

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ
n-КСИЛИЛОВОГО СПИРТА С ТОЛУОЛОМ**

Рафиков С. Р., Баирстанова Ж. Ж., Баймуханова С. Х.

В последние годы к аренформальдегидным олигомерам проявляется определенный интерес: существуют промышленные способы получения углеводородформальдегидных олигомеров. Это связано с тем, что сырьевые источники ароматических углеводородов и их сложных смесей весьма доступны [1].

Несмотря на многочисленные работы в этой области, единой точки зрения на механизм образования указанных олигомеров не существует.

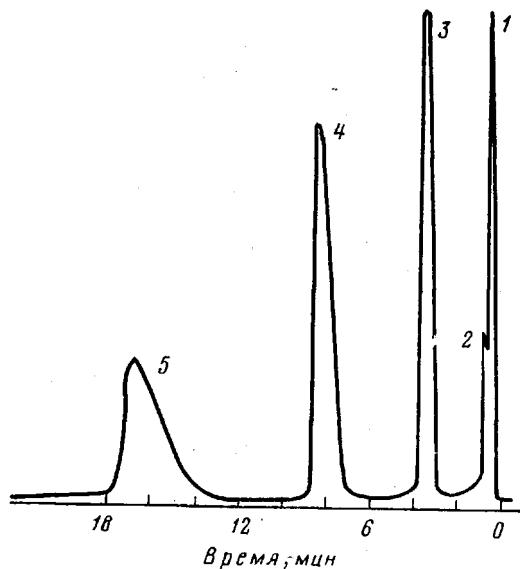


Рис. 1. Хроматограмма реакционной смеси, полученной при конденсации *n*-ксилилового спирта с толуолом: 1 — толуол, 2 — *n*-ксилиловый спирт, 3 — дитолилметаны, 4 — *n*-диксилиловый эфир, 5 — олигомер I

Это связано с тем, что продукты конденсации представляют собой сложные смеси соединений, способных к взаимным превращениям и неустойчивых в условиях реакции, что затрудняет их идентификацию.

Ранее, при изучении первичных продуктов реакции конденсации толуола с формальдегидом методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии было показано [2], что первичными продуктами реакции являются моноксилиловые спирты, молекулы которых могут реагировать как между собой, так и с толуолом и формальдегидом, образуя более сложные соединения.

Цель настоящей работы — изучение кинетики и механизма взаимодействия *n*-ксилилового спирта с толуолом.

n-Ксилиловый спирт получен по методике работы [3], 59,5–60° (лит. данные [4]).

Для реакции использовался свежеперегнанный толуол марки х. ч. с т. кип. 109–110° (лит. данные 111° [5], n_D^{20} 1,4690).

Катализатором служила серная кислота марки ч., 50%-ной концентрации.

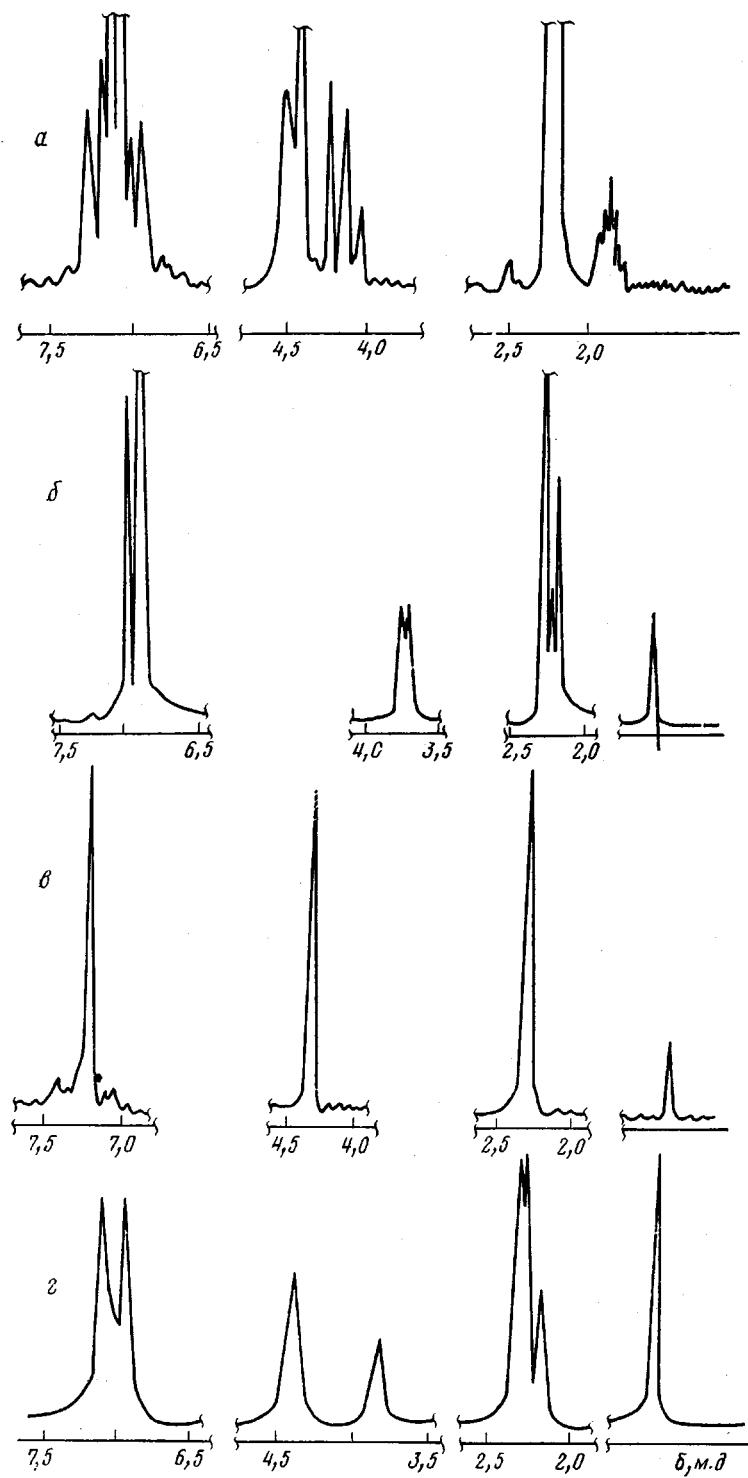


Рис. 2. ЯМР-Н¹-спектры: а – n-ксилиловый спирт, б – дитолилметаны, в – n-диксилиловый эфир, г – олигомер I

Реакцию конденсации проводили в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, в которую вводили расчетное количество *n*-ксилилового спирта, толуола и серной кислоты. По окончании реакции органический слой отделяли, экстрагировали серным эфиром, нейтрализовали разбавленным раствором соды и сушили CaCl_2 . Затем продукты реакции разделяли вакуумной перегонкой.

Кинетику реакции изучали по изменению гидроксильных групп по видоизмененной методике Верлея [6].

В настоящей работе установлено, что при взаимодействии *n*-ксилилового спирта с толуолом идут сложные процессы с образованием различных продуктов (таблица, рис. 1).

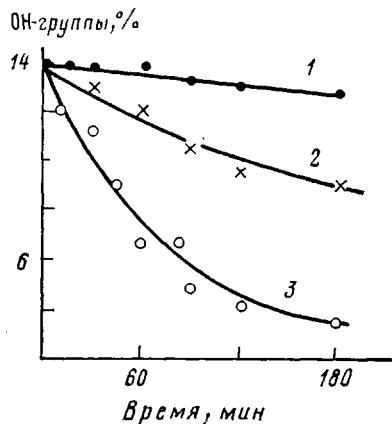


Рис. 3

Рис. 3. Изменение концентрации OH-групп при конденсации *n*-ксилилового спирта с толуолом при 70 (1), 85 (2) и 100° (3)

Рис. 4. Зависимость $\ln(c/c_0)$ от продолжительности реакции при 70 (1), 85 (2), 100° (3) (а) и $\lg k$ от $1/T$ (б) при конденсации *n*-ксилилового спирта с толуолом

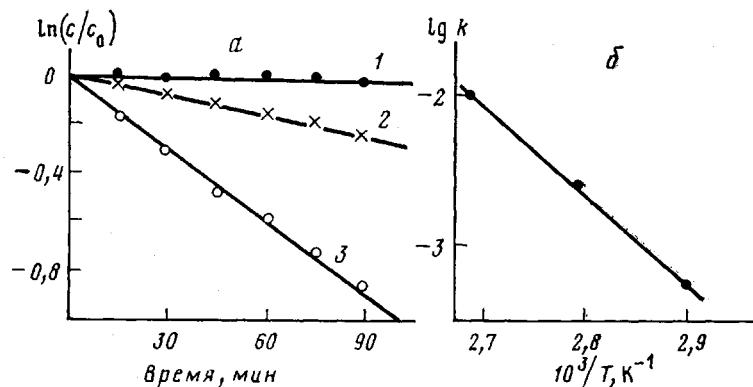


Рис. 4

Из таблицы и хроматограммы (рис. 1) видно, что при взаимодействии *n*-ксилилового спирта с толуолом наряду с реакцией конденсации с образованием дитолилметанов преимущественно идет процесс самоконденсации спирта с образованием *n*-диксилилового эфира и поликонденсации с образованием олигомера I [7]. Следует отметить, что в присутствии 10%-ной серной кислоты образование дитолилметанов незначительно. С повышением концентрации кислоты увеличивается содержание дитолилметанов, в присутствии 70%-ной H_2SO_4 выход их составляет ~30%.

Спектры ЯМР- ^1H 5%-ных растворов исследуемых соединений снимали на ЯМР-спектрометре ZKP-60 с рабочей частотой 60 МГц. Эталонным образцом служил гексаметилдисилоксан.

В спектре *n*-ксилилового спирта (рис. 2, а) наблюдаются полосы, относящиеся к группам CH_3 – (2,18 м.д.), OH – (4,12; 4,2 и 4,27 м.д.), $-\text{CH}_2-$ – (4,42 и 4,5 м.д.) и C_6H_4 – (7,05; 7,1 м.д.).

На спектре дитолилметанов (рис. 2, б) присутствуют полосы, характеризующие группы CH_3 – (2,12; 2,16 и 2,21 м.д.), метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ – (3,76 и 3,79 м.д.), а также ароматическое ядро (6,9 м.д.). Расщепление полос в данном случае, по-видимому, обусловлено наличием изомеров дитолилметанов в растворе.

На ЯМР-Н¹-спектре *n*-диксилилового эфира (рис. 2, в) видны полосы, относящиеся к группам CH_3 – (2,29 м.д.), $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ – (4,37 м.д.) и C_6H_4 – (7,2 м.д.).

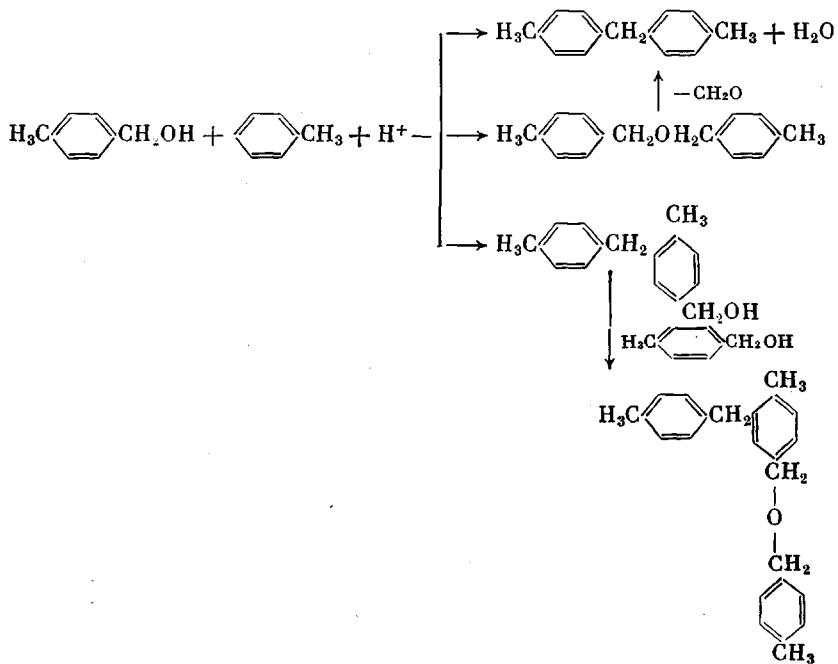
В спектре олигомера I (рис. 2, г) наблюдаются полосы, которые следует отнести к группам CH_3 – (2,25 и 2,3 м.д.), $-\text{CH}_2-$ – (3,8 м.д.), $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ – (4,35 м.д.) и к протонам ароматического кольца (6,92 и 7,08 м.д.). Наличие в областях поглощения групп двух или трех линий можно объяснить также наличием различных изомеров [8].

Кинетику взаимодействия *n*-ксилилового спирта с толуолом исследовали при мольном соотношении 1 : 1 в присутствии 30%-ной H_2SO_4 и температурах 70, 85 и 100°.

Из кинетических кривых рис. 3 были рассчитаны зависимости $\ln(c/c_0)$ от продолжительности реакции (рис. 4, а), свидетельствующие о том, что реакция подчиняется закономерностям реакций первого порядка по ксилиловому спирту [9, 10].

Из наклона прямых были определены значения констант скоростей реакций, которые для температур 70, 85 и 100° оказались равными соответственно 0,05; 0,25 и 1,00 мин⁻¹. Логарифмы констант скоростей в зависимости от обратной температуры изменяются по уравнению Аррениуса (рис. 4, б). Рассчитанная энергия активации равна 114,89 кДж/моль.

На основании результатов исследования реакционной смеси газохроматографическим и ЯМР-Н¹ методами, изучения кинетических и литературных данных [1] можно предложить следующую схему взаимодействия *n*-ксилилового спирта с толуолом:



Характеристика продуктов конденсации *n*-ксилолового спирта с толуолом

Продукты	Выход, %	T° кип		T° пл
		при атмосферном давлении	в вакууме 3 тор	
Дитолилметан	30	290–300	140–150	27–30
<i>n</i> -Диксилоловый эфир	30	310–320	160–170	61,5
Олигомер I	22	360–370	180–195	—

Продукты	Найдено, %			Вычислено, %				M
	C	H	O	M (криоскопически в бензоле)	формула	C	H	
Дитолилметан	91,8	8,5	—	187	$C_{15}H_{16}$	91,8	8,2	196
<i>n</i> -Диксилоловый эфир	85,0	8,1	6,9	222	$C_{16}H_{18}O$	84,9	7,9	226
Олигомер I	86,1	8,3	4,1	370	$C_{24}H_{26}O$	87,6	7,9	330

ЛИТЕРАТУРА

- Мощинская Н. К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Киев: Техника, 1970, с. 11.
- Баярстанова Ж. Ж., Ерденова Ш. Е., Серебрякова Т. В., Баймуханова С. Х. Анализ продуктов конденсации толуола с формальдегидом методом тонкослойной хроматографии.— Изв. АН КазССР. Серия химич., 1976, № 5, с. 83.
- Назаров И. Н., Семеновский А. В. Хлорметилирование толуола.— Изв. АН СССР. Отд. химич. н., 1956, № 2, с. 1487.
- Beilstein P. J. Handbuch der Organischen Chemie. Berlin: Julius Springer, 1931, B. 6, S. 248.
- Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966, с. 594.
- Verley A., Bölsing Fr. Über quantitative Esterbildung und Bestimmung von Alkoholen responsible Phenolen.— Ber., 1901, B. 34, S. 3354.
- Баймуханова С. Х., Баярстанова Ж. Ж., Ерденова Ш. Е., Серебрякова Т. В., Гуцалюк В. Г. Изучение превращений *n*-ксилолового спирта в условиях образования формолитов.— Изв. АН КазССР. Серия химич., 1977, № 2, с. 61.
- Эмсли Дж., Файнел Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1962, т. 2, с. 468.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962, с. 46.
- Лейблер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966, с. 18.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
16.VI.1980

УДК 541.64:539.2:616–005

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ТРОМБОРЕЗИСТЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Севастьянов В. И., Беломестная З. М., Веретенникова А. А.,
Разумова Л. Л., Заиков Г. Е.

Одним из основных требований, предъявляемых к полимерным изделиям, контактирующим с кровью, является их тромборезистентность. Тромборезистентность полимера зависит от гемодинамики, состояния свертывающей системы крови и физико-химических характеристик материала полимера («триада Вирхова») [1]. При изучении роли характеристик материала основное внимание уделяется свойствам его поверхности, например ее шероховатости, гидрофильности, природе функциональных групп; предполагают влияние распределения свободной энергии на поверхности полимерных материалов на их тромбогенные свойства [2].