

УДК 547.7

## ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА ГЛИКОЛУРИЛА И МЕЛАМИНА НА ЕГО СОСТАВ МЕТОДОМ ЯМР- СПЕКТРОСКОПИИ

Кречетова М.А.<sup>1</sup>, студент гр. 082402, I курс, Ухов А.Э.<sup>1</sup>, аспирант, IV курс

Научный руководитель: Ухов А.Э.<sup>1</sup>, М.Н.С., аспирант

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет

### 1. Введение

В настоящее время органические смолы, в которых соединения с аминогруппой представлены мочевиной и её производными, меламином и его производными, а в качестве карбонильного соединения используется формальдегид, получили широкое применение. К таким материалам относятся карбамидоформальдегидные и карбамидомеламиноформальдегидные смолы [1-3]. Однако изделия, изготовленные с их применением, не всегда обладают требуемыми эксплуатационными характеристиками.

В частности, эти смолы отличаются низкой влагостойкостью, а под воздействием влаги и гидролиза их полимерные цепи разрушаются. Кроме того, из-за наличия метиленэфирных связей возможен выброс формальдегида и других токсичных соединений в окружающую среду [4].

Одним из перспективных способов улучшения свойств таких органических смол является их модификация карбамидсодержащими соединениями, в частности - гликолурилом [5].

Цель данной работы являлось исследование влияния условий синтеза комплекса гликолурила и меламина на его состав методом ЯМР-спектроскопии.

### 2. Методы

На первом этапе был проведен синтез комплекса гликолурила и меламина (**ГУ-МЕ**) согласно литературным данным [5]. Для проведения синтеза 0,61 г (0,0043 моль) гликолурила, 2,15 г (0,0171 моль) меламина и 55 мл дистиллированной воды смешивали в круглодонной колбе и выдерживали при 90 °C в течение 3 часов при непрерывном перемешивании.

Исходя из разницы растворимости при различной температуре получаемых комплексных соединений, разделение проводили методом осаждения при разной температуре. Первый образец комплекса гликолурила и меламина (**ГУ-МЕ-1**) получали фильтрацией реакционной смеси в горячем состоянии после синтеза (температура реакционной смеси 80°C) с использованием воронки Бюхнера, полученный фильтрат высушивался до

прекращения изменения массы. Во время фильтрования реакционная смесь охлаждалась в колбе Бунзена, из-за чего растворимость комплекса с другим соотношением гликолурила и меламина снижалась.

Второй образец комплекса гликолурила и меламина (**ГУ-МЕ-2**) получали как осадок, выпадающий при охлаждении реакционной смеси.

Третий образец комплекса гликолурила и меламина (**ГУ-МЕ-3**) получали выпариванием реакционной смеси после получения второго образца.

Характеристики полученных образцов комплекса гликолурила и меламина исследовали с применением ЯМР-спектроскопии, которая позволяет выявить возможные различия в их структуре и степени взаимодействия компонентов. Структуру синтезируемых веществ определяли с помощью ЯМР с использованием ЯМР-спектрометра Bruker AVANCE 400 III HD (Bruker, Billerica, MA, USA). Для подтверждения структуры были сняты одномерные спектры на ядрах атомов  $^1\text{H}$  (частота 400,17 МГц) и  $^{13}\text{C}$  (частота 100,63 МГц). В качестве растворителей использовали дейтерированный растворитель  $\text{DMSO}_{\text{d}6}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Полученные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры для исследуемых образцов показаны на рис. 1-6.

В ЯМР спектре **ГУ-МЕ-1** интегральная интенсивность сигнала  $^1\text{H}$  ЯМР спектра при 7.22 м.д., соответствующего 4 протонам N-H гликолурила, составила 1.94; интегральная интенсивность сигнала при 6.05 м.д., соответствующего 6 протонам N-H меламина, составила 16.06; интегральная интенсивность сигнала 5.25 м.д., соответствующего 2 протонам C-H гликолурила составила 1.00 (рис. 1). Расчет количества молекул гликолурила ( $x = 1.94 / 4 = 0.485$ ) и меламина ( $y = 16.06 / 6 = 2.677$ ) позволил установить их соотношение в комплексе как  $x/y = 0.485 / 2.677 = 1:5.52$ .

Интегральная интенсивность сигнала  $^1\text{H}$  ЯМР спектра **ГУ-МЕ-2** при 7.22 м.д., соответствующего 4 протонам N-H гликолурила, составила 1.92; интегральная интенсивность сигнала при 6.07 м.д., соответствующего 6 протонам N-H меламина составила 16.04; интегральная интенсивность сигнала 5.25 м.д., соответствующего 2 протонам C-H гликолурила составила 1,04 (рис. 3). Расчет количества молекул гликолурила ( $x = 1.92 / 4 = 0.48$ ) и меламина ( $y = 16.04 / 6 = 2.673$ ) позволил установить их соотношение в комплексе как  $x/y = 0.48 / 2.673 = 1:5.57$ .

Интегральная интенсивность сигнала  $^1\text{H}$  ЯМР спектра **ГУ-МЕ-3** при 7.21 м.д., соответствующего 4 протонам N-H гликолурила, составила 3,25; пик при 6.04 м.д., соответствующий 6 протонам N-H меламина отсутствует; интегральная интенсивность сигнала 5.25 м.д., соответствующего 2 протонам C-H гликолурила составила 1,74 (рис. 5).

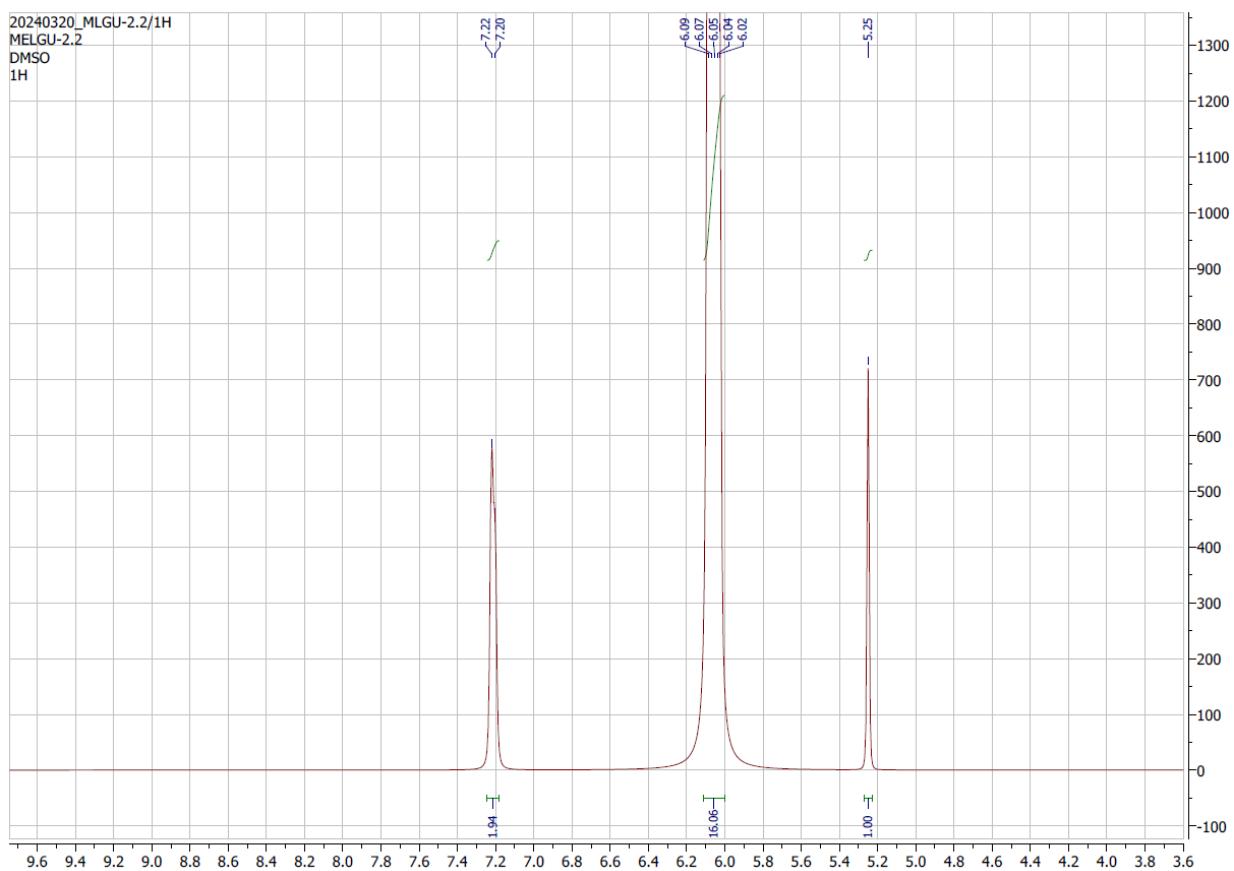


Рисунок 1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-1

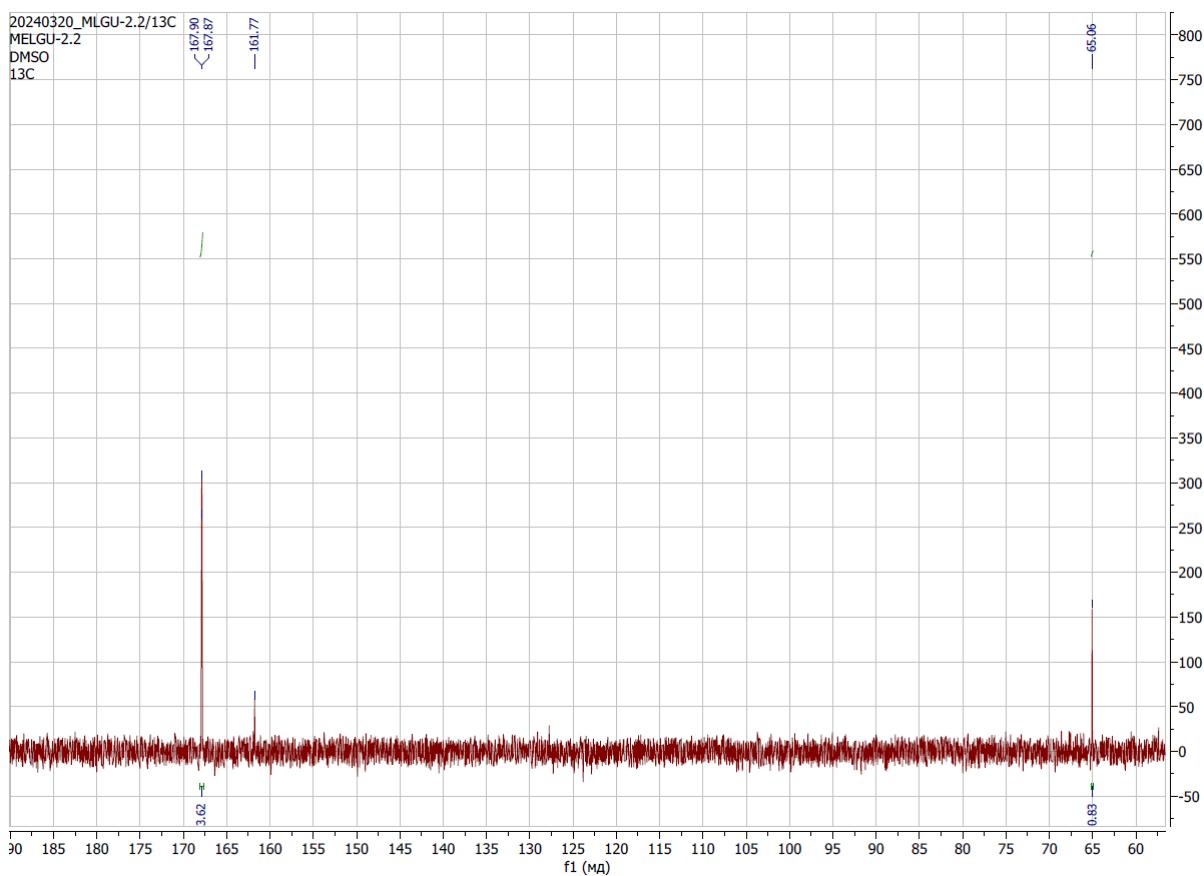


Рисунок 2.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-1

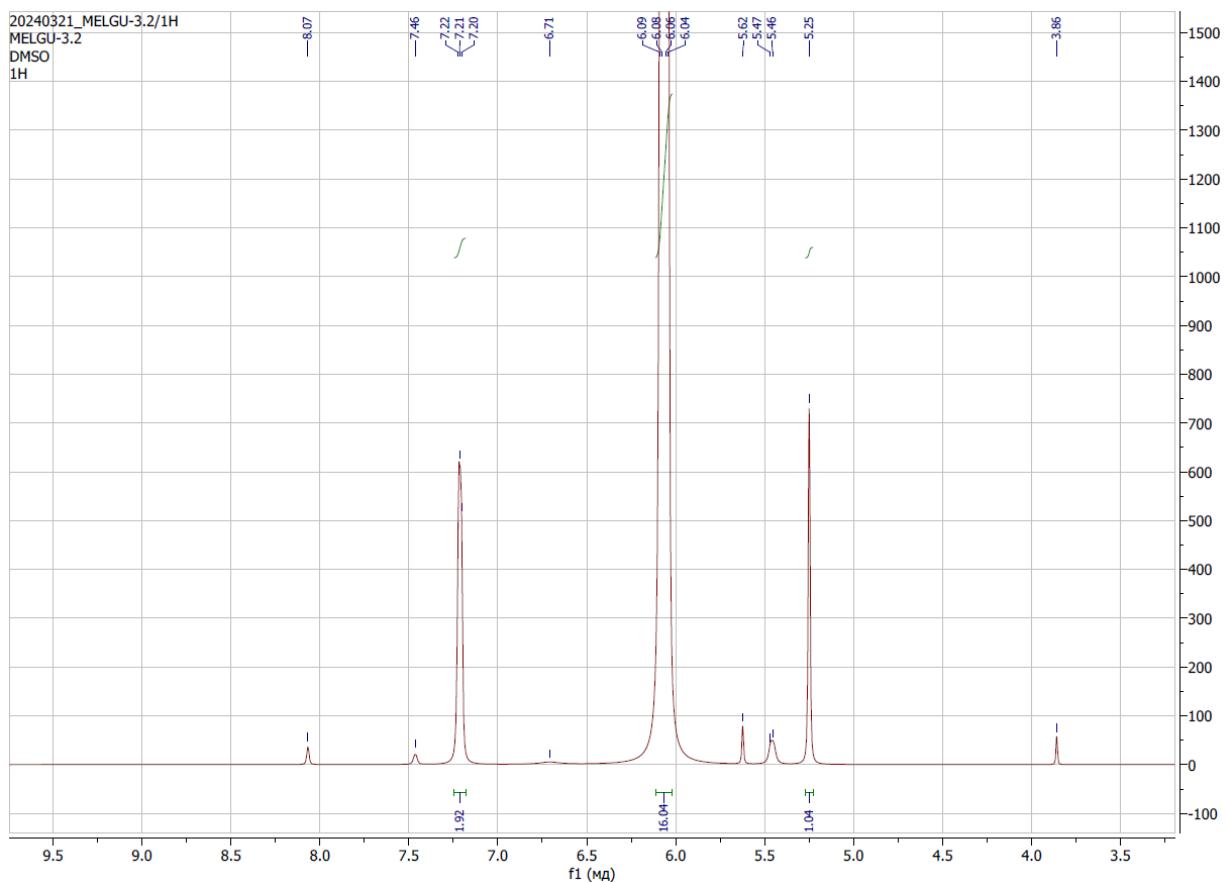


Рисунок 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-2

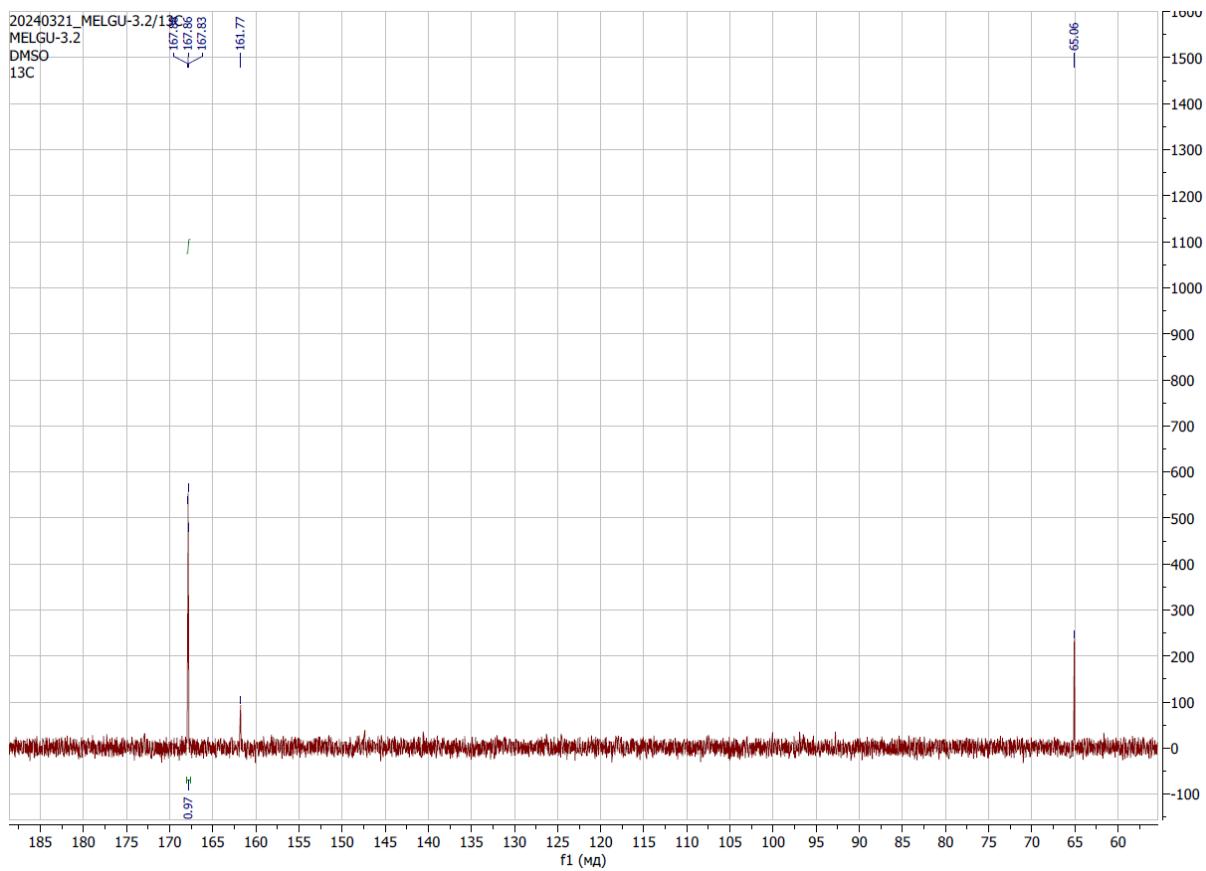


Рисунок 4.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-2

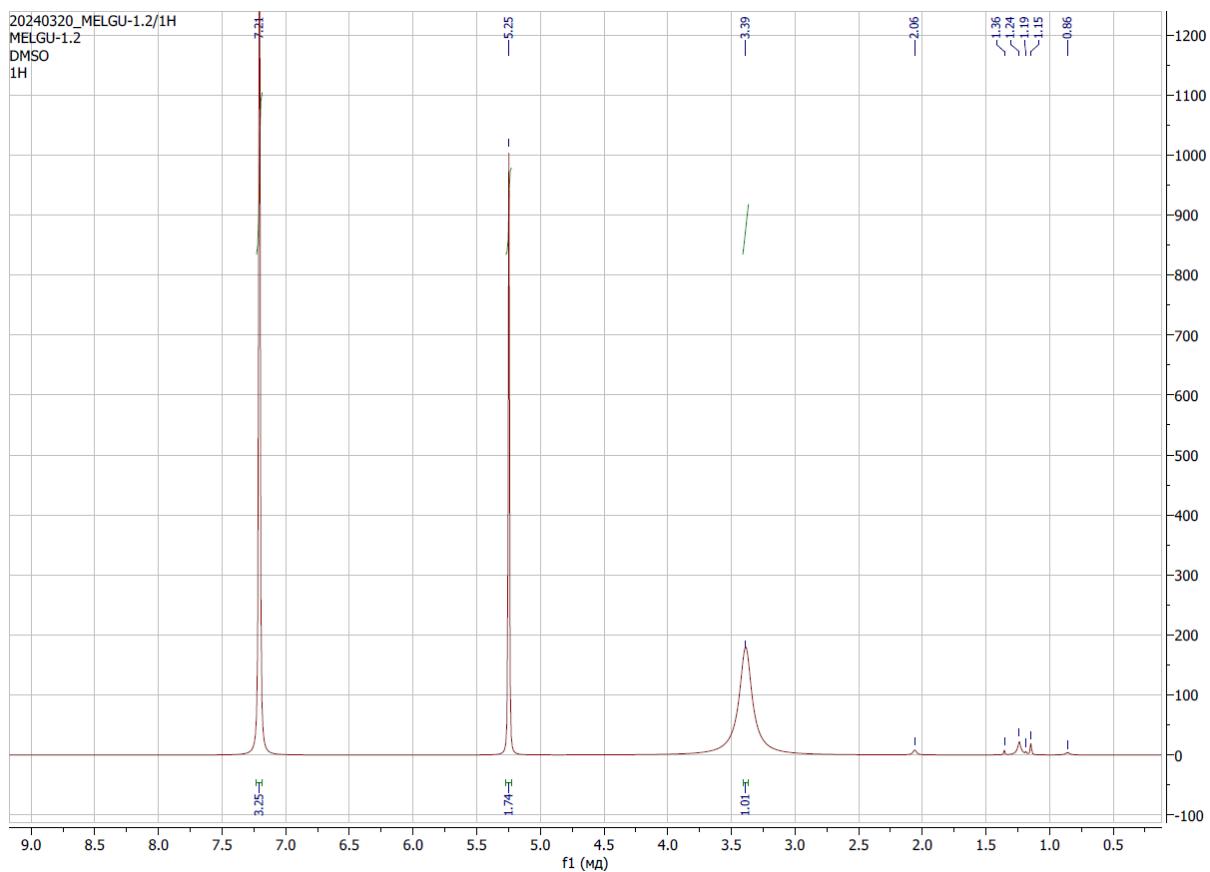


Рисунок 5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-3

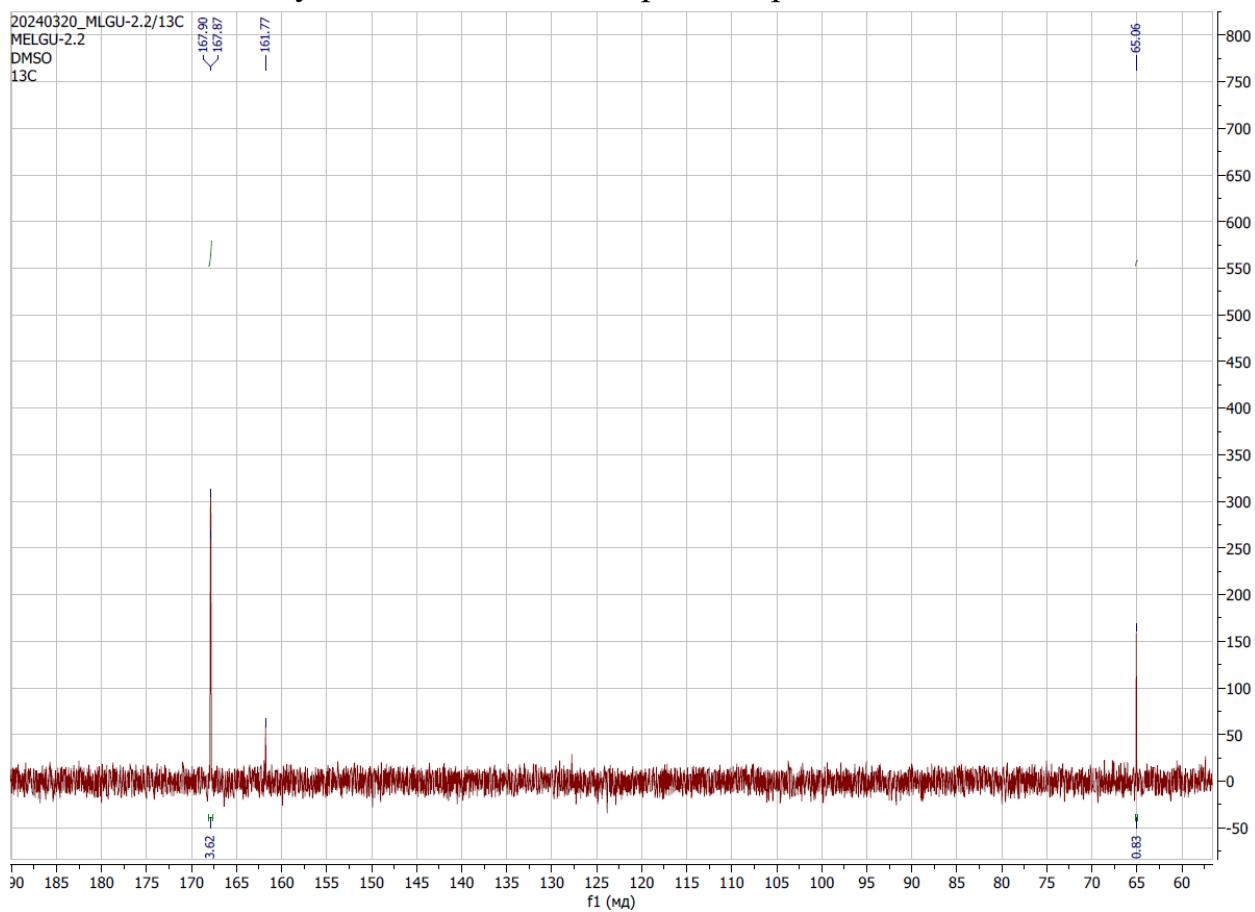


Рисунок 6.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-3

Пики гликолурила достаточно хорошо соотносятся между собой ( $3,25 / 4 = 0,8125$  и  $1,74 / 2 = 0,87$ ). Это означает, что гликолурил действительно присутствует в анализируемом образце, его количество велико – около 0,85 молекул, нормированных к 1. Также здесь присутствует широкий пик при 3,39 м.д., который может соответствовать примеси или одиночной метиленовой группе.

Таким образом, соотношение гликолурила и меламина в образцах **ГУ-МЕ-1** и **ГУ-МЕ-2** практически идентично, в образце **ГУ-МЕ-3** меламин отсутствует.

Анализ полученных результатов показывает, что для разных вариантов получения комплекса гликолурила и меламина имеются различия в ЯМР спектрах. Так для  $^1\text{H}$  ЯМР спектров ширина пиков для образца №1 больше, чем для образца №2, для образца №2 имеются дополнительные небольшие пики 3.86 м.д., 5.46 м.д., 5.47 м.д., 6.71 м.д., 7.46 м.д., 8.07 м.д. Для  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров ширина пиков для образца №1 больше, чем для образца №2, высота пиков для образца №2 больше, чем для образца №1, дополнительных пиков для образца №2 по сравнению с образцом №1 нет.

Меньшая ширина пиков для образца №2, большая интенсивность сигнала для пиков  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектра образца №2 свидетельствует о более упорядоченной молекулярной структуре этого варианта комплекса по сравнению с образцом №1.

Наличие дополнительных пиков в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре для образца №2 может свидетельствовать как о наличии примесей, так и о наличии нескольких форм комплекса, связанных с различием стехиометрических соотношений или разными типами водородных связей. В связи с тем, что на  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре для образца №2 дополнительных пиков нет, более вероятным в данном случае представляется второй вариант, то есть наличие в образце №2 нескольких форм комплекса.

Таким образом, образец **ГУ-МЕ-1** представляет собой менее организованную структуру. Образец **ГУ-МЕ-2** имеет более упорядоченную молекулярную структуру, а также имеет несколько форм комплекса. Образец **ГУ-МЕ-3** не содержит меламина, не является комплексом гликолурила и меламина и не может использоваться для синтеза полимеров.

Различия строения комплекса гликолурила и меламина образцов **ГУ-МЕ-1** и **ГУ-МЕ-2** будут оказывать влияние на свойства получаемой на основе этого комплекса полимеров, что будет являться предметом дальнейших исследований.

#### 4. Выводы

В ходе работы было проведено исследование влияния условий синтеза комплекса гликолурила и меламина на его характеристики. Установлено, что вариант комплекса гликолурила и меламина, полученный фильтрованием горячей реакционной смеси, имеет менее организованную, менее

упорядоченную фазу комплекса, по сравнению с получением комплекса осаждением при охлаждении реакционной смеси. В свою очередь комплекс гликолурила и меламина, полученный осаждением при охлаждении реакционной смеси имеет более упорядоченную молекулярную структуру, а также имеет несколько форм комплекса. При выпаривании реакционной смеси комплекс гликолурила и меламина не образуется. Для оценки влияния различий в строении комплекса на свойства получаемого полимера требуется проведение дополнительных исследований.

### Список литературы:

1. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн. - М.: Химия, 1976. - 265 с.
2. Пат. 2541522. Российская Федерация, МПК7 C08G 12/12, C08G 12/40. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы / Мальков В.С., Перминова Д.А., Князева С.Л.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Томлесдрев». - опубл. 20.02.15, Бюл. № 5. - 5 с.
3. No B. Syntheses and Properties of Low-level Melamine-modified Urea-Melamine-Formaldehyde Resin / B. Y. No, M. G. Kim // J. App. Pol. Sci. - Vol. 106. - 2004. - P. 2559-2569.
4. Роффаэль Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит / Э. Роффаэль. - М.: Экология, 1991. - 160 с.
5. Пат. 2822105. Российская Федерация, МПК7 C08G 12/26. Полимер на основе гликолурила и меламина и способ его получения / Бакибаев А.А., Ухов А.Э., Гусляков А.Н., Губанков А.А., Мальков В.С., Князев А.С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ НИ ТГУ - опубл. 01.07.2024, Бюл. № 19. - 5 с.