично перекрывающиеся пики в области 131,8 до 129,9 м.д. соответственно. В качестве концевых групп в смоле, приготовленной в условиях недостатка ФА, присутствуют 4-замещенные кольца резорцина. Пики в области появления сдвигов метилольных групп ниже уровня шума спектрометра. В отличие от смолы (II), где в области от 150 до 160 м.д. преобладает пик непрореагировавшего резорцина, в смоле (I) преобладает пик при 152,4 м.д., указывающий на более глубокую степень поликонденсации смолы в отсутствие капролактама. Таким образом, можно заключить, что основными структурными элементами в резорциновой смоле (I) являются три- и главным образом тетрамеры с орто-орто-метиленовыми мостиками (4,6-замещение). В сырой смоле до экстракции можно предполагать содержание 2,4-димера в малом количестве (пик при 23,3 м.д.).

В смоле из 5-метилрезорцина большинство метиленовых мостиков также находятся в 4,6-положениях. Соответствующий сдвиг углеродных атомов 4,6-двухзамещенных и 4-монозамещенных ароматических колец 117,5 м.д. (фиг. 3). Пик метиленовых мости-

ков смолы при 19,6 м.д. почти совпадает с сигналом метильных групп 5-метилрезорцина при 20,4 м.д. (фиг. 4). Слабый пик при 15,6 м.д. соответствует 2,4- (или даже 2,2-) замещению ароматических колец. Свободному положению 2 ароматического кольца соответствует сдвиг при 100,5 м.д. и углеродному атому свободного орто-положения концевых 5-метилрезорциновых колец сдвиг при 109,8 м.д. Ароматические углеродные атомы, носящие гидроксильные группы, имеют в случае монозамещенных колец сдвиг при 155,3 м.д. и в случае 4,6-замещения при 153,4 м.д. Степень поликонденсации этой смолы очень низка, преобладают тримеры с 4-замещенными кольцами 5-метилрезорцина в качестве концевых групп, пик которого при 155,3 м.д. отличается наибольшей интенсивностью.

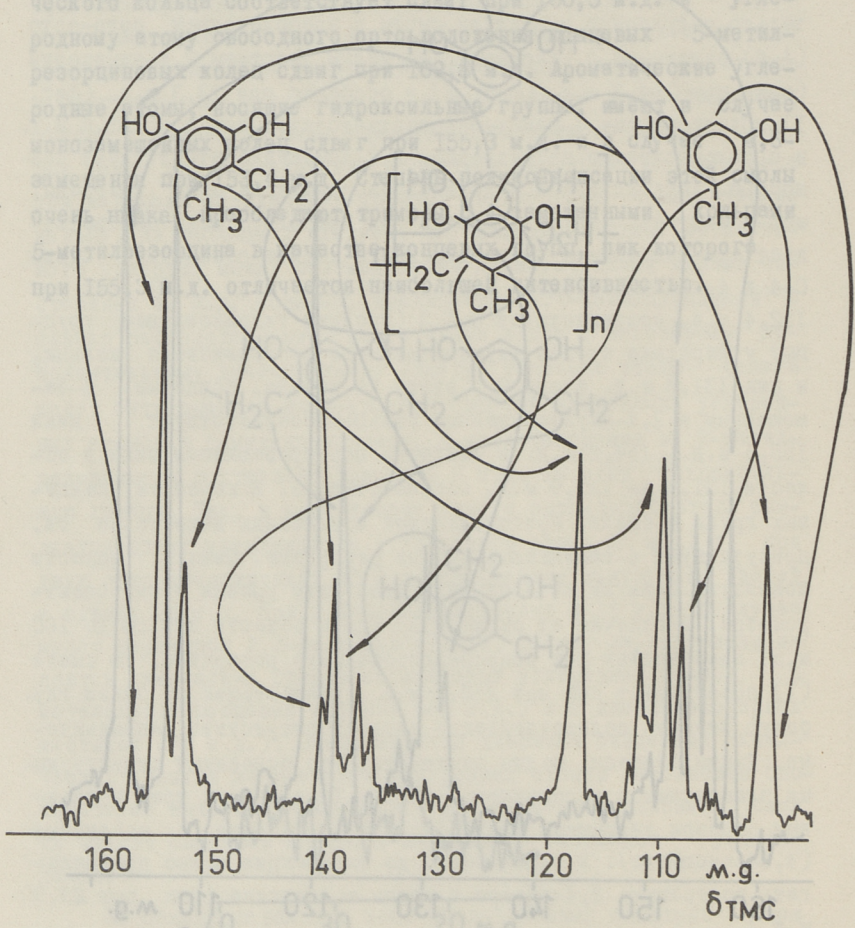


Фиг. 1. Спектр ЯМР ^{13}C метиленовых групп резорцинформальдегидной смолы (1).

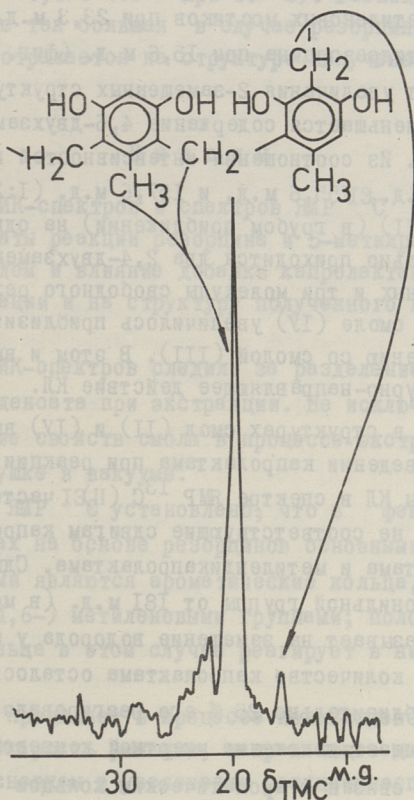


Фиг. 2. Спектр ЯМР ^{13}C ароматической части резорцинформальдегидной смолы (1).

ков смолы при 19,6 м.д. почти совпадает с сигналом метильных групп 5-метилрезорцина при 20,4 м.д. (фиг. 4). Сильный пик при 15,6 м.д. соответствует 2,4- (или даже 2,2-) замещению ароматических колец. Сходному положению 2 ароматического кольца соответствует сигнал при 10,5 м.д. углеродному атому свободного ароматического кольца.



Фиг. 3. Спектр ЯМР ^{13}C ароматической части смолы (111) из 5-метилрезорцина.



Фиг. 4. Спектр ЯМР¹³C метиленовых групп смолы (111) из 5-метилрезорцина.

Смолы (II) и (IV), синтезированные из резорцина и 5-метилрезорцина, в присутствии капролактама отличаются более высоким содержанием непрореагированных фенолов, что указывает на более медленную реакцию и на более низкую степень поликонденсации. Общим при поликонденсации обоих фенолов в присутствии КЛ является увеличение в поликонденсате содержания

замещенных в положении 2 фенольных колец. В случае резорцина увеличивается в ЯМР спектре ^{13}C интенсивность пика соответствующих метиленовых мостиков при 23,3 м.д. (фиг. 1) и в случае 5-метилрезорцина при 15,6 м.д. (фиг. 4) соответственно. За счет увеличения 2-замещенных структурных элементов в смоле уменьшается содержание 4,6-двухзамещенных фенольных колец. Из соотношения интенсивностей пиков при 152,4 м.д., 154,2 м.д., 155,6 м.д. и 157,6 м.д. (1:2:2:3) следует, что в смоле (II) (в грубом приближении) на одно 4,6-двухзамещенное кольцо приходится два 2,4-двухзамещенных, два 4-однозамещенных и три молекулы свободного резорцина. Доля 2-замещения в смоле (IV) увеличилось приблизительно в три раза по сравнению со смолой (III). В этом и выражается основное структурно-направляющее действие КЛ.

Различия в структурах смол (II) и (IV) выражаются в химическом поведении капролактама при реакции поликонденсации. Резонансы КЛ в спектре ЯМР ^{13}C (II) частично сдвинуты на положения, не соответствующие сдвигам капролактама, метилолкапролактама и метилендикапролактама. Сдвиг углеродного атома карбонильной группы от 181 м.д. (в метаноле) до 178,6 м.д. указывает на замещение водорода у атома азота. Хотя основное количество капролактама осталось непрореагированным, приблизительно 25 % его реагировало и по всей вероятности занимает положение инертной концевой группы, где атом азота КЛ связан с ароматическим кольцом через метиленовый мостик (пик при 47,6 м.д.).

В смоле (IV) из 5-метилрезорцина КЛ находится в непрореагированном виде. Это обстоятельство дает возможность предполагать, что роль КЛ в реакции поликонденсации не зависит только от степени реагирования самого КЛ. Химически несвязанное состояние КЛ в смоле (IV) можно объяснить на основе результатов, полученных при изучении реакционной способности двухатомных фенолов и КЛ по отношению ФА [13]. В случае конкурирующих реакций в смеси с молярным соотношением, где ФА гораздо меньше, чем фенола и амида, с ФА предпочтительно реагирует 5-метилрезорцин, имеющий очень высо-

кую константу скорости ($k = 59,4 \text{ час}^{-1}$ при 60°C) по сравнению с КЛ ($k = 0,073 \text{ час}^{-1}$ при 60°C). Разница в скоростях реакции с ФА не так большая в случае резорцина ($k = 0,68 \text{ час}^{-1}$), что и отражается на структуре полученного поликонденсата (II).

В ы в о д ы

1. При помощи ИК-спектров и спектров ЯМР ^{13}C исследовались поликонденсаты реакции резорцина и 5-метилрезорцина с формальдегидом и влияние добавки капролактама на процесс поликонденсации и на структуру полученного поликонденсата.
2. При помощи ИК-спектров следили за разделением компонентов поликонденсата при экстракции. Не исключено некоторое изменение свойств смолы в процессе экстракции и особенно при сушке в вакууме.
3. По спектрам ЯМР ^{13}C установлено, что в фенолформальдегидных смолах на основе резорцинов основными структурными элементами являются ароматические кольца, связанные орто-орто-(4,6-) метиленовыми группами; положение 2 фенольного кольца в этом случае реагирует в ничтожном количестве.
4. Капролактамы проявляет в процессе поликонденсации, помимо влияния на скорость реакции, направляющее действие, состоящее в основном в увеличении реакционной способности положения 2 в кольце двухатомного фенола по отношению формальдегида. Это явление не зависит от степени реагирования самого капролактама.
5. Капролактамы частично вступает в химическую реакцию при поликонденсации резорцина с формальдегидом с образованием инертных концевых групп, соединенных с ароматическим кольцом через метиленовые группы и подавляя тем самым реакцию поликонденсации с уменьшением степени поликонденсации.

Л и т е р а т у р а

- I. J.C. Woodbrey, H.P. Higginbottom, H.M. Culbertson, J. Pol. Sci. A, Vol. 3, 1079, (1965).
2. R.C. Hirst, D.M. Grant, R.E. Hoff, W.J. Burke, J. Pol. Sci. A, Vol. 3, 2091, (1965).
3. H.A. Szymanski, A. Bluemle, J. Pol. Sci. A, Vol. 3, 63, (1965).
4. Toshio Yoshikawa, Ju Kumanotani, Makromolekulare Chem., 131, (B 226) 273, (1970).
5. М.И. Силинг, О.С. Матюхина, О.А. Мочалова, В.П. Пшеницына, И.Я. Силинг. Высокомол. соед., XI (A) 1943, (1969).
6. А.А. Берлин, Р.М. Асеева, К. Альманбетов, О.А. Мочалова, И.Я. Слоним. Высокомол. соед., XIII (A) 2440, (1971).
7. Masayoshi Yamao, Yoneyoshi Tanaka, Shigeo Mukui, Akira Kubota, Shigeuuki Tanaka, Japan Analyst, Vol. 21, 491. (1972).
8. В.Я. Михкельсон. Труды Таллинского политехнического института. Сер. А, № 263, 1968, стр. 59-70.
9. Т. Пехк, Э. Липпмаа, Изв. АН ЭССР, Хим.Геол., 17, 195, (1968).
10. Т. Пехк, Э. Липпмаа, Изв. АН ЭССР, Хим.Геол., 19, 372, (1970).
11. Т. Пехк, Д.Лилле, Э.Липпмаа, Л.Биттер, Изв. АН ЭССР, Хим.Геол., 19, 283, (1970).
12. E. Lirpmaa, T. Pehk, Kemian Teollisuus, 24, 1001, (1967).
13. К.Д. Сиймер, К.Р. Кийслер. Республиканская научная конференция по синтезу феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, 1971, стр. 50.

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

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation
Products with Spectroscopic Methods

II Polycondensates of Resorcinol and Orcinol and the
Influence of Caprolactam on their Structure

Summary

The IR and ^{13}C NMR spectra of the polycondensation products of resorcinol and orcinol with formaldehyde as well as similar condensation products, obtained in the presence of a technologically useful modifying agent, caprolactam, were analysed. It was found that in the reaction with formaldehyde resorcinol and orcinol form predominantly ortho-ortho-linked products. The addition of caprolactam to the reaction mixture raises the reactivity of position 2 of the diphenol nucleus toward formaldehyde. In the case of resorcinol, caprolactam takes part in the polycondensation reaction to a limited extent with the formation of inert end groups with methylene bridges between caprolactam and the aromatic rings in the macromolecule, thus diminishing the degree of polycondensation.

УДК 678.632'523'21 + 547.466.3:543.422.4 +
+ 543.422.23

Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, К.Р. Кийслер,
П.Г. Кристьянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Сообщение III

Изучение продуктов поликонденсации резорцина с
N - метилолкапролактамом

Двухатомные фенолы типа резорцина отличаются высокой реакционной способностью. При синтезе клеевых смол на базе сланцевых алкилрезорцинов, содержащих до половины 5-метилрезорцина, возник вопрос уменьшения реакционной способности этих фенолов при поликонденсации их с формальдегидом с целью улучшения качества получаемой смолы. Для этой цели при синтезе клеевой смолы ДФК-4 с большим успехом применяли капролактамы (КЛ) [1]. При синтезе смол этого типа представляет интерес N-метилолкапролактамы (МКЛ), как соединение, являющееся одновременно комплексообразователем и донором формальдегида. С применением этого бифункционального реагента уменьшится число исходных веществ и окажется возможным избежать такой весьма сложной смеси как формалина, что должно упростить механизм реакции. С тем отпадает также вопрос конкурирующих реакций резорцина и КЛ с формальдегидом, как это имеет место при реакциях поликонденсации резорцина с формальдегидом в присутствии КЛ [2] и также исключается введение в реакционную смесь нежелательной воды. При реакциях резорцина с МКЛ можно с большой вероятностью ожидать образования различных сополиконденсатов, которые включают в структуру поликонденсата кроме резорциновых колец также цикл КЛ.

Целью настоящей работы было исследование структуры поликонденсатов резорцина с МКЛ при помощи ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии углерода-13, а также сравнение их со смолами, синтезированными из резорцина и формальдегида в присутствии КЛ [2].

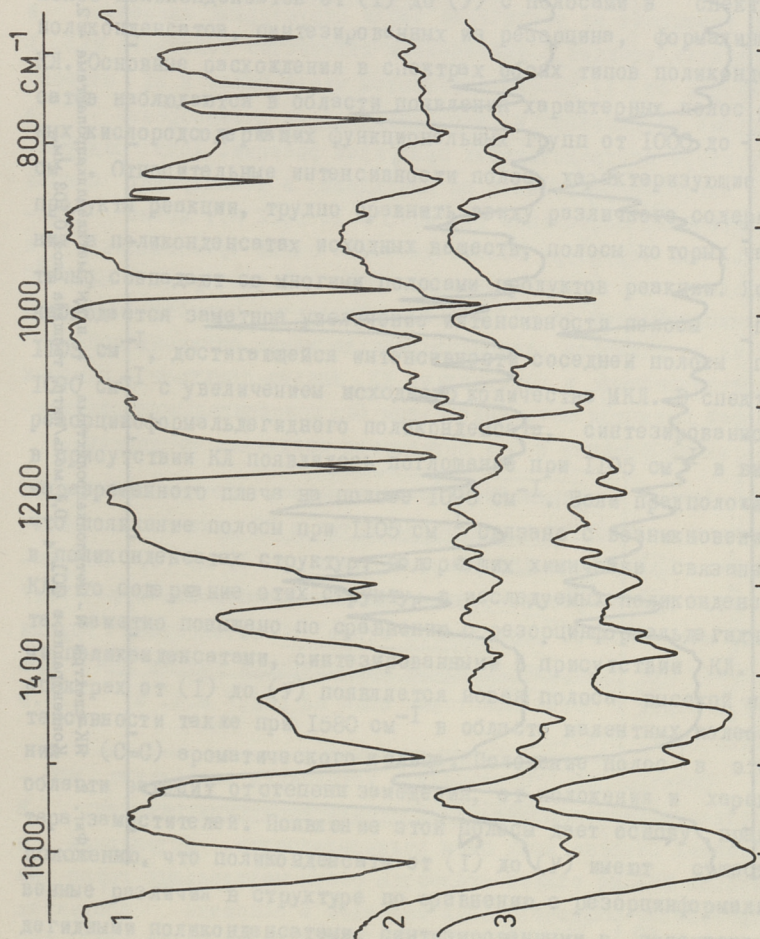
Экспериментальная часть

Исследованию подвергались пять поликонденсатов, синтезированных из резорцина и МКЛ с молярными соотношениями компонентов I:0,5 (I); I:0,75 (II); I:I (III); I:1,5 (IV); I:2 (V) после экстракции их водой и бензолом [3].

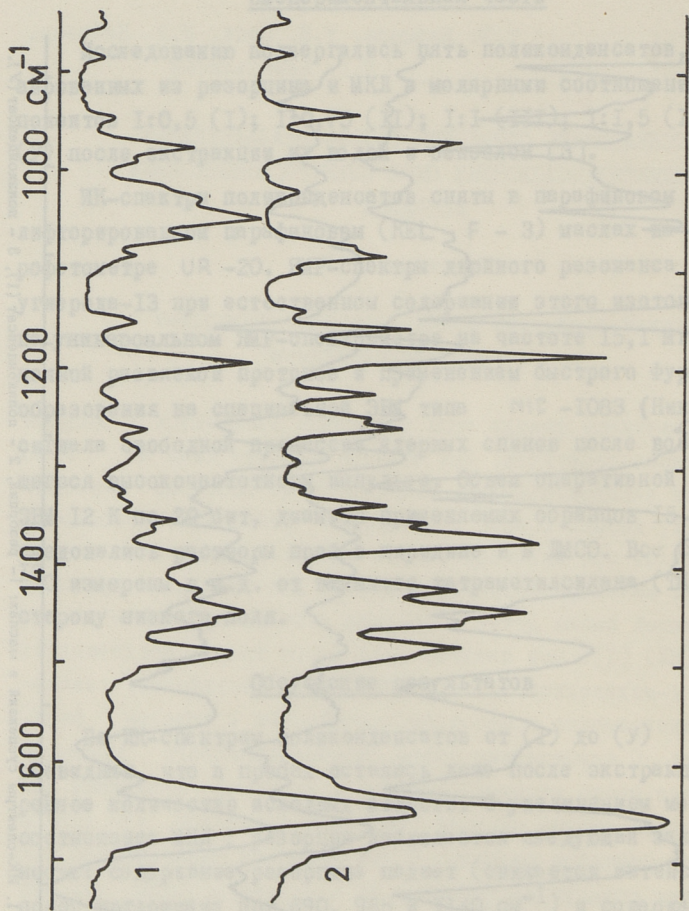
ИК-спектры поликонденсатов сняты в парафиновом и в полифторированном парафиновом (KEL - F - 3) маслах на спектрофотометре UR -20. ЯМР-спектры двойного резонанса ядер углерода-13 при естественном содержании этого изотопа сняты на универсальном ЯМР-спектрометре на частоте 15,1 Мгц с полной развязкой протонов и применением быстрого Фурье-преобразования на специальной ЭВМ типа NIS -1083 (Николаэ, США) сигнала свободной прецессии ядерных спинов после возбуждающегося высокочастотного импульса. Объем оперативной памяти ЭВМ 12 К по 20 бит, диаметр применяемых образцов 15 мм. Исследовались растворы проб в пиридине и в ДМСО. Все сдвиги ^{13}C измерены в м.д. от внешнего тетраметилсилана (ТМС) в сторону низкого поля.

Обсуждение результатов

По ИК-спектрам поликонденсатов от (I) до (V) станет очевидным, что в пробах осталось даже после экстракции умеренное количество исходных веществ. С увеличением молярного соотношения МКЛ : резорцин наблюдается следующая закономерность: содержание резорцина падает (снижается интенсивность полос поглощения при 690, 965 и 1140 cm^{-1}) и содержание МКЛ повышается (в основном по повышению интенсивности полосы ν (CH_2OH) МКЛ при 1045 cm^{-1}) (фиг. 1,2). Из-за перекрытия многих полос в спектрах проб от (I) до (V) невозможно



Фиг. 1. ИК-спектры суспензий в маслах: 1 - резорцин, 2 - полнконденсат (1), 3 - полнконденсат (У).



Фиг. 2. ИК-спектры N-метилкапролактама - 1, и N,N'-метилдикапролактама - 2. Концентрация в CCl_4 0,1 моль/литр, толщина слоя 0,103 мм.

оценить содержание свободного КЛ. В то же время изучение спектра экстракта, полученного экстрагированием сухого остатка водного экстракта с тетрахлорметаном, показывает, что в ходе реакции освобождающийся КЛ в основном удалялся из поликонденсатов экстракцией.

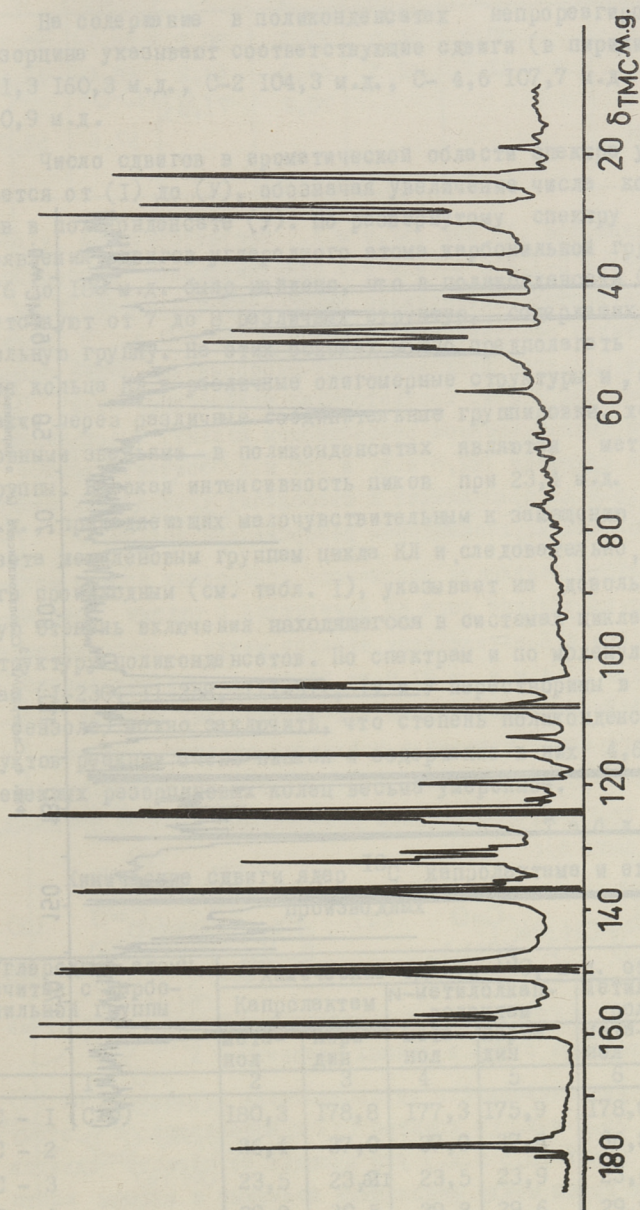
В некоторых областях ИК-спектров наблюдается сходство полос поликонденсатов от (I) до (У) с полосами в спектрах поликонденсатов, синтезированных из резорцина, формалина и КЛ. Основные расхождения в спектрах обоих типов поликонденсатов наблюдаются в области появления характерных полос разных кислородсодержащих функциональных групп от 1000 до 1110 см^{-1} . Относительные интенсивности полос, характеризующие продукты реакции, трудно сравнить ввиду различного содержания в поликонденсатах исходных веществ, полосы которых частично совпадают со многими полосами продуктов реакции. Ясно наблюдается заметное увеличение интенсивности полосы при 1105 см^{-1} , достигающей интенсивности соседней полосы при 1090 см^{-1} с увеличением исходного количества МКЛ. В спектре резорциноформальдегидного поликонденсата, синтезированного в присутствии КЛ появлялось поглощение при 1105 см^{-1} в виде неразрешенного плеча на полосе 1090 см^{-1} . Если предположить, что появление полосы при 1105 см^{-1} связано с возникновением в поликонденсатах структур, содержащих химически связанных КЛ, то содержание этих структур в исследуемых поликонденсатах заметно повышено по сравнению с резорциноформальдегидными поликонденсатами, синтезированными в присутствии КЛ. В спектрах от (I) до (У) появляется новая полоса высокой интенсивности также при 1580 см^{-1} в области валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматического кольца. Положение полос в этой области зависит от степени замещения, от положения и характера заместителей. Появление этой полосы дает основу предположению, что поликонденсаты от (I) до (У) имеют существенные различия в структуре по сравнению с резорциноформальдегидными поликонденсатами, синтезированными в присутствии КЛ. Можно также предполагать более высокой степени реагирования положения 2 резорцина в (I) до (У), так как в ИК-

спектре 2,5 алкилзамещенного резорцина наблюдаются полосы при 1110 и 1585 см^{-1} [4].

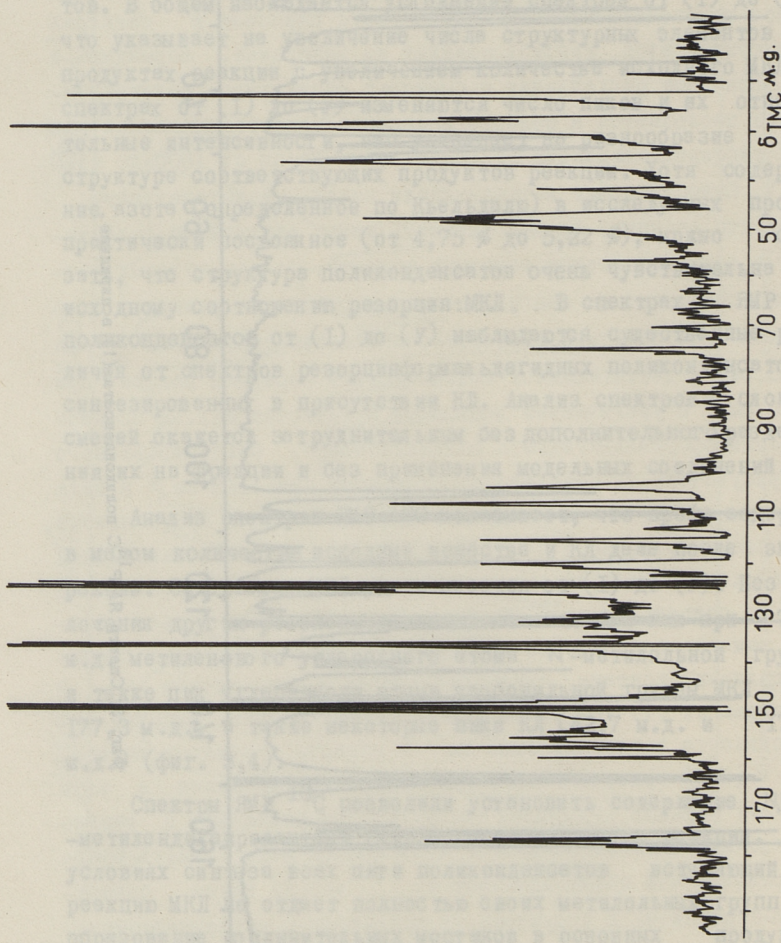
Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C дает возможность получить более определенные сведения о структуре поликонденсатов. В общем наблюдается усложнение спектров от (I) до (У), что указывает на увеличение числа структурных элементов в продуктах реакции с увеличением количества исходного МКЛ. В спектрах от (I) до (У) изменяются число пиков и их относительные интенсивности, что указывает на разнообразие в структуре соответствующих продуктов реакции. Хотя содержание азота (определенное по Кьельдалю) в исследуемых пробах практически постоянное (от 4,75 % до 5,22 %), можно сказать, что структура поликонденсатов очень чувствительна к исходному соотношению резорцин:МКЛ. В спектрах ЯМР ^{13}C поликонденсатов от (I) до (У) наблюдаются существенные различия от спектров резорцинформальдегидных поликонденсатов, синтезированных в присутствии КЛ. Анализ спектров сложных смесей окажется затруднительным без дополнительного разделения их на фракции и без применения модельных соединений.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C показывает, что пробы содержат в малом количестве исходные вещества и КЛ даже после экстракции. Содержание МКЛ увеличивается от (I) до (У). Без наложения других резонансов наблюдается слабый пик при 71,7 м.д. метиленового углеродного атома N-метилольной группы и также пик углеродного атома карбонильной группы МКЛ при 177,3 м.д., а также некоторые пики КЛ (42,7 м.д. и 178,5 м.д.) (фиг. 3,4).

Спектры ЯМР ^{13}C позволили установить содержание NN' - метиленидикапролактама (МДКЛ) среди продуктов реакции. В условиях синтеза всех пяти поликонденсатов вступающий в реакцию МКЛ не отдает полностью своих метилольных групп на образование соединительных мостиков в основных продуктах реакции, а частично превращается в МДКЛ. На малое его содержание указывает сдвиг метиленового углеродного атома группировки $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ при 57,5 м.д. Эта побочная реакция несомненно ведет к снижению степени поликонденсации в исследуемых системах.



Фиг. 3. Спектр ЯМР ^{13}C поликонденсата (1) в пиридине.



Фиг. 4. Спектр ИМР ^{13}C поликонденсата (У) в пиридине.

На содержание в поликонденсатах непрореагировавшего резорцина указывают соответствующие сдвиги (в пиридине): С - I, 3 160,3 м.д., С-2 104,3 м.д., С- 4,6 107,7 м.д. и С-5 130,9 м.д.

Число сдвигов в ароматической области спектра увеличивается от (I) до (У), обозначая увеличение числа компонентов в поликонденсате (У). По развернутому спектру области появления сдвигов углеродного атома карбонильной группы от 176 до 180 м.д. было найдено, что в поликонденсате (У) присутствуют от 7 до 8 различных структур, содержащих карбонильную группу. На этих основах можно предполагать включения кольца КЛ в различные олигомерные структуры и, очевидно, также через различные соединительные группировки, хотя основными звеньями в поликонденсатах являются метиленовые группы. Высокая интенсивность пиков при 23,4 м.д. и 29,7 м.д., принадлежащих малочувствительным к замещению у атома азота метиленовым группам цикла КЛ и, следовательно, также его производным (см. табл. I), указывает на довольно высокую степень включения находящегося в системах цикла КЛ в структуру поликонденсатов. По спектрам и по молекулярным весам (I-230, II-258, III-317, IV и У нерастворимы в ацетоне и бензоле) можно заключить, что степень поликонденсации продуктов реакции очень низкая и содержание в них 4,6-двухзамещенных резорциновых колец весьма умеренное.

Т а б л и ц а I

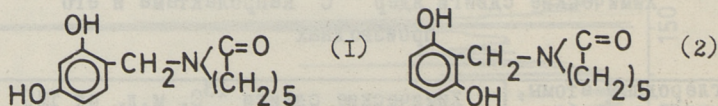
Химические сдвиги ядер ^{13}C капролактама и его производных

Углеродные атомы, считая с карбонильной группы	Химические сдвиги ^{13}C , м.д. от ТМС					
	Капролактама		N-метилолкапролактама		Метилендикапролактама	
	мета-нол	пиридин	мета-нол	пиридин	мета-нол	пиридин
I	2	3	4	5	6	7
С - I (C=O)	180,3	178,8	177,3	175,9	178,0	176,8
С - 2	36,4	37,0	37,0	37,6	36,8	37,4
С - 3	23,5	23,7	23,5	23,9	23,6	24,0
С - 4	29,8	30,5	29,8	29,6	29,9	29,1

1	2	3	4	5	6	7
C - 5	30,5	30,5	29,1	30,1	28,7	30,1
C - 6	42,7	42,5	48,2	48,2	48,4	48,5
CH ₂ OH			70,8	71,3		
N-CH ₂ -N					57,6	58,0

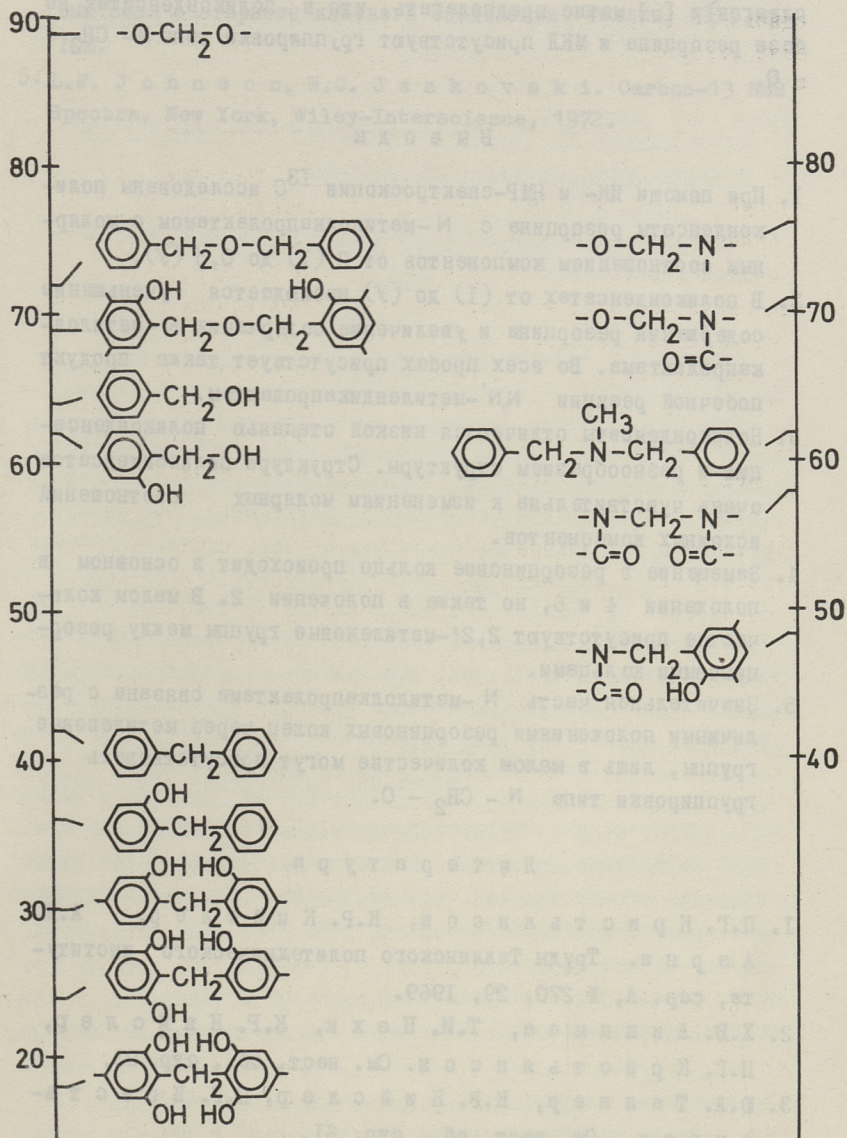
В поликонденсате (I) пик I57,9 м.д., соответствующий углеродным атомам C-1,3 в 4-(или 2-) однозамещенном резорциновом кольце гораздо интенсивнее пика C-1,3 в 4,6-(или 2,4-) двухзамещенном резорциновом кольце при I56,8 м.д. В поликонденсате (У) доля двухзамещенных резорциновых колец повышена. Сдвиг I32,2 м.д. соответствует углеродному атому C-5 в одно- или двухзамещенном резорциновом кольце, C-4,6 характеризуется сдвигами I22,5 м.д. и I20 м.д. соответственно. Сдвиг I04,5 м.д. принадлежит к свободному углеродному атому C-2 в одно- или двухзамещенном резорциновом кольце.

В области появления резонансов углеродных атомов метиленовых групп сильные пики КЛ налагаются с пиками соединительных 2,4 и 4,6-метиленовых звеньев между резорциновыми кольцами при 23,4 м.д. и 27,9 до 30,4 м.д. соответственно. Без наложения наблюдается пик 2,2-метиленовых звеньев, указывая на его малое участие в продуктах реакции. Сдвиги в области от 49,5 м.д. до 50,6 м.д. могут быть приписаны метиленовым группам, соединявшим резорциновые кольца с атомом азота КЛ (фиг. 5):



Структуры (I) и (2) являются, очевидно, основными продуктами реакции резорцина с МКЛ в данных условиях.

Сдвиг увеличивающейся интенсивностью в спектрах от (I) до (У) при 75,7 м.д. (в спектре (У) прибавляется к этому сдвигу ещё сдвиг 76,5 м.д.) уже выходит из области сдвигов метиленовых групп между фенольными кольцами и атомом азота



Фиг. 5. Характерные сдвиги углеродных атомов различных метиленовых групп.

или метиленовых групп в диметиленэфирной группировке. По закономерностям, иллюстрируемым на фиг. 5 (опыты, расчеты сдвигов) и [5] можно предполагать, что в поликонденсатах на базе резорцина и МКЛ присутствуют группировки типа $N-CH_2-O$.

В ы в о д ы

1. При помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии ^{13}C исследованы поликонденсаты резорцина с N-метилоллкапролактамом с молярным соотношением компонентов от 2 (I) до 0,5 (V).
2. В поликонденсатах от (I) до (V) наблюдается уменьшение содержания резорцина и увеличение содержания N-метилоллкапролактама. Во всех пробах присутствует также продукт побочной реакции N,N' -метилендикапролактама.
3. Поликонденсаты отличаются низкой степенью поликонденсации и разнообразием структуры. Структура поликонденсатов очень чувствительна к изменениям молярных соотношений исходных компонентов.
4. Замещение в резорциновое кольцо происходит в основном в положении 4 и 6, но также в положении 2. В малом количестве присутствуют 2,2'-метиленовые группы между резорциновыми кольцами.
5. Значительная часть N-метилоллкапролактама связана с различными положениями резорциновых колец через метиленовые группы, лишь в малом количестве могут присутствовать группировки типа $N-CH_2-O$.

Л и т е р а т у р а

1. П.Г. К р и с т ь я н с о н, К.Р. К и й с л е р, А.Я. А а р н а. Труды Таллинского политехнического института, сер. А, № 270, 29, 1969.
2. Х.В. Л и п п м а а, Т.И. П е х к, К.Р. К и й с л е р, П.Г. К р и с т ь я н с о н. См. наст. сб., стр. 93.
3. Д.А. Т а н н е р, К.Р. К и й с л е р, П.Г. К р и с т ь я н с о н. См. наст. сб., стр. 61.

4. Ю. Лилле, Л. Биттер, Х. Кундель. Республ. научн. конф. по синтезу феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, 1971, стр. 102.
5. L.F. Johnson, W.C. Jankovskii. Carbon-13 NMR Spectra. New York, Wiley-Interscience, 1972.

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

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation
Products with Spectroscopic Methods

III Polycondensates of Resorcinol with N-Hydroxymethylene-Caprolactam

Summary

The IR and ^{13}C NMR spectra of five polycondensation products of resorcinol with N-hydroxymethylene-caprolactam (with the initial molar ratio of reactants from 2 to 0.5) have been analysed. The structure of the reaction products with a very low degree of polycondensation is very sensitive to changes of the initial molar ratio. In addition to the usual methylene-linked polycondensates of resorcinol N-hydroxymethylene-caprolactam, used as the donor of formaldehyde, reacts to a considerable extent with the formation of structures in which various positions of the diphenol cycle are connected with the nitrogen atom of the caprolactam ring with methylene bridges. The reactivity of position 2 in the resorcinol ring is significantly raised in comparison with the polycondensates of resorcinol with formaldehyde in the presence of caprolactam. N,N'-methylene-bis-caprolactam has also been found as a product of side reaction.

УДК 543.544.42/678.632'523'21

Х.Э. Раудсепп, Т.К. Капс

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПРОЛАКТАМА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В
ПРОДУКТАХ КОНДЕНСАЦИИ РЕЗОРЦИНА С N-МЕТИЛОЛ-
КАПРОЛАКТАМОМ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТО-
ГРАФИИ

Состав и характер продуктов конденсации резорцина с N-метилолкапролактамом (МКЛ) до сих пор не исследованы. По результатам кинетического исследования реакции резорцина и капролактама (КЛ) с формальдегидом [1,2] можно только предполагать, что в продуктах некаталитической реакции резорцина с МКЛ-ом кроме исходных компонентов содержатся свободный КЛ, N,N'-метилдикапролактан (МДКЛ), резорцинметиленапролактамы и более высокие продукты конденсации [1].

В настоящее время известны анализы резорцин-формальдегидных конденсатов методами бумажной [3,4] и тонкослойной [5] хроматографии. Имеются также сообщения об определении КЛ методами бумажной [6,7] и тонкослойной [8] хроматографии из смеси его циклических олигомеров.

Для обнаружения КЛ на хроматограмме использованы: реакция хлорирования с последующим действием аммиака и раствора o-толуилина с иодистым калием [6], реакция с m-динитробензолом [9] и реакция с раствором иодистого калий-висмута (реактив Драгендорфа) [7, 10]. Чувствительность обнаружения КЛ реактивом Драгендорфа значительно возрастает при применении дополнительной обработки 10-процентным раствором серной кислоты [8].

Целью настоящей работы является изучение низкомолекулярных продуктов конденсации резорцина с МКЛ-ом методом тонкослойной хроматографии. Главное внимание было уделено количественному определению КЛ, МКЛ и МДКЛ.

Экспериментальная часть

Продукты некаталитической конденсации резорцина с МКЛ готовили путем нагревания их смеси при температуре 95°C [11]. Исходные мольные соотношения резорцина и МКЛ были следующие: конденсат А - 1:0,5; конденсат Б - 1:1; конденсат В - 1:1,5. Эталонные вещества - МКЛ и МДКЛ были синтезированы и очищены по методике, описанной в [12]. КЛ дважды перекристаллизовали из толуола [13]. Растворителем для конденсатов и эталонных веществ служил ацетон.

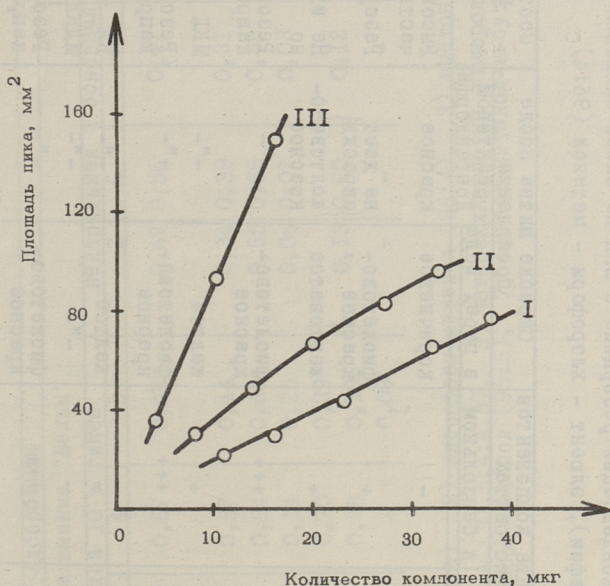
При предварительном качественном анализе конденсатов А, Б и В тонкослойному хроматографическому разделению (табл. I) кроме самих конденсатов подвергли также их водные и бензолные экстракты [11]. Использовали стеклянные пластинки (12 x 20 см) с незакрепленным слоем окиси алюминия толщиной 0,2 мм (марка: для хроматографии; IV степень активности по Брокману). Хроматографировали восходящим методом; длина пробега элюента 15 см.

При разработке методики для количественного анализа КЛ и его производных употребляли пластинки размером 20 x 20 см. Суспензию адсорбента в воде наносили на пластинки при помощи прибора Шталя фирмы "Desaga". Пластинки сушили не менее чем 24 часа на воздухе при комнатной температуре. В зависимости от вида адсорбента толщина слоя сухого адсорбента составляла 0,3-0,4 мм. Растворы конденсатов и эталонных веществ наносили при помощи микропипетки (2 мкл) в один прием на стартовые линии в 15 мм от края пластинки. Хроматографировали в насыщенной камере; длина пробега элюента составляла 12 см. Используемые адсорбенты и элюенты приведены в таблице 2.

Хроматограммы при качественных анализах проявляли в парах иода, а при количественных определениях - реактивом Драгендорфа по методике, разработанной Кобаиаси [8].

Количественную оценку хроматограмм провели при помощи денситометра "Хромоскан" фирмы "Jouze, Loebi". По данным, полученным на основании известных количеств эталонных ве-

шесть, построили калибровочные кривые (пример приведен на фиг. 1), а затем по этим кривым определили количество КЛ и его производных в анализируемых конденсатах А, Б и В (табл. 3). Для уменьшения возможных ошибок анализа калибровочные кривые построили отдельно для каждой пластинки.



Фиг. 1. Примерные калибровочные кривые для количественного определения КЛ и его производных на окиси алюминия (основная) с элюентом хлороформ-метанол (95:5). 1 - МКЛ, II - КЛ, III - МДКЛ.

Обсуждение результатов

Предварительный качественный анализ конденсатов А, Б и В (табл. I) показал, что в конденсатах присутствуют компоненты четырех типов:

1. Исходные компоненты - резорцин и МКЛ (№ 2 и 5).

2. Компоненты, которые при проявлении в парах иода дают желтые пятна (№ 7 и 8). Так как значения R_f этих компонентов полностью совпадали с соответствующими характеристиками для КЛ и МДКЛ, то присутствие вышеуказанных веществ

Т а б л и ц а I

Значения R_f продуктов конденсации резорцина с МКЛ на окиси алюминия (марки: для хромотографии), элюент - хлороформ - метанол (96:4)

№ пятна	Значение R_f	Содержание компонентов в экстрактах		Окраска пятна после проявления реактивом Драгендорфа		Соответствующее вещество
		В водном	В бензольном	В парах	Иоды	
1	0,00	+	-	коричневое	красное	Высокомолекулярная часть конденсата
2	0,03-0,05	+++	+	фиолетово-красное	не дает окраски	Резорцин
3	0,17-0,18	-	+	желтоватое	желтовато-красное	Не идентифицировано
4	0,28	++	+++	фиолетово-красное	"-	Резорцин (метиленакапролактамы) Π
5	0,44	+++	+	желтое	"-	МКЛ
6	0,57	+	+++	фиолетово-красное	"-	Резорцин (метиленакапролактамы) Π
7	0,58	+++	-	желтое	"-	КЛ
8	0,82	+	-	"-	"-	МКЛ
9	0,90	-	+++	фиолетово-красное	"-	Резорцин (метиленакапролактамы) Π

х Примечание: +++ - интенсивное пятно; ++ - среднее пятно; + - малоинтенсивное пятно; - пятно отсутствует, $n \geq 1$

Значения R_f продуктов конденсации резорцина с N-метилолактолактоамом

Вещество	Адсорбенты										Силикагель Г "Шерк"	
	Окиси алюминия "Вельм"										2	7
	кислая с добавкой 10 % гипса		нейтральная		основная		нейтральная		основная			
Элент	1	2	3	4	5	2	6	2	6	6	2	7
КЛ	0,59	0,52	0,23	0,67	0,48	0,49	0,56	0,10	0,17			
МКЛ	0,52	0,40	0,13	0,57	0,44	0,34	0,39	0,25	0,21			
МДКЛ	0,82	0,79	0,63	0,84	0,60	0,65	0,65	0,25	0,21			
Резорцин	0,22	0,13	0,63	0,14	0,25	0,06	0,07	0,43	0,30			
Неизвестные	х ₁	0,66	-	0,70	0,39	0,13	0,20	-	-			
компоненты	х ₂	0,48	-	0,38	0,19	-	-	-	-			
	х ₃	0,22	-	-	0,09	-	-	-	-			

Эленты: 1) хлороформ-метанол (92,5 : 7,5), 2) хлороформ-метанол (96:4), 3) ацетон,
 4) хлороформ-метанол-диэтиламин (91,5:4:4,5), 5) четырёххлористый углерод-метанол (86:14), 6) хлороформ-метанол (93:5), 7) бензол-метанол-н-оугтанол (90:8:2).

в продуктах конденсации можно считать доказанным. К этой группе компонентов относится и вещество неизвестного состава, но дающее в парах иода желтоватое пятно (№ 3).

3. Три компонента (№№ 4, 6, 9), которые в парах иода окрашиваются в фиолетово-красный цвет (характерный для фенольных соединений) и реактивом Драгендорфа в желтовато-красный цвет (характерный для КЛ и его производных). Эти компоненты составляют основную часть бензольного экстракта и вещества № 4 и № 6 присутствуют даже в водном экстракте. Следовательно, рассматриваемые соединения должны иметь сравнительно низкие молекулярные веса, и вполне естественно полагать, что указанные пятна принадлежат резорцинметиленакаролактамам с различными структурами.

4. Компоненты, которые остаются на стартовой линии (№ I) в виде коричневых пятен. Так как на хроматограммах бензольных экстрактов конденсатов эти пятна полностью отсутствуют, можно сделать вывод, что данные соединения являются продуктами конденсации с более высокими молекулярными весами.

Методика, примененная для качественного анализа конденсатов, не годится для количественной оценки концентрации разделенных компонентов. Незакрепленные слои окиси алюминия, например, часто оказываются слишком непрочными для проведения денситометрических измерений. Кроме того, пятна КЛ и его производных, проявленные в парах иода, уже через 30 минут обесцвечиваются. Проявление реактивом Драгендорфа на данной окиси алюминия дает неоднородные пятна.

С целью разработки методики количественного определения КЛ и его производных исследовали возможности применения некоторых вариантов адсорбентов и элюентов (табл. 2).

Самым подходящим адсорбентом для поставленной цели оказалась основная окись алюминия "Вельм", которая при мокром нанесении на пластинки дает достаточно прочный слой даже без связующего вещества. Приемлемым элюентом оказался хлороформ:метанол (95:5). Главным преимуществом выбранной методики можно считать обстоятельство, что резорцин и другие

Т а б л и ц а 3

Количественное определение КЛ и его производных

Вещество	Минимальное возможное кол-во для анализа, мкг	Относительная ошибка определения %	Содержание КЛ и его производных в конденсате, %		
			А	Б	В
КЛ	5	± 5	6,9	18,5	19,9
МКЛ	10	± 10	4,3	5,7	9,7
МДКЛ	1-2	± 10	1,1	4,3	5,7
Содержание МКЛ в смеси до синтеза			39,4	56,5	66,0

неопределяемые компоненты имеют низкие величины R_f или остаются на линии старта. В то же время КЛ и его производные полностью разделены. Итоги количественного анализа, проделанного по этой методике, представлены в таблице 3. Принципиально такие же результаты получены при применении в качестве адсорбента нейтральной окиси алюминия с элюентами 2 и 6.

Кислая окись алюминия "Вельм" с добавкой гипса (10 %) в качестве адсорбента с элюентом хлороформ-метанол-диэтиламин (91,5:4:4,5), например, позволяет успешно выделить из конденсатов КЛ и его производные. Недостатком данного варианта, однако, является то, что при сушке хроматограммы невозможно полностью удалять диэтиламин. Ввиду этого при проявлении пятен реактивом Драгендорфа образуется сильный фон, который мешает дальнейшему измерению денситометром.

На силикагеле Г не удалось отделить КЛ от МКЛ.

В ы в о д ы

1. Разработана методика для разделения и количественного определения КЛ, МКЛ и МДКЛ в продуктах конденсации резорцина с МКЛ методами тонкослойной хроматографии и денситометрии.

2. Наилучшим проявителем для количественного определения КЛ и его производных является реактив Драгендорфа с модификацией, предложенной Кобаиаси. При качественных анализах парами иода получили удовлетворительные результаты.

3. Определены содержания свободного КЛ и его производных в продуктах конденсации резорцина с МКЛ-ом при некоторых мольных соотношениях исходных компонентов.

Л и т е р а т у р а

1. К.Р. К и й с л е р и др. Авт. свид. СССР № 285 927.
2. К.Ю. С и й м е р, К.Р. К и й с л е р. Республ. научн. конф. по синтезу феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, 1971, стр. 50.
3. М.И. С и л и н г и др., там же, стр. 41.
4. О.С. М а т ю х и н а, М.И. С и л и н г, М.А. С т а л ь н о в а. Зав. лаборатория, № 2, 158, (1972).
5. G.E. V a n G i l s. Ind. Eng. Chem., 60, 151, (1968).
6. H. Z a h n, E. R e x g o t h. Z. Anal. Chem., 148, 181, (1955).
7. К. С з е г е р к о. J. Chromatog., 2, 199, (1962).
8. Y. К о б а у а s h i. J. Chromatog., 24, 477, (1966).
9. К. С з е г е р к о. J. Chromatog., 6, 89, (1961).
10. К. С з е г е р к о. Microchim. acta, 638, (1958).
11. Ю.А. Т а н н е р, К.Р. К и й с л е р, П.Г. К р и с т ь я н с о н. См. наст. сборник, стр. 61.
12. П.Г. К р и с т ь я н с о н, К.Р. К и й с л е р, К.Ю. С и й м е р. См. наст. сборник, стр. 53.
13. А. А а р н а, П. К р и с т ь я н с о н. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, 300, (1967).

H. Raudsepp, T. Kaps

Determination of Caprolactam and its Derivatives
in Condensation Products of Resorcinol and N-Methyl-
olcaprolactam by Thin-Layer Chromatography

Summary

The thin-layer chromatography technique has been used to study the reaction of resorcinol and N-methylolcaprolactam.

A densitometric method for quantitative determination of caprolactam, N-methylolcaprolactam and methylene-bis-caprolactam is described. The separation has been carried out on basic alumina, chloroform-methanol mixture as solvent has been used. The spots have been detected with the Draggendorff's reagent. Resorcinol-N-methylolcaprolactam condensates have been analyzed by this method.

УДК 541.127.2:519.24

Ю.А. Старкофф, К.Р. Кийслер

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение УШ

Определение оценок и доверительной области
 констант реакции

При исследовании [1] кинетики некаталитической реакции гидроксиметилирования (РГМ) была найдена зависимость эффективной константы скорости (k_{ef}) от начальной концентрации исходных компонентов:

$$k_{ef} = k(n_0 - K_a)(m_0 - K'_a). \quad (1)$$

Был выведен и графический метод для определения констант уравнений k_{ef} . В настоящей работе приводится методика вычисления оценок и доверительной области названных констант. Ход вычислений представляется на примере трехкомпонентной системы по данным, приведённым в работе [1] (реакция формальдегида с капролактамом в растворе фенола). Излагаемые принципы могут быть использованы и для других задач нелинейной регрессии, в том числе и при большем числе компонентов в системах.

Для получения наилучших оценок для констант k , K_a и K'_a исходим из принципа максимального правдоподобия, которое приводит к методу наименьших квадратов.

Учитывая, что

$$\frac{d[A]_{\tau}}{d\tau} = k_{ef}[A]_{\tau}, \quad (2)$$

получаем

$$\ln \frac{[A]_{\tau}}{[A]_0} = k(n_0 - K_a)(m_0 - K'_a)\tau. \quad (3)$$

Введём обозначение

$$G = \ln \frac{[A]\tau}{[A]_0} \quad (4)$$

и выпишем сумму квадратов отклонений. В данном случае

$$\sum (G_{\text{eks}} - G_{\text{теор}})^2 = M \quad (5)$$

или

$$\sum [G_{\text{eks}} - k(n_0 - K_a)(m_0 - K'_a)\tau]^2 = M. \quad (6)$$

Нахождение констант k , K_a и K'_a приводит к определению минимума функции M . Поставленная задача содержит в себе задачу нелинейной регрессии. Для решения задачи — нахождения минимума функции M и коэффициентов регрессии — существует множество методов. Использованный нами метод связан с нахождением доверительной области коэффициентов и описывается ниже.

При определении доверительной области для найденных коэффициентов исходили из предположения о нормальном распределении отклонений (ошибок) относительно линии регрессии. Это позволило, используя критерии χ^2 , получить доверительный интервал для M . Учтывая, что

$$\sigma^2 \leq \frac{s^2 \sqrt{n}}{\chi^2_q}, \quad (4)$$

получим

$$M_q \leq \frac{M \sqrt{n}}{\chi^2_q}. \quad (5)$$

Нужно найти значения коэффициентов k , K_a и K'_a , которые удовлетворяют неравенство:

$$\sum [G_{\text{eks}} - k(n_0 - K_a)(m_0 - K'_a)\tau]^2 \leq M_q. \quad (6)$$

Покажем одно из возможных решений. Обозначим

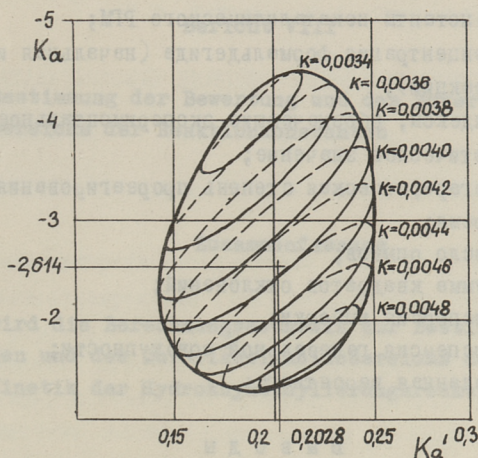
$$z = (n_0 - K_a)(m_0 - K'_a)\tau. \quad (7)$$

Тогда из (6) получим

$$\sum G_{\text{eks}}^2 - 2k \sum G_{\text{eks}} \cdot z + k^2 \sum z^2 \leq M_q. \quad (8)$$

Варьируя последовательно K_a и K'_a (легко осуществимо на ЭВМ), нахождение доверительного интервала для константы k при заданных значениях K_a и K'_a приводит к решению квадратного

уравнения, получаемого из неравенства (8). Получение при этом мнимого решения показывает, что заданные значения K_a и K'_a остаются вне заданной доверительной области, аналогичные уравнения (8) можно вывести и для других констант (K_a или K'_a).



Фиг. 1. Доверительная область (90 % вероятностью) константам k , K_a и K'_a .

На фиг. 1 приведена доверительная область констант k , K_a и K'_a , полученная на основе данных [1]. Составленная для ЭВМ программа нахождения доверительной области позволила найти и минимальное значение M и тем определить оценку констант k , K_a , K'_a . Для этого варьировали значением M (до получения решения требуемой точности). Решением считали такое значение M , уменьшение которого дало только мнимые решения неравенству (8). На основе данных [1] при остаточной дисперсии $s_{ост}^2 = 0,0522$ получили для констант k , K_a и K'_a следующие значения

$$k = 0,004036 \text{ мин}^{-1}, \quad K_a = -2,614, \quad K'_a = 0,2028.$$

Линия регрессии описывает 96 % из общего варьирования. Сравнительно использованный метод с графическим получили снижение остаточной дисперсии на 15 %.

Использованные обозначения

- k_{ef} - эффективная константа скорости;
 n_0 - начальное молярное соотношение фенола и формальдегида;
 m_0 - начальное молярное соотношение капролактама и фенола;
 k, K_a, K'_a - константы некаталитического РГМ;
 $[A]_0, [A]_\tau$ - концентрация формальдегида (начальная и в ходе реакции);
 $eks, teor$ - индексы, обозначающие экспериментальное и теоретическое значение;
 G - логарифмическая степень прореагирования;
 τ - время;
 n - число опытов;
 M - сумма квадратов отклонений;
 s - дисперсия выборки;
 σ - дисперсия генеральной совокупности;
 q - заданная вероятность.

Выводы

Приводится методика вычисления оценок и доверительной области констант уравнения k_{ef} РГМ. Представленная методика является примером для нахождения доверительной области констант уравнений нелинейной регрессии.

Литература

1. К.Р. Кийслер, А.А. Рейспере. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 311, 17, 1971.
2. Н.В. Смирнов, И.В. Дунин-Барковский. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. Изд-во "Наука", М., 1965.

J. Starkopf, K. Kiisler

Nichtkatalytische Hydroksymethylierungsreaktion

Bericht VIII

Bestimmung der Bewertung und des Zuverlässigkeitsbereichs der Reaktionkonstanten

Zusammenfassung

Es wird die Berechnungsmethodik zur Bestimmung der Bewertungen und des Zuverlässigkeitsbereichs der Konstanten der Kinetik der Hydroksymethylierungsreaktion gegeben.

УДК 547.281.1:547-318
541.127.2

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

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение IX

Описание ассоциации формальдегида в системе

Многими авторами неоднократно отмечено, что при реакции гидроксиметилирования (РГМ) важную роль имеет мономерная форма формальдегида в системе. При этом для нахождения корректировочных констант, учитывающих влияние ассоциации формальдегида, исходили из величин, найденных на основе двухкомпонентных систем (формальдегид-растворитель) [4,5]. Но фактически на ассоциацию формальдегида влияют все компоненты, участвующие в РГМ. Одновременное описание ассоциации и взаимного влияния всех компонентов при помощи обычно применяемых методов является трудно осуществимым. Поэтому целесообразно при исследовании влияния ассоциации формальдегида и его реакционных партнеров на РГМ, ввести некоторые упрощения для описания процесса ассоциации. Таким образом, целесообразно рассматривать относительную ассоциацию в системе.

Фактор ассоциации компонента выражается отношением его стехиометрической концентрации к фактической

$$f_x = \frac{[X]_0}{[X]_f}, \quad (I)$$

где

$[X]_0$ - стехиометрическая концентрация компонента X,

$[X]_f$ - фактическая концентрация компонента X.

При описании относительной ассоциации ассоциация одного компонента рассматривается в зависимости от ассоциации другого компонента (растворитель), а фактор относительной ассоциации выражается через молярные соотношения компонентов:

$$f = \frac{n}{n_0} = \frac{\frac{[L]_f}{[A]_f}}{\frac{[L]_0}{[A]_0}} = \frac{f_A}{f_L} \quad (2)$$

Видно, что разница между факторами относительной ассоциации (f) и ассоциацией компонента (f_A) заключается в факторе ассоциации растворителя f_L .

Так как на основе опытов кинетики РГМ [2,3] невозможно определить фактические концентрации отдельных компонентов, то целесообразно выразить фактор относительной ассоциации через стехиометрическую концентрацию одного компонента (растворителя).

$$f = \frac{\frac{[L]_0}{[A]_f \cdot f_L}}{\frac{[L]_0}{[A]_0}} = \frac{[A]_0}{[A]_f \cdot f_L} = \frac{[A]_0}{[A]_{f_s}} \quad (3)$$

где $[A]_{f_s} = [A]_f \cdot f_L$ - относительная фактическая концентрация компонента А в отношении к растворителю.

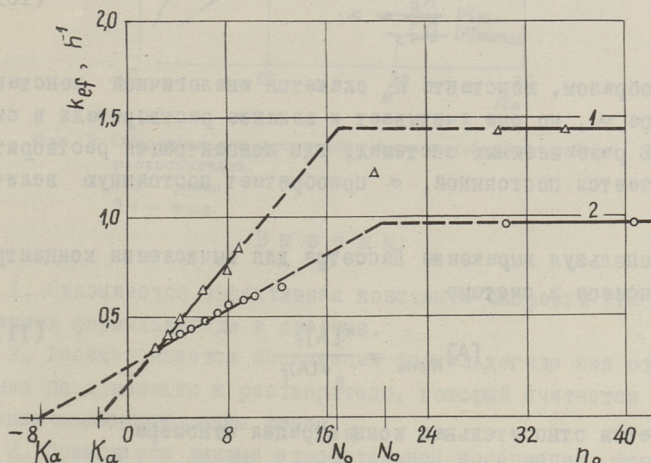
Таким образом, рассматривается один компонент (растворитель) в течение всего процесса в виде неизменяемого неассоциирующего фона, и относительная фактическая концентрация формальдегида отличается от фактической концентрации на фактор ассоциации растворителя.

При исследовании РГМ капролактама [2,3] получена зависимость экспериментальной константы скорости k_{ef} от начальных молярных соотношений исходных компонентов (фиг. I). Было установлено, что при молярных соотношениях $n_0 < N$ названная зависимость описывается следующим уравнением

$$k_{ef} = knm, \quad (4)$$

$$n = n_0 - K_a, \quad (5)$$

где k - характеристическая константа скорости системы,
 m - приведённое молярное соотношение (капролактан -
растворитель),
 K_a - константа.



Фиг. 1. Зависимость k_{ef} от молярного соотношения растворителя и формальдегида n_0 .
1 - фенол,
2 - вода.

Если предполагать, что поправка молярных соотношений K_a в выражении (5) вызвана только ассоциацией компонентов, то можно переписать (5) следующим образом:

$$\frac{[L]_0}{[A]_{fs}} = \frac{[L]_0}{[A]_0} - K_a \quad (6)$$

или

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_{fs}} = \frac{K_a}{[L]_0} \quad (7)$$

По Лассетру [1] ассоциация в растворах описывается несложной линейной формулой

$$f_A = 1 + \alpha [A]_0 + \beta [A]_f \quad (8)$$

Для случая $\beta = 0$ из (8):

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_f} = \alpha \quad (9)$$

При сравнении (7) и (9):

$$\frac{K_a}{[L]_0} = \alpha \quad (10)$$

Таким образом, константа K_a окажется аналогичной константе Лассетра α , но она учитывает и влияние растворителя в системе. В разбавленных системах, где концентрация растворителя считается постоянной, α приобретает постоянную величину.

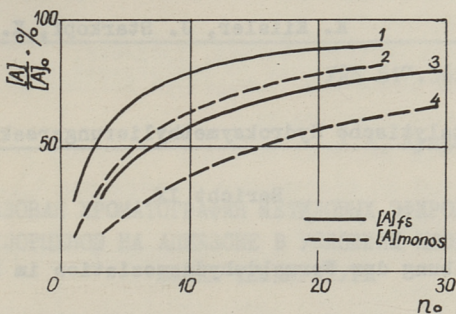
Используя выражение Лассетра для вычисления концентрации мономера в системе

$$[A]_{\text{моно}} = \frac{[A]_f}{e^{\alpha[A]_f}} \quad (11)$$

получается относительная концентрация мономера

$$[A]_{\text{моно}} = \frac{[L]_0}{(n_0 - K_a) e^{\frac{K_a}{n_0 - K_a}}} \quad (12)$$

На фиг. 2 приведено сравнение относительной ассоциации, а также относительной концентрации мономера формальдегида в воде и в феноле. Найденная относительная концентрация формальдегида значительно превышает концентрацию мономерного формальдегида, приведённую для двухкомпонентных систем в литературе. При этом необходимо учитывать, что относительная концентрация мономера отличается от фактической фактором ассоциации растворителя. Вышеприведенная методика позволяет сравнивать ассоциацию формальдегида в различных растворителях, а также описывать относительную ассоциацию в многокомпонентных системах.



Фиг. 2. Относительная ассоциация формальдегида в разных растворителях.

1,2 - фенол,
3,4 - вода.

Выводы:

1. Связывается эффективная константа скорости РГМ с ассоциацией формальдегида в системе.
2. Рассматривается ассоциация формальдегида как относительная по отношению к растворителю, который считается неизменяемым неассоциирующим фоном.
3. Приводятся данные относительной ассоциации формальдегида в воде и в феноле.

Литература

1. В.Н. Л а с с е т т р е. I. Am. Chem. Soc., 59, 1383, (1937).
2. К.Р. К и й с л е р, А.А. Р е й с п е р е. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 311, 17, 1971.
3. К.Р. К и й с л е р, А.А. Р е й с п е р е, К.Ю. С и й м е р. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 332, 115, 1973.
4. А.А. Z a v i t s a s. Journ. of Polymer Science, Part A-1, 6, 2533, (1968).
5. М.И. С и л и н г, Б.Я. А к с е л ь р о д, И.В. А д о р о в а. Труды Тартуского государственного университета. Реакционная способность органических соединений, 7,3(25), 1970, стр. 86I.

K. Kiisler, J. Starkopf, K. Siimer

Nichtkatalytische Hydroksymethylierungsreaktion

Bericht IX

Beschreibung der Formaldehydassoziation im System

Zusammenfassung

Die Kinetik der Hydroksymethylierung wird mit der Assoziation des Formaldehyds vereinigt. Es wird die Methodik zur Beschreibung der Assoziation des Formaldehyds im Dreikomponentensystem gegeben. Nach dieser Methodik wird die Assoziation einer Komponente (Formaldehyd) abhängig von der Assoziation der anderen Komponente (Lösungsmittel) ausgedrückt. Man vergleicht die relative Formaldehydassoziation im Wasser und im Phenol.

УДК 547.565.2: 543.544.45

Х.А. Кундель, Ю.Э. Лилле

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКИЛ-
 РЕЗОРЦИНОВ НА АПИЕЗОНЕ В УСЛОВИЯХ ПРОГРАММИРОВАНИЯ
 ТЕМПЕРАТУРЫ

В нашем предыдущем сообщении [1] приводились изотермические характеристики удерживания метиловых эфиров (МЭ) алкилрезорцинов на апиезоновой смазке L. В настоящей работе исследуется поведение вышеназванных соединений в условиях программирования температуры на той же неподвижной фазе.

Изотермические удерживаемые объемы связаны с программой и температурой удерживания в газовой хроматографии при линейном программировании температуры с помощью характеристических уравнений [2]. При этом различают режим при постоянном давлении на входе и выходе колонки (постоянный перепад давления):

$$1 = \frac{\bar{F}_{T_0}}{r} \int_{T_0}^{T_R} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1,7} \frac{dT}{Ae^{\Delta H/RT} + 273\bar{V}_0^T/T}, \quad (1)$$

и режим при постоянной скорости потока на выходе:

$$1 = \frac{\bar{F}_0}{r} \int_{T_0}^{T_R} \frac{dT}{(Ae^{\Delta H/RT} + 273\bar{V}_0^T/T) [1 + (T/T_0)^{1,7} (P_{T_0}^2 - 1)(1 - z/L)]^{1/2}} \quad (2)$$

где $Ae^{\Delta H/RT}$ - температурная зависимость удельных удерживаемых объемов из работы [1];

T_0 и T_R - начальная температура программы и температура удерживания исследуемого соединения, °K;

\bar{F}_0 и \bar{F}_{T_0} - приведенная скорость потока (приведенная к 0 °C и отнесенная на 1 г неподвижной фазы) соответственно на выходе из колонки и для колонки, находящейся

при температуре T_0 , но с учетом перепада давления, мл/мин.г;

r - скорость нагрева колонки, град/мин;

\bar{V}_0^T - мертвый объем при температуре колонки на 1 г неподвижной фазы, мл/г;

P_{T_0} - отношение давления на входе в колонку к давлению на выходе из колонки при температуре T_0 ;

L - длина колонки, см;

Z - расстояние, пройденное компонентом, от входа в колонку, см.

Интегралы вычислены численным методом в интервале температур в 1 градус на ЭВМ "Наири-С" ¹⁾.

В табл. I приведены температуры удерживания МЭ 5-н-алкилрезорцинов в зависимости от рабочих условий (для разных значений величины r/F , при $T_0 = 100$ °C) для режима с постоянным перепадом давления. Так как верхним температурным пределом применения апиэсона является 350 °C, то из результатов вытекает, что МЭ 5-н-гептадецилрезорцина выходит из хроматографической колонки в условиях программирования температуры лишь в том случае, если величина r/F не превышает значения $0,1$. Это же требование остается в силе при газовой хроматографии сланцевых фенолов, которые содержат 5-алкилрезорцины, имеющие в боковой цепи до 17 атомов углерода [3].

Так как границы области оптимальной скорости газа-носителя относительно нешироки, то такие малые значения r/F обеспечиваются лишь применением коротких или малозагруженных колонок и установлением небольших скоростей программирования температуры.

На фиг. 1 и 2 приведены температуры удерживания МЭ различных моно- и диалкилрезорцинов. Полагаем, что эти данные окажутся полезными при идентификации алкилрезорцинов из технических смесей, ибо эталонные соединения труднодоступны.

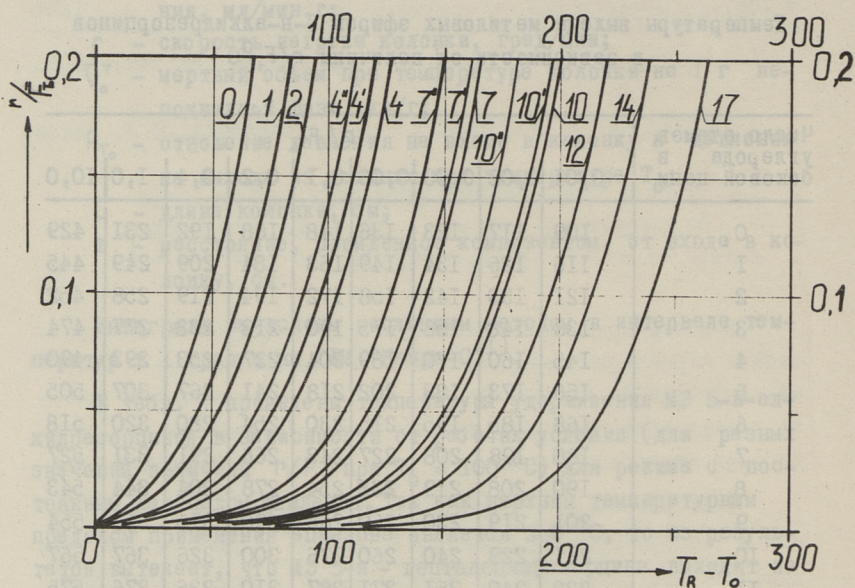
1) Авторы благодарны сотрудникам М.Ю. Лаури и Т.Э. Лайдо за оказанную помощь при составлении программ для вычисления и при математической обработке результатов.

Т а б л и ц а I

Температуры выхода метиловых эфиров 5-н-алкилрезорцинов
в зависимости от величины r/\bar{F}_0 , °C

Число атомов углерода в боковой цепи	r/\bar{F}_0								
	0,01	0,02	0,03	0,06	0,1	0,2	0,4	1,0	10,0
0	109	117	123	136	148	168	192	231	429
1	116	126	134	149	163	184	209	249	445
2	121	133	142	158	172	194	219	258	452
3	133	148	158	175	190	213	238	277	474
4	145	160	170	189	204	227	253	293	490
5	156	173	183	202	218	241	267	307	505
6	168	185	195	215	230	254	280	320	518
7	180	198	208	227	243	266	291	331	527
8	190	208	219	238	254	278	304	344	543
9	201	219	230	250	266	290	315	355	554
10	211	229	240	260	276	300	326	367	567
11	222	240	251	271	287	310	336	376	575
12	232	250	261	281	297	320	346	386	584
13	241	259	278	290	306	329	355	395	593
14	251	269	279	299	315	339	364	404	602
15	259	277	287	307	324	347	372	412	610
16	268	286	296	316	333	356	381	420	617
17	276	294	305	325	341	364	389	428	625

Уравнение (2) по своей форме гораздо сложнее. Для этого режима нами вычислены температуры выхода МЭ 5-н-алкилрезорцинов в рабочих условиях, близких к примененным в работе [4]: $r/\bar{F}_0 = 0,02$; $T_0 = 130$ °C; $P_{T_0} = 2,2$; $\bar{V}_0^T = 12$ мл/г. При $r/\bar{F}_0 = r/\bar{F}_{T_0} = 0,02$, различия в температурах удерживания, обусловленные особенностями применяемого режима, не превышают 4 градусов. Программированные индексы, вычисленные по температурам удерживания, отличаются не более 15 единиц от экспериментально определенных в условиях постоянного перепада давления [4]. Совпадение следует признать удовлетворительным, принимая во внимание, что вычисления произведены с точностью ± 10 единиц.

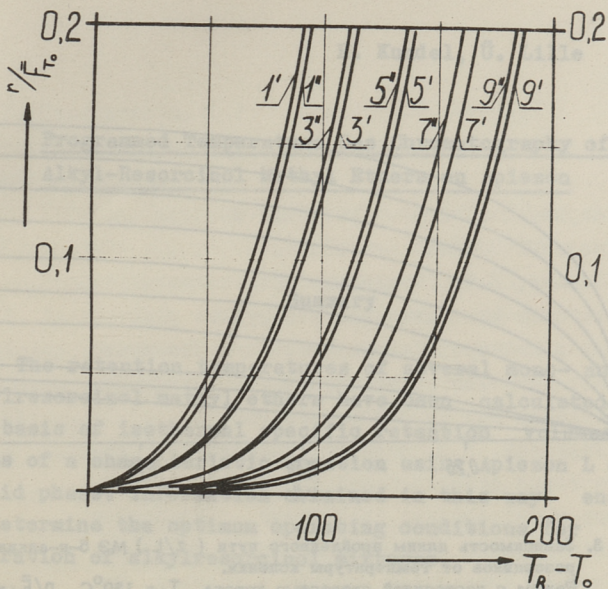


Фиг. 1. Температуры удерживания МЭ моноалкилрезорцинов на апиезоне L. Цифры обозначают число атомов углерода в боковой цепи: без штриха - 5-алкил-, с одним - 4-алкил- и с двумя штрихами - 2-алкилрезорцины.

Следовательно, во многих случаях представляется целесообразным заменить уравнение (2) на (1), что дает значительный выигрыш в машинном времени.

При вычислениях температур удерживания имеется возможность определить и промежуточные значения интегралов, а тем самым следить за продвижением компонента вдоль колонки.

На фиг. 3 графически изображены пути передвижения МЭ 5-алкилрезорцинов по мере увеличения температуры программирования для режима с постоянной скоростью потока. Значение T , при котором компонент достигает конца колонки ($z/L = 1$) соответствует температуре удерживания. Из фигуры следует, что вторую половину колонки компоненты проходят без существенного увеличения относительного разделения. Следовательно,



Фиг. 2. Температуры удерживания МЭ диалкилрезорцинов на апиезоне L . Цифры с одним штрихом обозначают число атомов углерода в боковой цепи (в положении 4-) 4-*n*-алкил-2-метилрезорцинов, а с двумя - в боковой цепи (в положении 2-) 2-*n*-алкил-5-метилрезорцинов.

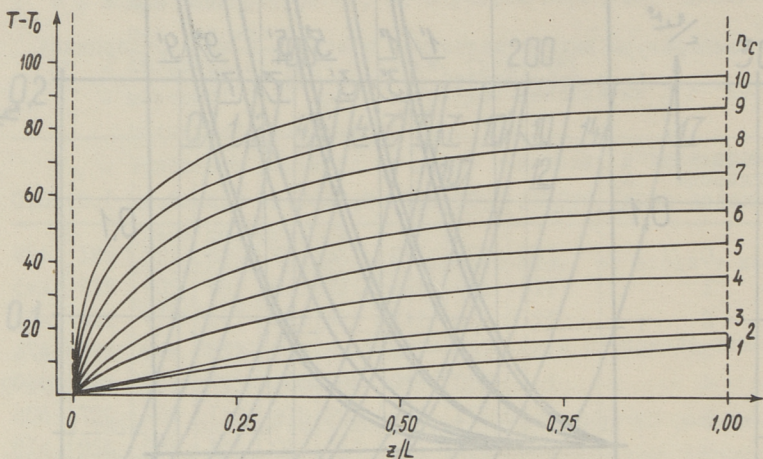
если анализируемая смесь содержит только 5-алкилрезорцины, то длину разделительной колонки можно уменьшить вдвое.

Таким образом, решением характеристических уравнений можно определить оптимальный температурный режим, а также тип и длину рабочей колонки.

Выводы

1. Показано, что решением характеристических уравнений можно определить оптимальный температурный режим, а также тип и длину рабочей колонки при газохроматографическом анализе.

2. Выявлены оптимальные условия газохроматографического разделения метиловых эфиров алкилрезорцинов на апиезоновой смазке и приведены температуры удерживания в зависимости от рабочих условий.



Фиг. 3. Зависимость длины пройденного пути (z/L) МЭ 5-н-алкил-резорцинов от температуры колонки.
 Режим с постоянной скоростью потока, $T_0 = 130^\circ\text{C}$, $\rho/\bar{F}_0 = 0,02$
 n_c - количество атомов углерода в боковой цепи.

Л и т е р а т у р а

1. Д.Э. Лилле, Х.А. Кундель, Н. Кайдаш, И. Кыргема. Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 23, (1974).
2. В. Харрис, Г. Хабгуд. Газовая хроматография с программированием температуры. "Мир", М., 1968.
3. Д.Э. Лилле, Л.А. Биттер, Х.А. Кундель. Булл. НТИ. Горючие сланцы, 1969, № 3, стр. 19.
4. Х.А. Кундель, Д.Э. Лилле, Л. А. Биттер. Труды Института сланцев, вып. 19, 1973.

H. Kundel, Ü. Lille

Programmed Temperature Gas Chromatography of
Alkyl-Resorcinol Methyl Ethers on Apiezon

Summary

The retention temperatures of several mono- and di-alkylresorcinol methyl ethers have been calculated on the basis of isothermal specific retention volumes by means of a characteristic equation using Apiezon L as a liquid phase. Information obtained in this way enables to determine the optimum operating conditions for the separation of alkylresorcinol mixtures.

С о д е р ж а н и е

	Стр.
1. А.Я. Аарна, Я.В. Арро. Сравнение методов расчета мольных объемов фенолов	3
2. М.Д. Миккал, Х.Т. Раудсепп. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение XIV. Исследование каталитического окисления циклоалканов над двуокисью ванадия	II
3. Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение XV. Исследование каталитического окисления изобутилена кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия	19
4. Х.Т. Раудсепп, М.В. Яагусоо, Т.Э. Эстер. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение XVI. Исследование каталитического окисления пропилена кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия	27
5. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение XVII. Исследование окисления пентонов кислородом воздуха на двуокиси ванадия	35
6. Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер. Зависимость коэффициентов распределения фенолов от строения экстрагента	43
7. Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер. Определение параметров растворимости фенолов и анизидинов по данным распределения между фазами	47

	Стр.
8. П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер, К.Ю. Сиймер. Синтез и свойства N-метилолкапролактама и N,N'-метилендикапролактама	53
9. Ю.А. Таннер, П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер. Исследование продуктов реакции конденсации резорцина с N-метилолкапролактамом	61
10. Ю.Т. Тедер, Х.В. Липпмаа, Т.К. Капс, К.Р. Кийслер. О возможностях разделения фенол-формальдегидных олигомеров методом гель-хроматографии	69
11. Х.В. Липпмаа, К.Р. Кийслер, Т.И. Пехк. Исследование структуры фенолформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщение I. Изучение влияния прибавки капролактама на реакцию поликонденсации диметил-п-крезола	81
12. Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, К.Р. Кийслер, П.Г. Кристьянсон. Исследование структуры фенолформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщение II. Поликонденсаты резорцина и 5-метилрезорцина и влияние прибавки капролактама на их структуру	93
13. Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, К.Р. Кийслер, П.Г. Кристьянсон. Исследование структуры фенолформальдегидных поликонденсационных смол спектроскопическими методами. Сообщение III. Изучение продуктов поликонденсации резорцина с N-метилолкапролактамом	109
14. Х.Э. Раудсепп, Т.К. Капс. Определение капролактама и его производных в продуктах конденсации резорцина с N-метилолкапролактамом методом тонкослойной хроматографии	123

15. Ю.А. Старкопф, К.Р. Кийслер. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение УШ. Определение оценок и доверительные области констант реакции I33
16. К.Р. Кийслер, Ю.А. Старкопф, К.Ю. Сиймер. Некаталитическая реакция гидроксиметилирования. Сообщение IX. Описание ассоциации формальдегида в системе I39
17. Х.А. Кундель, Д.Э. Лилле. Газовая хроматография метиловых эфиров алкилрезорцинов на апиэзоне в условиях программирования температуры I45



Цена 73 коп.