

© 1991 г. И. Я. Слоним, В. Н. Ключников, Б. М. Аршава

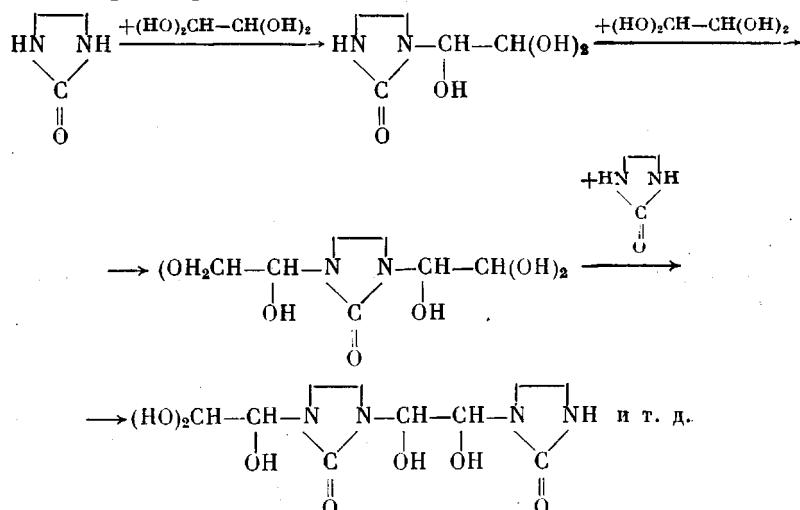
**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП  
ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛЕНМОЧЕВИНЫ  
С ГЛИОКСАЛЕМ**

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии исследовали кинетику взаимодействия этиленмочевины с глиоксалем в  $\text{D}_2\text{O}$  при  $40^\circ$ . Проведена кинетическая обработка данных поликонденсации и определены константы скорости реакции различных функциональных групп мономеров и олигомеров. Обсуждается влияние замещения одной функциональной группы на реакционную способность другой.

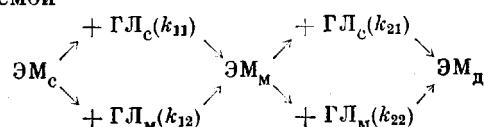
Ранее [1] нами был разработан метод определения по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  состава реакционных смесей, образующихся при синтезе малотоксичных амино-формальдегидных смол на основе этиленмочевины (ЭМ) и глиоксала (ГЛ). Последовательная съемка ряда спектров в ходе взаимодействия ЭМ с ГЛ позволила построить кинетические кривые и оценить значения констант скоростей реакций.

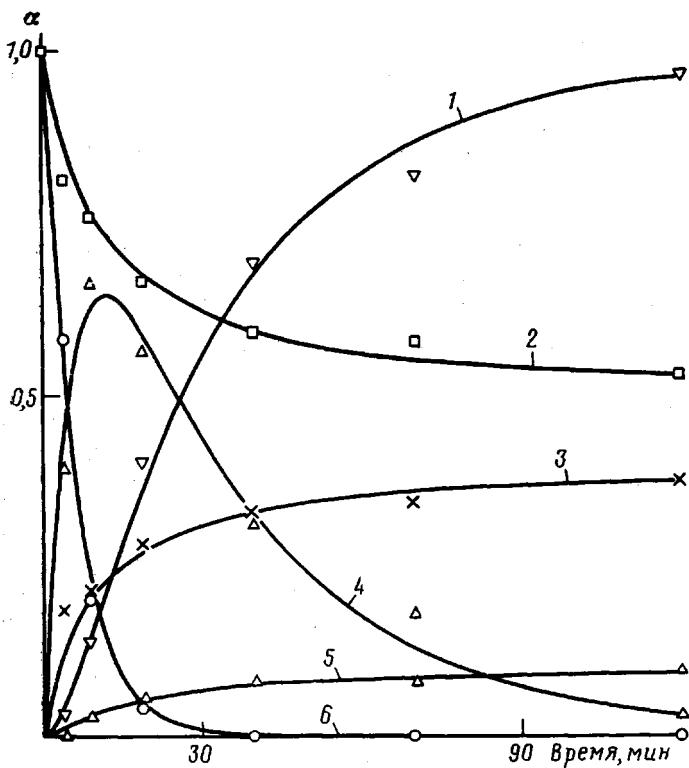
Характеристика исходных мономеров, съемка и отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  описаны в работе [1]. Для получения кинетических кривых реакцию проводили в растворе в  $\text{D}_2\text{O}$  непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра СХР-200 при температуре  $40^\circ$ . Поскольку скорость изучаемой реакции сравнительно невелика, с целью повышения точности интегрирования в каждой «точке» производили от 200 до 2000 накоплений, длительностью 1 с каждое. За время отбора значений принимали среднее между началом и концом накопления. Кинетические константы определяли путем решения обратной задачи нелинейным методом наименьших квадратов. Программа была написана на ФОРТРАНЕ; численное интегрирование осуществляли по алгоритму Кутта – Мерсона пятого порядка.

Результаты одного из опытов представлены на рисунке. Реакцию ЭМ с ГЛ в водном растворе

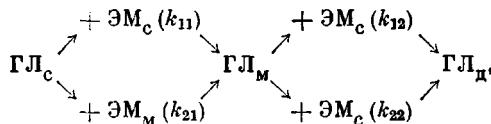


можно описать схемой





Изменение долей  $\alpha$  свободных, моно- и дизамещенных ЭМ и ГЛ в ходе реакции при  $40^\circ$  в  $D_2O$ . Исходные концентрации  $[ЭМ]=1,26$ ;  $[ГЛ]=4,3$  моль/л. Точки – расчет по спектрам ЯМР  $^{13}C$ , кривые – по уравнениям (1)–(8). 1 –  $ЭМ_d$ , 2 –  $ГЛ_c$ , 3 –  $ГЛ_m$ , 4 –  $ЭМ_m$ , 5 –  $ГЛ_d$ , 6 –  $ЭМ_c$ .



где подстрочные индексы «с», «м», «д» обозначают свободный, моно- и дизамещенный мономер и его остаток. В скобках указаны соответствующие константы скорости  $k_{mn}$ , причем  $m=1$  и  $2$  обозначают реакцию первой и второй NH-групп в ЭМ;  $n=1$  и  $2$  – первой и второй реакционных групп в ГЛ. Обозначая исходные концентрации ЭМ и ГЛ  $a_0$  и  $b_0$ , доли свободной, моно- и дизамещенной ЭМ  $x_0$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  и то же для ГЛ  $y_0$ ,  $y_1$ ,  $y_2$ , получаем систему дифференциальных уравнений

$$dx_0/dt = -k_{11}b_0x_0y_0 - k_{12}b_0x_0y_1 \quad (1)$$

$$dx_1/dt = k_{11}b_0x_0y_0 + k_{12}b_0x_0y_1 - k_{21}b_0x_1y_0 - k_{22}b_0x_1y_1 \quad (2)$$

$$dx_2/dt = k_{21}b_0x_1y_0 + k_{22}b_0x_1y_1 \quad (3)$$

$$dy_0/dt = -k_{11}a_0x_0y_0 - k_{21}a_0x_1y_0 \quad (4)$$

$$dy_1/dt = k_{11}a_0x_0y_0 + k_{21}a_0x_1y_0 - k_{12}a_0x_0y_1 - k_{22}a_0x_1y_1 \quad (5)$$

$$dy_2/dt = k_{12}a_0x_0y_1 + k_{22}a_0x_1y_1 \quad (6)$$

и уравнения баланса

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1 \quad (7)$$

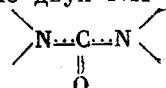
$$y_0 + y_1 + y_2 = 1 \quad (8)$$

Расчет по уравнениям (1)–(8) дает следующие значения констант скоростей  $k_{mn}$ :

$m n$	11	12	21	22
$k \cdot 10^3$ , л/моль·мин	37±2	45±10	9,6±0,6	5±1
$k^{\text{экв}} \cdot 10^3$ , л/экв·мин	9,2±0,5	22±5	4,8±0,3	5±1

Как видно из рисунка, рассчитанные кривые удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Для сравнения реакционной способности функциональных групп необходимо учесть их число в молекуле (как это было сделано для реакции мочевины с формальдегидом [2]):  $k_{11}^{\text{экв}} = (1/4)k_{11}$ ;  $k_{12}^{\text{экв}} = (1/2)k_{12}$ ;  $k_{21}^{\text{экв}} = (1/2)k_{21}$ ;  $k_{22}^{\text{экв}} = k_{22}$ . Сопоставление значений  $k_{11}^{\text{экв}}$  и  $k_{21}^{\text{экв}}$ , а также  $k_{12}^{\text{экв}}$  и  $k_{22}^{\text{экв}}$  однозначно доказывает, что после реакций первой NH-группы в ЭМ реакционная способность второй NH-группы существенно (в 2–4 раза) уменьшается. Аналогичная зависимость наблюдалась и для системы мочевина – формальдегид [2]. Сильное взаимное влияние двух NH-групп в молекуле можно объяснить тем, что во фрагменте



кратность связей возрастает за счет неподеленной электронной пары карбонильной группы. Для ГЛ, в котором реакционные группы соединены простой связью, при реакции со свободной ЭМ наблюдается возрастание реакционной способности второй функциональной группы после замещения первой:  $k_{12}^{\text{экв}} > k_{21}^{\text{экв}}$ . Для реакции ГЛ с замещенной ЭМ этот эффект отсутствует:  $k_{21}^{\text{экв}} \approx k_{22}^{\text{экв}}$ . Заметим, что использованная в расчете модель реакции не учитывает того, что помимо реакции ГЛ с ЭМ в системе идет олигомеризация ГЛ с образованием димеров, тримеров и олигомеров [3]. Однако проведенные нами эксперименты показали, что скорость олигомеризации ГЛ значительно выше скорости поликонденсации ГЛ с ЭМ. Следовательно, выводы о реакционной способности функциональных групп можно считать достаточно надежными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слоним И. Я., Аршава Б. М., Журина Ф. Г., Калия Т. К. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 513.
2. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1477.
3. Слоним И. Я., Аршава Б. М., Ключников В. Н., Журина Ф. Г., Калия Т. К. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 2. С. 327.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию:  
06.07.90