

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР $^{13}\text{C}$ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СУЛЬФАНИЛАТА НАТРИЯ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

© 1993 г. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, С. С. Продувалова, Т. П. Лазукина

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова  
111112 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 20.04.92 г.

Разработан метод анализа по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  реакционных смесей, образующихся при поликонденсации сульфанилата натрия с формальдегидом. Проведено отнесение сигналов девяти компонентов смесей и определено содержание их при различном соотношении исходных соединений. Предложена схема реакции и оценены константы равновесия первых стадий процесса. Высказаны соображения о механизме модификации мочевиноформальдегидных смол сульфанилатоформальдегидными.

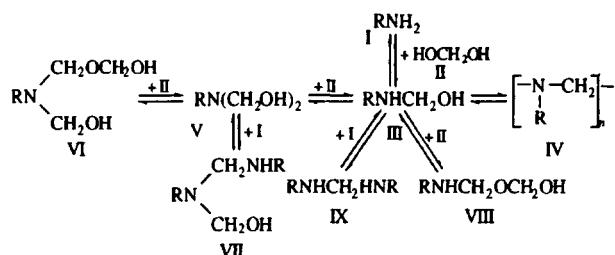
Аминоформальдегидные смолы на основе солей сульфаниловой кислоты и формальдегида используют [1] для повышения растворимости в воде мочевиноформальдегидных смол (МФС), в качестве добавки к бетону и для других целей [2]. При их синтезе образуются многокомпонентные реакционные смеси, анализ которых осложняется лабильностью и трудностью, или даже невозможностью, выделения компонентов. В настоящей работе для изучения реакций в системе сульфанилат натрия (САН) – формальдегид (ФА) мы использовали метод ЯМР  $^{13}\text{C}$ , успешно применяемый при исследовании аналогичных систем [3].

Использовали САН чистый (ГОСТ 10951-73); ФА безметанольный, полученный растворением 98%-ного параформа;  $\text{D}_2\text{O}$  с содержанием дейтерия 99.5% (В/С "Изотоп").

Реакцию САН с ФА проводили в растворе в  $\text{D}_2\text{O}$  в ампуле для съемки спектров диаметром 10 мм при комнатной температуре или при 100°. Исходная концентрация САН 0.6 · 0.9 моль/л; молярное отношение САН : ФА варьировали от 1 : 0.08 до 1 : 4.0. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на ЯМР-спектрометре "Брукер WH-90" в стандартных условиях: с интервалом между 35°-ными импульсами 1.6 с и широкополосной связкой от протонов. Регистрация спектров в условиях, обеспечивающих пропорциональность между интегральной интенсивностью сигнала и числом ядер (задержка между циклами накопления 30 с, стробируемая связка) показала, что для количественных измерений по стандартным спектрам можно использовать сигналы  $\text{CH}_2$  и незамещенных ароматических СН-групп. Только для сигнала метиленгликоля необходима поправка, равная 1.4. Этот же сигнал при 82.96 м.д. [4]

служил в качестве внутреннего стандарта для калибровки хим. сдвигов.

Реакции, происходящие в системе САН + ФА на основании литературных данных по аминоформальдегидным смолам и результатов настоящей работы можно представить следующей схемой:



где  $\text{R} \equiv \text{NaO}_3\text{S}-n-\text{C}_6\text{H}_4-$ .

На первой стадии процесса образуется монометиольное производное III. Дальнейший ход реакции зависит от соотношения ФА : САН. При избытке ФА образуется диметиольное производное V и гемиформали VI и VIII моно- и диметиолпроизводных САН. При избытке САН он присоединяется к соединению III с образованием бис-сульфанилатометана IX; в аналогичную реакцию может вступать и диметиольное производное V – в этом случае образуется соединение VII. Монометиолсульфанилат натрия может также олигомеризоваться. По данным ИК-спектроскопии, олигомер со структурой типа IV получается и при взаимодействии ФА с сульфанилатом лития [2]. Степень поликонденсации  $n$  определять по спектру реакционной смеси не удается, так как трудно выделить сигналы концевых сульфанилатных и метиольных групп. Реакции САН с ФА сходны с проходящими в системе анилина – ФА. Но в отличие от анилина в САН *пара*-поло-

Таблица 1. Химические сдвиги компонентов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  реакционных смесей САН + ФА

Соединение	Формула соединения	Хим. сдвиг атомов С, м.д.				
		1	2	3	4	5
I		150.63	116.24	128.0	133.20	-
II		82.96	-	-	-	-
III		150.36	114.03	128.16	132.58	67.91
IV		150.93	117.70	128.16	135.39	67.18
V		149.74	115.16	128.19	133.07	75.00
VI		79.91	86.57	75.38	-	-
VII		60.30	74.19	-	-	-
VIII		72.80	86.15	-	-	-
IX		150.22	114.25	128.0	132.37	53.56

\* Сигналы ароматических атомов С в соединениях VI, VII, VIII перекрываются более интенсивными сигналами других соединений, для них хим. сдвиги не указаны.

Таблица 2. Состав реакционных смесей САН + ФА (продолжительность реакции 120 мин)

Опыт, №	Молярное отношение ФА: САН	Температура, °C	Концентрация САН в реакционной смеси, моль/л	Концентрация (моль/л) компонентов в реакционной смеси								
				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	0.45	20	0.82	0.20	0.01	0.10	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.23
2*	1.13	100	0.87	0.03	0.20	0.22	0.23	0.06	0.01	0.04	0.01	0.08
3	2.37	20	0.66	<0.02	0.69	0.17	0.16	0.18	0.04	<0.02	0.03	0.02
4	2.37	100	0.66	0.02	0.73	0.33	0.10	0.12	0.02	0.03	0.04	0.01

\* Продолжительность реакции 25 мин.

жение в ароматическом цикле занято, поэтому невозможна перегруппировка типа бензидиновой, и не образуются производные дифенила и олигомеры с циклами в основной цепи.

Значения хим. сдвигов для соединений I - IX приведены в табл. 1. Отнесение сигналов проведено по спектрам исходных соединений, литературным данным и по зависимости спектра от состава загрузки. При большом избытке ФА наблюдается также сигнал димера  $\text{H}(\text{OCH}_2)_2\text{OH}$  при 86.5 м.д.

В табл. 2 приведены результаты, полученные в четырех опытах. Надежно определяемые концентрации 0.01 - 0.02 моль/л находятся в зависимости от числа накоплений (его варьировали от 1000 до 40000). Систематическое изучение зависимости состава от условий реакции выходит за рамки настоящей работы. В дополнение к приведенным выше при обсуждении схемы реакций соображениям заметим только, что повышение температуры от комнатной до 100°C (табл. 2, опыты 3 и 4) приводит к существенному уменьшению содержания олигомера IV и росту концентрации монометилольного производного III.

Величины констант равновесия удалось оценить только для начальных стадий процесса. Для метилолирования САНI + II  $\leftrightarrow$  III +  $\text{H}_2\text{O}$   $K_1 = [III][\text{H}_2\text{O}] / [II][III] = 1700 \pm 100$ , что близко к константе метилолирования мочевины [6], равной 1400. В работе [7] определено значение константы равновесия метилолирования сульфаниловых кислоты  $K' = [\text{HO}_3\text{S}-n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCH}_2\text{OH}] / [\text{HO}_3\text{S}-n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]$  [ФА] =  $21.5 \pm 2$  л/моль; при умножении на концентрацию воды  $[\text{H}_2\text{O}] \approx$

$\approx 55$  моль/л это отвечает  $K_1 \approx 1100$ . Для реакции образования димера I + III  $\leftrightarrow$  IX +  $\text{H}_2\text{O}$   $K_2 = [\text{IX}][\text{H}_2\text{O}] / [\text{I}][\text{III}] = 450 \pm 50$ .

Модификацию МФС сульфанилатоформальдегидными смолами в настоящей работе специально не изучали. Были поставлены только отдельные опыты по реакциям в системе мочевина (M) - ФА - САН. При молярном отношении M : ФА : САН = 1 : 2 : 0.2 в спектре наблюдается сигнал  $\text{CH}_2$ -групп при 50 м.д., что совпадает с расчетанным по аддитивной схеме для фрагмента  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NHC(O)N}-$ . Это свидетельствует о том, что при модификации САН может химически связываться с МФС с образованием метиленовых мостиков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Соломатов В.Л., Самгитов Н.А., Абдуллаев Ш., Мушиджанов Х.И. А. с. 1071595 СССР // Открытия, изобретения. 1984. N. 5. С. 75.
- Мавлинова М.И., Абдуллаев Ш., Ахмедов К.С. // Узб. хим. журн. Деп. ВИНИТИ. 1976. N. 1169.
- Слоним И.Я., Урман Я.Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982.
- Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Аксельрод Б.Я., Урман Я.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. N. 12. С. 919.
- Wiesner I. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1973. V. 38. N. 5. P. 1473.
- Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аришава Б.М., Аксельрод Б.Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1477.
- Feraud P.F., Le Henaff P. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. N. 5. P. 1968.

## **$^{13}\text{C}$ NMR Studies of Polycondensation of Sodium Sulphanilate with Formaldehyde**

**I. Ya. Slonim, S. G. Alekseeva, S. S. Produvalova, and T. P. Lazukina**

Petrov Institute of Plastic Materials, Perovskii Pr. 35, Moscow, 111112 Russia

**Abstract** – A new method based on  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy is presented for the analysis of reaction mixtures formed as a result of the polycondensation of sodium sulphanilate with formaldehyde. Nine components of the mixture are assigned, and their amounts are determined for different proportions of the reactants. A reaction scheme is proposed, and the equilibrium constants of the initial stages of the process are estimated. The mechanism of the modification of urea-formaldehyde resins by sulphanilate-formaldehyde resins is discussed.