

Химия

УДК 547.491.8 + 547.872. 547.715

И. Н. СИРЕКАНЯН, Р. Н. ЕНГИБАРЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН, М. Л. ЕРИЦЯН

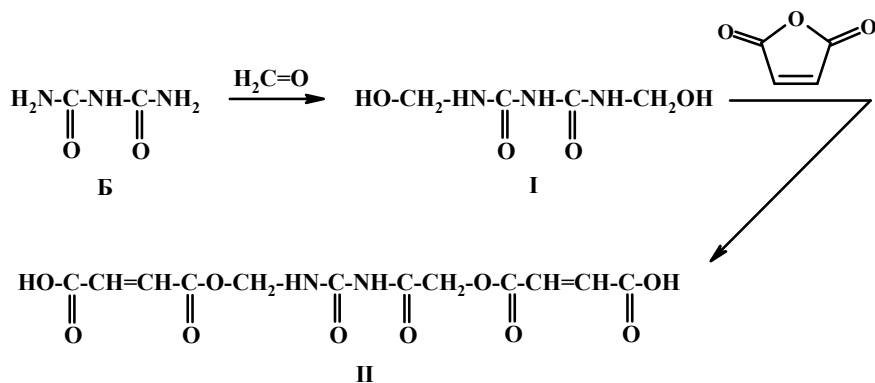
### НЕНАСЫЩЕННЫЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БИУРЕТА

При взаимодействии биурета с формальдегидом получены ненасыщенные производные биурета с концевыми карбоксильными группами. В результате взаимодействия в массе между биуретом и ацетатом кадмия получен хелатный комплекс кадмия, который может полимеризоваться при повышенных температурах, образуя полимер с пространственной структурой.

Полученные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

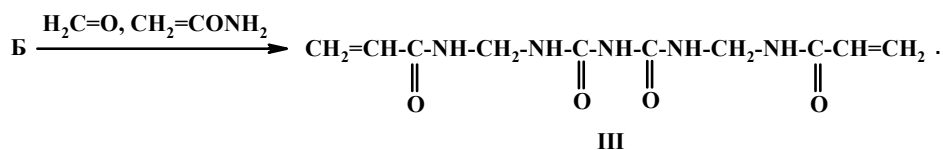
Информация по производным биурета в научных публикациях весьма ограничена [1, 2]. Интерес к биурету обусловлен прежде всего тем, что его молекула, содержащая карбонильные, амид-аминные таутомерные функциональные группы, позволяет проводить синтез ряда ценных производных. В связи с этим нами была поставлена задача осуществить синтез производных биурета с концевыми реакционноспособными группами и получить на их основе олигомеры-модификаторы, имеющие прикладное значение.

При реакции биурета (Б) с формальдегидом удастся синтезировать бис-метилолбиурет (I), из которого в дальнейшем после взаимодействия с малеиновым ангидридом получают ненасыщенные производные биурета с концевыми карбоксильными группами:



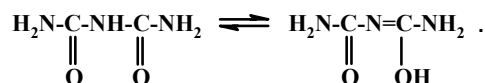
Соединение II – высоковязкое матового оттенка вещество, хорошо растворяющееся в таких полярных растворителях, как вода, смеси вода–этиловый спирт, вода–ацетон, что позволяет рекомендовать его в качестве модификатора для водно-дисперсионных систем и композиций на их основе.

В дальнейшем при 80–85<sup>0</sup>C проведено взаимодействие в массе между акриламидом, формальдегидом и биуретом, в результате чего получено соединение с концевыми акрил-амидильными группами:

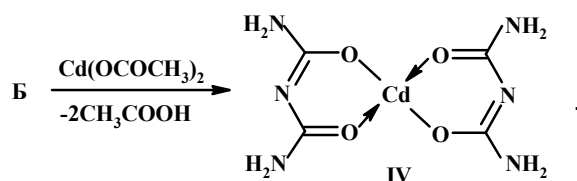


Соединение III – высоковязкое матового оттенка вещество, хорошо растворяющееся в воде или водно-спиртовом растворе. Это активное соединение, которое при 75<sup>0</sup>C и выше в отсутствие инициатора легко полимеризуется и образует сшитый полимер, не имеющий температуры размягчения. Учитывая активность соединения III, можно рекомендовать его для пространственного сшивания полимеров на основе водорастворимых полимеров. Замещение водорода в молекуле биурета на соответствующий радикал происходит, по-видимому, вследствие кето-енольной таутомерии.

На ИК-спектрах биурета четко обнаруживаются колебания в областях 1645–1655, 1695–1705, 3170–3250, 3300–3380 см<sup>-1</sup>, обусловленные наличием таутомерного кето-енольного равновесия:



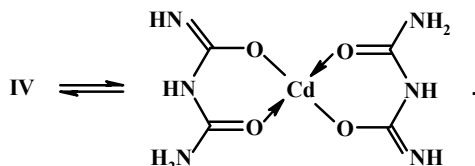
Из-за наличия вышепредставленного равновесия удастся в массе провести реакции взаимодействия между биуретом и ацетатами металлов, в частности с ацетатом кадмия:



Хелатное соединение IV – белое кристаллическое вещество, не растворяющееся в воде, органических и неорганических растворителях. Поглощение в областях 630–740 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям Cd–O [3, 4]. Указанное соединение плавится при 130±0,5<sup>0</sup>C) и начинается термически полимеризоваться при температуре выше 150<sup>0</sup>C.

Способность к термической полимеризации соединения IV обусловлена наличием в его структуре либо кратной лабильной связи, либо свободных групп –NH<sub>2</sub>, способных вступать в реакции поликонденсации. Если бы имела место поликонденсация, то наблюдалось бы выделение аммиака. Отсутствие последнего исключает такую реакцию. По всей вероятности, поли-

меризация соединения IV происходит после соответствующей изомеризации, в результате которой образующаяся иминная группа с кратной связью полимеризуется при повышенных температурах. Изомеризацию IV можно представить следующей схемой:



В таблице приводятся результаты ИК-спектроскопии и элементного анализа соединений I–IV.

ИК-спектры соединений I–IV и их элементный состав

Соединение, формула	ИК-спектры, $\nu, \text{см}^{-1}$	Элементный состав							
		Найдено, %				Рассчитано, %			
		C	H	N	Cd	C	H	N	Cd
I $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$	1050, 1070 (-CH <sub>2</sub> OH) 1675 (-CO-NH-CH <sub>2</sub> -) 1695 (-CO-NH-CO-) 2985 (-CH <sub>2</sub> -) 3300-3450 (-OH)	29,2	5,7	25,6	–	29,45	5,52	25,76	–
II $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_{10}\text{N}_3$	1645 (-CH=CH-) 1695 (-CO-NH-CO-) 1720 (-COOH) 1780 (-COOR) 3450 (-NH)	40,0	3,4	11,9	–	40,11	3,62	11,70	–
III $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_5$	1640 (-CH=CH-) 1670 (-CO-NH-CH <sub>2</sub> -) 1695 (-CO-NH-CO-) 2890-2980 (-CH <sub>2</sub> )	44,8	5,3	25,8	–	44,61	5,57	26,02	–
IV $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{CdN}_6$	630-740 (Cd-O) 1650 (-C=N-) 1675-1690 (-CO-NH <sub>2</sub> )	15,0	2,5	26,7	35,5	15,19	2,53	26,58	35,44

**Экспериментальная часть.** ИК-спектры сняты на приборе UR-20. Содержание  $\text{Cd}^{2+}$  в соединении IV определено на атомно-абсорбционном спектрометре марки AAS-3. Биурет получен согласно [1, 2]. Использовали ацетат кадмия марки ч.д.а., акриламид марки х.ч. ( $T_{\text{пл}}=83^{\circ}\text{C}$ ), параформ ( $T_{\text{пл}}=120\text{--}170^{\circ}\text{C}$ ).

*Бис-метиллолбиурет (I).* Навеску 5,15 г (0,05 моль) биурета смешивают с 6,0 г (0,2 моль) формальдегида и при интенсивном перемешивании поднимают температуру смеси до  $90^{\circ}\text{C}$  до получения однородной прозрачной массы. Затем упаривают воду и полученную высоковязкую матового оттенка массу неоднократно промывают этиловым спиртом и ацетоном и сушат под вакуумом до постоянной массы. Выход 78 %.

*Бис-(дикарбоксиэтилен-N-метокси)биурет (II).* 8,15 г (0,05 моль) соединения I и 9,8 г (0,1 моль) малеинового ангидрида при интенсивном перемешивании нагревают до  $50\text{--}55^{\circ}\text{C}$ . Перемешивание продолжают при указан-

ной температуре не менее 1,5 часов, после чего смесь неоднократно промывают ацетоном и этиловым спиртом. Сушат под вакуумом (1,5–2,0 мм рт. ст., 50–55<sup>0</sup>С) до постоянной массы. Соединение II – высоковязкий продукт белого цвета с матовым оттенком.

*Бис-(акриламидил-N-метилбиурет) (III)*. 5,15 г (0,05 моль) биурета смешивают с 7,1 г (0,1 моль) акриламида и 6,0 г (0,2 моль) формальдегида и при интенсивном перемешивании доводят температуру до 85–90<sup>0</sup>С. При этой температуре перемешивание продолжают в течение 1,5–2,0 часов. После чего реакцию смесь охлаждают, тщательно промывают теплым этиловым спиртом, затем ацетоном и сушат при 40–45<sup>0</sup>С до постоянной массы. Соединение III – высоковязкий, постепенно переходящий в аморфное состояние продукт белого цвета с матовым оттенком. Выход 87 %.

*Бис-биуретил кадмия (IV)*. В агатовой ступке 5,75 г (0,025 моль) ацетата кадмия и 5,15 г биурета тщательно растирают, переносят в стеклянную посуду и при перемешивании постепенно доводят температуру реакционной массы до 90–95<sup>0</sup>С. Процесс продолжают при указанной температуре в течение 1,0–1,5 часов. Завершением процесса считают прекращение выделения уксусной кислоты. Затем реакционную массу охлаждают и неоднократно промывают этиловым спиртом и ацетоном и сушат под вакуумом (1,5–2,0 мм рт.ст.) при 70–75<sup>0</sup>С до постоянной массы. Продукт IV – белое кристаллическое вещество,  $T_{пл}=130,0\pm 0,5(^{0}C)$ . Выход 58 %.

АГПУ, кафедра аналитической химии ЕГУ

Поступила 18.09.2008

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сиреканян И.Н., Сафарян Э.П., Геворкян С.С., Ерицян М.Л. Хим. журн. Армении, 2007, т. 60, № 3, с. 486.
2. Каррер П. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат, 1962, 288 с.
3. Ерицян М.Л., Сафарян Э.П., Авагян С.Н. Координационная химия, 1978, т. 4, № 9, с. 1407.
4. Ерицян М.Л., Сафарян Э.П., Авагян С.Н. Арм. хим. ж., 1977, т. XXX, № 8, с. 651.

Ի. Ն. ՍԻՐԵԿԱՆՅԱՆ, Հ. Ն. ԵՆԳԻԲԱՐՅԱՆ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՅԱՆ

ԲԻՈՒՐԵՏԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Բիուրետի և մրջնալղեհիղի փոխազդեցության արդյունքում սինթեզվել է *բիս*-մեթիլուրբիուրետ: Վերջինիս հիման վրա ստացվել են բիուրետի ծայրային կարբոքսիլային խմբեր կրող չհագեցած ածանցյալներ: Ջանգվածում փոխազդեցություն է իրագործվել բիուրետի և կադմիումի ացետատի միջև և ստացվել է կադմիումի խելատային կոմպլեքսը: Բարձր ջերմաստիճանում

այդ միացությունը կարող է պոլիմերվել՝ առաջացնելով տարածական կառուցվածքի պոլիմեր:

Մինթեզված միացությունները հետազոտվել են ԻԿ-սպեկտրադիտակահան և տարրերի անալիզի եղանակներով:

I. N. SIREKANYAN, H. N. ENGIBARYAN, H. G. KHACHATRYAN, M. L. YERITSYAN

## UNSATURATED REACTIONABLE DERIVATIVES OF BIURET

### Summary

An interaction between biuret and formaldehyde has been developed, in consequence of which *bis*-methylol biuret has been obtained. On the base of that methylol derivative the unsaturated derivatives of biuret with carboxyl end-groups have been synthesised. The interaction of biuret with acetates of cadmium has been realized in the mass, in consequence of which cadmium's complex compound of chelate type has been obtained. This compound has an ability to polymerize under the impact of enhanced temperatures and to generate the polymer of spatial structure. The obtained compounds have been studied by IR-spectroscopy and elemental analysis methods.