

УДК 547.495.2:546.18'17

Г. Х. Черчес, И. Е. Малашонок, Т. И. Баранникова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОФОСФАЗЕНОВ С МОЧЕВИНОЙ

Потребность увеличения коэффициента использования карбамида в качестве удобрения вызывает необходимость исследования способов его модифицирования. Перспективными модификаторами карбамида служат аминфосфазены

$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$, что обусловлено их высокой агрохимической активностью [1-4], содержанием питательных элементов в высокой концентрации, а также возможностью получения из аминоксидов новых эффективных форм NP-удобрений.

В связи с этим целью данной работы явилось исследование взаимодействия аминоксидов с мочевиной.

В качестве исходных веществ использовали смесь аминоксидов, полученную аммонолизом жидким аммиаком маслообразной смеси олигомеров хлорксидов [5], и мочевину квалификации „чда“, высушенную при 80 °С. Взаимодействие аминоксидов с мочевиной изучали при нагревании смесей реагентов, содержащих от 8 до 94 % (массовая доля ω) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, с помощью термического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов. ДТТграммы получали на дериватографе типа ОД-103 в керамических тиглях, навеска составляла 200 мг, скорость нагревания 2,5 град/мин. ИК спектры записывали на спектрофотометре Specord 75IR в области частот $\nu = 4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$; образцы готовили в виде таблеток с KBr. Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН-0,5 с медным катодом и никелевым фильтром.

На кривых ДТТ смесей аминоксидов с мочевиной в зависимости от их состава наблюдаются изменения (рис. 1). Температура t минимума и величина эндоэффекта плавления в области 80-130 °С уменьшаются с повышением доли аминок-

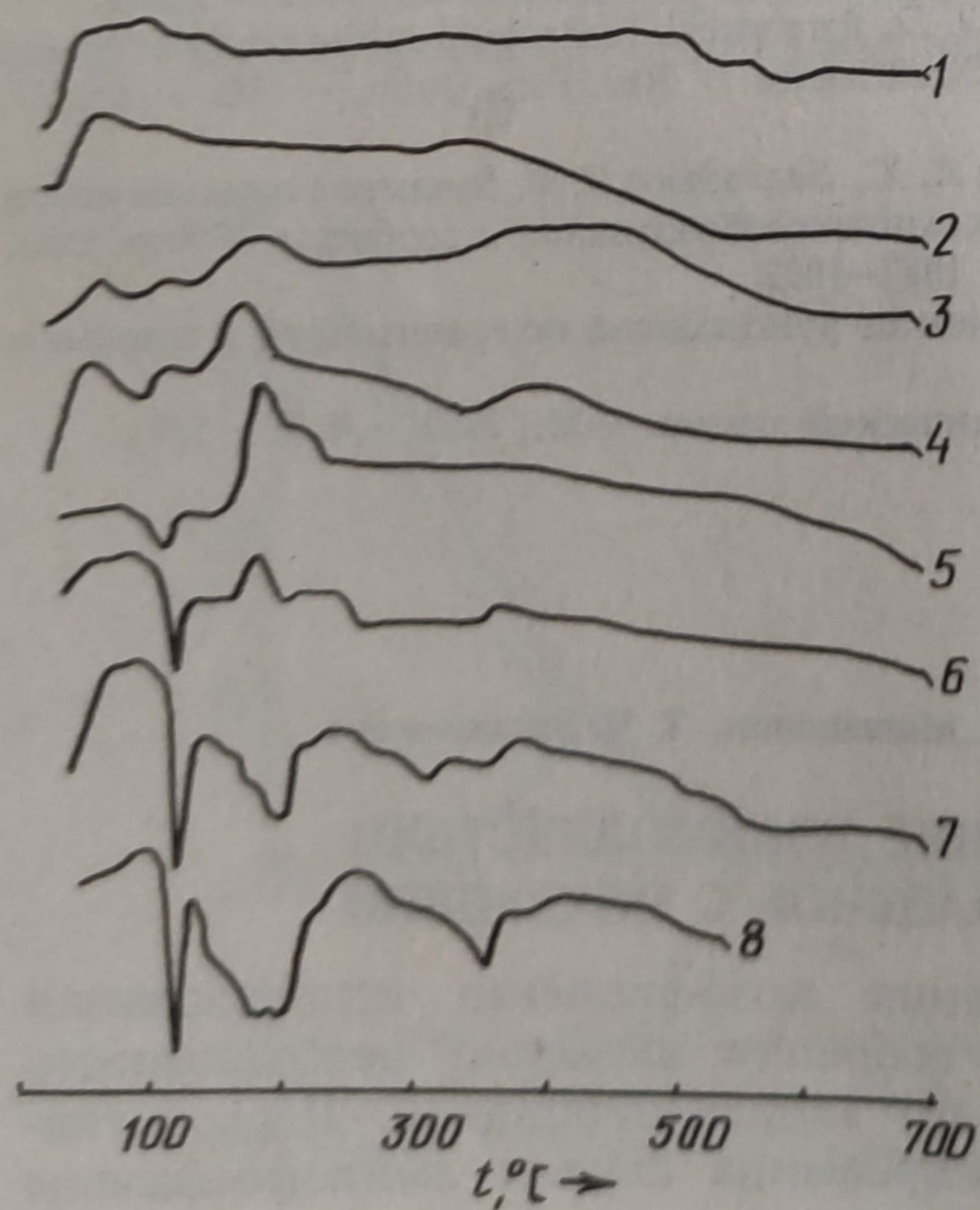


Рис. 1. Кривые ДТТ смесей аминоксидов с мочевиной:

1 - $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$; 2 - молярное соотношение $\text{NP}(\text{NH}_2)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 9 : 1$ ($\omega_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 8,0 \%$); 3 - 3 : 1 (20,6 %); 4 - 1 : 1 (43,8 %); 5 - 1 : 2 (60,9 %); 6 - 1 : 5 (79,6 %); 7 - 1 : 20 (94,0 %); 8 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

фосфазенов в смеси. Потери массы при этом составляют 1–2%. Дальнейшее нагревание – до 160–205 °С вызывает скачок на кривых ТГ, причем чем больше доля мочевины в смеси, тем выше температура конца этого скачка. Потери массы составляют 12–15% для смесей с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ до 61% и увеличиваются при больших значениях w . В этой области температур на кривых ДТА смесей с 20–80% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ наблюдается максимум при 175–185 °С. Наибольший максимум отмечается для смеси с молярным соотношением $\text{NP}(\text{NH}_2)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 2$. Наличие экзоэффекта, сопровождающего потерю массы, процессы, протекающие при нагревании смесей, отличаются от процессов термического разложения отдельных компонентов. Эта особенность указывает на возможность взаимодействия аминфосфазенов с мочевиной.

Для исследования образующихся при нагревании продуктов смеси аминфосфазенов с мочевиной разного состава подвергали термообработке при различных температурах в области 120–220 °С в изотермических условиях до постоянной массы.

При нагревании смеси с молярным соотношением $\text{NP}(\text{NH}_2)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 2$ постоянство массы достигается через 0,5–4,0 ч в зависимости от температуры (рис. 2). Потери массы Δm при этом составляют около 25% и обусловлены выделением аммиака и возгонкой мочевины.

Конечные продукты термообработки при различных температурах рентгеноаморфны, их ИК спектры идентичны. Отсутствие в полученных продуктах мочевины и соединений, образующихся при ее нагревании, а также изменения в ИК спектре свидетельствуют о протекании реакции между аминфосфазенами и мочевиной.

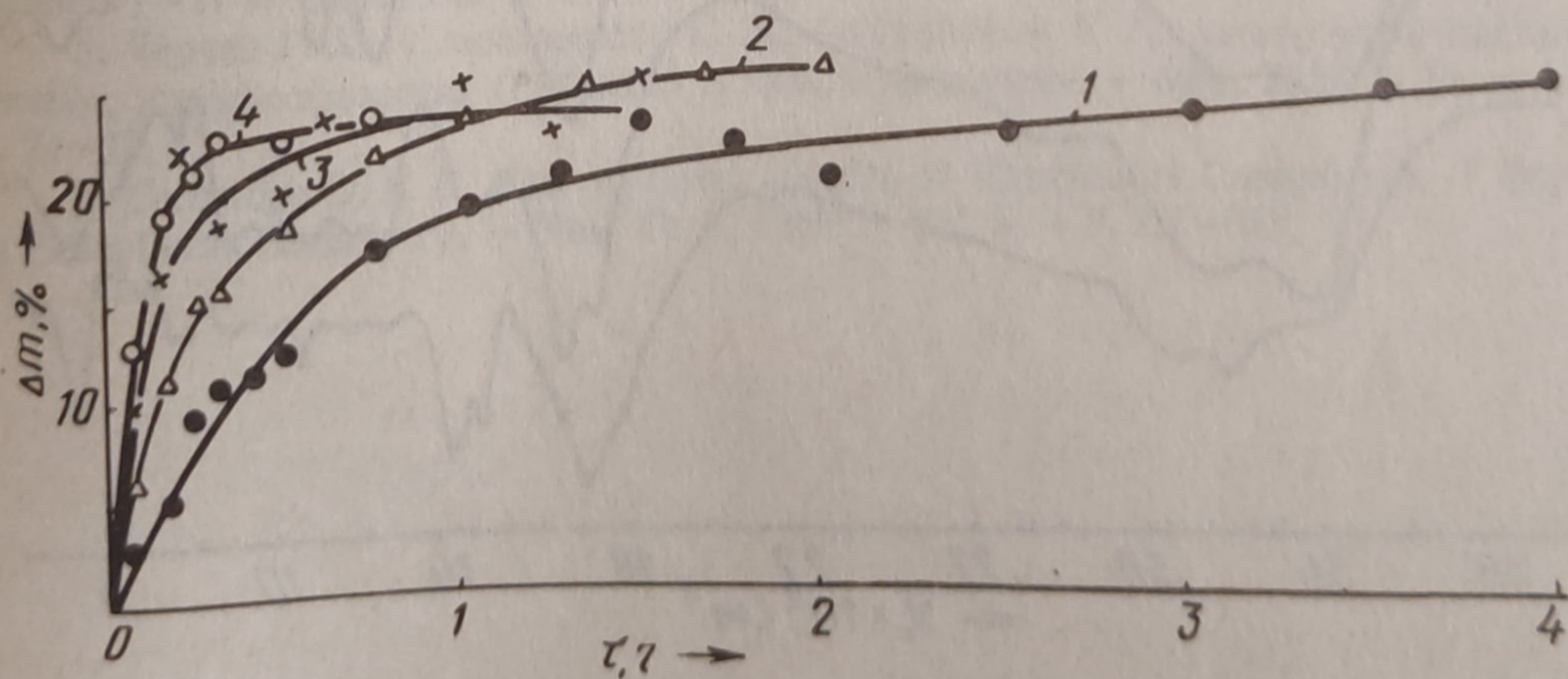


Рис. 2. Потери массы при нагревании смеси с молярным соотношением $\text{NP}(\text{NH}_2)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 2$:
1 – 145 °С; 2 – 160 °С; 3 – 180 °С; 4 – 200 °С

В ИК спектре продукта реакции в отличие от ИК спектров исходных веществ наблюдаются следующие полосы поглощения (рис. 3, кривая 5): в области ν_{NH} — две широкие полосы с максимумами при 3380 и 3150 см^{-1} , ν_{CO} — при 1665 см^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ — при 1230 см^{-1} . Кроме того, резко увеличивается интенсивность полосы при 1070 см^{-1} , а вместо одной полосы при 940 см^{-1} появляются две с максимумами при 965 и 875 см^{-1} . Они находятся в области частот, характерных для ν_{PNC} [6], и в совокупности с другими изменениями указывают на взаимодействие аминофосфазенов с мочевиной через атом азота мочевины с образованием карбамидзамещенного фосфазена.

При анализе ИК спектров продуктов термообработки смесей других составов (см. рис. 3) установлено, что с увеличением доли мочевины происходит постепенный переход от ИК

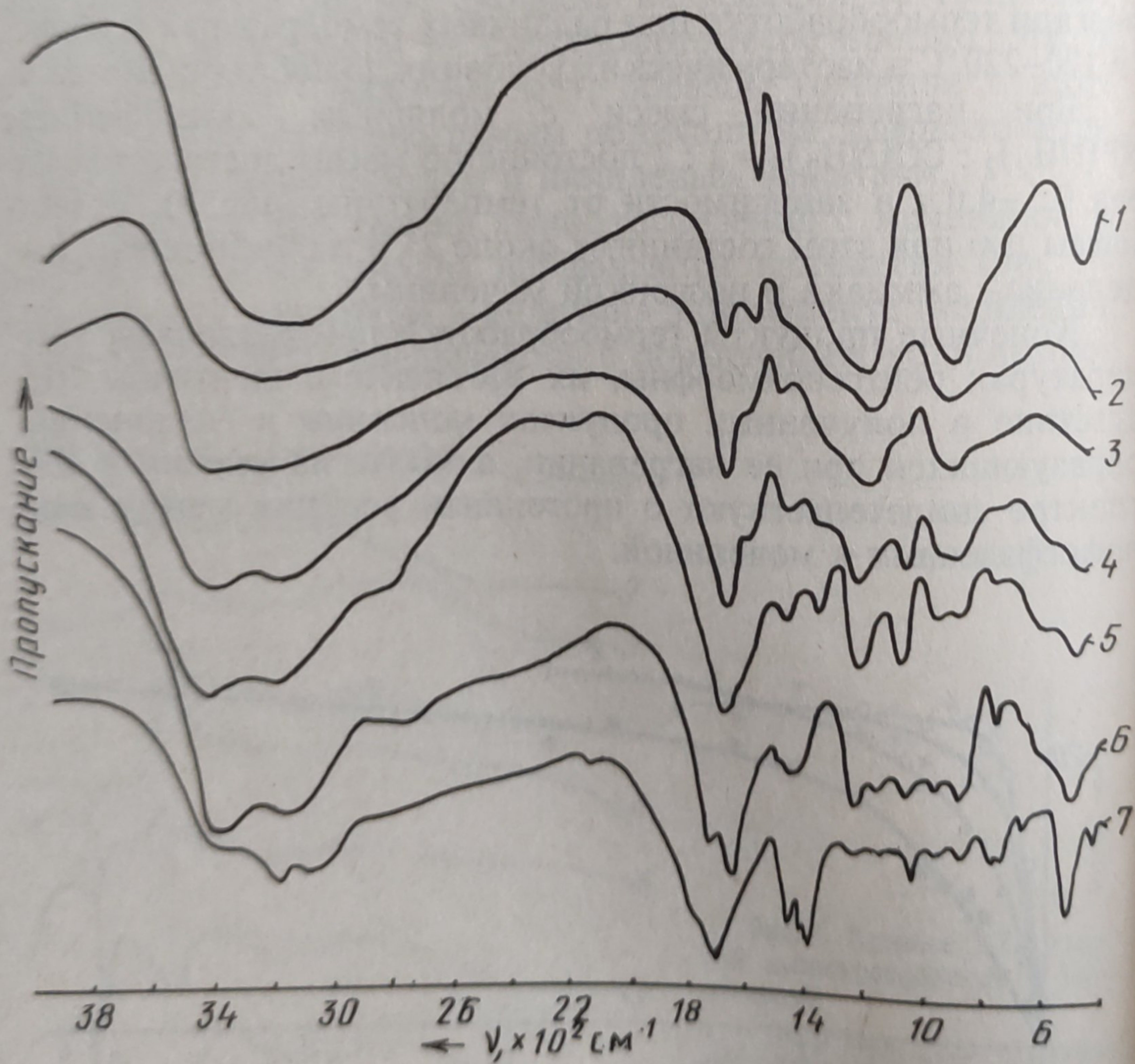


Рис. 3. ИК спектры продуктов взаимодействия аминофосфазенов с мочевиной:

1 — $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$, 180°C ; 2 — молярное соотношение $\text{NP}(\text{NH}_2)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 9 : 1$, 160°C ; 3 — $3 : 1$, 180°C ; 4 — $1 : 1$, 140°C ; 5 — $1 : 2$, 180°C ; 6 — $1 : 5$, 180°C ; 7 — $1 : 20$, 180°C

спектра фосфазена к описанному выше ИК спектру продуктов его взаимодействия с мочевиной и далее к ИК спектру продуктов термических превращений мочевины, в частности циануровой кислоты (см. рис. 3, кривая 7). Наибольшее отличие ИК спектров продуктов реакции от ИК спектров исходных веществ наблюдается для продуктов, полученных из смесей с 40–60 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Продукты термообработки смесей, содержащих до 61 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, при температурах до 200 °С рентгеноаморфны. На рентгенограммах образцов, полученных из смесей с большей долей мочевины, а также выдержанных при более высоких температурах, присутствуют рефлексы мочевины или продуктов ее термических превращений.

Учитывая рентгеноаморфность образцов и постепенные изменения ИК спектров в зависимости от состава смесей, можно заключить, что продукты взаимодействия представляют собой полимерные соединения, содержащие amino- и карбамидзамещенные, частично сшитые группами $-\text{NH}-$ и $-\text{NHCONH}-$ фосфазеновые циклы и цепи, которые образуются в результате реакций замещения и поликонденсации между аминофосфазенами и мочевиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванек В. Химические связи в соединениях фосфора и метаболизм растений // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. VI конф. — Киев, 1981. — С. 218–223.
2. Корицкая Т. Д. Усвояемость и эффективность триамида ортофосфорной кислоты и фосфонитриламида // Агрохимия. — 1968. — № 8. — С. 5–12.
3. Wakefield Z. T. et al. Evaluation of Phosphorus Nitrogen Compounds as Fertilizers // J. Agr. Food Chem. — 1971. — Vol. 19, N 1. — P. 99–103.
4. Dankiewicz J., Dudek K. Perspektywiczne nawozy o kowalencyjnych wiązaniach P–N w cząsteczce // Przem. chem. — 1978. — T. 57, N 8. — S. 388–390.
5. Черчес Г. Х., Плышевский С. В., Скуратович Л. Г. Аммонолиз маслообразных хлорфосфазенов // Химия и хим. технология. — Мн., 1989. — Вып. 3. — С. 24–28.
6. Corbridge D. E. C. The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds // Topics in Phosphorus Chemistry. — New York, 1969. — Vol. 6. — P. 235–365.