

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.495.2 + 547.496.3 + 547.495.9
DOI 10.26456/vtchem2022.4.20

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ КАРБАМИДА, ТИОКАРБАМИДА С ГЛИОКСАЛЕМ

М.Л. Ерицян¹, А.М. Арустамян¹, Л.О. Степанян², С.В. Царукян³

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

²Национальный аграрный университет Армении, г. Ереван

³Институт химической физики им. академика А.Б. Налбандяна НАН РА,
г. Ереван

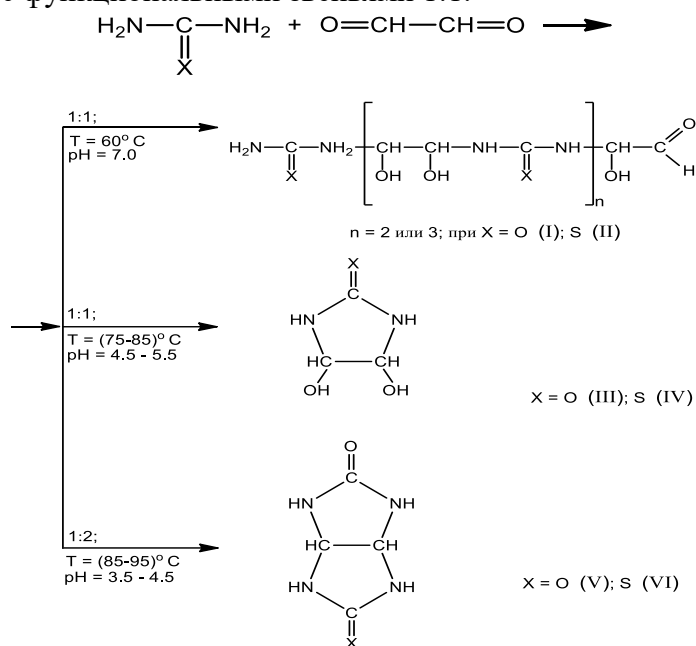
По механизму электрофильного присоединения проведены реакции взаимодействия между глиоксалем, карбамидом и тиокарбамидом. В зависимости от значения мольных соотношений исходных реагентов и температуры ведения реакции получены как олигомеры с линейной структурой, так и гетероциклические соединения различных структур. В частности, при мольном соотношении глиоксаль/карбамид (или тиокарбамид) равном единице и проведении реакции при температуре 50 °С получены линейные олигомеры с концевыми альдегидными группами, а при температуре 60 °С – 65 °С – гетероциклические соединения, состоящие из двух свободных гидроксильных групп. В интервале температур 75 °С – 85 °С и мольном соотношении вышеупомянутых исходных реагентов равном двум, образуются гликолурил и тиогликолурил. Синтез полученных соединений с N- монометилолакриламидом приводит к образованию соединений с концевыми винильными группами, способными сополимеризоваться с различными другими винильными мономерами, приводя к новым олигомерам различного прикладного значения. Синтезированные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Ключевые слова: карбамид, тиокарбамид, монометилольные производные мочевины и тиомочевины, гликолурил, гликолтиоурил, N-монометилолакриламид, сополимер.

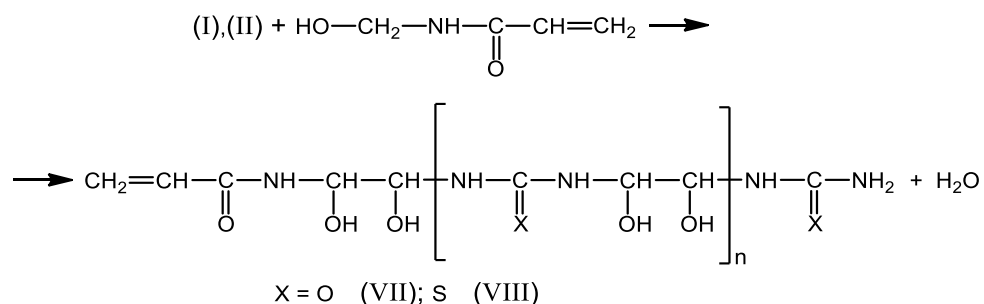
В работах [1-3] представлены результаты по исследованию реакции взаимодействия карбамида (и тиокарбамида) с глиоксалем. В зависимости от мольных соотношений исходных веществ и условий проведения реакции были получены: 4,5- дигидроксидиазидин-2-он, 4,5-дигидроксидиазидин-2-сульфид гликолурил и гликолтиоурил, соответственно. Вышеуказанные соединения являются хорошими модификаторами для карбамидных смол и имеют большое прикладное значение в различных отраслях таких, как сельское хозяйство, медицина, фармацевтическая и военная промышленности [4-6].

Настоящее сообщение посвящено новым, в литературе не описанным, ненасыщенным производным карбамида и тиокарбамида с линейной и циклической структурами, способными сополимеризоваться с винильными мономерами. Синтезированные сополимеры могут найти свое дальнейшее применение в качестве основы для получения композиционных материалов различного назначения.

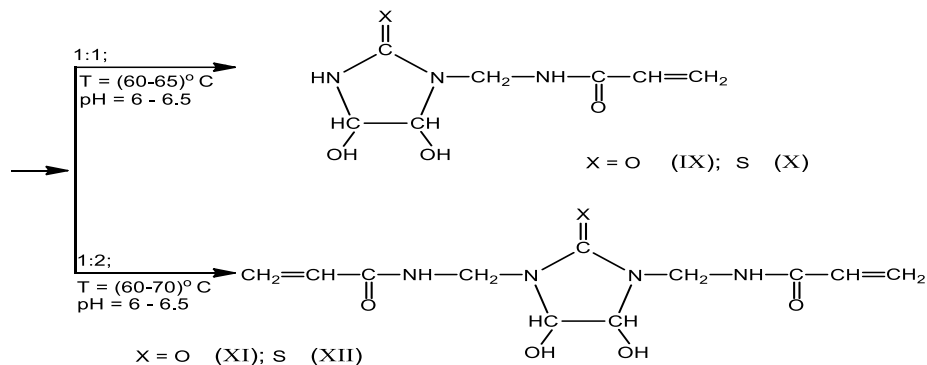
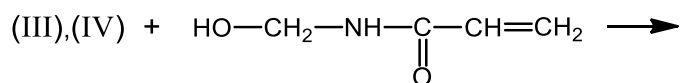
Взаимодействием карбамида (либо тиокарбамида) с глиоксалем в водной среде, при определенных мольных соотношениях получены следующие соединения: гликолурил, гликольтиоурил, 4,5-дигидроксиимидозолидин-2-он, 4,5-дигидроксиимидозолидин-2-сульфид, а также карбамидные, тиокарбамидные и гликолевые олигомеры с функциональными звеньями 1:1.



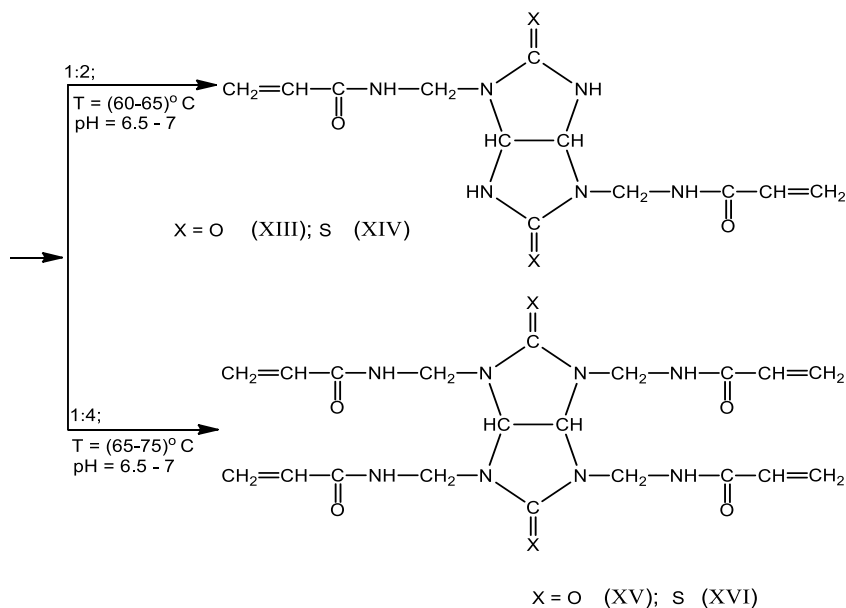
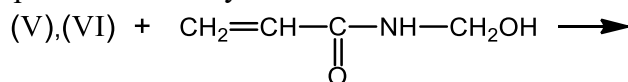
В водной среде при pH = 6.5-7.0 и температуре 60 °С проводя взаимодействие (I), (II) с N-монометилакриламидом получены олигомерные соединения:



Реакцией между соединениями (III), (IV) с N-монометилоакриламидом при их разных мольных соотношениях получены:



Реакцией же между соединениями (V), (VI) с N-монометилоакриламидом получены:



В таблице 1 приводятся данные элементного анализа и областей поглощения функциональных групп в ИК-спектрах синтезированных (I – XVI) соединений.

Таблица 1

Элементный состав и области поглощения функциональных групп
в ИК-спектрах синтезированных (I – XVI) соединений

Соединения	Области поглощения функциональных групп (ν , см^{-1})	Элементный состав, % (найденно/вычислено)			
		C	H	N	S
1	2	3	4	5	6
(I)	1068, 1240 (деф. кол. (-OH)), 3300-3350 вал. кол. (-OH), 1420 вал. кол. (>N-C(O)-N<) 1740 вал. кол. (-CH=O), 2880-2890 вал. кол. (-CH ₃)	30.5/30.51	5.1/5.08	23.6/23.73	-
(II)	1100, 1068, 1248 (деф. кол. (-OH)), 1450 (C=S), 1750 вал. кол. (-CH=O),	26.8/26.86	4.6/4.48	20.91/20.9	23.9/23.88
(III)	1070, 1240 деф. кол. (-OH), 3350 вал. кол. (-OH), 1430 вал. кол. (>N-C(O)-N<) 1551 деф. кол. (N-H), 1695-1710 вал. кол. (>C=O)	30.49/30.51	5.1/5.08	23.8/23.73	-
(IV)	1068, 1240 (деф. кол. (-OH)), 1095 вал. кол. (>N-C(S)-N<), 1380 вал. кол. (C=S), 1551 (деф. кол. (N-H)).	26.9/26.86	5.8/6.0	20.9/20.89	23.9/23.88
(V)	1425 вал. кол. (>N-C(O)-N<), 1551 (деф. кол. (N-H)), 1695 вал. кол. (>C=O) 2850 вал. кол. (C-H)	31.9/32	4.1/4.0	42.7/42.67	-
(VI)	1095 вал. кол. (>N-C(S)-N<), 1551 (деф. кол. (N-H)), 1350 вал. кол. (>C=S)	26.4/26.37	5.8/6.0	35.2/35.16	4.15
(VII)	1070, 1240 деф. кол. (-OH), 1420 вал. кол. (>N-C(O)-N<), 1551 (деф. кол. (N-H)), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 1695 вал. кол. (>C=O)	33.5/33.47	5.4/5.32	23.1/23.14	-
(VIII)	1068, 1240 (деф. кол. (-OH)), 1100 вал. кол. (>N-C(S)-N<), 1380 вал. кол. (C=S), 1551 (деф. кол. (N-H)), 1640-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂)	29.9/30.0	4.8/4.81	20.8/20.74	20.7/20.74

1	2	3	4	5	6
(IX)	1068, 1240 (деф. кол. (-OH)), 1420 вал. кол. (>N-C(O)-N<), 1551 (деф. кол. (N-H)), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 1670 вал. кол. (>C=O), 2850-2890 вал. кол. (CH,CH ₂)	41.8/41.79	5.5/5.47	22.9/20.89	-
(X)	1068, 1240 (деф. кол. (-OH)), 1100 вал. кол. (>N-C(S)-N<), 1551 (деф. кол. (N-H)), 1390 вал. кол. (C=S), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 2850-2890 вал. кол. (CH,CH ₂)	38.6/38.7	10.9/11.9	19.4/ 19.35	14.6/14.74
(XI)	1068, 1240 (деф. кол. (-OH)), 1420 вал. кол. (>N-C(O)-N<), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 1670 вал. кол. (>C=O), 2850-2890 вал. кол. (CHCH ₂)	46.5/46.48	5.7/5.63	19.8/ 19.73	-
(XII)	1068, 1240 (деф. кол. (-OH)), 1100 вал. кол. (>N-C(S)-N<), 1390 вал. кол. (C=S), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 2850-2890 вал. кол. (CH,CH ₂)	43.9/44.0	5.4/5.33	18.52 /18.67	10.6/10.67
(XIII)	1420 вал. кол. (>N-C(O)-N<), 1551 (деф. Кол. (N-H)), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 1670 вал. кол. (>C=O), 2850-2890 вал. кол. (CH,CH ₂)	46.7/46.75	5.1/5.19	27.3/ 27.27	-
(XIV)	1100 вал. кол. (>N-C(S)-N<), 1551 (деф. кол. (N-H)), 1390 вал. кол. (C=S), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 2850-2890 вал. кол. (CH,CH ₂)	26.9/26.86	5.8/6.0	20.9/ 20.89	23.9/23.88
(XV)	1420 вал. кол. (>N-C(O)-N<), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 1670 вал. кол. (>C=O), 2850-2890 вал. кол. (CH,CH ₂)	50.6/50.63	5.5/5.48	23.5/ 23.63	-
(XVI)	1100 вал. кол. (>N-C(S)-N<), 1390 вал. кол. (C=S), 1645-1655 вал. кол. (-CH=CH ₂) 2850-2890 вал. кол. (CH,CH ₂)	47.5/47.43	5.2/5.14	22.2/ 22.13	12.5/12.65

Молекулярные массы олигомерных соединений (I) и (II) были оценены методом криоскопии по представленной ниже формуле [7]

$$\Delta T = K \cdot (g_2/g_1) \cdot (1000/M_2),$$

где ΔT – разность температур замерзания раствора и растворителя,
 K – криоскопическая постоянная (для воды она равна 1.86),
 g_2 и g_1 – массы растворенного вещества и растворителя в граммах,
соответственно.

Для криоскопических измерений соединений (I) и (II) были взяты по 0.03 г каждого в 10.0 грамм воды т.е. чтобы $(g_2/g_1) = 0.003$. В таблице 2 приводятся данные по зависимости разности температур замерзания раствора и растворителя (ΔT) от величины средней молекулярной массы соединений (I) и (II).

Таблица 2

Зависимость (ΔT) от величины средней молекулярной массы соединений (I) и (II).

Соединения	(ΔT)	$M_{\text{сред.}}$
(I)	0.0133	418.9
(II)	0.0123	452.3

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений (I – XVI) были сняты на спектрофотометре NIKOLET/FT-IR NEXSUS. Соединения (I, III и V) были синтезированы и идентифицированы согласно [1, 3].

В исследованиях был использован 60 %-ный водный раствор N-монометилолакриламида, полученного по методике, подробно описанной в [8].

Средние молекулярные массы олигомерных соединений (I) и (II) были оценены из их водных растворов методом криоскопии [7].

Получение олигомера (I). В реактор загружают 20 мл воды, 12.0 г (0.2 моль) карбамида, 22.8 мл 40.0% водного раствора глиоксаля (0,2 моль). При температуре (50.0) °C и постоянном перемешивании была осуществлена реакция синтеза в течении 55-60 минут. Затем полученный осадок светло-желтого цвета неоднократно промывали этиловым спиртом. Сушили при (60-65)°C под остаточным давлением, равном, (1,5-2) мм.рт.ст. до достижения постоянной массы. Выход синтезированного соединения (I), которое хорошо растворяется в воде, частично в диметилформамиде, акриловой и уксусной кислотах, равен 59.8 процентам.

Получение олигомера (II). Реакцию между тиокарбамидом и глиоксалем, а также выделение и очистка продукта коричневого цвета проводили по методике, аналогично вышеописанной для случая олигомера (I), с той лишь разницей, что в реактор загружали 20 мл воды, 15.2 г (0.2 моль) тиокарбамида 22.8 мл 40.0 % водного раствора глиоксаля (0,2 моль). Выход олигомера (II) равен 63 %, который подобно олигомеру (I), хорошо растворяется в воде, частично в диметилформамиде, акриловой и уксусной кислотах.

Получение 4,5- дигидроксидимидазолидин-2сульфида (IV). Реакцию между 15.2 г (0.2 моль) тиокарбамида и 22.8 мл 40.0 – процентного водного раствора глиоксаля (0,2 моль) в присутствии 20 мл

воды проводили при $\text{pH} = 7.0$, температуре $(60.0)^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании в течении $(50-60)$ минут. В ходе реакции реагирующая смесь окрашивается в коричневый цвет, а после указанного времени имеет место выпадение осадка – продукта реакции коричневого цвета. Затем раствор фильтруют, коричневый осадок промывают этиловым спиртом и сушат под давлением $(1.5-3)$ мм.рт.ст. при 60°C до достижения постоянной массы. Выход 66%.

Получение гликольтиоурила (VI). Реакцию между 15.2 г (0.2 моль) тиокарбамида и 11.4 мл 40.0 – процентного водного раствора глиоксаля (0,1 моль) в присутствии 20 мл воды проводили при $\text{pH} = (6.5-7.0)$, температуре $(80-85)^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании в течении 60 минут. По завершению указанного времени осадок темно-коричневого цвета отделяют фильтрованием, промывают этиловым спиртом, затем сушат под вакуумом $(1.5-2)$ мм рт.ст. до достижения постоянной массы при температуре $(65-70)^\circ\text{C}$. Выход продукта реакции, который растворяется в воде и органических кислотах, равен 74%.

Получение соединений (VII и VIII) т.е. продуктов реакции модификации олигомеров (I) и (II) акриламидом. 8.16 г (0.02 моль) соединения (I) [или 9.38 г (0.02 моль) соединения (II)] растворяли в 50 мл воды и при перемешивании при $\text{pH} = 6.5$ в реактор вводят 7.1 г (0.1 моль) акриламида. Не прекращая перемешивание реакционную массу нагревают до температуры $(60-65)^\circ\text{C}$ проводят реакцию синтеза в течении 1.5 – 2.0 часа. После чего под низким давлением $(10-15)$ мм рт.ст. отгоняют воду при 60°C и содержимое реактора – смолообразную массу неоднократно промывают спиртом и хлороформом. Продукт реакции- соединений (VII) телесного цвета сушат под давлением $(1.5-3)$ мм.рт.ст. при 70°C до достижения постоянной массы. Выход 83%. Отметим, что соединение (VIII) темно-коричневого цвета. Выход 76%. Оба продукта растворяются в воде и в органических кислотах.

Получение соединения (IX) – N-акриламидилметилтен-4,5дигидроксидимидозолидин-2-он. В реактор загружают 11.2 г (0.1 моль) 4,5дигидроксидимидозолидин-2-он и 15.0 г 60-% водного раствора (0.1 моль) N-монометилоакриламид. Не прекращая перемешивание реакцию проводят 1-1.5 часа при температуре 70°C . После чего продукт реакции высаживают в этиловый спирт, фильтруют и светло-оранжевого цвета продукт неоднократно промывают этиловым спиртом и ацетоном. Затем под низким давлением $(10-15)$ мм рт.ст. сушат при температуре $60-65^\circ\text{C}$ до достижения постоянной массы. Выход 67%. Растворяется в диметилсульфоксиде, частично в диметилформамиде.

Получение соединения (X) – N-акриламидилметилтен-4,5дигидроксидимидозолидин-2-сульфида. В реактор загружают 13.4 г (0.1 моль) 4,5дигидроксидимидозолидин-2-сульфида и 15.0 г 60 %-ого водного раствора (0.1 моль) N-монометилоакриламида. Реакцию и

выделение синтезированного продукта темно-коричневого цвета проводят согласно предыдущему примеру. Выход 64%.

Список литературы

1. Патент РФ 2612257. МПК С08С6 12/12 Сироткина Е.Е. // Способ получения олигомера глиокарб. – по заявке 2015149826 от. 2015. 19.11. Оpubл. 03.03.2017. Бюл. № 7.
2. Чикина М.В. // Методы синтеза азотсодержащих циклических соединений на основе глиоксаля и его производных реакций переимирования. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск. 2016. 93 с.
3. Патент РФ 2538110С1 Малькин В.С., Орнешева Л.Е. // Способ получения гликолурила. Оpubл. 10.05.2016. Бюл. № 13.
4. Рамин П.М. Хамуд Форес, Храброва Е.С. Мочевина, тиомочевина и гуамидин в реакциях гидроксаминометилирования. // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета) 2019. № 50 (76) С. 73-84.
5. Патент РФ 2385.329 САВ ср 12/12. Моттер Уильямс К., Харман Дэйвид М. // Композиция сшивающего реагента при получении биологически активных полимерных материалов. Известия ВУЗ-ов (Химия и химическая технология). 2007. Т.50. Вып.3.С.53-56.
6. Перминова Д.А. Модификация карбамидоформальдегидных смол глиоксалем и гликолиурилом для получения древесно-стружчатых плит с пониженной эмиссией формальдегида. Автореферат диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск .2019. 123с.
7. Рафиков С.Р., Павлова С.А., И.Н. Твердохлебова И.Н. Методика определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР. М.4 1963. С.212
8. Kirk. //Int. J. of Chemical Technology. New York: Wiley, 1978, V.1 P.299.

Об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович, доктор химических наук, профессор кафедры биологии, химии и методики их преподавания армянского государственного педагогического университета им. Х. Абовяна, (3750010, Республика Армения, г. Ереван, проспект Тиграна Меца, 17); e-mail: mejлум.yeritsyan@mail.ru

АРУСТАМЯН Армен Мамиконович, доктор химических наук, профессор кафедры биологии, химии и методики их преподавания армянского государственного педагогического университета им. Х. Абовяна (3750010, Республика Армения, г. Ереван, проспект Тиграна Меца, 17); e-mail: armarustam@gmail.com

СТЕПАНЯН Лилит Овиковна – соискатель кафедры Общей химии Национального аграрного университета Армении (Республика Армения, г. Ереван, Теряна, 74); e-mail: stepanyank01@gmail.com

ЦАРУКЯН Самвел Ваникович – научный сотрудник Института химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения (Республика Армения, г. Ереван, ул. Паруйра Севака, 5/2); e-mail: samvelts@list.ru

UNSATURATED DERIVATIVES OF REACTION PRODUCTS OF CARBAMIDE, THIOCARBAMIDE WITH GLYOXAL

M.L. Yeritsyan¹, A.M. Arustamyan¹, L.H. Stepanyan², S.V. Tsarukyan³

1. Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University, Yerevan
2. National Agrarian University of Armenia, Yerevan,
3. A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA, Yerevan

According to the mechanism of electrophilic addition, interaction reactions were carried out between glyoxal, carbamide and thiocarbamide. Depending on the value of molar ratios of initial reagents and reaction temperatures were obtained as oligomers with linear structure, and heterocyclic compounds of various structures. In particular, at a molar ratio of glyoxal / carbamide (or thiocarbamide) equal to unity and carrying out the reaction at a temperature of 50 °C, linear oligomers with terminal aldehyde groups, and at a temperature of (60-65) °C – heterocyclic compounds, consisting of two free hydroxyl groups. In the temperature range (75-85) °C and molar ratio of the above starting reagents equal to two, are formed glycoluril and thioglycoluril.

Synthesis of the resulting compounds with N-monomethylolacrylamide leads to the formation of compounds with terminal vinyl groups capable of copolymerize with various other vinyl monomers, resulting in new oligomers of various applied importance. The synthesized compounds were studied by UR spectroscopy and elemental analysis.

Keywords: carbamide, thiocarbamide, methylol derivatives of urea and thiourea, glycoluril, thioglycoluril, N-monomethylolacrylamide, copolymer.