

# 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 isoto-<br>markierten 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-<br>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 Oligomerengleichgewicht 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 |

### 3 Experimentelle Untersuchungen 73

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 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-Dimethylurcidomethyl)-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<br>( <i>sym</i> -Dimethylolharnstoff) . . . . .  | 220        |
| A.4.2.3  | 1-Ureidomethylharnstoff - K20 (Methylendiarnstoff) . . . . .   | 221        |
| A.4.2.4  | 1-Hydroxymethyl-3-(3-Hydroxymethylureidomethyl)-<br>Harnstoff - K23 ( <i>sym</i> -Dimethylol-Methylendiarnstoff) . . . . .   | 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-<br>nomethyloluron - K42 und Dimethyloluron - K43<br>(3-Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on und 3,5-Bis-<br>Hydroxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K43) . . . . . | 222        |
| A.4.2.7  | 3,5-Bis-Methoxymethyl-1,3,5-Oxadiazinan-4-on - K44<br>(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-<br>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 $^{14}\text{N}$ -Harnstoff (technischer Harnstoff) . . . . .  | 226        |
| A.5.2    | Synthese mit isotonenangereichertem Harnstoff ( $^{15}\text{N}$ -Harnstoff) . . . . .  | 227        |
| A.6      | Semiquantitativen Versuche mit $^{15}\text{N}$ -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<br>für das System Formaldehyd-Wasser . . . . .   | 235        |
| A.8.4    | Methode zur quantitativen Auswertung von $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<br>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> |