

УДК 541.64 : 543.422.23

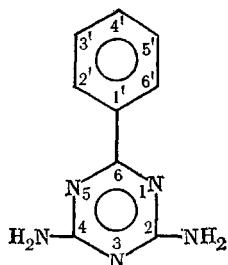
ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА БЕНЗОГУАНАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЯМР

*Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Аршава Б. М.,
Матвелашивили Г. С., Романов Н. М., Пощелуева Н. В.,
Башта Н. И.*

Разработан метод определения состава реакционной смеси при синтезе бензогуанаминоформальдегидных смол по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C . По интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C определяется содержание свободного бензогуанамина, всех пяти возможных метилолбензогуанаминов (моно-, с-ди-, а-ди-, три- и тетра-), свободного формальдегида, метилольных групп, гемиформалей и метиленовых мостиков у вторичного и третичного атома азота. При проведении реакции бензогуанамина с формальдегидом в гомогенной среде (в растворах в смеси ДМСО – вода) замещение одного атома водорода в аминогруппе на метиольную группу не тормозит замещение второго атома водорода.

Бензогуанин (**БГ**) подобно мочевине и меламину при взаимодействии с формальдегидом образует бензогуанаминоформальдегидные смолы, которые используются для получения различных полимерных материалов. **БГ** принимают также для модификации мочевино- и меламиноформальдегидных смол [1, 2].

При конденсации **БГ** (2,4-диамино-6-фенил-1,3,5-триазина) с формальдегидом (**ФА**) вначале образуются метилольные производные: мономе-



тилолбензогуанин (**ММБГ**), симметричный (с) и асимметричный (а) диметилолбензогуанин (**ДМБГ**), trimetilolbenzoguanamin (**ТМБГ**) и тетраметилолбензогуанин (**ТеМБГ**), затем происходит образование метиленовых (и, возможно, диметиленэфирных) мостиков между циклами и (при избытке **ФА**) гемиформалей.

Были попытки [3] изучения продуктов взаимодействия **БГ** с **ФА**, однако только химическими методами (определением общего и связанного **ФА**), очевидно, нельзя полностью характеризовать столь сложную и лабильную систему. В данной работе для определения состава реакционных смесей и строения продуктов использован метод ЯМР (главным образом на ядрах ^{13}C), успешно применяющийся для изучения мочевино- и меламиноформальдегидных смол [4].

Смеси продуктов метилолирования получали из **БГ** квалификации х.ч. и 37%-ного формалина (мольное отношение **БГ**:**ФА** от 1:1 до 1:8) нагреванием в течение 1 ч при 80° и pH 8,8. Выпавший осадок промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 40–45°.

Модельные системы получали реакцией **БГ** с **ФА** (мольное отношение от 1:1 до 1:4) в растворе в смесях ДМСО+ДМСО- d_6 с водой и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaOH при 90° в течение 1–2 ч.

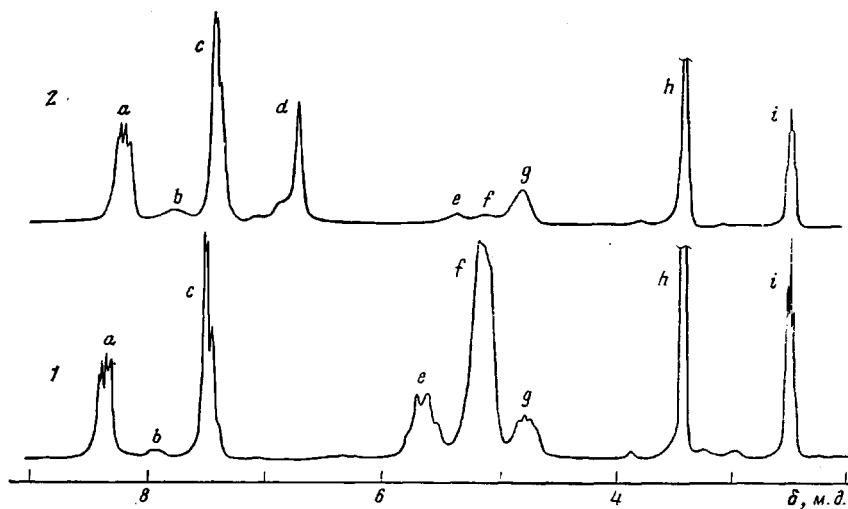


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции БГ с формальдегидом. Частота 90 МГц, растворы в DMSO-d_6 . В загрузке отношение БГ : ФА 1 : 8 (1); 1 : 1 (2)

Спектры ЯМР ^1H снимали в растворах в DMSO-d_6 на ЯМР-спектрометре WH-90 «Брукер» на частоте 90 МГц.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали в растворах в смеси DMSO : вода = 3 : 1 на спектрометрах «Брукер» WH-90 (на частоте 22,63 МГц) и CXP-200 (на частоте 50,3 МГц); число накоплений от 4000 до 35 000. Измерение времени спин-решеточной релаксации T_1 и усиления сигнала за счет ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) проводили на CXP-200 в автоматизированном режиме (программы RELAXT1 NOEDIV). Для искусственного сужения линий использовали умножение интерферограммы на функцию Лоренца – Гаусса. Для получения спектров ЯМР ^{13}C , в которых площади сигналов точно пропорциональны числам ядер, применяли большую задержку между импульсами (35 с) и подавление ЯЭО (программа INVAGATE).

Спектры ЯМР ^1H реакционных смесей. На рис. 1 показаны спектры ЯМР ^1H двух смесей метилолбензогуанинов — продуктов реакции БГ с ФА с мольным отношением 1 : 8 и 1 : 1. Отнесение сигналов приведено в табл. 1. В продуктах содержится некоторое количество воды, дающей сигнал при 3,4 м.д. (при попытке полностью высушить смесь ухудшается растворимость). Хим. сдвиг орто-протонов фенильного цикла возрастает от 8,3 для свободного БГ до 8,4 для три- и тетраметилольных производных. Хим. сдвиги в спектрах ЯМР ^1H метилольных производных БГ близки к сдвигам производных ацетогуанимина [5] и значительно (на 0,2–0,5 м.д.) больше, чем в спектрах метилолмеламинов [6]; очевидно, это обусловлено влиянием замещения в триазиновом цикле.

Таблица 1

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H растворов в DMSO-d_6 продуктов реакции БГ с ФА

Обозначение	δ , м. д.	Отнесение	Примечание
a	8,3–8,4	σ -Фенильные протоны	Мультиплет. Хим. сдвиг зависит от степени замещения аминогруппы
b	7,9	NH	Сильно уширен
c	7,6	m - и n -Фенильные протоны	Мультиплет
d	6,7	NH ₂	Уширен, интенсивность уменьшена
e	5,8	OH	Хим. сдвиг зависит от температуры
f	5,2	$\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	Мультиплет
g	4,9	NHCH_2OH	»
h	3,4	H ₂ O	Хим. сдвиг зависит от температуры и от содержания воды
i	2,5	DMSO-d ₆	Примесь в DMSO-d ₆

Сигналы протонов при атомах азота в спектрах ЯМР ^1H сильно уширены, и интенсивность их занижена; в аналитических целях можно использовать лишь сигналы фенильных и метилольных протонов. По их относительной интенсивности определяют содержание метилольных групп при вторичных и третичных атомах азота NHCH_2OH и $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$. Полученные результаты совпадают с рассчитанными по спектрам ЯМР ^{13}C .

Спектры ЯМР ^{13}C . Как видно из табл. 2, спектры ЯМР ^{13}C содержат весьма подробную информацию о строении продуктов и составе реакционной смеси. Область спектров 45–90 м.д., содержащая сигналы метиленовых групп (остатков ФА), похожа на соответствующую область спектров мочевиноформальдегидных смол [7]. Наблюдаются сигналы средних и концевых групп полиметиленоксидных цепей и гемиформалей, метиленгликоля, метилольных, метиленэфирных групп и метиленовых мостиков у вторичного и третичного азота. Отнесение сигналов фенильных атомов углерода БГ (128–138 м.д.) сделано по аналогии со спектрами бифенила [8]. Сигнал четвертичного углерода фенильного цикла C_1 расщепляется при замещении в триазиновом цикле. При отнесении сигналов a , c , d , e , f атомов углерода $\text{C}_{2,4}$ триазинового цикла (рис. 2) использованы данные по спектрам метилолмеламинов. В согласии с работами [9, 10] замещение водорода аминогруппы на метилольные группы смешает сигнал $\text{C}-\text{N}$ в сильное поле на 1,0–0,8 м.д. Труднее интерпретировать расщепление сигналов $\text{C}_{2,4}$, вызываемое замещением во второй аминогруппе цикла. Данные работ [9] и [10] по этому расщеплению расходятся между собой. К тому же пристоль малой разнице хим. сдвигов между пиками (0,03–0,2 м.д.) прямой перенос закономерностей влияния замещения в триазиновом цикле с меламина на БГ невозможен. Наблюдается также расщепление (0,06–0,3 м.д.) сигнала a четвертичного атома углерода триазинового цикла. Отнесение, приведенное в табл. 2, сделано путем сопоставления интенсивностей всех сигналов в спектрах при разном отношении БГ:ФА в реакционных смесях.

Как видно из табл. 2, времена спин-решеточной релаксации T_1 и усиление сигнала за счет ЯЭО для разных атомов углерода различаются очень сильно. Поэтому для получения количественных данных необходимо измерять интенсивность линий в спектрах, снятых с большой задержкой между импульсами и подавлением ЯЭО. Так как при этом длительность регистрации спектров возрастает до 12–15 ч, такие спектры были сняты лишь для нескольких образцов; в остальных случаях использовали поправочные коэффициенты, рассчитанные по отношению интенсивностей сигналов в спектрах с ЯЭО и малой задержкой к интенсивности в спектрах без ЯЭО и большой задержкой.

Метод расчета состава реакционных смесей по спектрам ЯМР ^{13}C аналогичен использованному ранее [11] для мочевиноформальдегидных смол. Содержание общего и связанного ФА, метилольных групп, метиленэфирных групп и метиленовых мостиков при вторичном и третичном атомах N на 1 остаток БГ определяется непосредственно по отношению интенсивностей сигналов k , l , m , n , o , p , q , r , s к сигналам фенильных атомов углерода g , h , i , j . По спектрам ЯМР ^{13}C на частоте 50,3 МГц с искусственным сужением линий, в которых хорошо разрешены все сигналы (рис. 2), прямо можно определить содержание различных метилолбензогуанаминов. В спектрах на 22,63 МГц сигналы частично перекрываются (рис. 2). Однако и в этом случае достаточно четко разделяются сигналы свободного БГ (a_1), ММБГ (a_2, d_1) и а-ДМБГ (b_1, f_1). Содержание остальных трех метилолбензогуанаминов можно рассчитать по интенсивности сигналов c_2 ($\text{c-ДМБГ} + 1/2 \text{ТМБГ}$) и f_2 ($1/2 \text{ТМБГ} + \text{TeMBG}$) и частично разрешенных сигналов a_3 , a_4 , a_5 с учетом найденного по сигналам CH_2 отношения $N_{\text{нера}} : N_{\text{отор}} : N_{\text{рет}}$. Для реакционных смесей с отношением БГ:ФА в загрузке 1:1; 1:2 и 1:4 это отношение равно соответственно 0,51:0,44:0,05; 0,36:0,40:0,24 и 0,12:0,36:52. Результаты расчета состава и структурных характеристик приведены в табл. 3 и 4.

Рассмотрение табл. 3 и 4 показывает, что, по-видимому, замещение в NH_2 одного из протонов на метилольную группу не тормозит замещения

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C растворов реакционных смесей БГ + ФА в смеси ДМСО : вода = 3 : 1
 (Выделен атом $\underline{\text{C}}$, сигнал которого наблюдается)

Обозначение	δ , м. д.	T_1 , с	ЯЭО	Отнесение			Примечание
				соединение	фрагмент	название	
a_1	172,00	—	—	БГ	$\underline{\text{C}_6}$	Четвертичный триазиновый	—
a_2	171,33	—	—	ММБГ			
a_3	171,62	4,3	1,5	{ с-ДМБГ а-ДМБГ			
a_4	171,54 } a_5	5,3	1,5	{ ТМБГ ТеМБГ			
b_1	168,18	—	—	а-ДМБГ	$\text{C}_{2,4}-\text{NH}_2$	m -Триазиновый у $\text{N}_{\text{перв}}$	—
b_2	168,07	3,0	1,95	{ БГ ММБГ	—		Уширен
c_1	167,35	—	—	ММБГ	$\text{C}_{2,4}-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2$	m -Триазиновый у $\text{N}_{\text{втор}}$ с метилен- эфирной группой	—
c_2	167,27	—	—	{ с-ДМБГ а-ДМБГ			
d_1	167,02	3,3	1,85	ММБГ	$\text{C}_{2,4}-\text{NHCH}_2\text{OH}$	m -Триазиновый у $\text{N}_{\text{втор}}$ с метилоль- ной группой	—
d_2	166,94	—	—	с-ДМБГ			
d_3	166,91	—	—	ТМБГ			
e	166,6	—	—	{ а-ДМБГ ТМБГ ТеМБГ	$\text{C}_{2,4}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OH})$	m -Триазиновый у $\text{N}_{\text{трет}}$ с метилоль- ной и метиленэфирной группами	Уширен
f_1	166,44	4,2	1,5	а-ДМБГ	$\text{C}_{2,4}\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	m -Триазиновый у $\text{N}_{\text{трет}}$ с двумя ме- тилольными группами	—
f_2	166,22	5,6	—	{ ТМБГ ТеМБГ			Уширен

Продолжение табл. 2

Обозначение	δ , м. д.	T_1 , с	ЯЭО	Отнесение			Примечание
				соединение	фрагмент	название	
g_1	137,21	—	—	БГ	C_1'	Четвертичный фенильный	
g_2	137,40	4,1	1,9	ММБГ с-ДМБГ а-ДМБГ			Плечо
g_3	137,29	—	—	{			
g_4	137,18	—	—	ТМБГ			
g_5	137,08	—	—	ТемБГ			
h	132,69	0,19	2,5	БГ и все производные	C_4'	n -Фенильный	
i	129,30	0,24	2,5	БГ и все производные	$C_{3', 5'}$	m -Фенильный	
j	129,07— —128,89	—	—	БГ и все производные	$C_{2', 6'}$	o -Фенильный	Частично расщеплен
k	86,5— —88,5	—	—	—	$CH_2O-\underline{CH_2}-OCH_2$	Средние группы полиметиленоксидной цепи	
l	85,8	—	—	—	$CH_2O-\underline{CH_2}OH$	Концевые группы полиметиленоксидной цепи	
m	82,91	2,4	3,0	Метиленгликоль	$HOCH_2OH$	—	
n	74,0	—	—	—	$-N\begin{cases} CH_2OCH_2- \\ CH_2OH \end{cases}$	Метиленэфирные группы у N_{tert}	
o	69,99	0,16	2,5	—	$-N\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2O \end{cases}$	Метилольные группы у N_{tert}	Частично расщеплен
p	69,0	—	—	—	$-NH\underline{CH_2OCH_2}-$	Метиленэфирные группы у N_{etop}	
q	65,1	0,16	2,5	—	$-NH\underline{CH_2}OH$	Метилольные группы у N_{etop}	
r	51,6	—	—	—	$-N\begin{cases} CH_2NH \\ CH_2- \end{cases}$	Метиленовые мостики между N_{etop} и N_{tert}	
s	46,5	—	—	—	$-NH-\underline{CH_2}-NH-$	Метиленовые мостики между N_{etop}	

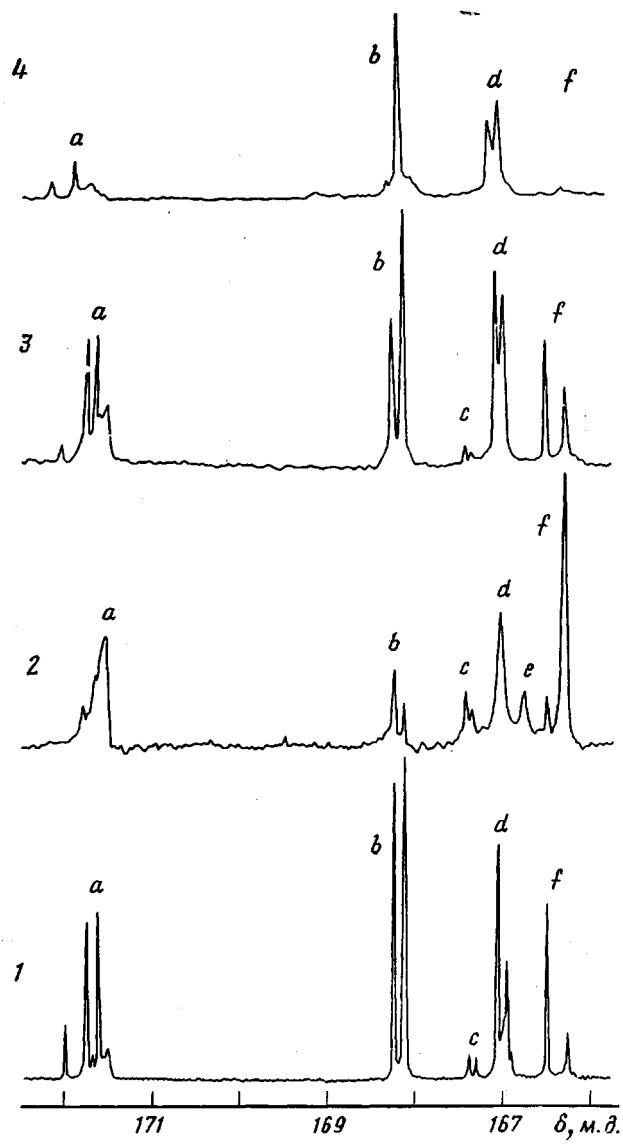


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C реакционных смесей БГ с ФА (область сигналов триазиновых атомов углерода) на частоте 50,3 МГц с искусственным сужением линий (1) или на частоте 22,63 МГц (2–4). Отношение БГ : ФА = 1 : 2 (1), 1 : 4 (2), 1 : 2 (3), 1 : 1 (4). Отношение ДМСО : H_2O в реакционной смеси 10 : 1 (1–3) или 7 : 1 (4)

второго протона. Для реакции ФА с мочевиной это торможение выражено очень сильно: содержание асимметричной диметилолмочевины на порядок меньше, чем симметричной [11]. Для меламина этот эффект значительно слабее [9], а в системе БГ – ФА он не проявляется. На отсутствие тормозящего влияния замещения указывает и сравнительно высокое содержание три- и тетраметилолпроизводных, на что обращается внимание и в работе [3].

Следует, однако, иметь в виду, что реакцию в модельных системах проводили не в воде (так как БГ мало растворим в воде), а в смеси ДМСО – вода (отношение ДМСО : вода составляло 7 : 1 для системы БГ : ФА = 1 : 1 и было равно 10 : 1 для систем БГ : ФА = 1 : 2 и 1 : 4). Известно [12], что ДМСО образует прочные водородные связи с водой, и поэтому может влиять на реакцию метилолирования. К тому же в реакционных смесях могло не достигаться равновесие.

Таблица 3

Состав реакционных смесей БГ – ФА, рассчитанный по спектрам ЯМР ^{13}C

Компоненты смеси	Доли, % при отношении БГ : ФА в загрузке		
	1 : 1	1 : 2	1 : 4
БГ	32	9	<1
ММБГ	38	38	8
с-ДМБГ	20	15	11
а-ДМБГ	<1	17	17
ТМБГ	10	11	41
ТеМБГ	<1	10	23

Таблица 4

Характеристики реакционных смесей БГ – ФА, рассчитанные по спектрам ЯМР ^{13}C

Мольное отношение БГ : ФА	Содержание, моль/моль БГ					
	формальдегид			метилольные группы при		
	всего	связанный	в гемиформалах	в олигомерах	N_{etop}	N_{trem}
1 : 1	1,10	1,10	<0,01	<0,01	0,89	0,21
1 : 2	2,08	1,62	0,14	0,32	0,67	0,92
1 : 4	4,14	2,92	0,49	0,73	0,71	2,21

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвелашивили Г. С., Романов Г. М., Мамбиш Е. И. Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1981, с. 79.
2. Суворов Б. В., Акутина М. С., Матвелашивили Г. С., Букейханов Н. Р. Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 87.
3. Ohno H. Кобунси кагаку, 1963, v. 20, № 219, p. 443.
4. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982, с. 167.
5. Uragami T., Oiwa M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, № 9, p. 2426.
6. Feurer B., Gourdenne A. Bull. Soc. Chim. France, 1974, № 12, p. 2845.
7. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 776.
8. Breitmaier E., Voelter W. $^{13}\text{CNMR}$ Spectroscopy. Weinheim: Verlag Chemie, 1974, p. 175.
9. Alvarez C. A., Jones R. G., Gordon M. Proc. Europ. Conf. NMR Macromolec. Sassi-ri, 1978, p. 142.
10. Dawborn M., Ebdon J. R., Hewitt S. J., Hunt J. S., Williams I. E., Westwood A. R. Polymer, 1978, v. 19, № 11, p. 1309.
11. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1477.
12. Каражин А. В., Кризенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973, с. 38.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
24.IV.1984

NMR STUDY OF SYNTHESIS OF BENZOGUANAMINOFORMALDEHYDE RESINS

*Slonim I. Ya., Alekseeva S. G., Arshava B. M., Matvelashvili G. S.,
Romanov N. M., Potsevueva N. V., Bashta N. I.*

Summary

The method of determination of composition of the reaction mixture during synthesis of benzoguanaminoformaldehyde resins from ^1H and ^{13}C NMR spectra is proposed. On the intensities of ^{13}C NMR spectra signals the content of free benzoguanamine, five possible methylolbenzoguanamines (mono-, s-di-, a-di-, tri- and tetra-), free formaldehyde, methylol groups, hemiformals and methylene bridges at the secondary and tertiary nitrogen atom is determined. For reaction of benzoguanamine with formaldehyde in homogeneous medium (DMSO – water solutions) the substitution of one atom of aminogroup with the methylol group does not retard the substitution of second hydrogen atom.