

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 7

1978

УДК 541.64:543.422.23:547 (281.1+495.2)

## ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ МОЧЕВИНА — ФОРМАЛЬДЕГИД МЕТОДОМ ЯМР<sup>13</sup>С

Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г.,  
Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я.

По спектрам ЯМР <sup>13</sup>С определен состав равновесных реакционных смесей, образующихся при взаимодействии мочевины с формальдегидом в водных нейтральных растворах. Рассчитаны константы равновесия для всех возможных реакций метилолирования, в том числе для образования асимметричной N, N-диметиломочевины и тетраметиломочевины. Определены константы равновесия образования гемиформальных групп при вторичных и третичных атомах азота мочевины и найдена корреляция между этими константами и электронной плотностью на атоме углерода метилольной группы, характеризуемой химическим сдвигом  $\delta^{13}\text{CH}_2$ . Оценена величина константы образования диметиленэфирных мостиков между остатками мочевины.

Взаимодействие мочевины (M) с формальдегидом (ФА) в водном растворе, приводящее к образованию мочевиноформальдегидных смол (МФС), изучалось многими исследователями [1–6]. Известно, что в системе M — ФА — вода идут реакции образования метиленгликоля и полиоксиметиленгликолов, метилолирования мочевины, образования гемиформалей, метиленовых и диметиленэфирных мостиков между остатками мочевины, образования уроновых циклов, однако имеющиеся в литературе данные по константам скорости и равновесия реакций неполны и противоречивы. Это объясняется трудностью определения структуры продуктов и состава реакционных смесей, содержащих большое число компонентов и чувствительных к изменению pH, концентрации и температуры.

В данной работе для изучения равновесий использован метод ЯМР <sup>13</sup>С, применяющийся нами ранее при изучении полиоксиметиленгликолов [7] и МФС [8, 9]. Чтобы избежать образования метиленовых мостиков, приводящего к выпадению осадка, равновесие изучали при различных исходных отношениях M : ФА в нейтральной или слабощелочной среде.

Растворы готовили из мочевины марки х.ч. и бозметанольного 40%-ного формалина. Для поддержания pH 7,0–7,7 добавляли фосфатный или боратный буфер. Для установления равновесия растворы выдерживали до 2 месяцев. Спектры ЯМР <sup>13</sup>С снимали на частоте 22,63 МГц при  $\sim 30^\circ$ ; условия съемки и отнесение сигналов в спектрах описаны в [8]. Время спин-репеточной релаксации  $T_1$  измеряли с помощью последовательности импульсов  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  [10]. Для получения спектров, в которых нет расщепления пиков, вызываемого спин-спиновым взаимодействием <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>H, и в то же время отсутствует усиление сигналов за счет ядерного эффекта Оверхаузера, применяли метод стробируемой развязки <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>H [11].

Количественный анализ системы M — ФА по спектрам ЯМР <sup>13</sup>С. Количественный анализ по спектрам ЯМР основан на пропорциональности между числом резонирующих ядер и интегральной интенсивностью сигнала. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>С, снятых методом Фурье-преобразования, эта пропорциональность нарушается главным образом из-за неполной релаксации

спинов за время между импульсами и вследствие влияния ядерного эффекта Оверхаузера [12]. Поэтому на практике обычно сравнивают интенсивности сигналов атомов углерода только в одинаковых группах. Мы использовали сигналы  $^{13}\text{CH}_2$ . Но даже и в этом случае необходимо внесение поправок. Для калибровки были измерены времена релаксации и сняты спектры раствора  $M : FA = 1 : 4$  при различных условиях. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что у атомов углерода метиленовых групп, связанных с атомами азота, время релаксации существенно меньше, чем в  $\text{CH}_2$ -группах метиленгликоля. Для увеличения отношения сигнал:шум спектры снимали с периодом повторения импульсов  $t_r = 1,2$  сек., условия а в табл. 1. При этом, как видно из сравнения с условиями в табл. 1, отвечающими пропорциональности между числом ядер и интен-

Таблица 1

Времена  $T_1$  и относительные интенсивности сигналов  $\text{CH}_2$ -групп в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$

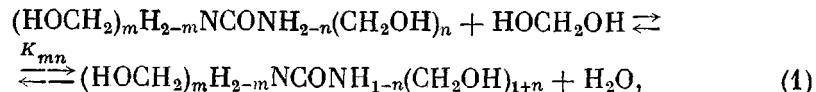
Область $\delta$ , м.д.	Фрагмент структуры	$T_1$ , сек.	Относительная интенсивность при съемке в разных условиях		
			а	б	в
64,9–65,3	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	1,2	1	1	1
69,4–70,3	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2-$	0,9	1	0,98	1,04
71,5–71,9	$-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	0,9	1	0,94	1,00
75,6–76,2	$-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2$	0,6	1	1,00	1,07
83,0	$\text{HOCH}_2\text{OH}$	5	1	1,22	1,43
86,5–87,4	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	4	1	1,17	1,18

П р и м е ч а н и е. Смесь с исходной концентрацией мочевины 1,4; ФА — 5,6 моль/л, pH 7 выдержана 1 месяц. Условия съемки спектра: а — стандартные; 30°-ный импульс, время повторения  $t_r = 1,2$  сек.; б — с полной релаксацией и сохранением эффекта Оверхаузера; 90°-ный импульс,  $t_r = 15$  сек.; в — с полной релаксацией и снятием эффекта Оверхаузера, 90°-ный импульс,  $t_r = 15$  сек.; стробируемая развязка  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ .

сивностью сигналов, вносится ошибка. Чтобы компенсировать эту ошибку, при математической обработке спектров умножали интенсивность сигнала метиленгликоля на 1,4 и сигнала олигомеров метиленгликоля на 1,2. Как показали контрольные опыты, суммарное содержание метиленгликоля, олигомеров и  $\text{OCH}_2\text{O}$ -групп гемиформалей, рассчитанное с учетом поправок по спектру, удовлетворительно совпадает с содержанием свободного ФА, определенным сульфитным методом.

Точность определения концентраций по спектрам зависит также от отношения сигнал:шум. При съемке в течение 12–14 час. (40 000–50 000 накоплений) и использовании экспоненциальной цифровой фильтрации [10] для наиболее интенсивных сигналов метилольных групп и метиленгликоля (см. спектры в [8]) отношение сигнал:шум достигает 200, и интегрирование дает ошибку  $\approx 2\%$ . В целом, по-видимому, точность определения состава реакционных смесей не ниже 5%; для компонентов, дающих сигналы малой интенсивности или близкие, плохо разрешенные пики, ошибка существенно выше. Заметим, однако, что, насколько нам известно, никакие другие методы кроме ЯМР не позволяют не только количественно определить, но даже качественно различить близкие по структуре фрагменты, например метилольные группы в различных метиломочевинах.

**Образование метилольных производных мочевины.** Для реакций образования метилольных групп и в  $M$



где  $m=0, 1, 2$ ;  $n=0, 1$ ,

константа равновесия

$$K_{mn} = \frac{[(\text{HOCH}_2)_m \text{H}_{2-m} \text{NCONH}_{1-n} (\text{CH}_2\text{OH})_{1+n}] [\text{H}_2\text{O}]}{[(\text{HOCH}_2)_m \text{H}_{2-m} \text{NCONH}_{2-n} (\text{CH}_2\text{OH})_n] [\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (2)$$

сильно зависит от числа и положения уже имеющихся в молекуле метильных групп. Значение константы  $K_{00}$  равновесия образования монометилмочевины (МММ) из М легко определить химическим методом по убыли «свободного» ФА в разбавленном растворе при небольшом избытке ФА, когда содержание других метильных производных и олигомерных метиленгликолов невелико [13]. Этим же методом можно определить константу  $K_{10}$  образования диметилмочевины (ДММ) и оценить константу  $K_{11}$  образования триметилмочевины (ТрММ) [14, 15]. Доказать образование асимметричной N,N-диметилмочевины (уравнение (1) при  $m=0; n=1$ ) и оценить значение  $K_{01}$  удалось [16] лишь по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ . Об образовании тетраметилмочевины (ТеММ) судили лишь по возникновению нового пятна на бумажной хроматограмме [17] при очень большом избытке ФА в сильно щелочной среде; однако весьма вероятно, что это пятно было связано не с ТеММ, а с уроновыми циклами, которые получаются в этих условиях [9].

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  системы М — ФА наблюдаются [8] отдельные сигналы карбонильных атомов углерода свободной мочевины ( $\delta=163,50$  м.д.) и метиленовых атомов углерода в  $\text{NHCH}_2\text{OH}$ -группах *симв*-ДММ, МММ, ТрММ (64,92; 65,07; 65,26 м.д.) и в  $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ -группах ТрММ, *асимм*-ДММ и ТеММ (71,57; 71,74; 71,91 м.д.). Концентрацию  $[\text{HOCH}_2\text{OH}]$  можно рассчитать по интенсивности сигнала 82,96 м.д. и исходной концентрации ФА. Концентрация  $[\text{H}_2\text{O}]$ , как было показано в [7], легко определяется по исходному составу системы с учетом расхода воды на образование гликолов. Таким образом, в принципе можно по площадям сигналов в спектре  $S$  рассчитать значения констант равновесия для всех шести возможных реакций метилопирорования мочевины по формулам

$$K_{00} = \frac{S_{(65,07)} [\text{H}_2\text{O}]}{S_{(163,50)} [\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (3)$$

$$K_{01} = \frac{S_{(71,74)} [\text{H}_2\text{O}]}{2S_{(65,07)} [\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (4)$$

$$K_{10} = \frac{S_{(64,92)} [\text{H}_2\text{O}]}{2S_{(65,07)} [\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (5)$$

$$K_{11} = \frac{S_{(71,57)} [\text{H}_2\text{O}]}{S_{(64,92)} [\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (6)$$

$$K_{20} = \frac{S_{(71,57)} [\text{H}_2\text{O}]}{S_{(71,74)} [\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (7)$$

$$K_{21} = \frac{S_{(71,91)} [\text{H}_2\text{O}]}{2S_{(71,57)} [\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (8)$$

Отношение интенсивностей сигналов различных метильных групп, входящее в формулы (4) — (8), можно брать непосредственно из спектров, так как для этих сигналов нет необходимости вводить поправки на неполную релаксацию и ядерный эффект Оверхаузера (табл. 1). При расчете концентрации метиленгликоля эти поправки учитывали. Непосредственный расчет  $K_{00}$  по формуле (3) недостатчен: для сигнала  $^{13}\text{CO}$  поправка была бы очень велика. Кроме того, в присутствии свободной мочевины концентрация метиленгликоля настолько мала, что сигнал его тонет в шумах. В этом случае концентрацию мочевины определяли по отношению интенсивности пика 163,50 м.д. к суммарному сигналу всех карбонильных групп,

а концентрацию метиленгликоля — по измеренным сигналам 64,92 и 65,07 м.д. и известному из других спектров значению  $K_{10}$ .

Некоторая ошибка при расчете  $K_{mn}$  по формулам (4) — (8) вносится из-за наличия гемиформалей и метиленэфирных групп. Так, например, для константы  $K_{11}$  образования ТрММ из симм-ДММ в формулу (6) входит площадь  $S_{(71,57)}$ , отвечающая не только метилольным группам самой ТрММ, но и фрагментам вида  $\text{HOCH}_2\text{NHCON}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2$  — и площадь  $S_{(64,92)}$ , отвечающая не только ДММ, но и ее производным со структурой вида  $\text{HOCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{OCH}_2$ . Так как вероятности образования таких

Таблица 2

Константы равновесия метилолирования мочевины в водном нейтральном растворе

М	ФА	Выдержка, сутки	Константы равновесия						Примечание
			$K_{00}$	$K_{01}$	$K_{10}$	$K_{11}$	$K_{20}$	$K_{21}$	
0,7	5,6	8	—	—	—	35	—	4,4	—
1,4	5,6	8	—	—	—	38	—	3,5	—
2,2	3,8	1	—	29	290	38	380	5	—
3,7	3,6	1	1300	27	—	—	—	—	Принято $K_{10}=300$
4,1	3,2	1	1550	—	—	—	—	—	То же
—	—	—	800—1300	15—25	150—300	20—30	150—250	—	[16], ЯМР $^1\text{H}$ в $\text{D}_2\text{O}$ при $60^\circ$
—	—	—	1400—1550	—	—	—	—	—	[18], поляриграфический метод
—	—	—	1500	—	250	37	—	—	[13—15], титрование

Таблица 3

Влияние метилольных групп на константу равновесия  
реакции метилолирования мочевины  
( $\text{R}_1(\text{R}_2)\text{NCON}(\text{R}_3)\text{H} + \text{HOCH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}_1(\text{R}_2)\text{NCON}(\text{R}_3)\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ )

$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{R}_3$	$m, n$	$K_{mn}$	$K_{mn}^{\text{экв}}$	$-\Delta G, \text{ккал/моль}$
H	H	H	00	1400	350	3,5
$\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	10	300	300	3,4
$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	H	20	400	200	3,2
H	H	$\text{CH}_2\text{OH}$	01	30	60	2,5
$\text{CH}_2\text{OH}$	H	$\text{CH}_2\text{OH}$	11	40	40	2,2
$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	21	4	16	1,7

структур для ТрММ и для ДММ несколько отличаются, поправки в числителе и в знаменателе формулы не точно совпадают. Однако обусловленная этим ошибкой меньше точности измерения, поэтому поправки не вводились.

Значения констант, полученные для нескольких растворов с соотношением М : ФА = 1 : 8 — 1 : 0,8, а также рассчитанные по данным работ [13—16, 18], приведены в табл. 2. Несмотря на некоторый разброс, обусловленный ошибками в определении концентраций, наблюдается удовлетворительное согласие с данными, полученными другими методами. Для обсуждения округленные значения констант  $K_{mn}$  сведены в табл. 3. Обращает внимание немонотонное изменение  $K_{mn}$  при увеличении числа уже имеющихся метилольных групп. Это парадоксальное явление объясняется тем, что константа равновесия определяется отношением скоростей прямой и обратной реакции, а сами эти скорости зависят от числа реагирующих групп. Превращение МММ в асимм-ДММ возможно при замене лишь одного атома водорода (при том же азоте) на метилольную группу, а в обратной реакции может участвовать любая из двух метилольных

групп, что уменьшает измеряемое значение  $K_{01}$  для равновесия  $\text{MMM} \rightleftharpoons \text{асимм-ДММ}$ . В системе *симм*-ДММ  $\rightleftharpoons$  ТММ в прямой реакции участвуют два атома водорода и в обратной — две метилольные группы, поэтому измеренное значение  $K_{11} > K_{01}$ . По этой же причине  $K_{20} > K_{10}$ . Чтобы компенсировать влияние различного числа реагирующих групп, мы рассчитали значение эквивалентных констант равновесия

$$K_{mn}^{\text{экв}} = K_{mn}(q/r), \quad (9)$$

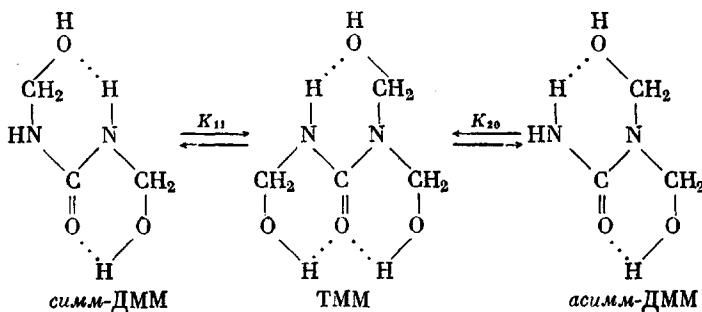
где  $q$  и  $r$  — число групп, участвующих в обратной и прямой реакции.

Рассчитано также изменение свободной энергии в процессе метилолирования

$$-\Delta G = RT \ln K_{mn}^{\text{экв}} \quad (10)$$

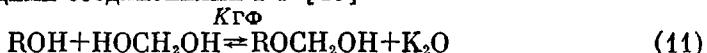
Как видно из табл. 3, замена водорода на метилольную группу сильно уменьшает реакционную способность оставшегося водорода при том же атоме азота (изменение свободной энергии на 1,0–1,5 ккал/моль) и меньше влияет на реакционную способность водорода у второго атома азота мочевины (изменение  $\Delta G$  на 0,1–0,5 ккал/моль).

Общепринято [5, 17] объяснять влияние метилольных групп на реакционную способность оставшихся NH-протонов в мочевине образованием внутримолекулярных водородных связей. Очевидно, такое объяснение недостаточно. Как в *симм*-ДММ, так и в *асимм*-ДММ возможно образование двух водородных связей  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$  и  $\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$ , стабилизирующих молекулу



При образовании ТММ возникает еще одна более слабая водородная связь  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O} \dots \text{H}-\text{O}$ . Если бы на значения констант равновесия влияла в основном возможность образования водородных связей, константы  $K_{11}$  и  $K_{20}$  были бы близки, а в действительности они различаются на порядок. По-видимому, решающей является электронная плотность на атоме азота. Этот вопрос требует дальнейшего изучения, например, с привлечением метода ЯМР  $^{15}\text{N}$ .

**Образование гемиформалей (ГФ).** ФА в водных растворах образует с гидроксилсодержащими соединениями ГФ [19]



Константы образования ГФ  $K_{\text{ГФ}}$  спиртов и фенола были определены методом ЯМР  $^1\text{H}$  [20]. По спектру непосредственно находят отношение  $K_{\text{ГФ}}$  к константе димеризации метиленгликоля  $K_2$ . Метилольмочевины также могут образовывать ГФ. Можно ожидать, что константы их образования для метилольных групп при вторичном атоме азота ( $\text{R}=\text{>} \text{NCONHCH}_2-$ )  $K_{\text{ГФ}, \text{вт}}$  и третичном атоме ( $\text{R}=\text{>} \text{NCON}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$ )  $K_{\text{ГФ}, \text{тр}}$  будут различные. По спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  удалось [21] оценить только отношение  $K_{\text{ГФ}, \text{вт}}/K_2=2-3$ .

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдаются сигналы, отвечающие «концевым» атомам углерода ГФ-групп у вторичных и третичных атомов азота

Таблица 4

## Константы равновесия образования гемиформалей метилолмочевин

Образец, №	Исходные концен- трации, моль/л		T, °C	Время выдержки	рН	Константы	
	M	ФА				K <sub>ГФ, вт</sub>	K <sub>ГФ, тр</sub>
1a	1,4	5,6	Комнатная	2 суток	7,0	11	5
1b	1,4	5,6		8 »		11	5
1c *	1,4	5,6		28 »		12	5
1d **	1,4	5,6		68 »		16	8
2a	2,8	11,1	70	2 часа	7,3	15	7
2b	2,8	11,1		5 »		15	6
2c	2,8	11,1		13 »		13	5
3 ***	1,4	5,6	70	3 »	7,8	13	5
4	2,2	3,8		Средние		10	
						13	6

\* Спектр с подавлением эффекта Оверхаузера.

\*\* Начал выпадать осадок.

\*\*\* Получен из образца № 2 разбавлением.

Таблица 5

Константы равновесия образования ГФ гидроксилсодержащих соединений R—CH<sub>2</sub>OH и химические сдвиги <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>

Образец, №	Соединение	K <sub>ГФ</sub>	K <sub>ГФ</sub> <sup>экв</sup>	-ΔG, ккал/моль	δ <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> , м.д.	Примечание
1	H—CH <sub>2</sub> OH	34	34	2,13	50,0	По [20]
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	10	1,39	64,5	То же
3	NCONHCH <sub>2</sub> OH	13	13	1,57	65,0	Из табл. 4
4	NCON(CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OH	6	6	1,08	71,7	То же
5	HOCH <sub>2</sub> OH	5,7	2,85	0,62	83,0	[7]
6	HOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH	4,0	2,0	0,42	86,5	[7]

NHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OH (86,95 м.д.) и N(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OH (87,22 м.д.). Значения констант могут быть рассчитаны по формулам

$$K_{\text{ГФ, вт}} = \frac{[\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NHCH}_2\text{OH}][\text{HOCH}_2\text{OH}]} = \\ = \frac{S_{(86,95)}[\text{H}_2\text{O}]}{\{S_{(84,92)} + S_{(65,07)} + S_{(65,26)}\}[\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (12)$$

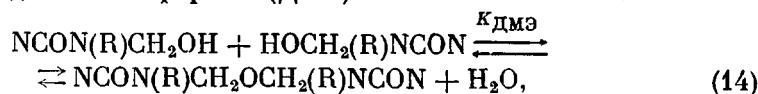
$$K_{\text{ГФ, тр}} = \frac{[\text{N(CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{N(CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}][\text{HOCH}_2\text{OH}]} = \\ = \frac{S_{(87,22)}[\text{H}_2\text{O}]}{\{S_{(71,57)} + S_{(71,74)} + S_{(71,91)}\}[\text{HOCH}_2\text{OH}]} \quad (13)$$

Точность определения ограничивается ошибками при разделении частично перекрывающихся сигналов ГФ-групп и близко к ним расположенных сигналов концевых метиленовых групп в димерах (86,54 м.д.) и олигомерах (87,40 м.д.) ФА. Это объясняет большой разброс значений, рассчитанных по спектрам различных растворов (табл. 4). Константа димеризации метиленгликоля  $K_2=5,7$  [7]. Среднее значение  $K_{\text{ГФ, вт}}=13$  отвечает отношению  $K_{\text{ГФ, вт}}/K_2=2,3$ , что близко к оценке [21].

В табл. 5 приведены  $K_{\text{ГФ}}$  для ряда гидроксилсодержащих соединений общей формулы: R—CH<sub>2</sub>OH спиртов, метилолмочевин, мономера и димера метиленгликоля. Так как в гликолях имеются по две гидроксильные

группы, сравнение с другими соединениями, содержащими одну OH-группу, можно провести по значениям  $K_{\text{ДМЭ}}^{\text{экв}}$  и  $\Delta G$ , рассчитанным по формулам, аналогичным (9) и (10). В этой же таблице приведены химические сдвиги  $\delta^{13}\text{CH}_2$ , которые могут характеризовать электронную плотность на атоме углерода. На рисунке видна четкая корреляция между  $\Delta G$  и  $\delta^{13}\text{CH}_2$ . Очевидно, образование ГФ происходит тем легче, чем больше электронная плотность на метиленовой группе.

#### Образование диметиленэфирных (ДМЭ) мостиков.



где R=H, CH<sub>2</sub> было доказано опытами на модельных соединениях и продуктах реакции M — ФА методами расщепления ксиленолом и меркаптанами [22, 23], элементным анализом [24] и по ИК-спектрам [25], но количественных данных в литературе нет. Химический анализ позволяет [26] определить лишь суммарное содержание ДМЭ-мостиков и уроновых циклов.

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C атомы углерода ДМЭ-мостиков не дают отдельных сигналов \*. Содержание этих мостиков можно рассчитать лишь по разности интенсивности сигнала, связанного с азотом атома углерода метиленэфирных групп N(R)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> — (R = H, 69,44; 69,63; 69,82 м.д.; R=CH<sub>2</sub>; 75,67; 75,97 м.д.) и «концевого» атома углерода ГФ-групп (см. выше)

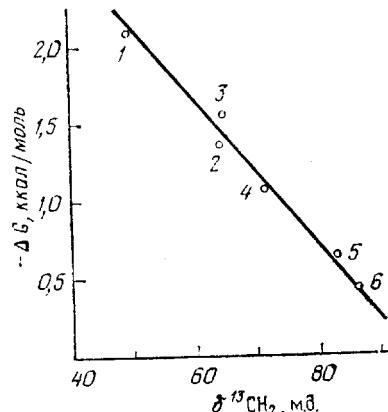
$$\begin{aligned} [-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{N}] &= \text{const} \{S_{(69,44)} + S_{(69,63)} + S_{(69,82)} - S_{(87,22)}\} \\ [-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N}] &= \\ &= \text{const} \{S_{(75,67)} + S_{(75,97)} - S_{(87,22)}\}, \end{aligned} \quad (15)$$

где значение постоянного множителя определяется общей площадью сигналов CH<sub>2</sub>-групп в спектре и исходной концентрацией ФА.

Пренебрегая в первом приближении различием в константах образования ДМЭ-мостиков между вторичными и третичными атомами азота,

$$K_{\text{ДМЭ}} = \frac{\{[\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{N}] + [\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N}]\}[\text{H}_2\text{O}]}{2\{[\text{NHCH}_2\text{OH}] + [\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}]\}^2} \quad (16)$$

в котором все величины могут быть определены по исходному составу смеси M — ФА и спектрам ЯМР <sup>13</sup>C. Результаты, приведенные в табл. 6, показывают, в согласии с работой [25], что образование ДМЭ-мостиков идет очень медленно. При pH 7 и комнатной температуре равновесие достигается лишь через 1 месяц. Но даже для образцов, в которых, по-видимому, установилось равновесие (образцы 1в, 1с, 4а, 4в, 5), расхождение в рассчитанных значениях  $K_{\text{ДМЭ}}$  велико, так как определение содержания мостиков по разности площадей частично разрешенных сигналов связано с большими ошибками. В табл. 6 видна тенденция к увеличению величины  $K_{\text{ДМЭ}}$  при большем содержании метиольных групп у вторичного азота (ср., например, образцы 3d, 4b и 5), но точность измерений недостат-



Корреляция между свободной энергией  $-\Delta G$  образования ГФ соединений R-CH<sub>2</sub>OH и химическим сдвигом  $\delta^{13}\text{CH}_2$ . Номера точек отвечают номерам образцов в табл. 5

\* Было уточнено отнесение, сделанное в [8], и показано, что сигналы  $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{N}$  ДМЭ-мостиков совпадают с сигналами соответствующих метиленэфирных групп  $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ ; существование пика 69,29 м.д. (см. табл. 2 работы [8]), ошибочно приписанного фрагментам  $\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}$ , не подтверждилось.

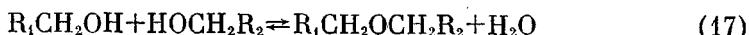
Таблица 6

## Образование диметиленэфирных мостиков

Образец, №	Исходные концентрации, моль/л		T, °C	Время выдержки	рН	Содержание уроновых структур, % СН <sub>2</sub> -групп	Концентрация в растворе, моль/л					Примечание
	M	ФА					[NHCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> N]	[N(CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> N]	[NHCH <sub>2</sub> OH]	[N(CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OH]	[H <sub>2</sub> O]	
1a	1,4	5,6	Комнатная	8 суток	7,0	—	0,11	0	1,37	1,19	42	0,32
1b	1,4	5,6		28 »		—	0,26	0,26	1,22	1,24	42	1,8
1c	1,4	5,6		68 »		—	0,22	0,20	1,11	1,15	42	1,9
2	2,0	4,0		7 »	6,8	—	0,4	~0	2,4	0,57	43	1,2
3a	2,8	11,1	70	2 часа	7,3	—	~0	~0	1,7	2,1	28	0
3b	2,8	11,1		5 »		5	0,27	0,17	1,6	2,1	28	0,45
3c	2,8	11,1		13 »		8	0,4	0,2	1,6	2,1	28	0,62
3d	2,8	11,1		28 »		18	0,37	0,25	1,27	1,54	28	1,1
4a	1,4	5,6	70	3 часа	7,8	13	0,21	0,16	1,13	1,09	42	1,58
4b	1,4	5,6		12 »		25	0,17	0,12	1,07	0,85	42	1,65
5	—	—		—		10	0,24	~0	1,3	0,2	50	2,7
												Получен из пасты ДММ в щелочной среде по [23]

точна, чтобы раздельно рассчитать константы для трех возможных типов мостиков: втор-N-втор-N; втор-N-трет-N; трет-N-трет-N. Можно лишь оценить среднее значение  $K_{\text{дмэ}}$ ; вероятно, оно лежит в пределах 1,5—3,0.

Если бы равновесие реакции образования диметиленэфирной связи



не зависело от природы заместителей  $R_1$ ,  $R_2$ , то отношение  $K_{\text{дмэ}}/K_2$  было бы равно 1:4, так как в реакции димеризации участвуют две молекулы метиленгликоля, каждая из которых имеет по две гидроксильные группы. Экспериментально найденная величина  $K_{\text{дмэ}}$  отвечает отношению  $K_{\text{дмэ}}/K_2 = 1:4 - 1:2$ . Вероятно, большая электронная плотность на  $\text{CH}_2$ -группе, связанной с азотом, способствует образованию ДМЭ-мостика.

Авторы благодарят М. И. Силинга за обсуждение работы.

Научно-производственное  
объединение «Гластмассы»

Поступила в редакцию  
6 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Blais, Aminoresins, N. Y., 1959.
2. J. Snuparek, J. Cherny, Aminoplasty, Praha, 1963.
3. C. P. Vale, W. G. K. Taylor, Aminoplastics, London, 1964.
4. A. Bachmann, T. Bertz, Aminoplaste, Leipzig, 1970.
5. З. Вирша, Я. Бжезинский, Аминопласты, «Химия», 1973.
6. А. Б. Цфасман, Аналитический контроль в производстве карбамидных смол, «Лесная пром-сть», 1975.
7. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Б. Я. Аксельрод, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., Б17, 919, 1975.
8. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман, Высокомолек. соед., А19, 776, 1977.
9. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, Л. Н. Смирнова, Высокомолек. соед., А19, 793, 1977.
10. Т. Фаррар, Э. Беккер, Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР, «Мир», 1973.
11. G. A. Gray, Analys. Chem., 47, 546, 1975.
12. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975.
13. J. I. Jong, J. Jonge, Recueil trav. chim., 71, 643, 1952.
14. J. I. Jong, J. Jonge, Recueil trav. chim., 71, 661, 1952.
15. J. I. Jong, J. Jonge, Recueil trav. chim., 72, 88, 1953.
16. B. Tomita, Y. Hirose, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 387, 1976.
17. Y. Ito, Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 382, 1961.
18. G. A. Crowe, C. C. Linch, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3795, 1948.
19. J. F. Walker, Formaldehid, 3 ed., New York, 1964.
20. P. W. Kopf, E. R. Wagner, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 939, 1973.
21. B. Tomita, Y. Hirose, J. Japan Wood Res. Soc., 22, 59, 1976.
22. G. Zigeuner, W. Knierzinge, R. Vogel, E. Weisenberger, M. Sobotka, Monatsch. Chem., 82, 847, 1951.
23. G. Zigeuner, R. Pitter, Monatsch. Chem., 86, 57, 1955.
24. H. Staudinger, H. Wagner, Makromolek. Chem., 12, 168, 1954.
25. H. J. Becher, Chem. Ber., 89, 1951, 1956.
26. A. Takahashi, I. Yamazaki, M. Ogawa, Kobunshi Kagaku, 16, 232, 1959.

#### STUDY OF EQUILIBRIUMS IN UREA — FORMALDEHYDE SYSTEM USING NMR $^{13}\text{C}$ METHOD

Slonim I. Ya., Alekseeva S. G., Urman Ya. G.,  
Arshava B. M., Akselrod B. Ya.

#### Summary

Using the NMR  $^{13}\text{C}$  spectra the composition of equilibrium reacting mixtures formed during interaction of urea with formaldehyde in aqueous neutral solutions has been determined. The equilibrium constants are calculated for all kinds of the methylation reactions involving the formation of asymmetric N,N-dimethylol-urea and tetramethylol-urea. The equilibrium constants of formation of hemiformal groups at the secondary and tertiary nitrogen atoms of urea have been evaluated and the correlation has been found between these constants and electron density on the carbon atom of methylol group characterized by the chemical shift  $\delta$   $^{13}\text{CH}_2$ . The value of the constant of dimethylene-ether bridges that form between the urea fragments has been estimated.