

УДК 547.419.8+541.64.7542.952

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕЛАМИНА, ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ОЛИГОМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

М.Л. Ерицян¹, Р.А. Карамян¹, Г.С. Петросян², А.С. Мкртчян¹

¹Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,
г. Ереван

²Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци, г.
Ереван

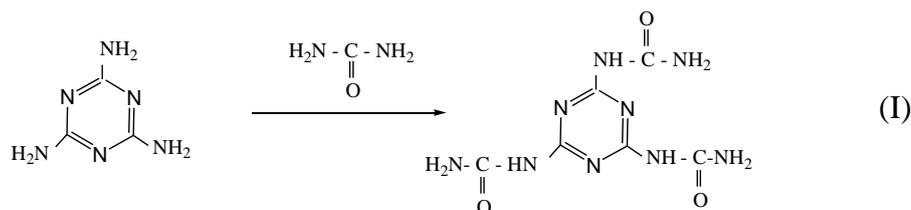
Проведено взаимодействие меламина с мочевиной и аллилтиомочевинной. Получены новые N-замещенные производные меламина. В дальнейшем на основе N-замещенных производных меламина и ацетатов металлов Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ и Mn²⁺ синтезированы хелатные комплексы, имеющие прикладное назначение. Взаимодействием 1,3,5-трискарбамидилмеламина с формальдегидом получен пространственно не сшитый олигомер. Синтезированные соединения исследованы ИК и ПМР спектроскопией и проведен их элементный анализ.

Ключевые слова: мочеви́на, мела́мин, комплексы металлов, олигомер, хелаты, аллилтиомочевина, замещение, производные, ацетаты, формальдегид.

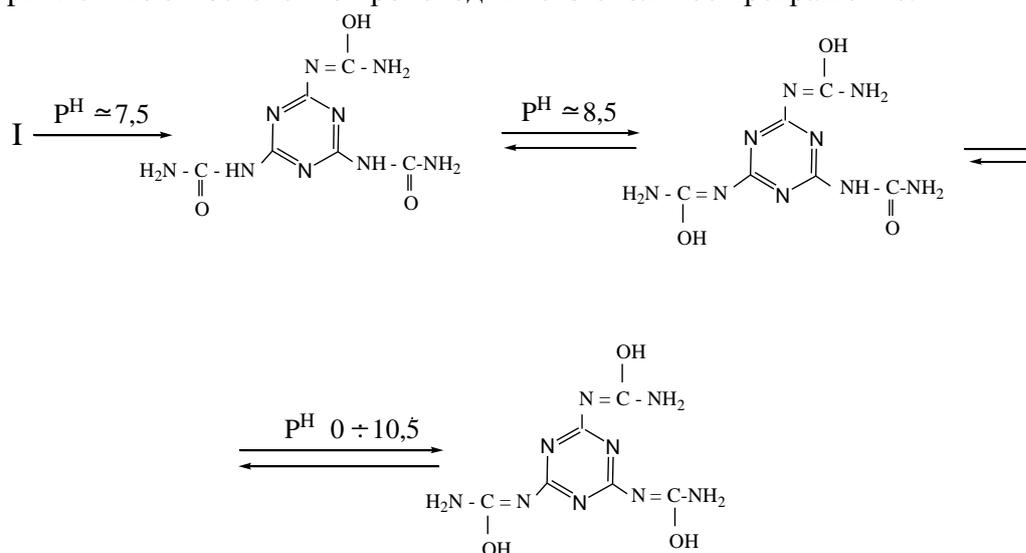
Имеется достаточная информация по меламину и его производным, которые могут иметь прикладное значение [1]. В частности, меламинформальдегидные смолы и композиционные материалы на их основе в качестве клеев широко используются в деревообрабатывающей промышленности. Они пригодны для разработки лаковых покрытий и красок, а также пленочных материалов различного назначения [2; 3]. Из-за ограниченной растворимости меламина в воде и в полярных растворителях существенно ограничивается его использование в различных направлениях научно-технического прогресса.

В данном сообщении рассматриваются возможности получения карбамидного производного меламина и хелатных комплексов на их основе, имеющих прикладное назначение.

В массе, проводя, взаимодействие меламина с мочевиной, получено соединение следующей структуры:



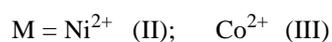
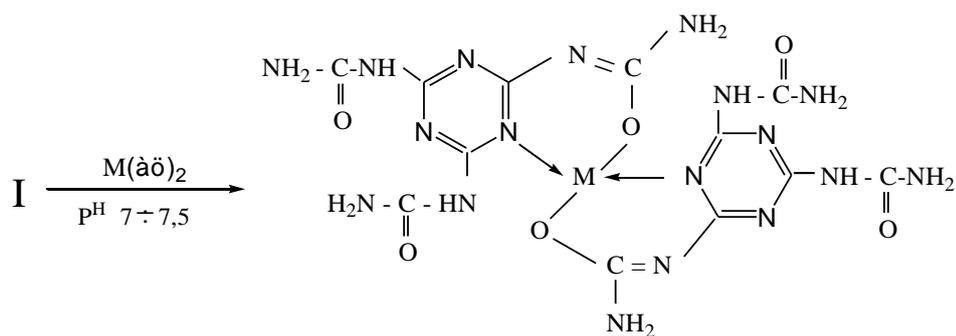
Соединение I – 1,3,5-трискарбамидилмеламин в интервале pH 7.5 ÷ 10.5 постепенно происходит кето-енольное превращение:



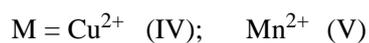
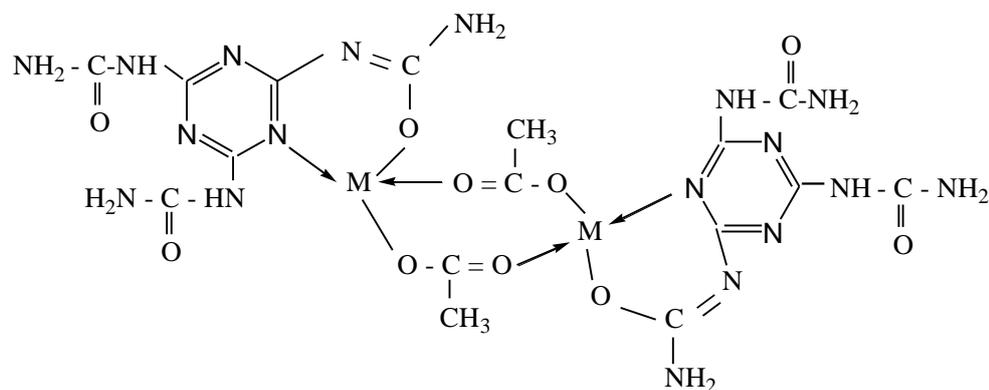
Глубину кето-енольного превращения соединений I изучена методом ИК-спектроскопии. Поглощения в области 1630 см^{-1} свидетельствует в пользу наличия $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ группы. При полной енолизации соединения I, исчезает поглощение в области 1695 см^{-1} , соответствующей $>\text{C}=\text{O}$ группе карбамидного соединения.

Взаимодействие соединения I с ацетатами металлов приводит к образованию хелатов соответствующих метал-

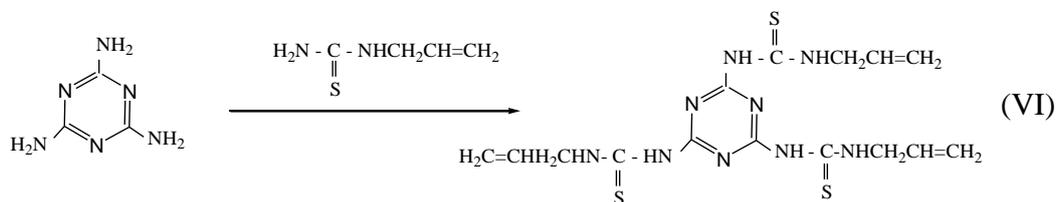
ЛОВ:



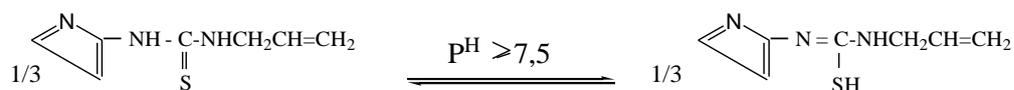
Однако в результате реакции между I и ацетатами металлов Cu^{2+} и Mn^{2+} образуются хелаты с ацетатными мостиками между ионами металлов.



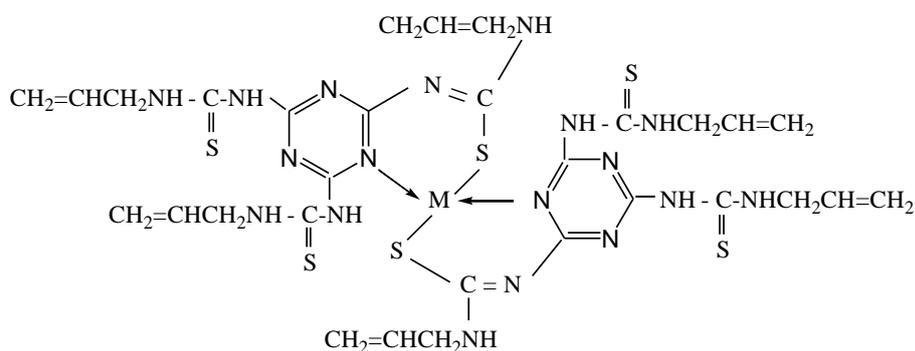
В результате реакции между меламинам и аллилтиомочевиной образуется 1,3,5-трисаллилтиомочевина (ТАТКАМ)



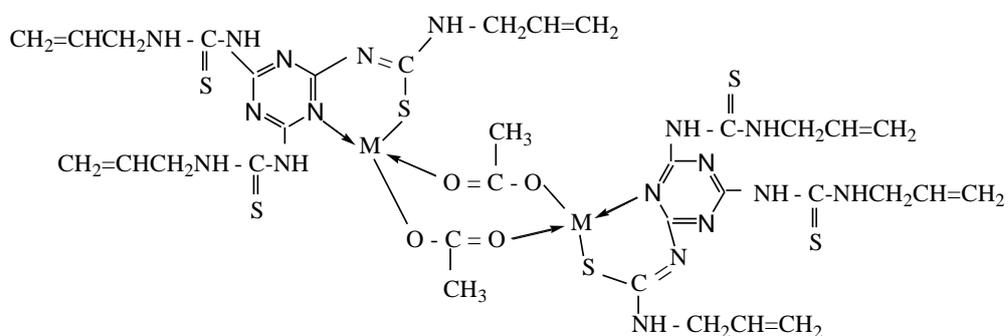
Соединение VI также подвергается тиокето-тиоенольной перегруппировке. Указанное превращение облегчается в щелочной среде.



Проведено взаимодействие соединения VI с ацетатами металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} соответственно. Следует отметить, что при взаимодействии Cu^{2+} , Mn^{2+} образуются биядерные комплексы с ацетатными мостиками.



$\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (VII); Mn^{2+} (VIII)



$\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (IX); Mn^{2+} (X)

Соединения I, VI и хелатные комплексы II–X исследованы ИК и ПМР (II, III, VII, VIII) спектроскопией и элементным анализом. Результаты исследования приводятся в таблице.

Физико-химические свойства и элементный состав соединений I-X

Соединение	Цвет	ИК спектр, ν см ⁻¹	ПМР спектр δ , м.д	Элементный состав				
				C	H	N	S	M
				<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>
I	белый	1380,1570 (сим.триаз)14 20 (>N-C(O)N<) 3100 (NH монозам) 3182(NH ₂)	4.85-4.93д (6H, NH ₂) 7.85-7.97с (3H, NH)	<u>28.5</u> <u>28.23</u>	<u>3.3</u> <u>5.53</u>	<u>49.6</u> <u>49.41</u>	----	----
II	голубой	1380,1570 (сим.триаз)14 20 (>N-C(O)- N<); 1630 (>C=N); 3150 (>NH); 3182 (NH ₂); 610 (NiO)	4.85-4.93д (12H, NH ₂) 7.85-7.97с (4H, NH)	<u>25.6</u> <u>25.4</u>	<u>2.6</u> <u>2.82</u>	<u>44.5</u> <u>44.44</u>	----	<u>10.6</u> <u>10.4</u>
III	светло розов.	все группы как в II, вме- сто 610 (NiO) 580 (Co-O)	все данные как в II	<u>25.3</u> <u>25.4</u>	<u>2.9</u> <u>2.82</u>	<u>44.2</u> <u>44.64</u>	----	<u>10.3</u> <u>10.4</u>
IV	темно зелен.	430 (Cu-O), 1375, 1565 (сим.триазин) , 1420(>N- C(O)-N<), 1685-1720 (>C=O), 2980 (CH ₃), 3190 (NH ₂), 3140 (>NH)	---	<u>25.9</u> <u>25.84</u>	<u>2.8</u> <u>2.93</u>	<u>39.7</u> <u>39.51</u>	----	----
V	кремо- вый	все группы как в IV вме- сто 430 (CuO) 510 (Mn-O)	---	<u>26.2</u> <u>26.09</u>	<u>2.9</u> <u>3.0</u>	<u>34.3</u> <u>34.4</u>	----	<u>14.8</u> <u>14.95</u>
VI	светло желт.	1380,1570 (сим.триаз) 1105 (>NC(S)N<), 1310-1350 (>C=S), 625, 1650 (CH=CH ₂), 2850 (CH ₂) ,3150 (NH-)	4.3-4.45д (6H, NCH ₂) 5.0-5.36м (6H, CH ₂) 4.83-4.9д (6H NH	<u>42.6</u> <u>42.56</u>	<u>5.0</u> <u>4.97</u>	<u>29.9</u> <u>29.79</u>	<u>22.9</u> <u>29.79</u>	----

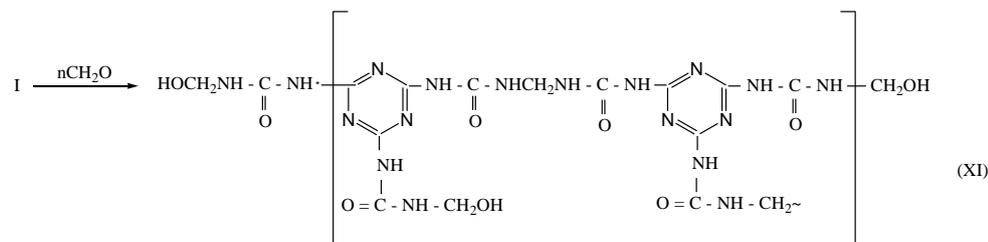
Окончание таблицы

	Цвет	ИК спектр, в см ⁻¹	ПМР спектр δ, м.д	Элементный состав				
				С	Н	Ν	S	М
				<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>	<u>найд.</u> <u>вычис.</u>
VII	темно зелен.	950, 1640 (CH=CH ₂) 1105 (>NC-(S)- N<), 1330 (>C=S), 1380, 1570 (сим.триаз), 2980, (-CH ₂), 3160 (>NH), 540 (NiS)	4.3-4.48д (12H,NCH ₂) 5.1-5.35м (12H,=CH ₂) 4,85-4,93д (10H CH)	<u>39.7</u> 39.87	<u>4.2</u> 4.43	<u>28.0</u> 27.91	<u>21.1</u> 21.27	<u>6.6</u> 6.54
VIII	корич невый	все группы как в VII вместо 540 (NiS) 460 (Co-S)	все группы как в VII	<u>39.6</u> 39.87	<u>4.6</u> 4.43	<u>27.6</u> 27.91	<u>21.3</u> 21.27	<u>6.7</u> 6.54
IX	темно зелен.	все группы как в VIII кроме 460 (Co-S) до- полнит. 275 (Cu-S), 1645, 1720 (>C=O), 2980 (CH ₃)	---	<u>37.2</u> 37.5	<u>4.4</u> 4.23	<u>23.4</u> 23.17	<u>17.8</u> 17.65	<u>11.3</u> 11.58
X	темно корич	все группы как в IX кро- ме 275 (Cu- S), дополнит. 335 (Mn-S)	---	<u>38.2</u> 38.06	<u>4.5</u> 4.3	<u>23.6</u> 23.51	<u>18.0</u> 17.91	<u>10.4</u> 10.27

Данные спектрального исследования и результаты элементного анализа, приведенного в таблице, довольно убедительно подтверждают справедливость структуры вышеописанных производных и хелатных комплексов на их основе.

На основе соединений I и формальдегида получен водорастворимый олигомерный продукт, примерная структура которого представляется ниже.

Представленный олигомер хорошо совмещается с водорастворимыми полимерами и водными дисперсиями, в частности поливинилацетатной водной дисперсией. Следует, что независимо от мольного отношения I : CH₂O образуются несшитые, имеющие растворимость в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде олигомерные продукты.



ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометре spekord 75IR(в вазелиновом масле), спектры ЯМР – на спектрофотометре Varian Merkurs-300 (растворитель диметилсульфоксид). Использованы меламина после перекристаллизации из воды, Ni(CH₃COO)₂; Co(CH₃COO)₂; Cu(CH₃COO)₂; Mn(CH₃COO)₂ марок «чда». Для определения элементного состава соединений I-X кроме традиционного способа использован атомно-абсорбционный спектрофотометр марки ААС-3. Молекулярная масса (XI) определена методом криоскопии согласно уравнению [4]

$$M = \frac{g_2}{g_1} \frac{10^5}{\Delta T} \cdot K,$$

где K – криоскопическая постоянная для воды равняется 1,863; g_2 и g_1 соответственно массы олигомера и воды (г), ΔT – разность температур замерзания водного раствора и воды.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ I. В интервале температур 130 ÷ 145 °С перемешивают 6.3 г (0.05 моль) меламина с 18 г. (0.3 моль) мочевины. В процессе взаимодействия выделяется аммиак. Процесс проводят до тех пор пока не прекращается выделение аммиака. После этого реакционную массу охлаждают и неоднократно промывают этиловым спиртом. Затем продукт реакции экстрагируют холодной водой, фильтруют; из фильтрата, под вакуумом (10–15 мм.рт.ст.) при 55–60 °С отгоняют воду и сушат под вакуумом (1.5–2 мм.рт.ст.) при 70–75 °С до постоянной массы. Выход 65%. Соединение хорошо растворимо в воде, диметилформамиде.

СИНТЕЗ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ II – V 0.03 моль (7.65 г) соединение I и 0.015 моль (2.65 г) Ni(CH₃COO)₂ (или 2.65 г Co(CH₃COO)₂, или 2.71 г Co(CH₃COO)₂, или 2.59 г Mn(CH₃COO)₂) в присутствии 5мл диметилсульфоксида и в интервале температур 50 ÷ 60 °С растирают до образования однородной массы, хорошо растворяющийся в этиловым спирте. Полученные однородные массы неоднократно промывают ацетоном и хлороформом. Хелатные комплексы экстрагируют этиловым спиртом, фильтруют и из фильтрата под вакуумом (10–15 мм.рт.ст.) при 45-50°С отгоняют этиловый спирт, сушат под вакуумом (1.5–2 мм.рт.ст.) при 50 °С до постоянной массы. Выходы %: II – 65.0; III – 58.0; IV – 48.0; V – 53.0.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ VI 0.03 моль (7.65 г) соединение I и 0.18 моль (20.9 г) аллилтиомочевинны при 120–130°C перемешивают до прекращения выделения аммиака. В процессе реакции реакционная масса окрашивается в темно-желтый цвет. После завершения реакции реакционную массу неоднократно промывают ацетоном, а затем хлороформом. Продукт реакции (соединение VI) экстрагируют теплым этиловым спиртом, фильтруют и из фильтрата под вакуумом (10–15 мм.рт.ст.) при 45–50°C отгоняют этиловый спирт, сушат под вакуумом (1.5–2 мм.рт.ст.) при 60–65°C до постоянной массы. Выход 68%.

СИНТЕЗ ХЕЛАТОВ VII – X 0.03 моль (12.69 г) соединение VI и 0.015 моль (2.65 г) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (или 2.65 г $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, или 2.71 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, или 2.59 г $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) в присутствии 5 мл. диметилсульфоксида в интервале температур 50–60°C интенсивно растирают до образования однородной массы. Затем продукты реакции интенсивно промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом (1.5–2 мм.рт.ст.) при 50°C до постоянной массы. Выходы %: VII – 73; VIII – 69.5; IX – 66; X – 58.5.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО ПРОДУКТА XI В 15 мл 38%-ного раствора формальдегида загружают 7.65 г (0.03 моль) соединение I, прибавляют 15 мл воды и при перемешивании температуру реакционной среды доводят до 70–75°C. Перемешивание при указанной температуре продолжают 45–50 минут. После чего под вакуумом (10–15 мм.рт.ст.) при 45–50°C отгоняют воду с непрореагировавшим формальдегидом. Получают прозрачную вязкую массу. Сушат под вакуумом (1.5–2 мм.рт.ст.) при 50°C до постоянной массы. Средняя молекулярная масса определенной методом криоскопии равнялась 1850 ± 50 .

Список литературы

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1964
2. Дринберг А.Я. Технология пленкообразующих веществ, М.: Госхимиздат. 1955.
3. Предтменская И.А. Применение синтетических смол для отделки ткани. Ленинград. 1959.
4. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., АН СССР, 1963, 335 с.

MELAMINE AND CHELATE COMPLEXES AND OLIGOMERS ON THEIR BASE

M.L. Yeritsyan¹, R.A. Karamyan¹, G.S. Petrosyan², A.S. Mkrtchyan¹

¹Armenian State Pedagogical University named after Kh. Abovyan, c. Erevan

²Erevan State Medical University named after M. Heratsi, c. Erevan

The interaction between melamine, urea and allylthiourea was occurred and new N-substituted derivatives of melamine were received. Afterwards, on the base of N-substituted derivatives of melamine and acetates of metals Ni²⁺, Co²⁺ and Mn²⁺ chelate complexis were synthesized which have high application significance. By the reacting 1,3,5-triscarbamidylmelamine with formaldehyde spatially noncrosslinked olygomer was received. The synthesized compounds were studied by the methods of IR and PMR spectroscopy and elemental analysis.

Keywords: *urea, melamine, complexis of metals, olygomer, chelate, allyl-, tio-, substitution, derivatives, acetates, formaldehyde.*

об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и методики ее преподавания армянского государственного педагогического университета, e-mail: mejlum-yeritsyan@rambler.ru

КАРАМЯН Рая Аванесовна – кандидат химических наук, доцент, заместитель декана факультета биологии, химии и геологии армянского государственного педагогического университета, e-mail: raya-karamyan@rambler.ru

ПЕТРОСЯН Гаяне Сережаевна – заведующая поликлиникой при Ереванском государственном медицинском университете, e-mail: Petrosyan-gaya@mail.ru

МКРТЧЯН Айарпи Самвеловна – магистрантка факультета биологии, химии и геологии армянского государственного педагогического университета e-mail: hayarpimkrtchyan@bk.ru