

УДК 547.7

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

Кречетова М.А.¹, студент гр. 082402, I курс, Ухов А.Э.¹, аспирант, IV курс
Научный руководитель: Ухов А.Э.¹, М.Н.С., аспирант

¹ 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 карбамидомеламинаформальдегидные 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 °С 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°С) с использованием воронки Бюхнера, полученный фильтрат высушивался до

прекращения изменения массы. Во время фильтрования реакционная смесь остужалась 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 ^1H (частота 400,17 МГц) и ^{13}C (частота 100,63 МГц). В качестве растворителей использовали дейтерированный растворитель DMSO_{d_6} .

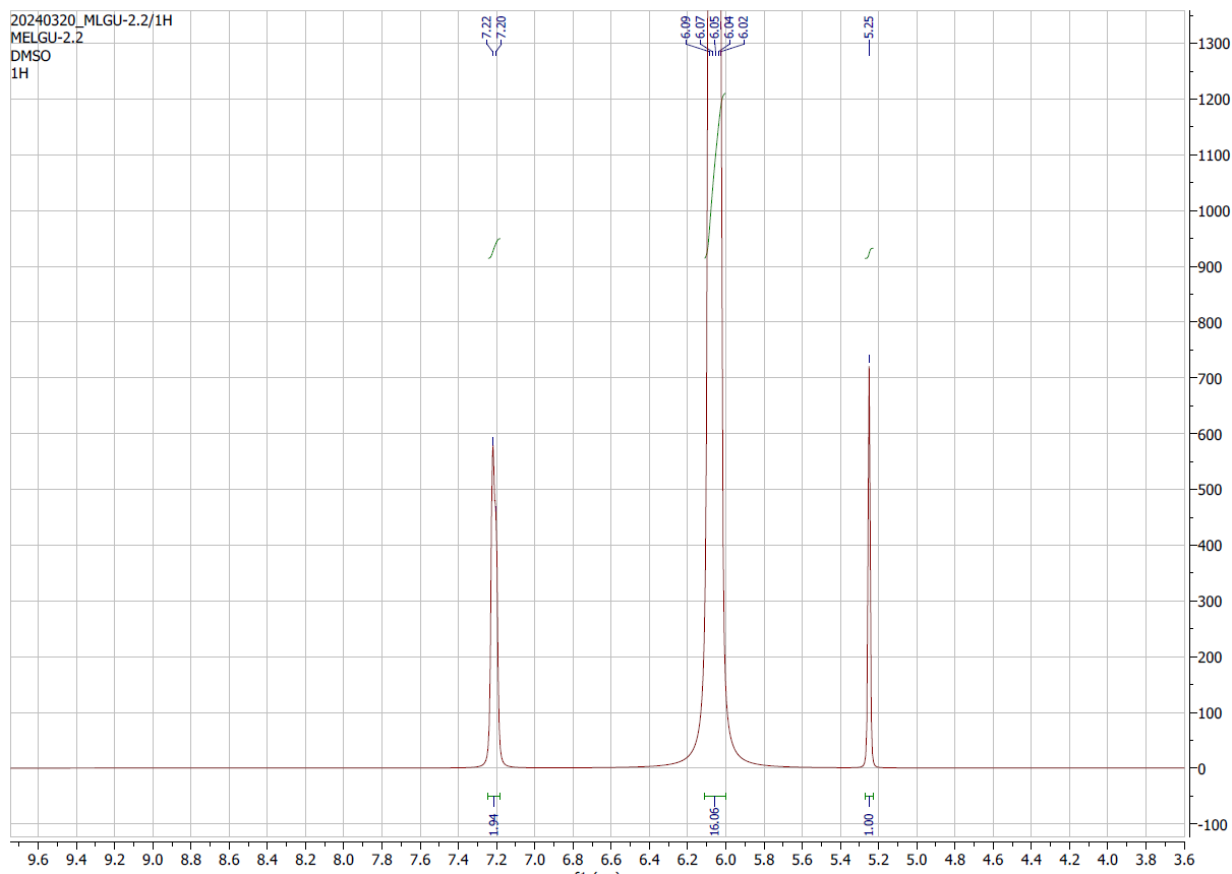
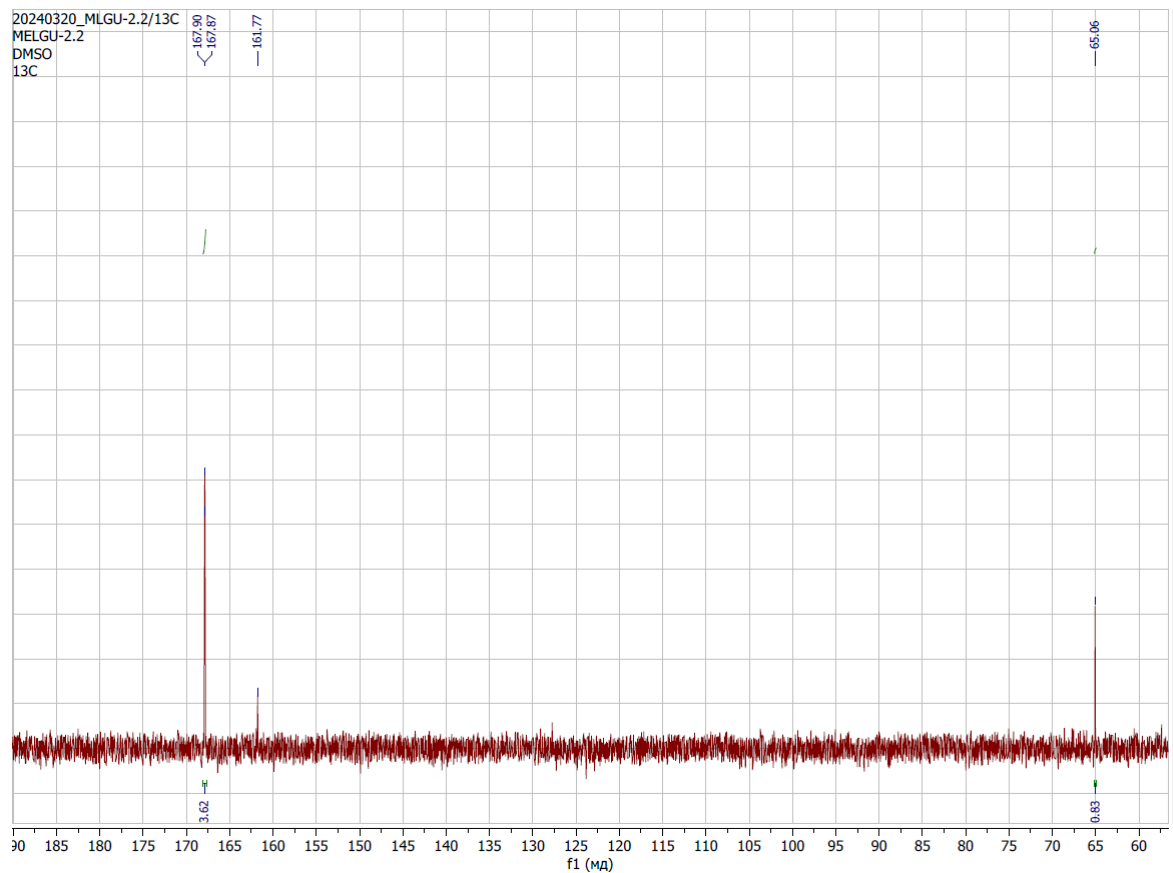
3. Результаты и обсуждение

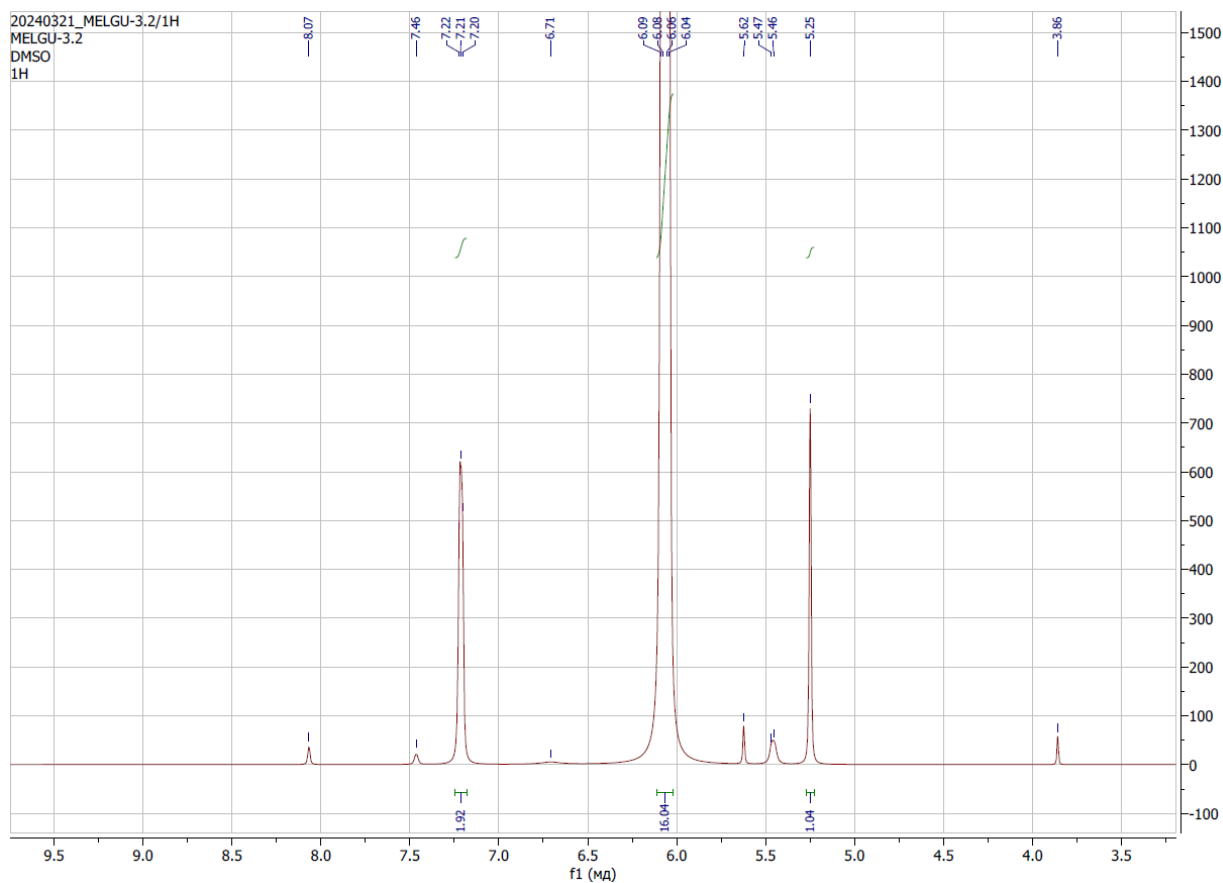
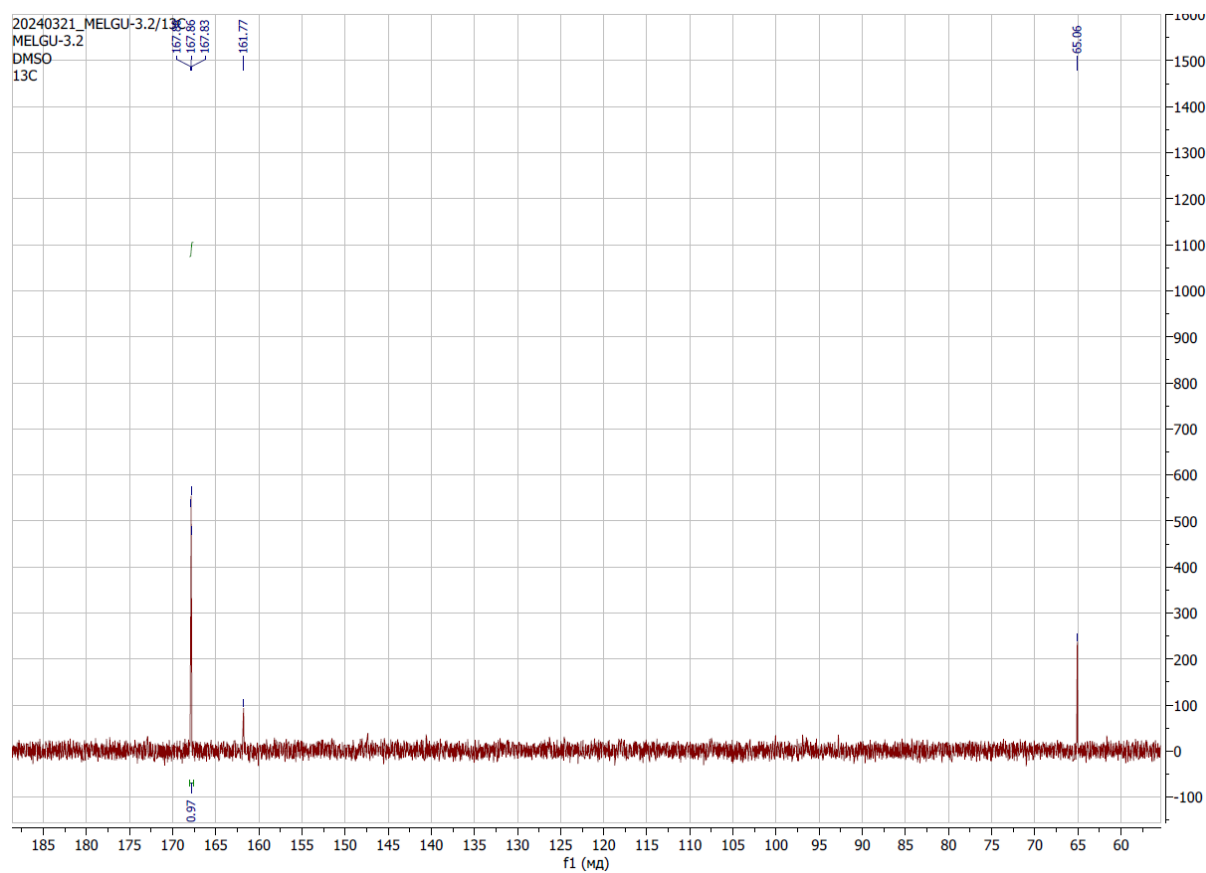
Полученные ^1H и ^{13}C ЯМР спектры для исследуемых образцов показаны на рис. 1-6.

В ЯМР спектре ГУ-МЕ-1 интегральная интенсивность сигнала ^1H 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 ^1H 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 ^1H 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. ^1H ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-1Рисунок 2. ^{13}C ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-1

Рисунок 3. ^1H ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-2Рисунок 4. ^{13}C ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-2

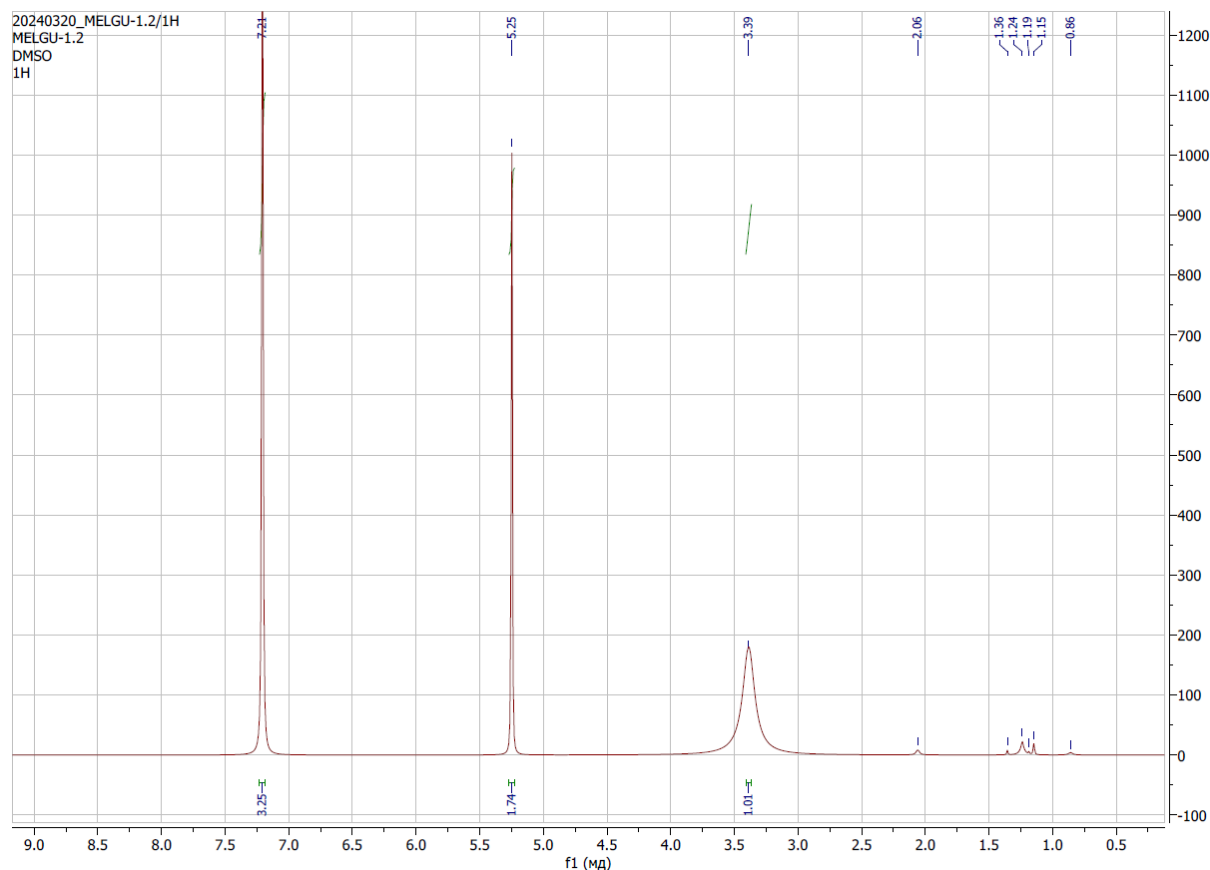


Рисунок 5. ^1H ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-3

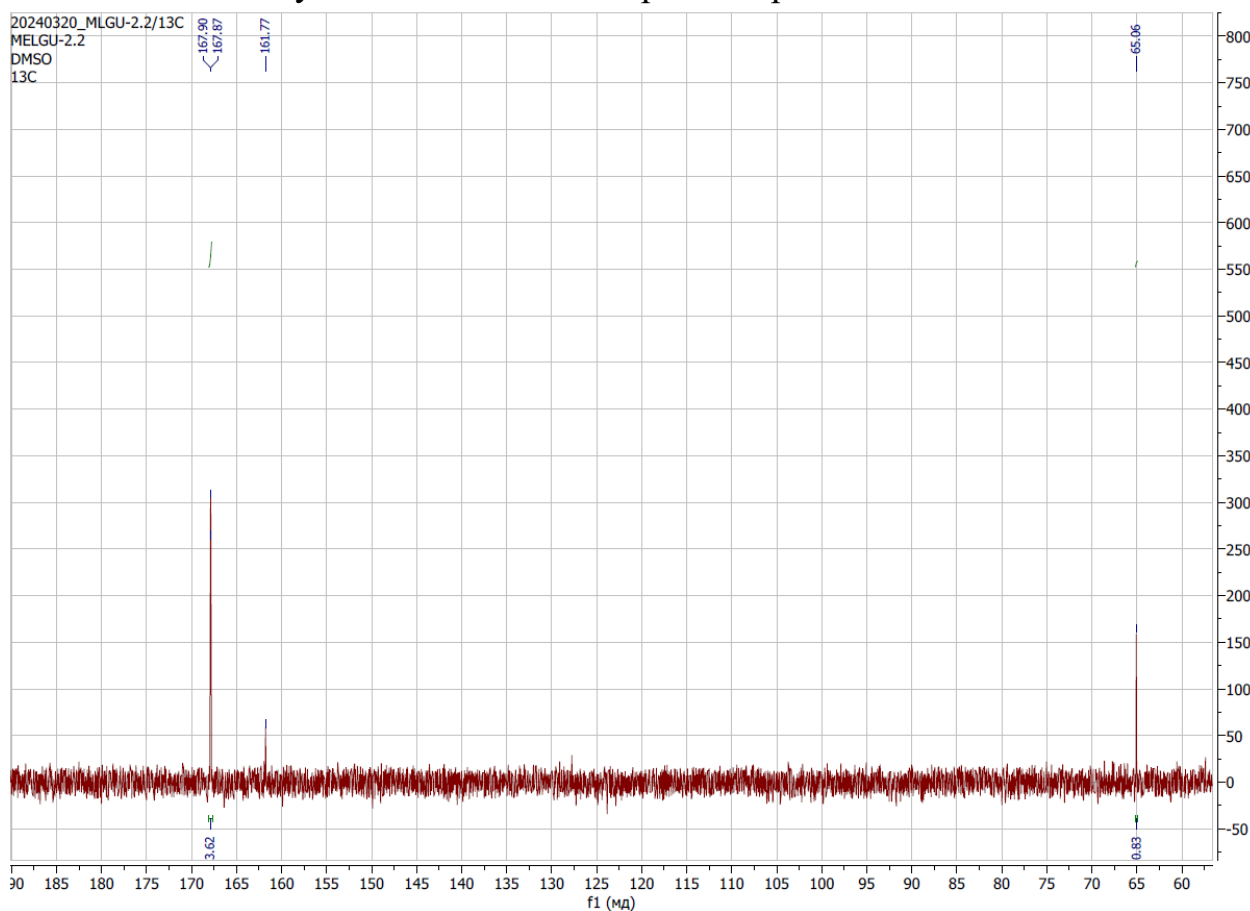


Рисунок 6. ^{13}C ЯМР спектр для образца ГУ-МЕ-3

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 меламина отсутствует.

Анализ полученных результатов показывает, что для разных вариантов получения комплекса гликолурила и меламина имеются различия в ЯМР спектрах. Так для ^1H 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}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}C ЯМР спектра образца №2 свидетельствует о более упорядоченной молекулярной структуре этого варианта комплекса по сравнению с образцом №1.

Наличие дополнительных пиков в ^1H 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}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., Гусяков 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.