

TALLINNA POLÜTEHNIILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 427

1977

УДК 678.632'523'21+547.466.3:543.422.23

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ  
МЕТОДАМИ

Сообщение У

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

В предыдущем сообщении этой серии [1] методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  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  $^{13}\text{C}$  удалось определить лишь типы замещения в ароматических колышах.

Экспериментальная часть. Поликонденсаты 5-метилрезорцина (Ор) с N-оксиметилкапролактамом (МКЛ) синтезировались в расплаве при  $80^\circ\text{C}$  в течение 8 часов с исходными молярными соотношениями Ор:МКЛ=1:0,5 для I и 1:1 для II. По-

поликонденсаты 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  $^{13}\text{C}$  фракций сняты в пиридиновом растворе на спектрометре Брукер WH-90. Химические сдвиги рассчитаны от ТМС, но измерены от сильных линий пиридина.

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

Таблица I  
Материальный баланс хроматографирования

№ фракции Поликонденсат	I	II	III	IV	V	VI	VII	Всего вес.%
I ( $\text{O}_p:\text{МКЛ}=1:0,5$ )	0,9	9,2	36,4	40,2	7,4	0	1,4	95,5
II ( $\text{O}_p:\text{МКЛ}=1:1$ )	3,2	II,2	34,0	20,0	12,3	6,7	7,8	95,2

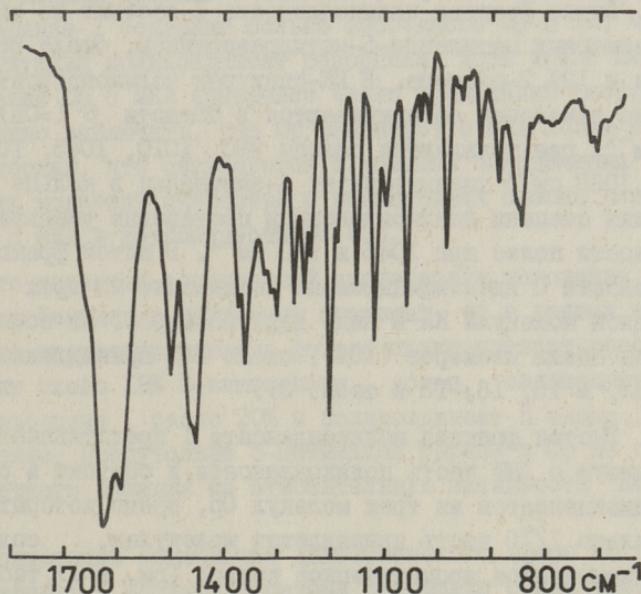
В материальный баланс введена поправка на содержание во фракциях малого остатка диметилформамида (ДМФ).

Почти все хроматографические фракции содержат несколько различных компонентов, как было и в случае резорциновых смол. Соединения, содержащие капролактам (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 определен состав хроматографических фракций.

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

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  $1060\text{ см}^{-1}$ .



Фиг. 1. ИК-спектр  $\text{N},\text{N}'$ -[(1,3-диокси-5-метилфенил)-4,6-диметил]-ди- $\varepsilon$ -капролактама в парафиновом масле.

3. Третья фракция почти чистая смесь изомеров  $\text{N}-[(1,3\text{-диокси-5-метилфенил})-4\text{-метил}]-\text{капролактама}$  (около 3/4) с более интенсивными ИК-полосами при 850, 983, 1070, 1153, 1180, 1200, 1268, 1285, 1333, 1510, 1590, 1620  $\text{см}^{-1}$  и  $\text{N}-[(1,3\text{-диокси-5-метилфенил})-2\text{-метил}]-\text{капролактама}$  (около 1/4) с характерными ИК-полосами при 735, 830, 1080, 1212  $\text{см}^{-1}$ . 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 (Ор) с незначительным количеством примесей, которые в интерпретируемом количестве появляются в соответствующей фракции поликонденсата II. Эти соединения содержат две молекулы Ор, соединенные 4,6-метиленовыми группами, и одну молекулу КЛ, присоединенную к кольцу Ор либо в положении 2, либо в положении 4, (см. № II, 12 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 Ор основные изменения обнаруживаются в области  $\beta$  (=CH) 900–1100  $\text{cm}^{-1}$ , где появляются полосы 990, 1010, 1045, 1065  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса 1065  $\text{cm}^{-1}$  характеризует 4-замещения в кольце Ор. При повышении степени поликонденсации постепенно уменьшаются интенсивности полос при 1045 и 990  $\text{cm}^{-1}$ . В пятой фракции поликонденсата II идентифицировано соединение из трех молекул Ор 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 Ор, 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 Ор со следами присоединенного КЛ.

Последняя, вытесняемая с ДМФ фракция поликонденсата II, не содержит связанного КЛ. Отношение интенсивностей линий углеродных атомов с гидроксильными группами  $\text{C}_{1,3}$  концевых и средних колец Ор в ЯМР-спектре  $^{13}\text{C}$  этой фракции  $I_{155}/I_{157} = 1,05$  указывает на присутствие в данной фракции триметилентетра-5-метилрезорцина с ничтожным содержанием тетраметиленпента-5-метилрезорцина. Замещение в положении 2 Ор 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-<sup>13</sup>C 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.

## Выводы

I. Методами <sup>13</sup>C ЯМР - и ИК-спектроскопии проанализированы гельхроматографические фракции двух поликонденсаторов 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	II	P/I / P:МКЛ = 1:0,5 %	I %	II %	P:МКЛ = 1:0,5 % / I
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	5-метилрезорцин	39,9	16,4	59,3	29,9	52			
2	N-оксиметилкапролактам	1,8	3,9				6,4	9,7	0
3	ε-капролактам	3,7	15,7				13,1	38,9	10
4	N, N'-метилендиакапролактам	-	0,2				-	0,5	-
5	N, N'-диметиленовый эфир ε-капролактама	3,6	8,4				12,8	20,8	5
6	N - [(1,3-дикси-5-метил-фенил)-4-метил] - ε-капролактам	24,4	14,3	18,0	13,0	21	43,6	17,8	50
7	N - [(1,3-дикси-5-метил-фенил)-2-метил] - ε-капролактам	8,1	4,2	5,9	3,8	5	14,5	5,2	12
8	N, N' - [(1,3-дикси-5-метил-фенил)-5,5'-диметиленди-6,2')-4-метил] - ε-капролактам	0,8	0,4	0,5	0,2	1	1,8	0,7	6
9	N, N' - [(1,3-дикси-5-метил-фенил)-2',4-диметил] - ε-капролактам	2,4	0,9	1,2	0,6	3	5,7	1,5	14
10	N - (1,3,1',3'-тетраокси-5,5'-диметиленди-6,2')-4-метил] - ε-капролактам	0,8	0,4	0,7	0,5	-	1,1	0,2	-
II	N - (1,3,1',3'-тетраокси-5,5'-диметиленди-6,2')-4-метил] - ε-капролактам	0,5	2,4	0,5	2,7	-	0,7	2,2	-
12	N - (1,3,1',3'-тетраокси-5,5'-диметиленди-6,4')-2-метил] - ε-капролактам	0,2	1,0	0,1	1,1	-	0,3	1,0	-
13	N - (1,3,1',3',1'',3''-гексаокси-5,5',5'-треметилтри-фенилдиметил-6,6',4',4'')-4-метил] - ε-капролактам	-	1,4	-	1,8	-	-	1,0	-
14	N - (1,3,1',3',1'',3''-гексаокси-5,5',5'-треметилтри-фенилдиметил-6,6',4',4'')-2-метил] - ε-капролактам	-	0,5	-	0,6	-	-	0,5	-
15	4,4'-метиленди-5-метилрезорцин	7,0	9,5	10,4	17,3	II			
16	2,4'-метиленди-5-метилрезорцин	0,9	1,4	1,3	2,6	I			
17	а) 4,4',6,4''-диметилен-три-5-метилрезорцин (б) 10% 4,2',4',4''-изомера в I)	1,4	14,2	2,1	25,9	6			3
18	треметилентетра-5-метилрезорцин (10% 2-замещения)	0		0					
		95,5	95,2	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100

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

Таблица 3

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  компонентов в поликонденсатах 5-метилрезорцина с  $\text{N}$ -оксиметилкапролактомом

№ из табл. 2	Ароматические углероды						Углероды цикла КЛ( $\text{C}_1$ -углерод, $\text{C}=\text{O}$ )						Соединительный $-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_3$
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$		
I	I59,3	I00,7	I59,3	I08,0	I40,0	I08,0								21,1
I5	I56,6	I00,8	I56,7	I17,6	I39,5	I09,7								22,1 I9,9
2	I56,0	III,6	I56,0	I08,2	I39,2	I08,2								20,6
I6	I56,6	I00,8	I56,7	I17,1	I39,5	I10,2								20,3 I9,5
I7a	I56,3	I00,8	I56,3	I17,8	I39,3	I09,7								I9,9
	I54,1	I00,8	I54,1	I18,4	I38,9	I18,4								I5,7
4	I56,3	I00,8	I56,3	I17,8	I39,5	I10,2								20,2
I7b	I55,4	III,9	I55,4	I16,8	I38,9	I08,2								I9,9
2	I56,3	I00,8	I56,3	I17,8	I39,3	I09,7								22,5 20,5
6	I58,5	I01,4	I58,7	I13,0	I39,9	I09,6	I76,2	36,6	23,1	29,3	27,7	47,3	4I,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	I10,1	I57,8	I14,2	I39,5	I09,7	I8,I	36,0	23,0	29,6	27,7	50,4	4I,2	I9,9
9							I76,I	36,7	23,3	29,7	27,9	50,4	46,8	
4														
8	I57,0	I01,3	I57,0	I14,6	I40,5	I14,6	I76,0	36,0	23,3	29,7	27,9	48,4	42,9	I6,0
I0	I56,8	I01,4	I57,0	I14,6	I40,5	I14,6								43,3 I8,0
2	I55,9	III,3	I55,9	I08,3	I39,9	I08,3								2I,5 2I,0
II	I55,4	I00,9	I56,4	I13,8	I39,6	I19,2	I76,0	36,7	23,1	29,4	27,7	46,7	43,0	I5,9
	I56,8	I00,9	I56,9	I17,9	I39,6	I09,6								22,7 20,0
I2	I56,0	I09,9	I55,5	I09,9	I39,0	I18,8	I78,0	36,0	23,1	30,I	27,7	50,2	4I,4	20,0
	I56,8	I00,9	I56,9	I17,7	I39,5	I09,8								22,7 20,0

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

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

3. Поликонденсаты 5-метилрезорцина содержат больше свободного фенола, чем соответствующие поликонденсаты резорцина, что указывает на более низкую реакционную способность 5-метилрезорцина в реакции с  $\text{N}$ -оксиметилкапролактамом.

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. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Пр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 73.

2. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. "Пр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 93.

3. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. См. наст. сб., с. 21.

H. Lippmaa, T. Pehk, P. Christjanson

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  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The following compounds were found to be present in the polycondensates: 5-methylresorcinol,  $\text{N},\text{N}'-[(1,3\text{-dihydroxy-5-methylphenyl})-2,4\text{-dimethyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N},\text{N}'-[(1,3\text{-dihydroxy-5-methylphenyl})-4,6\text{-dimethyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N}-[(1,3\text{-dihydroxy-5-methylphenyl})-4\text{-methyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N}-[(1,3\text{-dihydroxy-5-methylphenyl})-2\text{-methyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N}-[(1,3,1',3'\text{-tetrahydroxy-5,5'\text{-dimethyldiphenylmethyl-6,2'})-4\text{-methyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N}-[(1,3,1',3'\text{-tetrahydroxy-5,5'\text{-dimethyldiphenylmethyl-6,4'})-4\text{-methyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N}-[(1,3,1',3'\text{-tetrahydroxy-5,5'\text{-dimethyldiphenylmethyl-6,4'})-2\text{-methyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $4,4'\text{-methylenedi-5-methylresorcinol}$ ,  $2,4'\text{-methylenedi-5-methylresorcinol}$ ,  $4,4',6',4''\text{- and }4,2',4',4''\text{-dimethylenetri-5-methylresorcinol}$ ,  $4,4',6',2''\text{-dimethylenetri-5-methylresorcinol}$ ,  $\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N-hydroxymethylcaprolactam}$ ,  $\text{N},\text{N}'\text{-methylenediacaprolactam}$ ,  $\text{N},\text{N}'\text{-oxydimethylenediacaprolactam}$ ,  $\text{trimethylenetetra-5-methylresorcinol}$ ,  $\text{N}-[(1,3,1',3',1",3"\text{-hexahydroxy-5,5',5"\text{-trimethyltrifenyldimethyl-6,6',4',4"})-4\text{-methyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ ,  $\text{N}-[(1,3,1',3',1",3"\text{-hexahydroxy-5,5',5"\text{-trimethyltrifenyldimethyl-6,6',4',4"})-2\text{-methyl}]-\epsilon\text{-caprolactam}$ .

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.