

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 2

<https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.2.10>

УДК 678.675 : 678 : 66.095.3

О. КИРРЕТ, А. КОНГАС, А. МУРЕЛЬ, Айли КОГЕРМАН

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ НА БАЗЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

2. Катализ реакции метиловых эфиров карбоновых кислот с гексаметилендиамином

*O. KIRRET, A. KONGAS, A. MUREL, AILI KOGERMAN. POLIAMIIDIDE SONTES DIKARBOKSOÜL-
HAPETE DIMETÜÜLESTRITE BAASIL. 2. KARBOKSOÜLHAPETE METÜÜLESTRITE JA HEKSAME-
TÜLEENDIAMINI REAKTSIOONI KATALÜÜS*

*O. KIRRET, A. KONGAS, A. MUREL, AILI KOGERMAN. SYNTHESIS OF POLYAMIDS ON THE
BASIS OF DIMETHYL ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS. 2. CATALYSIS OF REACTION OF
CARBOXYLIC METHYL ESTERS WITH HEXAMETHYLENE DIAMINE*

Поликонденсация диметилового эфира адипиновой кислоты (ЭАК) с гексаметилендиамином (ГМДА) в крезольном растворе исследована нами ранее [1]. Реакция полиамидирования ЭАК протекает с меньшей скоростью, чем реакция полиамидирования самой адипиновой кислоты как в растворе, так и в расплаве, что связано с меньшей активностью сложноэфирной связи, а также может быть обусловлено автокаталитическим эффектом адипиновой кислоты.

Ф. Карриер [2] катализировал реакцию поликонденсации этилового эфира 11-аминоундекановой кислоты фенолами. З. С. Смолян и Г. Н. Матвеева [3] для ускорения поликонденсации диметилового эфира себациновой кислоты с ГМДА использовали воду.

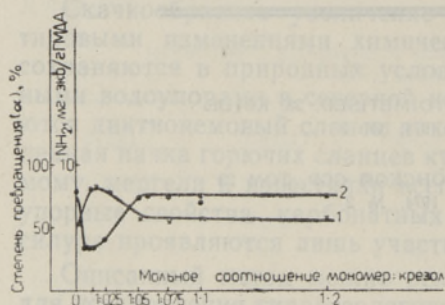
В настоящем сообщении приводятся данные о катализе реакции поликонденсации ЭАК и метилового эфира валериановой кислоты ЭВК с ГМДА различными протонодонорными веществами.

Экспериментальная часть

ЭАК, ГМДА- и *m*-крезол были очищены по ранее описанной методике [1]. Фенол, гидрохинон и резорцин перегнаны в вакууме в токе аргона. Опыты проводились, как описано в [1], в открытых ампулах. ЭВК синтезирован и очищен в лаборатории. Чистоту ЭАК и ЭВК проверяли хроматографически. Модельную реакцию ГМДА с ЭВК проводили в термостатируемых запаянных ампулах.

О степени превращения судили по свободным аминогруппам, которые определялись по ранее описанной методике [1].

Таблица 1



Реакция метилового эфира валериановой кислоты с ГМДА (90 мин, 130° С).

Катализатор	Соотношение ГМДА:ЭВК: катализатор	Степень превращения, %
Без катализатора	1:2	26
m-Крезол	1:2:1,5	46
	1:1:1	80
	1:4:2,5	46
	1:2:0,5	81
H ₂ O	1:2:3	37
	1:2:0,015	33
	1:2:1	64,5
Диметилформамид	1:2:1,5	70
	1:2:2	45,5

Поликонденсация ЭАК с ГМДА в присутствии крезола. 1 — степень превращения, 2 — содержание NH₂-групп.

Таблица 2

Влияние различных катализаторов на реакцию полиамидирования ЭАК с ГМДА (200° С)

Катализатор	Мольное соотношение мономер: катализатор	Время, мин	Содержание NH ₂ -групп, мг-экв · г ГМДА	α, %	Время, мин	Содержание NH ₂ -групп, мг-экв · г ГМДА	α, %
Крезол	1:0,1	5	3,44	80	15	2,46	85,7
	1:0,075	5	3,34	81,2			
Резорцин	1:0,1	5	5,13	70,1	15	3,24	81,2
	1:0,05	5	6,16	64,2			
Гидрохинон	1:0,1	5	2,87	83,3	15	2,18	87,3
	1:0,05	5	3,76	78,1			
Фенол	1:0,1	5	4,58	73,3	15	2,90	83,2
	1:0,05	5	4,76	72,3			
H ₂ O	1:0,18	5	5,70	66,9	15	4,58	73,3
Без катализатора	—	5	8,00	53,5	15	4,58	73,3

Обсуждение результатов

В качестве катализаторов использовались различные фенолы (фенол, крезол, гидрохинон, резорцин), вода и диметилформамид. Первые опыты были проведены как модельные на примере реакции ГМДА с ЭВК (см. табл. 1).

Мольное соотношение ГМДА и ЭВК варьировали в пределах от 1:0,5 до 1:3.

Все указанные выше соединения катализируют реакцию при соотношении ГМДА, ЭВК и катализатора от 1:2:1 до 1:2:0,01, однако для каждого соединения существует оптимальное соотношение мономера и катализатора.

В табл. 2 приведены данные о действии различных катализаторов на реакцию полиамидирования ЭАК и ГМДА в начальной стадии. Все исследуемые протонодонорные вещества значительно увеличивают начальную скорость реакции.

В результате реакции ЭАК с ГМДА, которую проводили в присутствии различных количеств m-крезола (см. рисунок), выяснилось, что

степень превращения зависит от количества крезола и достигает максимума при соотношении мономеров и катализатора, равном 1:0,1.

Вывод. Показана возможность катализа реакции полиамидирования метиловых эфиров карбоновых кислот с гексаметилендиамином различными фенолами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киррет О., Когерман А., Конгас А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 137 (1974).
2. Carriere F., Sekiguchi H., Bull. Soc. Ch. Fr., 3, 1148 (1970).
3. Смолян З. С., Матвеева Г. Н., Способ получения высокомолекулярных полиамидов. Авт. свид. СССР № 138367. Бюлл. изобр. № 10, 1961.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/XI 1973

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 2

УДК 550.93(474)

В. ПУУРА, Г. МУРИНА, С. МИРКИНА

ВОЗРАСТ ПОРФИРОВИДНЫХ ГРАНИТОВ РАПАКИВИ СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ ПО ДАННЫМ СТРОНЦИЕВОГО И СВИНЦОВОГО МЕТОДОВ

V. PUURA, G. MURINA, S. MIRKINA. Põhja-Eesti porfooritaoliste rapakivigraniitide vanus strontsiumi- ja plümeetodi andmetel

V. PUURA, G. MURINA, S. MIRKINA. Rb-Sr and U-Pb ages of porphyreaceous rapakivi granites from northern Estonia

В кристаллическом фундаменте северной Эстонии бурением выявлено 4 массива порфировидных гранитов (рисунок), петрологически вполне сходных с гранитами рапакиви малых массивов Оббнас, Бодом и других, расположенных в смежной открытой части Балтийского щита (Южная Финляндия).

Крупные плутоны и малые массивы гранитов рапакиви описываемого региона относятся к группе послескладчатых, раннеплатформенных интрузий. Малые массивы рапакиви северной Эстонии имеют субизометричные очертания (размеры от 7 до 25 км в поперечнике) и явно секущие контакты со складчатыми метаморфическими комплексами фундамента. Каких-либо признаков складчатости или регионального метаморфизма описываемых гранитов не установлено. На коре выветривания гранитов рапакиви практически горизонтально залегают вендские терригенные толщи.

Согласно данным аргонового метода, полученным по биотитам, возраст всех четырех массивов колеблется в пределах от 1620 до 1690 млн. лет (Пуура, 1974), а возраст гранитов рапакиви из южной части Бал-