



Oliver Steinhof (Autor)

## **NMR-spektroskopische Aufklärung des bei der Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd auftretenden Reaktionsnetzwerks**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/596>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>3</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>11</b>
<b>Abstract</b>	<b>15</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>19</b>
1.1 Problemstellung . . . . .	19
1.2 Stand der Forschung . . . . .	23
1.3 Experimentelle Herausforderungen und eingesetzte Techniken . . . . .	26
1.4 Verringerung der Komplexität durch Einsatz von Modellsystemen . . . . .	29
1.5 Qualitative und semiquantitative Untersuchungen mit Hilfe von isotonenmarkierten Ausgangsstoffen . . . . .	31
1.6 Reaktionskinetische Messungen und Modellierung . . . . .	34
<b>2 Grundlagen</b>	<b>37</b>
2.1 NMR-Spektroskopie . . . . .	37
2.1.1 Quantitative NMR-Spektroskopie . . . . .	37
2.1.1.1 Standards . . . . .	37
2.1.1.2 Besonderheiten im Vergleich zur qualitativen NMR-Spektroskopie . . . . .	39
2.1.1.3 Gauss-Lorenz-Integration . . . . .	41
2.1.2 NMR-Spektroskopie im Durchfluss . . . . .	41
2.2 Reaktionskinetik und Reaktionsgleichgewicht . . . . .	44
2.3 Stoffsysteme und Reaktionsnetzwerke . . . . .	45
2.3.1 Vorbemerkungen . . . . .	45
2.3.2 System Formaldehyd–Wasser . . . . .	45
2.3.2.1 Oligomergleichgewicht und reaktive Spezies . . . . .	46
2.3.2.2 Nebenreaktionen im System Formaldehyd–Wasser . . . . .	49
2.3.2.3 Reaktionskinetische Modellierung Formaldehyd–Wasser . . . . .	51
2.3.3 Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd . . . . .	54
2.3.3.1 Überblick . . . . .	54
2.3.3.2 Reaktionskinetische Modellierung . . . . .	57
2.3.4 Realsystem Harnstoff–Formaldehyd . . . . .	59
2.3.4.1 Überblick . . . . .	59
2.3.4.2 Reaktionskinetische Modellierung . . . . .	63

2.3.5	Zur Quantifizierung von $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der betrachteten Reaktionssysteme . . . . .	66
2.3.6	Reaktionsmechanismen . . . . .	68
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>73</b>
3.1	Eingesetzte Techniken, Geräte und Substanzen . . . . .	73
3.1.1	NMR-Spektrometer . . . . .	73
3.1.2	Kontrolle und Erfassung von pH-Wert und Temperatur . . . . .	75
3.1.3	Sonstige Analytik . . . . .	75
3.1.4	Eingesetzte Stoffe und Reinheiten . . . . .	76
3.2	Synthesen zur Signalzuordnung . . . . .	76
3.2.1	Überblick . . . . .	76
3.2.2	Synthese von Einzelkomponenten des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd . . . . .	78
3.2.3	Synthese von Einzelkomponenten des Realsystems Harnstoff-Formaldehyd . . . . .	78
3.3	Signalzuordnung im Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd . . . . .	79
3.4	Signalzuordnung im Realsystem Harnstoff-Formaldehyd . . . . .	83
3.4.1	Aufstockungsversuche . . . . .	83
3.4.2	Ergebnisse . . . . .	85
3.5	Semiquantitative Untersuchungen am Realsystem Harnstoff-Formaldehyd mit $^{15}\text{N}$ -markiertem Harnstoff . . . . .	94
3.5.1	Überblick . . . . .	94
3.5.2	Vorgehen . . . . .	94
3.5.3	Weitergehende Signalzuordnung . . . . .	95
3.5.4	Ergebnisse der semiquantitativen Auswertung . . . . .	104
3.5.4.1	Verschiebungsmuster . . . . .	110
3.5.4.2	Literaturvergleich . . . . .	113
3.5.5	Signalzuordnung auf Basis funktioneller Gruppen in Spektren auskondensierter Leimharze . . . . .	113
3.6	Gleichgewichtsmessungen am System 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd . . . . .	118
3.6.1	Durchführung . . . . .	118
3.6.2	Ergebnisse . . . . .	118
3.7	Reaktionskinetische Messungen . . . . .	121
3.7.1	Allgemeines zu den reaktionskinetischen Messungen . . . . .	121
3.7.2	Allgemeine Versuchsdurchführung . . . . .	123
3.7.3	Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd . . . . .	124
3.7.3.1	Durchführung . . . . .	124
3.7.3.2	Wasserunterdrückung . . . . .	126
3.7.3.3	Auswertung . . . . .	126
3.7.3.4	Ergebnisse . . . . .	128
3.7.3.5	Diskussion . . . . .	131

3.7.4	Verdünnungsexperimente mit Hilfe von Mikroreaktionstechnik am Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff–Formaldehyd . . . . .	132
3.7.4.1	Vorbemerkungen . . . . .	132
3.7.4.2	Versuchsaufbau . . . . .	132
3.7.4.3	Durchführung und Auswertung . . . . .	133
3.7.4.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	134
3.7.5	System Harnstoff - Formaldehyd (Realsystem) . . . . .	137
3.7.5.1	Durchführung . . . . .	137
3.7.5.2	Auswertung . . . . .	139
3.7.5.3	Ergebnisse . . . . .	139
3.7.5.4	Diskussion . . . . .	143
3.8	Exkurs: Etherbrücken . . . . .	150
3.8.1	Allgemeines . . . . .	150
3.8.2	Literatur . . . . .	151
3.8.3	Indizien für die Existenz von Dimethylen-Etherbrücken . . . . .	151
3.8.4	Direktsynthese von etherverbrückten Harnstoffen . . . . .	159
3.8.5	Fazit . . . . .	159
<b>4</b>	<b>Modellierung und Simulation</b>	<b>161</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	161
4.1.1	Überblick . . . . .	161
4.1.2	Allgemeine Strategie . . . . .	161
4.2	System Formaldehyd–Wasser . . . . .	163
4.2.1	Überblick . . . . .	163
4.2.2	Vorbemerkungen und Annahmen . . . . .	163
4.3	System 1,3-Dimethylharnstoff - Formaldehyd (Modellsystem) . . . . .	164
4.3.1	Vorbemerkungen und Annahmen . . . . .	164
4.3.2	Problem der Etherbildung . . . . .	165
4.3.3	Ergebnisse Parameteranpassung . . . . .	165
4.3.4	Diskussion . . . . .	172
4.3.4.1	Simulierte Verläufe und reaktionskinetische Konstanten .	172
4.3.4.2	Aktivierungsenergien . . . . .	172
4.3.4.3	Reaktionsenthalpien . . . . .	176
4.3.4.4	pH-Abhängigkeit . . . . .	177
4.4	Realsystem Harnstoff–Formaldehyd . . . . .	181
4.4.1	Vorbemerkungen und Annahmen . . . . .	181
4.4.2	Ermittlung von Startwerten . . . . .	181
4.4.3	Ergebnisse Parameteranpassung . . . . .	182
4.4.4	Diskussion . . . . .	188
4.4.4.1	Simulierte Verläufe und reaktionskinetische Konstanten .	188
4.4.4.2	Aktivierungsenergien . . . . .	189

4.4.4.3	Reaktionsenthalpien . . . . .	189
4.4.4.4	pH-Abhängigkeit . . . . .	194
4.4.5	Literaturvergleich . . . . .	197
4.5	Fazit . . . . .	199
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>201</b>

## Anhang

<b>A</b>	<b>Ergänzungen</b>	<b>207</b>
A.1	NMR-Spektroskopie . . . . .	207
A.1.1	Eingesetzte Probenköpfe . . . . .	207
A.1.2	Eingesetzte Software und Pulsprogramme . . . . .	208
A.1.3	Referenzierung der chemischen Verschiebung . . . . .	208
A.1.4	Technische Umsetzung der Virtuellen Referenz . . . . .	208
A.1.5	On-line Anbindung . . . . .	209
A.1.5.1	Detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus . . . . .	209
A.1.5.2	Kontrolle und Erfassung von pH-Wert und Temperatur . . . . .	211
A.1.5.3	Messung der Verweilzeit . . . . .	212
A.2	Sonstige Analytik . . . . .	214
A.2.1	Natriumsulfitmethode . . . . .	214
A.2.2	Schmelzpunkte . . . . .	215
A.2.3	GC/MS . . . . .	215
A.2.4	Dünnschichtchromatographie . . . . .	215
A.3	Eingesetzte Stoffe und Reinheiten . . . . .	216
A.3.1	Harnstoff - K1 . . . . .	216
A.3.2	Formaldehyd - K80 . . . . .	217
A.3.3	Sonstige verwendete Stoffe . . . . .	217
A.4	Synthesen von Komponenten . . . . .	217
A.4.1	Synthese von Einzelkomponenten des Modellsystems 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd . . . . .	217
A.4.1.1	1-(1,3-Dimethylureidomethyl)-1,3-Dimethylharnstoff - K63 . . . . .	217
A.4.1.2	3,5-Dimethyl-[1,3,5]-Oxadiazinan-4-on - K66 . . . . .	218
A.4.1.3	1,3,5-Trimethyl-[1,3,5]-Triazinan-2-on - K67 . . . . .	218
A.4.1.4	1-Methoxymethyl-1,3-Dimethylharnstoff - K68 . . . . .	219
A.4.2	Synthese von Einzelkomponenten des Systems Harnstoff-Formaldehyd . . . . .	220
A.4.2.1	N-Hydroxymethylharnstoff - K2 (Monomethylolharnstoff) . . . . .	220

A.4.2.2	1,3-Dihydroxymethylharnstoff - K3 ( <i>sym</i> -Dimethylolharnstoff) . . . . .	220
A.4.2.3	1-Ureidomethylharnstoff - K20 (Methylendiharnstoff) . .	221
A.4.2.4	1-Hydroxymethyl-3-(3-Hydroxymethylureidomethyl)- Harnstoff - K23 ( <i>sym</i> -Dimethylol-Methylendiharnstoff) .	221
A.4.2.5	1,3-Bis-Methoxymethylharnstoff - K40 . . . . .	222
A.4.2.6	1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K41 (Uron), sowie Mo- nomethyluron - K42 und Dimethyluron - K43 (3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on und 3,5-Bis- Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K43) . . . . .	222
A.4.2.7	3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K44 (1,3-Dimethoxymethyluron) . . . . .	223
A.4.3	Synthese der Etherkomponenten K69 und K118 . . . . .	225
A.4.3.1	1-Methoxymethyl-3-(3-Methoxymethyl-1,3-Dimethyl- ureidomethoxymethyl)-1,3-Dimethylharnstoff - K69 . . .	225
A.4.3.2	Bis-(N'-Phenylureidomethyl)-Ether - K118 . . . . .	226
A.5	Synthesen von UF-Leimharzen . . . . .	226
A.5.1	Synthese mit <sup>14</sup> N-Harnstoff (technischer Harnstoff) . . . . .	226
A.5.2	Synthese mit isotopenangereichertem Harnstoff ( <sup>15</sup> N-Harnstoff) . .	227
A.6	Semiquantitativen Versuche mit <sup>15</sup> N-markiertem Harnstoff . . . . .	227
A.6.1	Versuchsüberblick . . . . .	227
A.6.2	Akquisitionsparameter . . . . .	228
A.7	Reaktionskinetische Experimente mit der On-line Technik . . . . .	228
A.7.1	Detaillierte Versuchsbeschreibung . . . . .	228
A.7.2	Reproduzierbarkeit und Besonderheiten . . . . .	230
A.8	Auswertung und Parameteranpassung . . . . .	232
A.8.1	Softwarelösung für die Gauss-Lorenz-Integration . . . . .	232
A.8.2	Quantifizierbarkeit von Signalen unterschiedlicher Linienbreite . .	232
A.8.3	Berechnung der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für das System Formaldehyd-Wasser . . . . .	235
A.8.4	Methode zur quantitativen Auswertung von <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Realsystems Harnstoff-Formaldehyd . . . . .	238
A.8.5	Ermittlung von Startwerten für die Parameteranpassung . . . . .	241
<b>B</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse und Simulationsergebnisse</b>	<b>243</b>
B.1	Modellsystem 1,3-Dimethylharnstoff-Formaldehyd . . . . .	243
B.2	Verdünnungsversuche Mikromischer . . . . .	276
B.3	Realsystem Harnstoff-Formaldehyd . . . . .	278
<b>C</b>	<b>Überblick über die vorkommenden Stoffe</b>	<b>301</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>313</b>