

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНАМИДА И КАРБАМИДА МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО- ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.С. Гордецов, С.В. Зимица, Е.М. Мосеева

Нижегородская государственная медицинская академия, г. Нижний Новгород

В то время как термические превращения цианамидов и карбамидов приводят к последовательному образованию все более сложных линейных и циклических азотсодержащих соединений, термолиз соответствующих кремнийорганических производных дает в качестве основных продуктов термодинамически стабильные элементоорганические гетерокумулены типа карбодиимидов и изоцианатов, а также кремнийзамещенный меламина.

Ключевые слова: цианамид, дициандиамида, карбамид, симм-триазины, кремнийорганические изоцианаты и карбодиимиды, ДТА, масс-спектрометрия.

Введение

Известно, что при нагревании кристаллических цианамидов и карбамидов происходит их конденсация с образованием аммиака и обширного ряда линейных и гетероциклических производных с чередующимися азот-углеродными связями, например, дициандиамида, биурета, триурета, циануровой и циамеллуровой кислот, меламина, мелема, мелама и т. д. [1–4]. Как правило, в результате этих превращений наблюдается усложнение структуры образующихся продуктов.

Вместе с тем, ранее нами было показано, что введение кремний-, германий- или оловоорганических фрагментов в соединения указанных типов резко снижает их способность к реакциям конденсации, и вместо ожидаемых производных симм-триазинов, симм-гептазинов или сложных линейных азотсодержащих соединений образуются преимущественно элементоорганические гетерокумулены типа изоцианатов или карбодиимидов [5–7].

В этой связи представляло несомненный интерес исследование направлений и механизмов термических превращений кремнийорганических производных перечисленных генетически связанных азотсодержащих соединений методами ДТА и масс-спектрометрии, поскольку именно эти инструментальные подходы являются весьма информативными в решении проблем установления истинных путей межфазовых превращений сложных органических систем.

Экспериментальная часть

Бис(триметилсилил)биурет, бис(триметилсилил)триурет, бис(триметилсилил)дициандиамида, трис(триметилсилил)цианурат и трис(триметилсилил)меламина синтезированы по методикам [5–10]. Бис(триметилсилил)мочевина была получена по методике [11], а также при взаимодействии биурета и тиобиурета с гексаметилдисилазаном (без растворителя, 124 °С, 4–12 ч, катализатор – сульфат аммония, соотношение реагентов 1:1–1:5, выходы 80–85 %). Для ДТА использовали установку на базе ПРТ-1000М по методике [12]; погрешность определения температуры не более ±0,5 %, масса образцов в открытых тиглях 0,5–0,8 г, скорость нагрева варьировали от 5 до 10 К/мин, температуру образцов и разность температур между образцом и эталоном фиксировали хромель-копелевой термопарой, чувствительность 6,9 мВ/см. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре МИ-1305 при ускоряющем напряжении 70 эВ. Напуск осуществлялся путем прямого ввода вещества в источник при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

В целях интерпретации фазовых переходов сложных смесей азотсодержащих соединений рассматриваемых групп получены термограммы индивидуальных исходных веществ – мочевины, биурета, триурета, дициандиамида и меламина, а также их кремнийсодержащих аналогов – бис(триметилсилил)мочевины, бис(триметилсилил)биурета, бис(триметилсилил)триурета, бис(триметилсилил)дициандиамида, трис(триметилсилил)цианурата и трис(триметилсилил)меламина (табл. 1). Кроме того, мы приводим термограммы искусственных и реакционных смесей бис(триметилсилил)дициандиамида и трис(триметилсилил)меламина (табл. 2), а также термограммы фазовых переходов, сопровождающих термораспад бис(триметилсилил)биурета с образованием бис(триметилсилил)мочевины, и гидролиза бис(триметилсилил)триурета (табл. 3).

Таблица 1
Термограммы ДТА некоторых азотсодержащих соединений и их кремнийорганических производных

Соединение	Эндоэффект (т. пл.), °С	Интерпретация
Мочевина	129 (значительный)	
Бис(триметилсилил)мочевина	243 (значительный)	
Биурет	191 (значительный)	
Бис(триметилсилил)биурет	130 (значительный)	
Триурет	219 (значительный)	
Бис(триметилсилил)триурет	153 (значительный), 185 (незначительный)	бис(триметилсилил)триурет триурет (депрессия т.пл.)
Дициандиамида	205 (значительный)	
Бис(триметилсилил)дициандиамида	168 (значительный)	
Меламин	354 (значительный)	
Трис(триметилсилил)меламин	135 (значительный)	

Таблица 2
Термограммы ДТА бис(триметилсилил)дициандиамида, продуктов его термолитического распада и искусственных смесей с трис(триметилсилил)меламином

Соединение	Эндоэффект (т. пл.), °С	Интерпретация
Бис(триметилсилил)дициандиамида	168 (значительный)	
Трис(триметилсилил)меламин	135 (значительный)	
Смесь бис(триметилсилил)дициандиамида с трис(триметилсилил)меламином в масс. соотнош. 1:1	120 (значительный) 148 (значительный)	трис(триметилсилил)меламин (депрессия т. пл.) бис(триметилсилил)дициандиамида (депрессия т. пл.)
Смесь бис(триметилсилил)дициандиамида с трис(триметилсилил)меламином в масс. соотнош. 3:1	127 (значительный) 154 (значительный)	трис(триметилсилил)меламин (депрессия т. пл.) бис(триметилсилил)дициандиамида (депрессия т. пл.)
Продукты термолитического распада бис(триметилсилил)дициандиамида	127 (значительный) 157 (значительный)	трис(триметилсилил)меламин (депрессия т. пл.) бис(триметилсилил)дициандиамида (депрессия т. пл.)
Продукты длительного термолитического распада бис(триметилсилил)дициандиамида	120 (значительный) 164 (незначительный)	трис(триметилсилил)меламин (депрессия т. пл.) бис(триметилсилил)дициандиамида (депрессия т. пл.)

Таблица 3
Термограммы ДТА бис(триметилсилил)триурета и продуктов его частичного гидролиза, бис(триметилсилил)биурета и продуктов его термолитического распада

Соединение	Эндоэффект (т. л.), °С	Интерпретация
Бис(триметилсилил)триурет	153 (значительный) 185 (незначительный)	триурет (примесь, депрессия т. пл.)
Частично гидролизованный бис(триметилсилил)триурет	151 (значительный) 200 (значительный)	бис(триметилсилил)триурет (депрессия т. пл.) триурет (депрессия т. пл.)
Триурет	219 (значительный)	
Бис(триметилсилил)биурет	130 (значительный)	
Частично гидролизованный бис(триметилсилил)биурет	126 (значительный) 237 (значительный)	бис(триметилсилил)биурет (депрессия т. пл.) бис(триметилсилил)мочевина (депрессия т. пл.)
Бис(триметилсилил)мочевина	243 (значительный)	

Для подтверждения схемы 1 нами проведено масс-спектрометрическое исследование N,N'-бис(триметилсилил)мочевины под действием электронного удара. Принимая во внимание литературные данные по масс-спектрам различных кремнийорганических соединений [13,14], общее направление распада можно представить схемой 2.

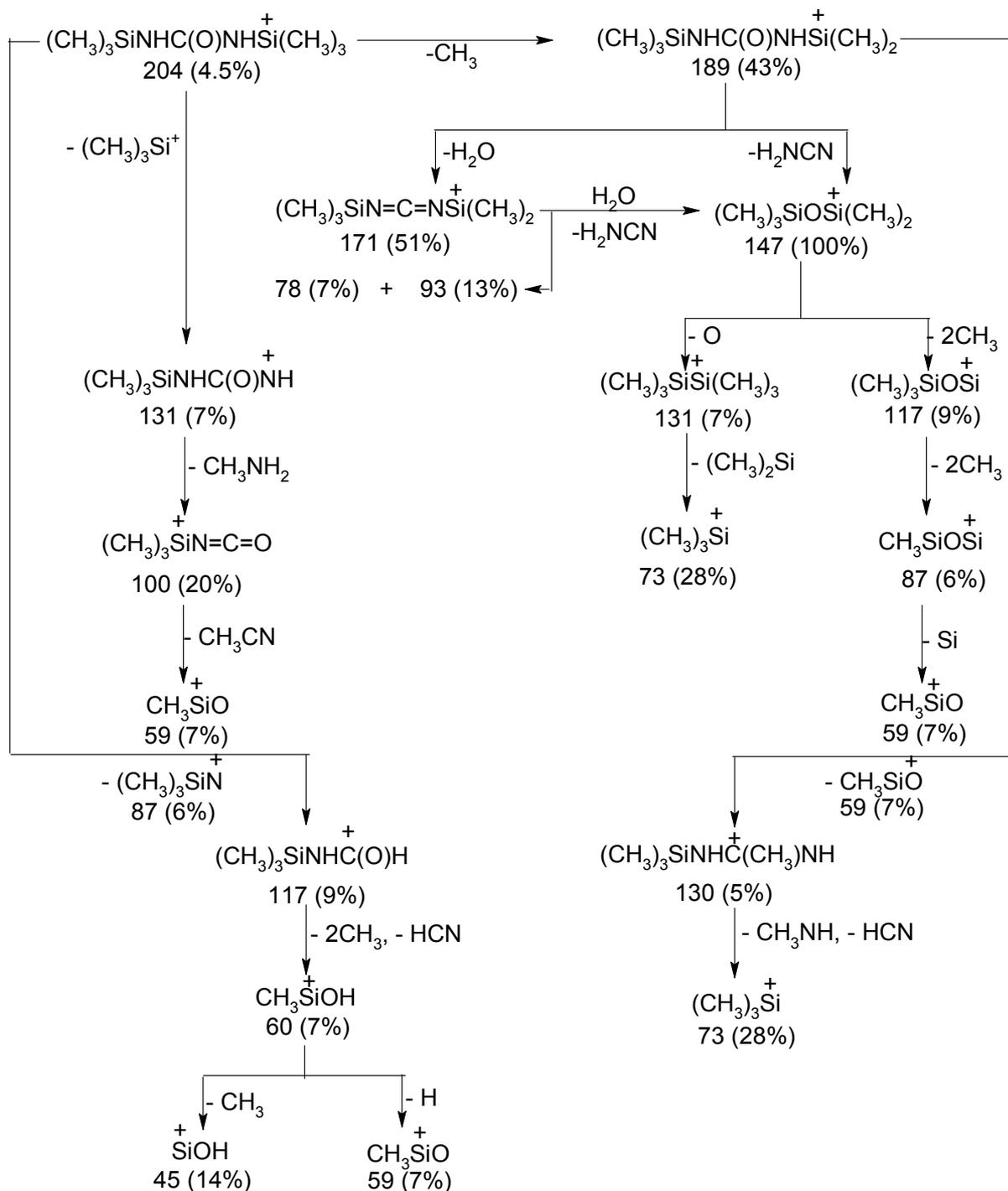


Схема 2. Распад N,N'-бис(триметилсилил)мочевины под действием электронного удара

Из схемы 2 видно, что исследуемое вещество распадается на следующие наиболее характерные ионы (m/e): **204** { $\text{Me}_3\text{SiNHC}(\text{O})\text{NHSiMe}_3$, 4,5 % (молекулярный ион M^+) [13]}, **189** { $\text{Me}_3\text{SiNHC}(\text{O})\text{NHSiMe}_2$, 43 % ($\text{M}-15$)⁺ [13]}, **171** ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_2$, 51 %), **147** ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2$, 100 %), **100** ($\text{Me}_2\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$, 20%), **73** (Me_2Si , 28 %), **59** (MeSiO , 7 %), **45** (HSiO , 14 %).

Следует отметить, что схемы 1 и 2 подтверждаются исследованиями аналогичных реакций германий- и оловоорганических производных представленных соединений [5, 8, 9].

Выводы

Таким образом, методами ДТА и масс-спектрометрии показано, что термолит кремнийорганических производных мочевины, биурета, триуретадициандиамида, циануровой кислоты приводит к образованию термодинамически стабильных кремнийзамещенных изоцианатов, карбодиимидов и меламина. При этом дальнейшего усложнения структуры продуктов, типичного для реакций конденсации азотсодержащих производных мочевины, не происходит.

Литература

1. Степаненко, Б.Н. Курс органической химии / Б.Н. Степаненко. – М.: Высшая школа, 1966. – 551 с.
2. Спасская, Р.И. Получение триурета из мочевины / Р.И. Спасская // Журнал прикладной химии. – 1969. – Т. 42, № 3. – С. 713–714.
3. Кучерявый, В.И. Синтез и применение карбамида / В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
4. Финкельштейн, А.И. Химические свойства и молекулярное строение производных симм.-гептазина / А.И. Фикельштейн, Н.В. Спиридонова // Успехи химии. – 1964. – Т. 33, № 7. – С. 900–911.
5. Взаимодействие триурета с олово-, германий- и кремнийорганическими соединениями / А.С. Гордецов, Ю.И. Мушкин, С.Е. Скобелева и др. // Металлоорганическая химия. – 1991. – Т. 4, № 5. – С. 1143–1149.
6. Взаимодействие биурета и тиобиурета с гексаметилдисилазаном / А.С. Гордецов, С.В. Зимица, Л.Н. Мартынова и др. // Металлоорганическая химия. – 1992. – Т. 5, № 4. – С. 811–817.
7. N,N'-Бис(триметилсилил)дициандиамид / А.С. Гордецов, Л.Н. Мартынова, С.В. Зимица и др. // Известия РАН. Сер. хим. – 1994. – № 3. – С. 498–500.
8. Гордецов, А.С. Кремний- и оловоорганические производные мочевины в реакциях переметаллирования / А.С. Гордецов, Н.В. Кулагина, С.В. Зимица // Журнал общей химии. – 2000. – Т. 70, № 3. – С. 439–442.
9. Силилирование и станнирование циануровой кислоты / Ю.И. Дергунов, И.А. Востоков, А.С. Гордецов и др. // Журнал общей химии. – 1976. – Т. 46, № 7. – С. 1573–1576.
10. Синтез кремнийзамещенных амино(окси)-симм.-триазинов / А.С. Гордецов, И.А. Востоков, В.А. Гальперин и др. // Журнал общей химии. – 1976. – Т. 46, № 7. – С. 1654–1655.
11. Einige Silicium-Harnstoff-Verbindungen / U. Wannagat, H. Burger, C. Kruger et al. // Z. anorg. allgem. chem. – 1963. – V. 321, № 3–4. – P. 208–216.
12. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
13. Silylierungsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten / K.P. Radler, G. Bendorf, V. Hornet et al. // J. Prakt. Chem. – 1976. – V. 318, № 4. – P. 697–701.
14. Козюков, В.П. Взаимодействие мочевины с хлорсиланами. Синтез изоцианатосиланов / В.П. Козюков, Е.В. Музовская, В.Ф. Миронов // Журнал общей химии. – 1983. – Т. 53, № 5. – С. 1096–1103.

Гордецов Александр Сергеевич – доктор химических наук, профессор, кафедра общей химии, Нижегородская государственная медицинская академия. 603005, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д. 1/10. E-mail: algordetsov@yandex.ru

Зими́на Светлана Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра общей химии, Нижегородская государственная медицинская академия. 603005, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д. 1/10. E-mail: svetavz@mail.ru

Мосеева Екатерина Михайловна – кандидат химических наук, доцент, кафедра общей химии, Нижегородская государственная медицинская академия. 603005, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д.1/10. E-mail: chem.@nizhgma.ru

Поступила в редакцию 15 июня 2016 г.

DOI: 10.14529/chem160308

THE INVESTIGATION OF TRANSFORMATIONS OF ORGANOSILICON DERIVATIVES OF CYANAMIDE AND UREA BY METHODS OF DIFFERENTIAL-THERMAL ANALYSIS AND MASS-SPECTROMETRY

A.S. Gordetsov, algordetsov@yandex.ru

S.V. Zimina, svetavz@mail.ru

E.M. Moseeva, chem@nizhgma.ru

Nizhny Novgorod State Medical Academy, Nizhny Novgorod, Russian Federation

It's known, that the complex mixture of nitrogen-containing compounds forms as a result of the thermal transformations of cyanamide or urea. There is the complication of the structure of the compounds when the temperature or the time of the reactions increases. On the contrary the thermolysis of organosilicon derivatives of cyanamide or urea gives the stable compounds type of isocyanates, carbodiimides and melamines.

Keywords: cyanamide, dicyandiamide, urea, symm-triazines, organosilicon isocyanates and carbodiimides, DTA, mass-spectrometry.

References

1. Stepanenko, B.N. *Kurs organicheskoi khimii* [Organic Chemistry]. Moscow, Visshaya Shkola Publ., 1966. 551 p.
2. Spasskaya, R.I. [Preparation of Triuret from Urea]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1969, vol. 42, no. 3, pp. 713–714. (in Russ.)
3. Kucheriyavii V.I., Lebedev V.V. *Syntes i primeneniye karbamida* [Synthesis and Application of Urea]. Leningrad, Khimia Publ., 1970. 448 p.
4. Finkel'stein A.I., Spiridonova N.V. [Chemical Properties and Molecular Structure of Symm-heptazine's Derivatives]. *Russian Chemical Reviews*, 1964, vol. 33, no. 7, pp. 900–911. (in Russ.)
5. Gordetsov A.S., Mushkin Ju.I., Skobeleva S.E., Makarenko N.P., Zimina S.V., Moseeva E.M., Martynova L.N., Dergunov Yu.I. [The Interaction of Triuret with Organotin-, Germanium and -Silicon Derivatives]. *Organometallic Chemistry in the USSR*, vol. 4, no. 5, pp. 1143–1149. (in Russ.)
6. Gordetsov A.S., Zimina S.V., Martynova L.N., Moseeva E.M., Skobeleva S.E., Postnikova T.K., Tsvetkova V.L., Zakharova R.P. [The Interaction of Biuret and Thiobiuret with Hexamethylidisilazane]. *Organometallic Chemistry in the USSR*, 1992, vol. 5, no. 4, pp. 811–817. (in Russ.)
7. Gordetsov A.S., Martynova L.N., Zimina S.V., Moseeva E.M., Skobeleva S.E., Kulagina N.V. N,N'-Bis(trimethylsilyl)dicyandiamide. *Russ. Chem. Bull.*, 1994, vol. 43, no. 3, pp. 458–460. DOI: 10.1007/BF01169726.

Химия элементоорганических соединений

8. Gordetsov A.S., Kulagina N.V., Zimina S.V. Organosilicon and Organotin Derivatives of Urea in Transmetallation Reactions. *Russian Journal of General Chemistry*, 2000, vol. 70, no. 3, pp. 409–412.

9. Dergunov Yu.I., Vostokov I.A., Gordetsov A.S., Gal'perin V.A. [Sililation and Stannylation of Cyanuric Acid]. *Russian Journal of General Chemistry*, 1976, vol. 46, no. 7, pp. 1573–1576. (in Russ.)

10. Gordetsov A.S., Vostokov I.A., Gal'perin V.A., Dergunov Yu.I. [Synthesis of Silicon derivatives of Amino(oxy)-simm.-triazines]. *Russian Journal of General Chemistry*, 1976, vol. 46, no. 7, pp. 1654–1655. (in Russ.)

11. Wannagat U., Burger H., Kruger C., Pump J. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. XII Einige Silicium-Harnstoff-Verbindungen. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1963, vol. 321, no. 3–4, pp. 208–216. DOI: 10.1002/zaac.19633210313.

12. Berg, L.G. *Vvedeniye v termographiyu* [The Introduction in Thermography]. Moscow, Nauka-Publ., 1969. 395 p.

13. Radler K.P., Bendorf G., Horn V., Fuhrling W. Silylierungsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten. *J. Prakt. Chem.*, 1976, vol. 318, no. 4, pp. 697–701.

14. Koziukov V.P., Muzovskaya E.V., Mironov V.E. [The Interaction of Urea with silicon Chlorides. The Synthesis of Siliconisocyanates]. *Russian Journal of General Chemistry*, 1983, vol. 53, no. 5, pp. 1096–1103. (in Russ.)

Received 15 June 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Гордецов, А.С. Исследование взаимопревращений кремнийорганических производных цианамиды и карбамида методами дифференциально-термического анализа и масс-спектрометрии / А.С. Гордецов, С.В. Зими́на, Е.М. Мосеева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 60–66. DOI: 10.14529/chem160308

FOR CITATION

Gordetsov A.S., Zimina S.V., Moseeva E.M. The Investigation of Transformations of Organosilicon Derivatives of Cyanamide and Urea by Methods of Differential-Thermal Analysis and Mass-Spectrometry. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 3, pp. 60–66. DOI: 10.14529/chem160308