

УДК 678.632*523*21+547.466.3:543.422.23

Х.В.Липшаа, Т.И.Пехк, П.Г.Кристьянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Сообщение V

Определение состава хроматографических фракций
поликонденсатов 5-метилрезорцина с N-оксими-
тилкапролактамом

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

Экспериментальная часть. Поликонденсаты 5-метилрезорцина (Op) с N-оксиметилкапролактамом (МКЛ) синтезировались в расплаве при 80°C в течение 8 часов с исходными молярными соотношениями Op:МКЛ=1:0,5 для I и 1:1 для II. По-

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

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

Т а б л и ц а I

Материальный баланс хроматографирования

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

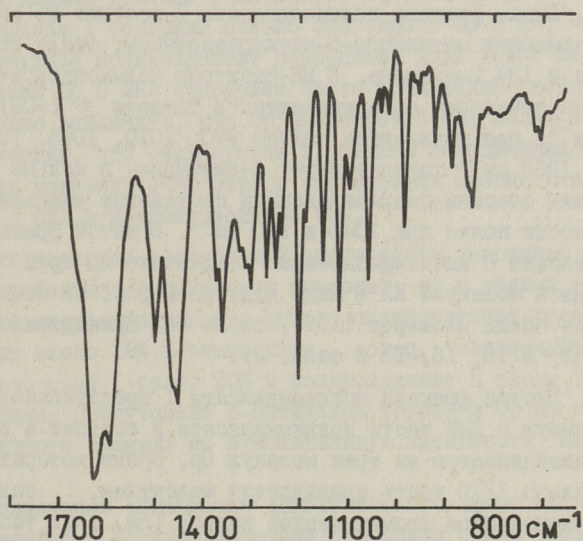
В материальный баланс введена поправка на содержание во фракциях малого остатка диметилформамида (ДМФ).

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В ы в о д ы

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

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

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

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

Т а б л и ц а 3

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

№ из табл. 2	Ароматические углероды						Углероды цикла КМ(C _T -углерод C=O)						Соеди- ни- тель- ный -CH ₂ -	CH ₃
	C _I	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C _T	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆		
I	I59,3	I00,7	I59,3	I08,0	I40,0	I08,0								21,1
I5	I56,6	I00,8	I56,7	II7,6	I39,5	I09,7							22,1	I9,9
2	I56,0	III,6	I56,0	I08,2	I39,2	I08,2								20,6
	I56,6	I00,8	I56,7	II7,1	I39,5	II0,2							20,3	I9,5
I6	I56,3	I00,8	I56,3	II7,8	I39,3	I09,7								I9,9
	I54,1	I00,8	I54,1	II8,4	I38,9	II8,4							22,5	I5,7
4	I56,3	I00,8	I56,3	II7,8	I39,5	II0,2							20,2	I9,9
	I55,4	III,9	I55,4	II6,8	I38,9	I08,2							22,5	20,5
I7a	I56,3	I00,8	I56,3	II7,8	I39,3	I09,7								
6	I58,5	IOI,4	I58,7	II3,0	I39,9	I09,6	I76,2	36,6	23,1	29,3	27,7	47,3	41,6	I9,8
7	I57,8	I09,3	I57,8	I08,3	I39,3	I08,3	I77,9	36,0	22,9	29,4	27,7	50,2	42,3	2I,0
2	I57,0	II0,1	I57,8	II4,2	I39,5	I09,7	I78,1	36,0	23,0	29,6	27,7	50,4	41,2	I9,9
							I76,1	36,7	23,3	29,7	27,9	50,4	46,8	
8	I57,0	IOI,3	I57,0	II4,6	I40,5	II4,6	I76,0	36,0	23,3	29,7	27,9	48,4	42,9	I6,0
4	I56,8	IOI,4	I57,0	II4,6	I40,5	II4,6							43,3	I8,0
	I55,9	III,3	I55,9	I08,3	I39,9	I08,3							2I,5	2I,0
II	I55,4	I00,9	I56,4	II3,8	I39,6	II9,2	I76,0	36,7	23,1	29,4	27,7	46,7	43,0	I5,9
	I56,8	I00,9	I56,9	II7,9	I39,6	I09,6							22,7	20,0
I2	I56,0	IC9,9	I55,5	IC9,9	I39,0	II8,8	I78,0	36,0	23,1	30,1	27,7	50,2	41,4	20,0
	I56,8	IC0,9	I56,9	II7,7	I39,5	I09,8							22,7	20,0

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

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

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

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

Л и т е р а т у р а

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

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

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

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation
Products with Spectroscopic Methods V

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

Summary

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

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