

УДК 541.64 : 542.954 : 543.422.23

© 1990 г. И. Я. Слоним, Б. М. Аршава, Ф. Г. Журина, Т. К. Калягин

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛЕНМОЧЕВИНЫ С ГЛИОКСАЛЕМ МЕТОДОМ ЯМР

Реакционные смеси, образующиеся при поликонденсации этиленмочевины с глиоксалем, характеризованы методом ЯМР. Проведено полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Определено содержание свободных мономеров, димеров, тримеров и олигомеров с различными концевыми группами. В эквимольной смеси образуются главным образом линейные олигомеры с $M \approx 600$: при избытке этиленмочевины образуются также нерастворимые в воде олигомеры разветвленного строения.

В последние годы в связи с резким ужесточением требований уменьшения токсичности пластмасс (в частности уменьшения выделения формальдегида) все большее распространение получают аминоальдегидные олигомеры, в которых формальдегид полностью или частично заменен глиоксалем (ГЛ) [1, 2]. Поэтому необходима информация о реакциях ГС с мочевиной и ее производными и структуре получающихся продуктов. В литературе имеются лишь отрывочные сведения по этому вопросу [3, 4].

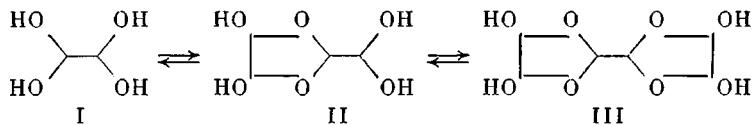
В настоящей работе предпринята первая попытка детального изучения поликонденсации ГС с этиленмочевиной (ЭМ). Для этого использованы методы ЯМР ^1H и ^{13}C , применявшиеся ранее при исследовании поликонденсации ЭМ [5] и мочевины [6] с формальдегидом.

Применили ГЛ квалификации ч. (фирма «Хёхст», ФРГ) в виде 40%-ного водного раствора. Для приготовления растворов в D₂O использовали высушенный продукт или осадок «полимерного» ГЛ, выпавший при длительном стоянии из водного раствора. Техническую ЭМ (ТУ-6-01-513-77) очищали перекристаллизацией из метанола; $T_{\text{пл}} = 130 - 132^\circ$ ЭМ, дегидрированную по NH-группам, получали двукратной перекристаллизацией из D₂O. Поликонденсацию ЭМ с ГЛ проводили, используя данные патента [2]. Навеску ЭМ растворяли в водном растворе ГЛ (рН 3–4) и выдерживали при 40°. При соотношении ГЛ : ЭМ, близком к эквимольному, их суммарное содержание составляет ~40 вес.%. В других случаях подбирали концентрации, при которых в спектрах легче было идентифицировать сигналы различных продуктов реакции. При соотношении ГЛ : ЭМ = 0,25–0,5 при стоянии реакционной смеси из нее выпадает осадок.

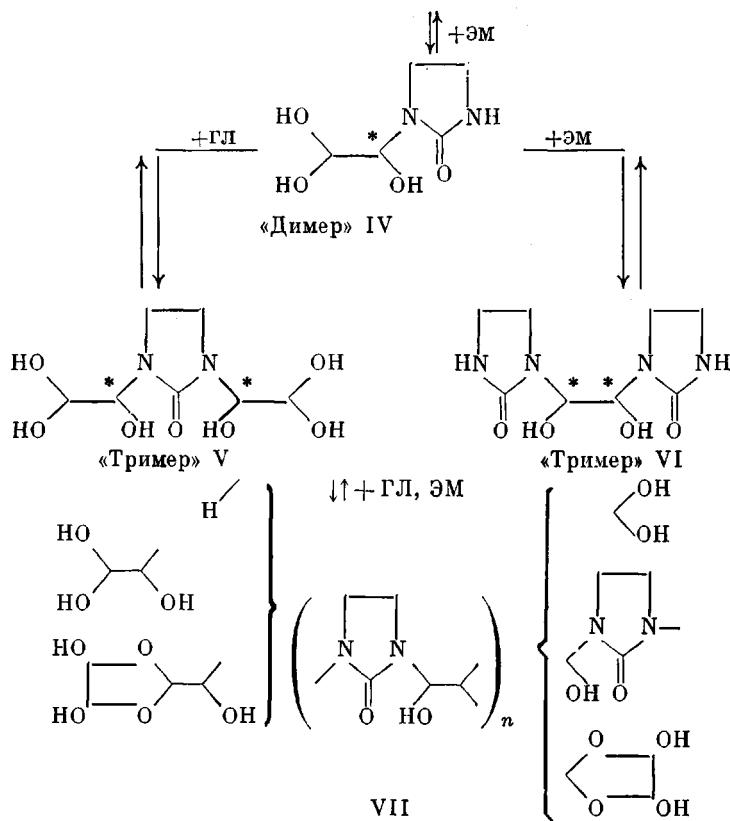
Спектры ЯМР ^1H снимали на частоте 200 МГц, спектры ^{13}C на частоте 50 МГц на спектрометре CX-200 «Брукер» в растворах в H_2O , D_2O и смесях $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$.

В качестве внутреннего стандарта использовали CH_3CN (сигнал при 2,02 м.д. в спектре ^1H и 1,3 м.д. в спектре ^{13}C). Осадок, выпадающий в ходе поликонденсации, удалось, подобно полиметиленмочевине [7], растворить лишь в 65%-ном водном растворе ZnCl_2 .

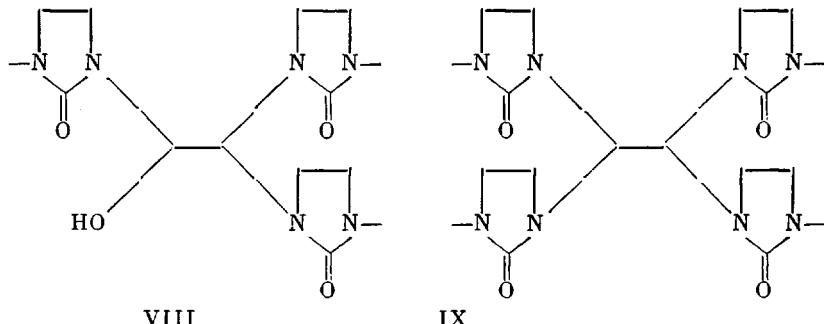
Схема реакции. По литературным данным и результатам настоящей работы, процесс поликонденсации ЭМ с ГЛ в водном растворе можно представить следующей схемой:



Гидратированный мономер (*бис*-гемдиол) I, димер II и тример III в водном растворе ГЛ.



Линейные олигомеры с различными концевыми группами



Разветвленные олигомеры

«Димер» IV, «тримеры» V и VI и линейные олигомеры VII остаются в растворе, разветвленные олигомеры VIII, IX выпадают в осадок.

Из приведенной выше схемы видна большая сложность образующейся при поликонденсации реакционной смеси: в отличие от изученной ранее [5] системы ЭМ – формальдегид в системе ЭМ – ГЛ возможно образование циклов и разветвлений. В отличие от системы мочевина – формальдегид, приводящей к мочевиноформальдегидным смолам линейно-разветвленной структуры [6], в системе ЭМ – ГЛ возможно образование конфигурационных изомеров. В первом же продукте реакции – «димере» IV появляется асимметрический атом С и гем-ОН группы становятся диастереотопными. Присоединение к «димеру» следующей молекулы ЭМ приводит к образованию двух диастереоизомеров VI: мезо (*m*) или рацемического (*r*). После присоединения к «димеру» молекулы ГЛ также получаются два диастереоизомера V, обозначим их *M* и *R*.

В цепи олигомера VII могут чередоваться разные диады – *m*, *r*; *M*, *R*. В принципе возможна также стереоизомерия, связанная с асимметриче-

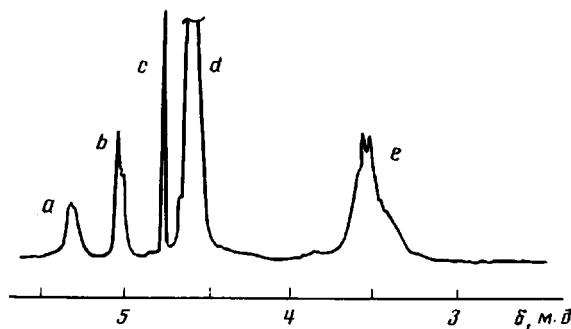


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H продукта взаимодействия ГЛ:ЭМ=1,5:1, высушенного и растворенного в D_2O . Концентрация 10 вес.%, 322 K

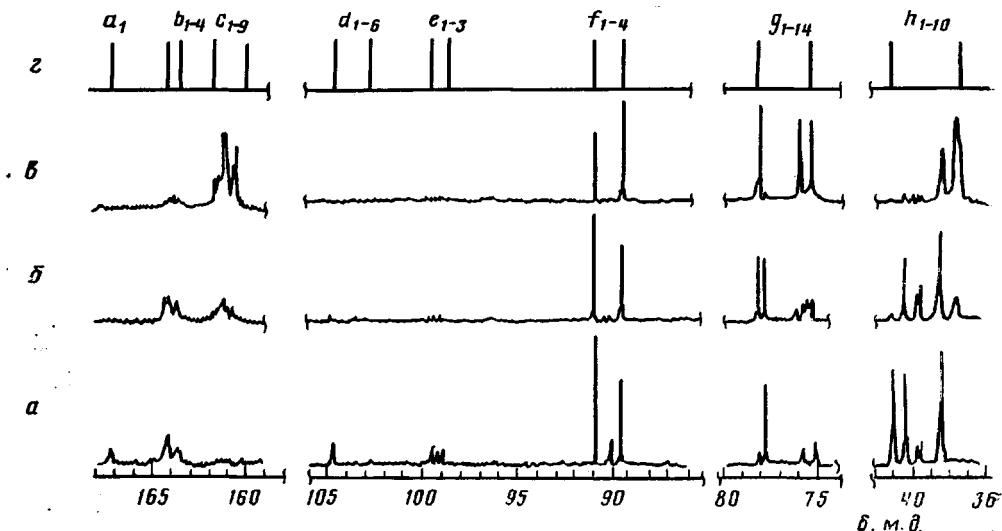


Рис. 2. Фрагменты спектра ЯМР ^{13}C реакционной смеси ГЛ:ЭМ=1:1. Раствор в $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Концентрация 23 вес.%, 313 K. Время от начала реакции 20 (a), 70 мин (б) и 10 сут (в); г - отнесение сигналов в соответствии с табл. 1 и 2

скими атомами азота в цикле [8], но соответствующих расщеплений в спектрах не наблюдали.

Спектры ЯМР ^1H . В спектрах смесей ЭМ—ГЛ, снятых в самом начале реакции, наблюдался сигнал метиновых протонов «димера» ГЛ—ЭМ: квадруплет типа AB ($\delta_A=5,00$; $\delta_B=4,97$ м. д.; $J_{AB}=6,2$ Гц). Затем образуются мостиковые остатки ГЛ, дающие сигнал при 5,23 м. д. В спектре, полученном после завершения реакции (рис. 1), помимо сигнала непрореагировавшего ГЛ (c) при 4,76 м. д. и широкого сигнала (d) $\text{HDO}+\text{NH}$ при 4,6 м. д. наблюдали сложные мультиплетные сигналы CH остатков ГЛ: мостиковых (a) при 5,3 м. д. и концевых (b) при 5,0 м. д. Метиленовые группы остатков ЭМ дают широкий неразрешенный мультиплет (e) при 3,3–3,7 м. д.

По спектру ЯМР ^1H можно надежно определить лишь содержание свободного, концевого, мостикового ГЛ и общее содержание ЭМ.

Спектры ЯМР ^{13}C . В спектрах реакционных смесей с различным исходным отношением ГЛ и ЭМ, снятых на разных стадиях реакции (рис. 2), наблюдали сигналы карбонильных групп незамещенной (a_1), монозамещенной (b_1-b_4) и дизамещенной (c_1-c_9) ЭМ; ацетальных атомов C в ГЛ (d_1-d_6); атомов C в циклах ГЛ (e_1-e_3); атомов C в $\text{CH}(\text{OH})_2$ (f_1-f_4) и $\text{NCH}(\text{OH})$ -группах (g_1-g_{14}) ГЛ и сигналы CH_2 -групп ЭМ (h_1-h_{10}). Разветвленные молекулы в растворах в $\text{ZnCl}_2/\text{D}_2\text{O}$ дают дополнительные сигналы CO (i_1, i_2); CH в ГЛ (k, l, m); CH_2 в ЭМ (n_1, n_2, o_1, o_2).

Отнесение, приведенное в табл. 1 и 2, сделано с использованием дан-

Таблица 1

Отнесение сигналов остатков ГЛ

в спектрах ЯМР ^{13}C водных растворов ЭМ+ГЛ

Фрагмент	R_1-R_2-	$-\text{R}_3-\text{R}_4-$	Химический сдвиг, м. д.					
			C ₍₁₎			C ₍₂₎		
			сигнал	экспери- мент	расчет	сигнал	экспери- мент	расчет
Бис-гемдиол	OH—OH—	—OH —OH	f_1	90,90	—	f_1	90,90	—
Димер ГЛ	ГЛ _ц \ /	—OH —OH	d_1	104,74	104,98	f_2	90,06	90,28
ЭМ-ГЛ	ЭМ—OH—	—OH —OH	g_2	77,80	77,37	f_3	89,54	89,42
—ГЛ-ЭМ-ГЛ	—ГЛ-ЭМ- OH—	—OH —OH	g_1	78,11	77,69	f_4	89,45	89,03
Тример ГЛ	ГЛ _ц \ /	\ ГЛ _ц	d_2	104,44	104,36	d_2	104,44	104,36
ЭМ—ГЛ \ ГЛ _ц	ЭМ— OH—	\ ГЛ _ц	g_4 g_6	79,96 76,61	76,74	d_5 d_3	103,02 103,43	103,20
—ГЛ—ЭМ—ГЛ \ ГЛ _ц	—ГЛ—ЭМ— OH—	\ ГЛ _ц	g_3 g_5	77,28 * 76,88 *	77,07	d_6 d_4	102,95 103,36	103,11
ЭМ-ГЛ-ЭМ	ЭМ— OH—	—ЭМ —OH	g_9 g_{13}	75,75 75,14	75,59	g_9 g_{13}	75,75 75,14	75,59
—ГЛ-ЭМ-ГЛ-ЭМ	—ГЛ-ЭМ- OH—	—ЭМ —OH	g_7 g_{11}	76,06 75,51	75,91	g_{10} g_{14}	75,63 75,03	75,50
—ГЛ-ЭМ-ГЛ-ЭМ- —ГЛ—	—ГЛ-ЭМ- OH—	—ЭМ-ГЛ— —OH	g_8 g_{12}	75,94 75,40	75,82	g_8 g_{12}	75,94 75,40	75,82
—ЭМ —ГЛ-ЭМ—**	ЭМ— ЭМ—	—ЭМ —OH	l	59,7	—	k	70,6	—
—ЭМ —ГЛ —ЭМ	ЭМ— ЭМ—	—ЭМ —ЭМ	m	57,5	—	m	57,5	—

* Сигналы расщеплены (0,08—0,09 м. д.).

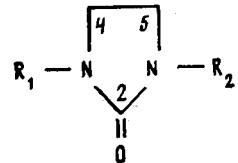
** Растворы в $\text{ZnCl}_2/\text{D}_2\text{O}$ (65 : 35).

ных по системе ЭМ — формальдегид [5] и по зависимости спектра от условий реакции (ГЛ_ц в таблицах обозначает остаток цикла

Химические сдвиги несколько изменяются (в пределах 0,1—0,2 м.д.) при варьировании состава, концентрации и температуры, что частично мо-

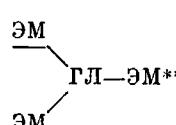
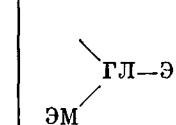
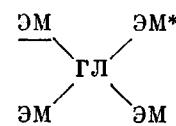
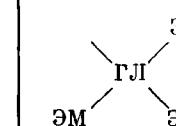
Таблица 2

Отнесение сигналов остатков ЭМ

в спектрах ЯМР ^{13}C водных растворов ЭМ+ГЛ

Фрагмент	R_1-	$-\text{R}_2$	Химический сдвиг, м. д.								
			C(2)			C(4)			C(5)		
			сигнал	эксперимент	расчет	сигнал	эксперимент	расчет	сигнал	эксперимент	расчет
ЭМ	H-	-H	a_1	167,08	—	h_4	41,04	—	h_1	41,04	—
ЭМ-ГЛ	H-	-ГЛ	b_1	164,17	164,28	h_7	38,47	38,72	h_9	40,40	40,59
ЭМ-ГЛ \swarrow ГЛ _{II}	H-	-ГЛ \swarrow ГЛ _{II}	b_3	163,82	—	h_7	38,47	—	h_2	40,49	—
ЭМ-ГЛ-ЭМ-	H-	-ГЛ-ЭМ-	b_2 b_4	163,95 163,49	163,87	h_8	38,54	38,75	h_5 h_6	39,69 39,49	39,86
ГЛ-ЭМ-ГЛ	ГЛ-	-ГЛ	c_1 c_4	161,72 161,28	161,47	h_7 h_9	38,47 38,23	38,28	h_7 h_9	38,47 38,23	38,28
ГЛ-ЭМ-ГЛ-ЭМ-	ГЛ-	-ГЛ-ЭМ-	c_2 c_5 c_7	161,59 161,12 160,67	161,06	h_7 h_9	38,47 38,23	38,31	h_{10}	37,8-37,5 *	37,54

Таблица 2 (продолжение)

Фрагмент	R_1-	$-R_2$	Химический сдвиг, м. д.								
			C(2)			C(4)			C(5)		
			сигнал	эксперимент	расчет	сигнал	эксперимент	расчет	сигнал	эксперимент	расчет
-ЭМ-ГЛ-ЭМ-ГЛ-ЭМ-	-ЭМ-ГЛ-	-ГЛ-ЭМ-	c_3 c_6 c_8 c_9	161,42 160,96 160,45 160,00	160,66	h_{10}	37,8–37,5	37,57	h_{10}	37,8*–37,5	37,57
	-H		i_2	161,2	—	o_2	37,3	—	n_2	41,2	—
	-H		i_1	161,5	—	o_1	37,6	—	n_1	41,3	—

* Неразрешенный мультиплет.

** Растворы в $ZnCl_2/D_2O$ (65 : 35).

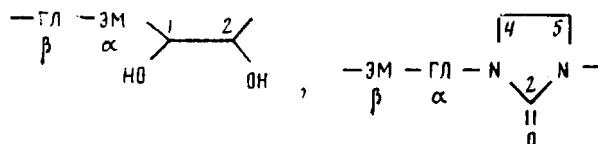
Таблица 3

**Инкременты (в м. д.) аддитивной схемы расчета хим. сдвигов
в спектрах ЯМР ^{13}C водных растворов ЭМ+ГЛ**

Заместитель	Положение	Сигналы ГЛ		Сигналы ЭМ		
		$\text{C}_{(1)}$	$\text{C}_{(2)}$	$\text{C}_{(3)}$	$\text{C}_{(4)}$	$\text{C}_{(5)}$
ГЛ-	α	—	—	−2,80	−0,48	−2,32
	β	0,32	0,09	—	—	—
$\text{ГЛ}_{\text{ц}}$	α	14,08	−0,62	—	—	—
	β	—	—	—	—	—
ЭМ-	α	−13,53	−1,78	—	—	—
	β	—	—	−0,41	−0,43	−0,09

может быть связано с изменением положения сигнала стандарта CH_3CN ; однако взаимное расположение линий в сигналах CH , CH_2 , $\text{CH}(\text{OH})_2$, CO сохраняется с точностью 0,02–0,05 м.д. В спектрах найдены сигналы остатков ЭМ и ГЛ во всех возможных последовательностях, кроме остатков ЭМ в последовательности —ГЛ—ЭМ—ГЛ \swarrow ГЛ \downarrow ; эти сигналы имеют малую интенсивность и перекрываются другими сигналами.

В табл. 1 и 2 представлены также значения хим. сдвигов, рассчитанных по аддитивной схеме. В табл. 3 указаны величины соответствующих инкрементов, полученные методом наименьших квадратов. В табл. 3 α -положение означает, что заместитель расположен рядом с данным звеном, β -положение — через одно звено



Для стереоизомеров рассчитывали среднюю величину хим. сдвига. Получено удовлетворительное согласие расчета с экспериментом: стандартное отклонение для сигналов CH 0,28 м.д.; CH_2 0,21 м.д.; CO 0,11 м.д. Это подтверждает правильность отнесения линий.

Спектры ЯМР ^{13}C позволяют достаточно полно характеризовать строение различных продуктов реакции и их содержание в реакционных смесях.

Стереохимическая структура. Как следует из табл. 1 и 2, сигналы в спектрах тримеров и более длинных последовательностей расщеплены вследствие образования диастереомеров. Для мостикового остатка ГЛ разность хим. сдвигов сигнала NCH в t и r конфигурациях $\sim 0,6$ м.д. $\text{N}-\text{CH}$ -группы концевого остатка ГЛ дают один сигнал независимо от конфигурации (M или R) вокруг соседнего остатка ЭМ. Для остатков ЭМ расщепление сигналов вследствие образования M и R конфигураций вокруг цикла или же t и r конфигураций в соседнем остатке ГЛ примерно одинаково: $0,5 \pm 0,05$ м.д. для CO и $0,2 \pm 0,02$ м.д. для CH_2 .

В «тримере» VI в реакционной смеси интенсивность пар сигналов NCH и CH_2 и, следовательно, содержание t и r изомеров одинаково, т. е. при присоединении ЭМ к «димеру» IV обе конфигурации остатка ГЛ образуются с одинаковой вероятностью. Аналогично, присоединение ГЛ к «димеру» с образованием «тримера» V с равной вероятностью приводит к конфигурациям M и R . Сигнал CO средних звеньев цепи —ЭМ—ГЛ—ЭМ—ГЛ—ЭМ— расщеплен на четыре пика с хим. сдвигами 161,4; 160,9; 160,4; 160,0 м.д. Отношение их интенсивностей несколько различается в разных смесях и в среднем равно 1:2,5:2,0:0,2. По статистике Бернулли, при равной вероятности t и r , M и R присоединений

Таблица 4

Характеристика реакционных смесей ЭМ+ГЛ

Образец, №	[ЭМ] _о , мол./кг	[ГЛ] : [ЭМ]	Длительность реакции	ЭМ свободная	ЭМ монозамещенная	ЭМ дизамещенная	ГЛ свободный	ГЛ монозамещенный	ГЛ 1,2-дизамещенный	ГЛ тризамещенный	ГЛ тетразамещенный	«Димер» _{IV}	«Тример» _V ЭМ+ГЛ <ГЛ ₄	«Тример» _{VI}	«Тример» _{VII}	$\bar{n}_{\text{ЭМ}}$	$\bar{n}_{\text{ГЛ}}$	\bar{M}_n
1	1,80	0,48	3 ч	25	60	15	0	5	43	0	0	3	—	—	—	2,30	1,48	280
2	3,0	0,80	1 мес	4	30	66	1	10	69	0	0	1	—	—	—	4,68	3,70	610
3	2,80	1,0	20 сут	1	19	80	6	26	68	0	0	3	—	—	—	4,12	4,33	590
4	1,30	3,45	9 мин	20	66	14	260	74	10	0	0	23	32	6	—	1,14	1,20	160
5	1,30	3,45	2 ч	0	3	97	180	130	34	0	0	4	—	—	—	1,52	2,47	270
6	0,12	5,50	5 ч	0	31	69	400	120	25	0	0	12	0	0	42	1,33	1,82	220
7 *	1,30	0,40	1 сут	10	58	32	0	2	20	18	0	—	—	—	—	—	—	—
8 **	2,20	0,26	1 сут	17	65	18	0	0	0	9	18	0	0	0	0	—	—	—

* Осадок, выпавший из реакционной смеси ГЛ : ЭМ = 0,4, растворен в ZnCl₂/D₂O.

** К образцу 7 добавлена ЭМ, раствор в ZnCl₂/D₂O.

Примечание. Прочерк означает, что определение затруднительно. Содержание ЭМ, ГЛ, «димера» и «тримеров» дано в расчете на 100 молекул ЭМ в системе,

и близкой величине расщепления должны бы наблюдаваться четыре сигнала тетрад, например (при одинаковом знаке смещения сигнала) mMm , ($rMm+mMr+mRm$); ($rMr+rRr+mRr$); rRr с отношением интенсивности 1 : 3 : 3 : 1. По-видимому, для присоединения следующего звена к цепи олигомера уже не соблюдается равная вероятность образования двух конфигураций. Это можно объяснить тем, что цепь, содержащая две гидроксильные группы или два атома азота и карбонильную группу в каждом звене, образует в растворе вторичную структуру (как, например, предполагается для мочевиноформальдегидных смол [10]), вследствие чего какой-то тип присоединения становится предпочтительнее. Возможно альтернативное объяснение: влияние вторичной структуры на хим. сдвиги карбонильных групп.

При образовании выпадающих в осадок разветвленных структур в растворе остается преимущественно один из диастереомеров VI (сигналы NCH при 75,75 м.д., CH₂ при 39,69 м.д. значительно интенсивнее сигналов второго изомера 75,14 и 39,49 м.д.). Однако выделить чистые диастереомеры и определить их конфигурацию мы не пытались: для такой лабильной системы, как ЭМ – ГЛ, это было бы затруднительно.

Состав реакционных смесей. По спектрам ЯМР ¹³C можно определить содержание свободной, монозамещенной и дизамещенной ЭМ, свободного, концевого и мостикового ГЛ, а также (в растворе в ZnCl₂/D₂O) тризамещенного и тетразамещенного ГЛ (разветвлений). На начальных стадиях реакции возможно определение «димера» IV и «тримеров» V, VI. Этих данных достаточно для расчета среднего количества остатков ЭМ и ГЛ в молекуле $\bar{n}_{\text{эм}}$, $\bar{n}_{\text{гл}}$ и \bar{M}_n .

Результаты, полученные для некоторых реакционных смесей, приведены в табл. 4. При расчете содержания различных структур на 100 остатков ЭМ в системе к «свободному» ГЛ относили все остатки ГЛ, не связанные непосредственно с ЭМ, т. е. не только мономерный гемдиол, но и «димеры» II, «тримеры» III и концевые циклы во фрагментах ГЛ_n > ГЛ – ЭМ. Такое определение совпадает с принятым нами ранее для систем, содержащих формальдегид и мочевину [10].

Параметры $\bar{n}_{\text{эм}}$, $\bar{n}_{\text{гл}}$, \bar{M}_n , характеризующие молекулу олигомера, рассчитывали для линейной структуры ГЛ_(1-x) – (ЭМ – ГЛ)_n – ЭМ_x. Для выпадающих в осадок олигомеров разветвленной структуры определить \bar{M}_n по спектрам не удается.

Для практических целей наибольший интерес представляет процесс взаимодействия эквимольных количеств ЭМ и ГЛ. Полученные спектральные данные (табл. 4) показали, что поликонденсация в этом случае протекает с почти количественным выходом с образованием в основном (80%) дизамещенной ЭМ и соответственно 1,2-дизамещенного ГЛ. Содержание свободной ЭМ составляет лишь 1%. Степень поликонденсации не превышает пяти, $\bar{M}_n \approx 600$. Для завершения конденсации даже при большом избытке ГЛ необходимо по крайней мере 2 ч (образцы 4 и 5).

Осадок олигомера, выпадающий из реакционной смеси при избытке ЭМ (образец 7), содержит трехфункциональные узлы разветвления. Трехфункциональные разветвления при обычных условиях конденсации не образуются. Они могут быть получены при прибавлении дополнительного количества ЭМ к раствору в системе ZnCl₂/H₂O олигомеров, содержащих трехфункциональные узлы разветвления (образец 8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 4284758 США // Chem. Abstrs. 1981. V. 95. 170952.
2. Заявка 78-44 567 Япония // Chem. Abstrs. 1978. V. 89. 109493.
3. Dinwoodie A. H., Fort G., Thompson J. M. C. // J. Chem. Soc. C. 1967. № 23. Р. 2565.
4. Frick J. G., Harper R. J. // Text. Res. J. 1983. V. 53, № 11. Р. 660.
5. Слоним И. Л., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Смирнова Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 793.
6. 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.
7. Слоним И. Я., Яшина В. З., Горбунов В. Н., Алексеева С. Г., Урман Я. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 528.

8. Поганов В. М. Стереохимия. М., 1976. С. 579.
9. Dunker A. K., John W. S., Rammon R., Farmer B., Johns S. J. // J. Adhesion. 1986. V. 19. № 2. P. 153.
10. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М., Смирнова Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2286.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
18.10.88

I. Ya. Slonim, B. M. Arshava, F. G. Zhurina, T. K. Kaliya

NMR STUDY OF POLYCONDENSATION OF ETHYLENE UREA
WITH GLYOXAL

S u m m a r y

Reaction mixtures formed in the course of polycondensation of ethylene urea with glyoxal have been studied by NMR method. The complete assignement of signals in ^1H and ^{13}C NMR spectra was made. The content of monomers, dimers, trimers and oligomers having different end groups was determined. The preferable formation of linear oligomers having $M \approx 600$ in the equimolecular mixture and of branched oligomers insoluble in water for the excess of ethylene urea was shown.