

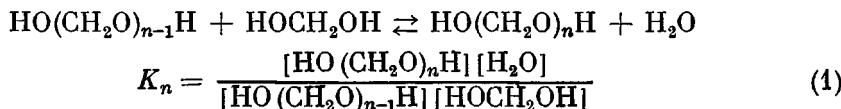
5. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Саришвили, Пласт. массы, 1965, № 5, 20.
6. J. Green, N. Mayes, M. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3135, 1964.
7. J. Green, N. Mayes, M. Cohen, J. Polymer Sci., A3, 3272, 1965.
8. N. Semenuk, S. Papetti, H. Schroeder, Inorgan. Chem., 8, 2441, 1969.
9. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, Докл. АН СССР, 112, 201, 1971.
10. Л. И. Вдовина, Диссертация, 1972.

УДК 541(24 + 64) : 543.422.23

## ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ ЯМР-<sup>13</sup>C

**И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Б. Я. Аксельрод,  
Я. Г. Урман**

В водном растворе формальдегид гидратируется с образованием метиленгликоля  $\text{HOCH}_2\text{OH}$  и ряда полиоксиметиленгликолей  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , а также образует некоторое количество триоксана [1]. Равновесие гидратации формальдегида  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{OH}$  сильно сдвинуто вправо. По данным спектрофотометрических измерений [2], константа гидратации равна 9–10 л/моль и в области аналитической концентрации формальдегида до 30 вес. % доля  $\text{CH}_2\text{O}$  не превышает 0,1 %. Содержание триоксана также незначительно [3]. Можно принять, что практически весь формальдегид присутствует в растворе в виде смеси олигооксиметиленгликолей, ММР которых при данной концентрации определяется значениями констант равновесия последовательных реакций



Применявшиеся ранее методы позволяли лишь грубо оценить среднее значение  $K_n$ . Существенный прогресс был достигнут при использовании метода ЯМР-<sup>1</sup>H [3–7]. В спектре ЯМР-<sup>1</sup>H раствора формальдегида в  $\text{D}_2\text{O}$  наблюдаются три сигнала, отвечающих протонам метиленгликоля и протонам концевых и средних  $\text{OCH}_2$ -групп олигомеров. По их отношению можно рассчитать среднее значение  $K_n$  и в принципе оценить отношение между значениями констант для  $n = 2$  и  $\geq 3$ . Значительно большую информацию может дать использованная в данной работе ЯМР-спектроскопия <sup>13</sup>C.

Растворы с концентрацией 27, 13 и 6 вес. % готовили растворением параформа в воде (концентрация  $\text{CH}_3\text{OH}$  менее 0,5%), 30%-ный раствор в  $\text{H}_2\text{O}$  и раствор в  $\text{D}_2\text{O}$  — растворением очищенного газообразного формальдегида; pH растворов ~3,5. Концентрацию определяли поляриметрическим и сульфитным методами.

Спектры ЯМР-<sup>13</sup>C с шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>H снимали на спектрометре Фурье WH-90 «Брукер» на частоте 22,63  $M\text{g}\mu$  при температуре  $\sim 30^\circ$ , число накоплений 1000. В качестве внутреннего стандарта прибавляли диоксан, для которого принято [8] значение химического сдвига 67,4 м.д. Площади пиков определяли по интегральной кривой. Вследствие влияния эффекта Оверхаузера, конечной длительности импульса (5 мксек), большой ширине спектра и других особенностей спектроскопии Фурье <sup>13</sup>C площади пиков могут быть не строго пропорциональны числу ядер [8]. Для проверки снимали спектры с различными интервалами между импульсами (1,7 и 6,8 сек.) и спектры <sup>13</sup>C без развязки от протонов. Для контроля были также сняты спектры ЯМР-<sup>1</sup>H на частоте 90  $M\text{g}\mu$  раствора формальдегида в  $\text{D}_2\text{O}$ . Отношение площади сигналов метиленгликоля и концевых  $\text{CH}_2\text{O}$ -групп оказалось близким к определенному по спектру <sup>13</sup>C. Ошибка определения площади  $\pm 3\%$ , кроме самого слабого пика средних звеньев высших олигомеров, для которого отношение сигнал:шум значительно ниже, чем у остальных сигналов.

Таблица 1  
Отнесение линий в спектре ЯМР-<sup>13</sup>C водного раствора  
формальдегида  
(Выделен атом С, дающий сигнал)

Номер линии по порядку	Хим. сдвиг, м.д	Отнесение
1	82,96	HOCH <sub>2</sub> OH
2	86,54	HOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH
3	87,06	HOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH
4	87,32	HOCH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> O) <sub>n-2</sub> CH <sub>2</sub> OH, n≥4
5	89,73	HOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH
6	90,27	HOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH
7	90,45	HOCH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> O) <sub>n-2</sub> CH <sub>2</sub> OH, n≥5

Таблица 2  
Доли CH<sub>2</sub>-групп ( $x_n$ ) в  $n$ -мерах HO(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H в растворах формальдегида

n	Значения $x_n$ при концентрации раствора, вес. %				
	30,6 *	27,2	27,2 *	13,6	6,8
1	0,312	0,330	0,354	0,537	0,710
2	0,358	0,340	0,358	0,319	0,270
3	0,195	0,199	0,180	0,108	0,010
4	0,090	0,074	0,082	0,024	—
5	0,045	0,057	0,026	0,012	—

\* По спектрам с интервалом между импульсами 6,8 сек.

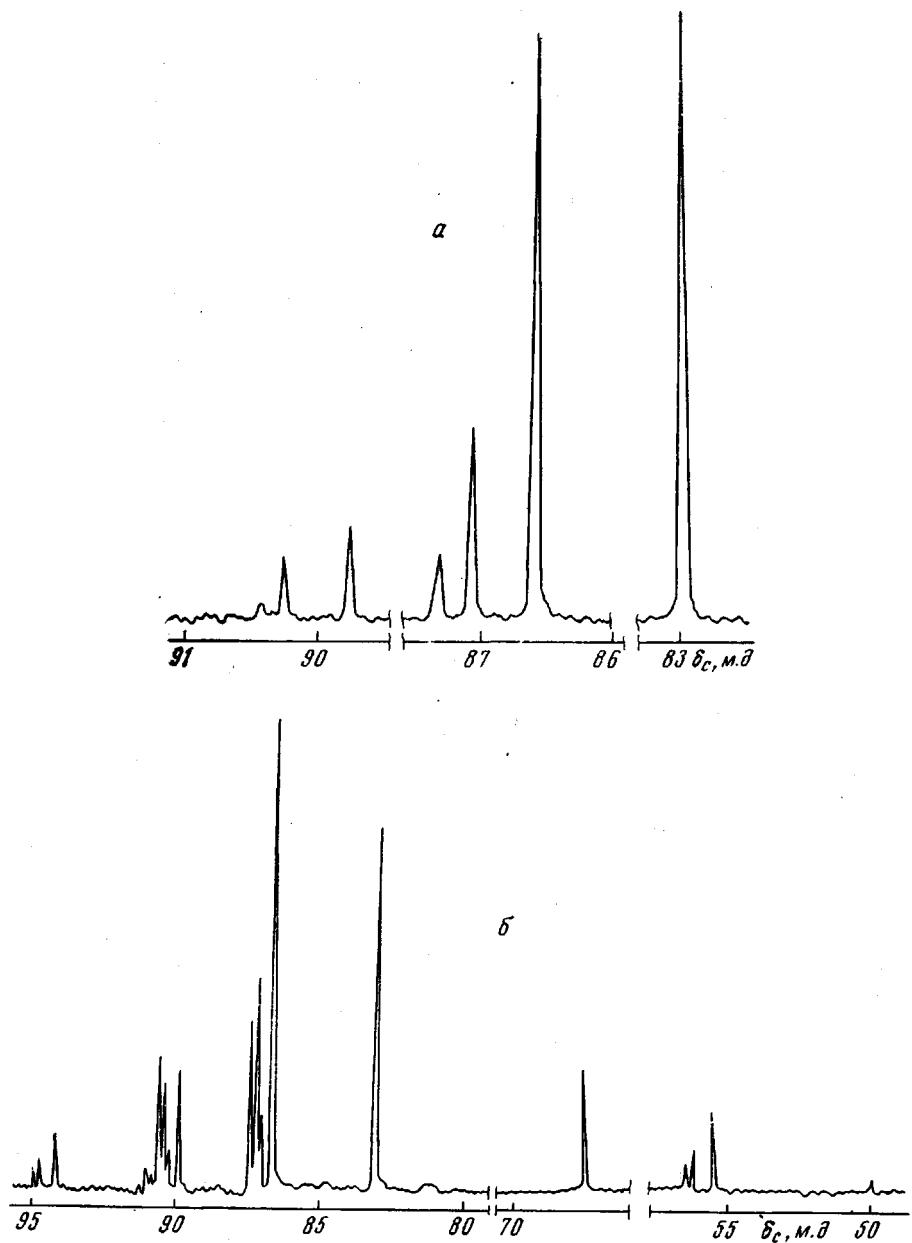
Таблица 3  
Константы  $K_n$  равновесия образования  $n$ -меров в растворах формальдегида

n	Значения $K_n$ при концентрации раствора, вес. %					Среднее
	30,6	27,2	27,2	13,6	6,8	
2	5,87	6,04	5,48	5,45	5,88	5,7±0,3
3	3,73	4,55	3,63	4,14	—	4,0±0,3
4	3,46	3,20	3,61	3,06	—	3,3±0,3

**Спектры ЯМР-<sup>13</sup>C растворов формальдегида.** В спектре (рисунок, а) наблюдается семь хорошо разрешенных линий. Они разделены на три группы, которые, как показывает сравнение со спектрами ЯМР-<sup>1</sup>H, отвечают (в порядке возрастания химического сдвига) метиленгликоля, концевым и средним CH<sub>2</sub>-звеньям. Отнесение линий в спектре (табл. 1) может быть сделано с учетом того, что простая эфирная связь сдвигает сигнал <sup>13</sup>CH<sub>2</sub> в слабое поле несколько сильнее, чем гидроксильная группа [8].

Положение пиков концевых и средних звеньев хорошо совпадает с рассчитанным по аддитивной схеме, если принять, что замена OH-групп на OCH<sub>2</sub>OH в  $\alpha$ -положении сдвигает сигнал на 3,6 м. д., в  $\beta$ -положении — на 0,5 м. д. и в  $\gamma$ -положении — на 0,2 м. д.

Если в системе имеется метанол, то помимо гликолей могут образовываться полуациетали и ацетали. Это приводит к существенному усложнению спектра ЯМР-<sup>13</sup>C (так же, как и спектра ЯМР-<sup>1</sup>H [5, 7]). В спектре ЯМР-<sup>13</sup>C технического формалина (рисунок, б) имеется слабый сигнал свободного метанола при 49,9 м. д., по три пика концевых CH<sub>3</sub>O-групп (вблизи 56 м. д.) и CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>-групп (вблизи 94 м. д.). Видно также дополнительное расщепление сигналов атомов углерода концевых CH<sub>2</sub>OH- (86—87 м. д.) и средних CH<sub>2</sub>O-групп (90—91 м. д.), обусловленное влиянием удаленных оксиметильных групп. Количественное изучение этой системы мы не проводили.



Спектры ЯМР- $^{13}\text{C}$ : *а* — водный раствор формальдегида (27,2 вес.%, интервал между импульсами 6,8 сек.); *б* — технический формалин (37 вес.%, интервал 1,7 сек., пик при 67,4 м. д — внутренний стандарт диоксан)

**Определение концентраций полиоксиметиленгликолей по спектрам.** Обозначим через  $x_n$  долю  $\text{CH}_2$  в олигомере  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $\sum x_n = 1$ ) и через  $S_i$  площадь  $i$ -го пика ( $i = 1—7$ ) в спектре (рисунок). Площади нормируем так, чтобы  $\sum S_i = 1$ . Из отнесения в табл. 1 следует, что площади пиков равны:

$$S_1 = x_1; \quad S_2 = x_2; \quad S_3 = \frac{2}{3}x_3; \quad S_4 = \sum_{n \geq 4} \frac{2}{n}x_n;$$

$$S_5 = \frac{1}{3}x_3; \quad S_6 = \frac{1}{2}x_4; \quad S_7 = \sum_{n \geq 5} \frac{n-2}{n}x_n \quad (2)$$

Доли  $\text{CH}_2$  в олигомерах с различной длиной цепи можно рассчитать по формулам:

$$\begin{aligned} x_1 &= S_1; \quad x_2 = S_2; \quad x_3 = \frac{3}{2} S_3 = 3S_5; \\ x_4 &= 2S_6; \quad \sum_{n \geq 5} x_n = S_4 + S_7 - S_6 \end{aligned} \quad (3)$$

В табл. 2 приведены значения  $x_n$ , определенные по спектрам четырех растворов.

**Константы равновесия образования полиоксиметиленгликолов.** Уравнение (1) для константы ступенчатой поликонденсации можно представить в удобной для расчета по спектральным данным форме

$$K_n = \frac{P_n P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{n-1} P_1}, \quad (4)$$

где  $P_n$ ,  $P_{n-1}$ ,  $P_1$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — число молей олигомеров  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H}$ , метиленгликоля и воды, приходящееся на один моль формальдегида в исходном растворе соответственно. Очевидно,

$$P_n = x_n/n \quad (5)$$

Если весовая доля формальдегида  $W$ , то содержание воды определяется выражением

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{30(1-W)}{18W} - \sum P_n, \quad (6)$$

в котором первый член отвечает исходному количеству воды, а второй — воде, израсходованной при образовании гликолов. По значениям  $x_n$  из табл. 2 рассчитаны величины констант (табл. 3).

Определенное по спектрам ЯМР- $^{13}\text{C}$  значение констант того же порядка, что и полученное в работах [4] (2—5), [3] (4,0), [9] (5,3), [6] (3,8). В работах [3, 6, 9] принимали, что все значения  $K_n$  одинаковы. По ориентировочной оценке работы [4] отношение константы  $K_2$  к среднему значению  $K_{n \geq 3}$  должно быть  $\sim 1,6$ , что близко к определенному нами значению отношения  $K_2/K_3 = 1,45 \pm 0,25$ . Отношение  $K_3/K_4$ , по данным табл. 3, равно  $1,35 \pm 0,1$ ; другими методами определить эту величину, по-видимому, невозможно. Мольная доля олигомеров с  $n \geq 4$  в изученном нами интервале концентраций не превышает 1%, поэтому расчет соответствующих констант затруднителен; вероятно, их значение близко к  $K_4$ .

Авторы благодарят М. И. Силинга и А. Г. Грузнова за обсуждение и помочь в работе.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
31 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957.
2. М. И. Силинг, Б. Я. Аксельрод, Ж. физ. химии, 42, 2780, 1968.
3. K. Moerdritzer, J. R. Van Wazer, J. Phys. Chem., 70, 2025, 1966.
4. P. Skell, H. Suhr, Chem. Ber., 94, 3317, 1961.
5. Y. Ihashi, K. Sawa, S. Morito, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 68, 1427, 1965.
6. E. Koberstein, K. P. Müller, G. Nonnemacher, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 549, 1971.
7. Z. Fiala, M. Navratil, Collect. Czechosl. Chem. Com., 39, 2200, 1974.
8. G. C. Levy, G. L. Nelson, Carbon-13 nuclear magnetic resonance for organic chemists, Wiley-Intersci., N. Y., 1972.
9. М. И. Силинг, Б. Я. Аксельрод, И. В. Адорова, Сб. Реакционная способность органич. соединений, Тарту, 7, 861, 1970.