

Научная статья

УДК 547.874+547.874.8+544.03+544.43

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_7

Синтез и исследование дигидрата гидрохлорида 2.4-диамин-6-метил-1.3.5-триазина

В.И. Салдин[✉], Л.Н. Игнатьева, В.А. Машенко,
В.В. Суховой, Ю.В. Марченко

Виталий Иванович Салдин

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sald@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8155-195X>

Лидия Николаевна Игнатьева

доктор химических наук, заведующая лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ignatieva@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

Вадим Анатольевич Машенко

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mba1111@mail.ru

Василий Викторович Суховой

кандидат химических наук, научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sukhov-1@mail.ru

Юрий Владимирович Марченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

gor_dvo@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

Аннотация. Методами ДСК, ТГ, РФА, ИК и химического анализа установлена активная роль хлористого водорода, входящего в состав дигидрата гидрохлорида 2.4-диамин-6-метил-1.3.5-триазина $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ в улучшении условий конденсации триазинового фрагмента. Это объясняется внутримолекулярным взаимодействием кислоты с аммиаком, выделяющимся в момент конденсации $C_4H_7N_5$ с образованием гидрохлорида аммония, который обнаружен в продуктах разложения. В результате этого возгонка триазина,

которая сопровождает процесс полимеризации, подавляется. Обнаружение в продуктах термолитиза наряду с хлоридом аммония гидрохлорида гуанидина и отсутствие в графитоподобных C-N-H-содержащих материалах метильной группы говорят о сложном механизме разложения триазинового фрагмента.

Ключевые слова: дигидрат гидрохлорида 2.4-диамин-6-метил-1.3.5-триазина $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, термические исследования, внутримолекулярное взаимодействие, графитоподобные C-N-H-содержащие материалы

Для цитирования: Салдин В.И., Игнатьева Л.Н., Машченко В.А., Суховой В.В., Марченко Ю.В. Синтез и исследование дигидрата гидрохлорида 2.4-диамин-6-метил-1.3.5-триазина // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 77–91. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_7.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Д.Х. Шлык (Институт химии ДВО РАН) за интерпретацию и графическое оформление данных рентгенофазового анализа.

Финансирование. Статья подготовлена в рамках бюджетной темы № 0205-2021-0001 государственного задания Института химии ДВО РАН.

Original article

Synthesis and study of dihydrate 2.4-diamine-6-methyl-1.3.5-triazine hydrochloride

V.I. Saldin, L.N. Ignatieva, V.A. Mashchenko,
V.V. Sukhovoy, Yu.V. Marchenko

Vitaliy I. Saldin
Doctor of Sciences in Chemistry, Leading
Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
sald@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8155-195X>

Vasily V. Sukhovoy
Candidate of Sciences in Chemistry,
Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS,
Vladivostok
sukhov-1@mail.ru

Lidia N. Ignatieva
Doctor of Sciences in Chemistry, head of the
laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
ignatieva@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

Yury V. Marchenko
Candidate of Sciences in Chemistry,
Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS,
Vladivostok
gor_dvo@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

Vadim A. Mashchenko
Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
mba1111@mail.ru

Abstract. With using DSC, TG, IR spectroscopy, X-ray phase analysis and chemical methods of analysis, an active role of hydrogen chloride, which is a part of the dihydrate 2.4-diamine-6-methyl-1.3.5-triazine hydrochloride $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, in improving the conditions for the condensation of the triazine fragment has been established. This is explained by the intramolecular interaction

of acid with ammonia released at the time of condensation of $C_4H_7N_5$ with the formation of ammonium hydrochloride, which is found in decomposition products. As a result, the triazine sublimation that accompanies the polymerization process is suppressed. The detection of guanidine hydrochloride in the products of thermolysis along with ammonium chloride and the absence of a methyl group in C-N-H-containing graphite-like materials indicates a complex mechanism of decomposition of the triazine fragment.

Keywords: dihydrate 2,4-diamine-6-methyl-1,3,5-triazine hydrochloride $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, thermal studies, intramolecular interaction, C-N-H-containing graphite-like materials

For citation. Saldin V.I., Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Sukhovey V.V., Marchenko Yu.V. Synthesis and study of dihydrate 2,4-diamine-6-methyl-1,3,5-triazine hydrochloride. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):77-91. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_7.

Acknowledgments. The authors express their gratitude to D.H. Shlyk (Institute of Chemistry, FEB RAS) for the interpretation and graphic design of the X-ray phase analysis data.

Funding. The article was prepared within the framework of the budget topic No. 0205-2021-0001 of the state task of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

Введение

В последние годы резко возрос интерес к графитоподобному нитриду углерода $g-C_3N_4$, а в более правильном понимании – к многочисленным C–N-содержащим соединениям, в состав которых входят триазиновые и гептазиновые фрагменты [1–7]. Как отмечается в обзоре [1], с 1990 по 2016 г. Web of Science было зарегистрировано около 18 000 статей по исследованию подобных материалов. Это объясняется их уникальными оптическими, электронными и химическими свойствами. C–N-содержащие соединения особенно перспективны в наши дни для использования в энергетике (фотокатализаторы для разложения воды, восстановления CO_2 ; носители катализаторов топливных элементов и электролизеров), экологии (очистка сточных вод от органических загрязнителей), медицине и санитарии (обеззараживание воды, медицинских инструментов и т.д.), химической промышленности (синтез органических соединений) и др. По сравнению с известными фотокатализаторами они отличаются химической и термической устойчивостью, экологичностью. И сегодня количество фундаментальных и прикладных работ по улучшению свойств C–N-содержащих соединений и $g-C_3N_4$ путем введения в их состав различных атомов и молекул или создания композитов на их основе не уменьшается. Немаловажным преимуществом является относительно простой синтез графитоподобных C–N-содержащих соединений из легко доступных прекурсоров. Один из них – меламина (2,4,6-трамин-1,3,5-триазин) $C_3H_6N_6$ [8, 9] и его соли: сульфат [10, 11], хлорид [12, 13] и бромид [13]. В отличие от многих других способов получения соединений этого типа синтеза с использованием меламина экологически наиболее безопасны и дешевы. Что касается производных меламина, например, 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина $C_4H_7N_5$ (для удобства рассмотрения обозначим **I**) [14], в котором 1-аминогруппа заменена на метильную, и его солей, то сведений об их использовании для получения графитоподобных C–N-содержащих соединений в литературе нет.

Представляемая работа посвящена исследованию соединения $C_4H_7N_5$ (**I**) и его гидрохлорида $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ (**II**) с целью расширения круга прекурсоров для получения C–N–H-содержащих соединений и $g-C_3N_4$.

Экспериментальная часть

Синтез $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ проводили аналогично синтезу гидрохлорида меламина [15]. Для этого растворяли **I** в минимальном объеме воды при нагревании до 60–70 °С и добавляли к нему хлористоводородную кислоту до pH = 2. Раствор охлаждали до комнатной температуры и концентрировали на воздухе до образования значительного количества кристаллического осадка. После этого его отфильтровывали, промывали небольшим объемом охлажденной воды, затем этиловым спиртом и сушили при 20 °С до постоянной массы.

Вычислено для $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, %: С – 24.3, N – 35.4, Cl – 17.9, H – 6.1, H_2O – 18.2.

Найдено для $C_4H_7N_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, %: С – 24.0, N – 35.1, Cl – 17.8, H – 6.0, H_2O – 18.6.

Определение содержания углерода, азота и водорода проводили методом высокотемпературного сжигания на элементном анализаторе EuroVector-EA3000 (Италия) с использованием в качестве стандарта цистеина.

Хлорид-ион в **II** количественно определяли осаждением азотнокислым серебром в виде AgCl.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и D8 ADVANCE по методу Брегг-Брентано в CuK_{α} -излучении.

ИК спектры регистрировались с помощью вакуумного ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы BRUKER методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке НПВО BRUKER Platinum A225 ATR-Einheit (Германия) с алмазным оптическим элементом в диапазоне 350–4000⁻¹. Для преобразования в спектры поглощения спектры НПВО подвергали математической обработке с использованием стандартных программ OPUS, входящих в программное обеспечение прибора.

Калориметрические исследования **I** и **II** проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-204-F1 Phoenix[®] фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур 18–450 °С в атмосфере аргона. Мелкодисперсные образцы помещали в контейнер из алюминиевой фольги, масса образцов составляла от 10 до 15 мг. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К.

Определение содержания воды и изучение весовых изменений при нагревании **I** и **II** проводили с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris[®] фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур 30–900 °С в режиме нагревания со скоростью 10 град./мин в атмосфере аргона. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков и помещали в платиновый или корундовый тигель. Масса образцов составляла 20–30 мг.

Термогравиметрические исследования **I** и **II** на воздухе проведены с помощью дериватографа Паулик-Паулик-Эрдей (ГДР) в интервале 20–900 °С в Pt тиглях. Скорость нагревания составляла 5 и 10 град./мин.

Отжиг укрупненных навесок **II** вели в герметичном медном автоклаве, заполненном аргоном в температурном интервале 250–290 °С.

Результаты и обсуждение

Образование **II** подтверждено сравнением его дифрактограммы с дифрактограммой исходного **I** (рис. 1). Их существенное отличие свидетельствует о формировании новой фазы. Образование нового соединения **II** подтверждает его воспроизводимый из синтеза в синтез состав, отличающийся от состава исходного **I**.

Как следует из анализа ТГ-кривой, характеризующей соединение **I** (рис. 2), в интервале 241–278 °С происходит быстрая потеря массы. В этой же области температур выявлено наличие эндоэффекта сложной формы, коррелирующей с ходом кривой потери массы (ТГ).

На выходе из высокотемпературной зоны нагревательного блока обнаружен белый налет, который, по данным РФА и ИК-спектроскопии, представляет собой исходный **I**. В тигле виден мизерный остаток коричневого цвета.

Можно предположить, что, как и в случае меламина [1], коричневый остаток в тигле представляет собой графитоподобный С–N–H-содержащий продукт.

Согласно общепринятым представлениям, подтвержденным многочисленными исследованиями [1, 2] с привлечением различных физикохимических методов, при термоллизе меламина происходит его полимеризация с отщеплением аммиака и образованием графитоподобных С–N–H-содержащих продуктов. При этом существование мелама $C_6H_{11}N_9$ (уравнение 1), первого в ряду продуктов термоллиза, ставилось некоторыми исследователями [16] под сомнение. Они проанализиро-

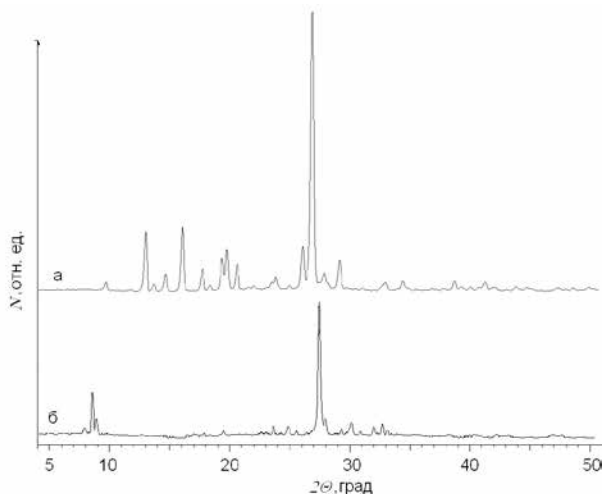


Рис. 1. Дифрактограммы соединений **I** (а) и **II** (б)

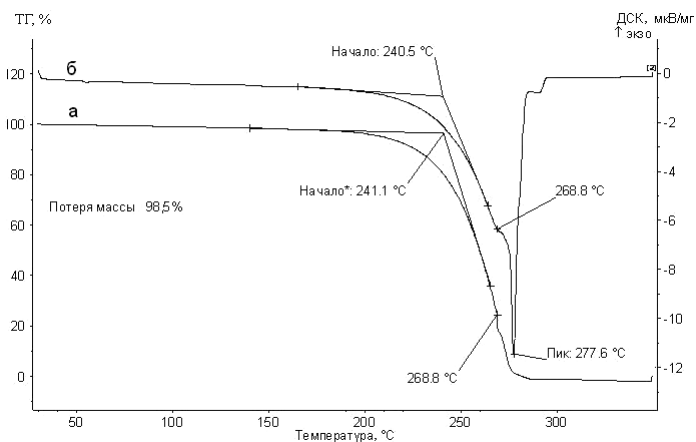


Рис. 2. ТГ- (а) и ДСК-кривые (б) соединения **I**

вали продукт разложения меламина и определили, что он состоит из смеси меламина и практически нерастворимого вещества. С помощью элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии было показано, что нерастворимый остаток представляет собой мелем $C_6H_6N_{10}$. На основании мольного соотношения между количеством выделившегося аммиака и количеством разложившегося меламина, которое составило 1:1, авторы заключили, что идет образование мелама $C_6H_6N_{10}$ в соответствии с уравнением (2). В случае образования мелама $C_6H_{11}N_9$ это соотношение составляло бы 1:0.5.



Поскольку **I** отличается от меламина заменой одной из трех NH_2 -групп на CH_3 -группу, он тоже способен полимеризоваться за счет сшивки по этим двум амино-группам (рис. 3). Возможно, наличие метильной группы будет влиять на процесс полимеризации, определять набор образующихся при этом продуктов и их свойства. Например, не исключена возможность образования подобного меламу димера (рис. 3, а), а при его дальнейшей конденсации – линейных (рис. 3, б) и разветвленных полимеров (рис. 3, в). По-видимому, труднее будет формироваться мелемоподобная структура (рис. 3, з). Наличие в ней только 1 аминогруппы ограничивает ее дальнейшую полимеризацию димером (рис. 3, д) или тримером (рис. 3, е).

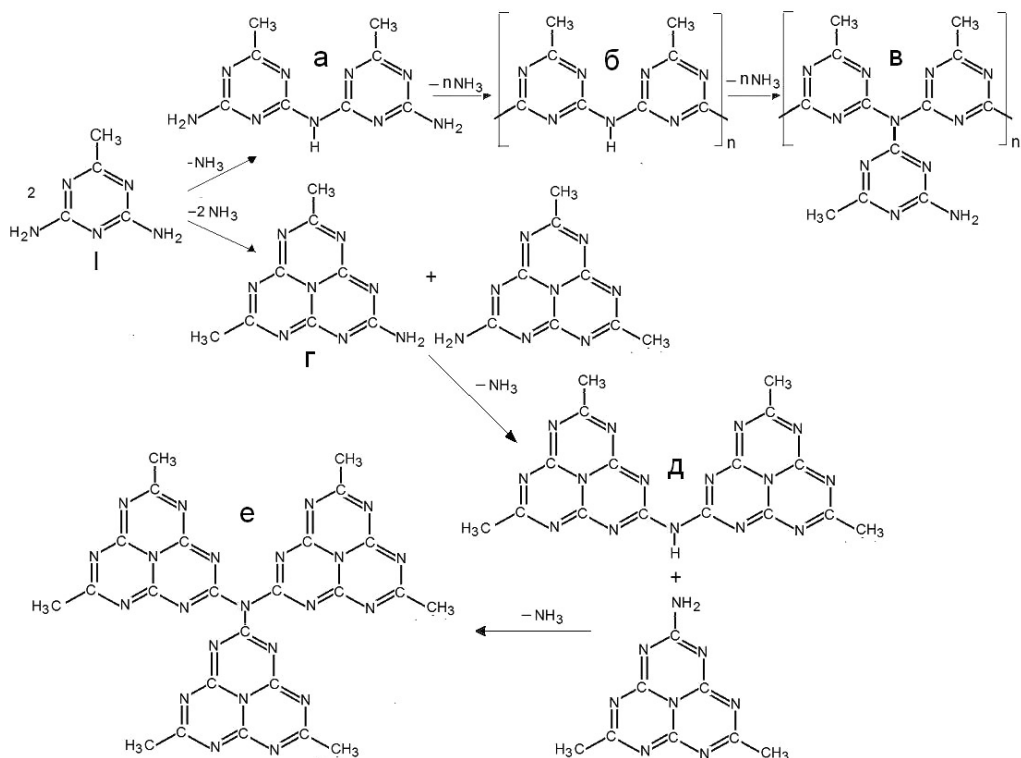


Рис. 3. Схема образования возможных полимерных соединений из **I**

Незначительное количество коричневого остатка в тигле и обнаружение **I** на выходе из нагревательного блока в ходе термических исследований характерно и для меламина [1, 2], производным которого является **I**. Известно, что полимеризация меламина сопровождается его преимущественным улетучиванием. Проведение пиролиза в свободно прикрытых тиглях [1, 2] приводит к заметному повышению выхода полимерных продуктов и $g-C_3N_4$. Еще больший эффект (выход около 60 %) получают при использовании запаянных стеклянных ампул или автоклавов [1, 17].

Другим вариантом подавления улетучивания меламина является использование его солей [10–13]. Утверждается, что в случае встраивания хлористого и бромистого водорода в структуру меламина [12, 13] формируются сложные супрамолекулярные ансамбли. При этом фотокаталитические свойства $g-C_3N_4$, полученных их термоллизом, улучшаются. Но это не связано с вхождением в его структуру атомов галогена, а определяется, по мнению авторов, более сложным путем термоллиза супрамолекулярных ансамблей по сравнению с исходным меламином.

Вхождение хлористого водорода в структуру **I** также заметно отражается на свойствах **II**. Анализ ТГ-кривой (рис. 4, 1) соединения **II** показывает, что потеря его массы при нагревании проходит в 4 стадии: 20–90 °С (17.3 %), 90–270 °С (4.0 %), 270–338 °С (71.7 %) и 338–550 °С (4.5 %). Общая потеря массы составляет 97.5 %. Согласно ДСК-кривой (рис. 4, 2), все зафиксированные области потерь массы сопровождаются эндоэффектами. Первые две стадии, по-видимому, связаны с удалением воды, 3-я и 4-я стадии – с разложением обезвоженного продукта **II**. Из сравнения рис. 2 и 4 видно, что введение хлористоводородной кислоты в структуру **I** повышает его термическую устойчивость с 240 до 270 °С.

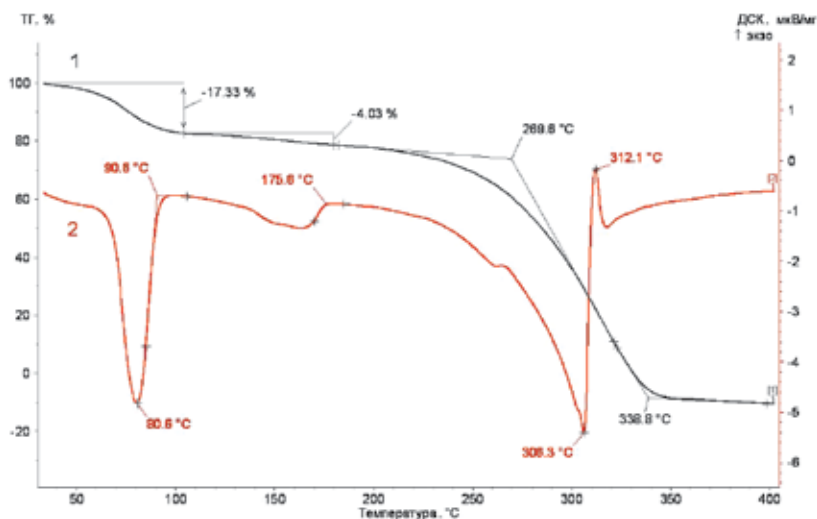


Рис. 4. Термические свойства **II**. 1 – ТГ-кривая, 2 – ДСК-кривая

После охлаждения на дне тигля виден незначительный остаток коричневого цвета, характерный для графитоподобных С–N–Н-содержащих продуктов. На выходе из нагревательного блока наблюдаются отложения светлого налета. По данным РФА (рис. 5), это не **I**, а дегидратированный продукт **II** (рис. 5, б), который на рентгенограмме налета (рис. 5, а) характеризуется набором своих отражений (6.67, 5.11, 4.38, 3.30, 3.11, 2.81 Å). Наличие диффузного гало на рентгенограмме

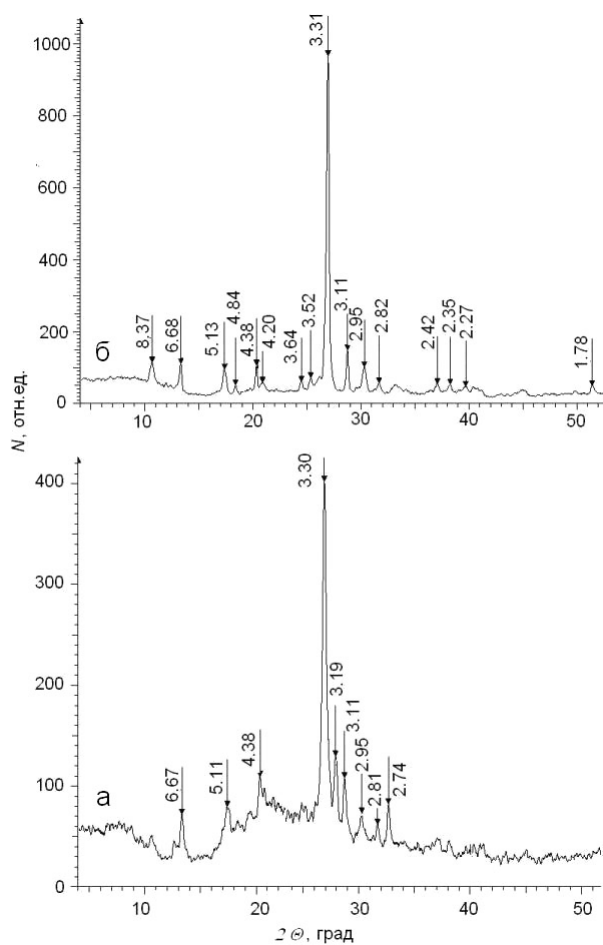
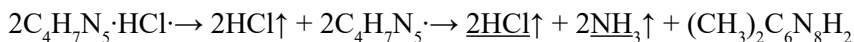


Рис. 5. Дифрактограмма белого (а) и дегидратированного II (б) налета

тому интенсивному отражению одной из кристаллических модификаций хлорида аммония NH_4Cl . Его образование можно объяснить рядом последовательных превращений (см. ниже схему). На первой стадии идет разложение обезвоженного II на HCl и I. Далее кислота взаимодействует с аммиаком, выделяющимся при полимеризации I, например, до диметил-гептазина (рис. 3, з). Поскольку аммиак является более сильным основанием, чем триазин, кислота взаимодействует с ним, инициируя процесс полимеризации I:



Из изложенного выше понятно, что при термоллизе II проходят параллельно 2 процесса. Первый – его разложение на кислоту и триазин и их улетучивание с обратимым образованием II в холодной зоне. Второй процесс – полимеризация I за счет взаимодействия кислоты с аммиаком. Очевидно, что благоприятным фактором для второго процесса является увеличение времени пребывания кислоты в зоне реакции. Самый простой вариант – это проведение термоллиза в тиглях под

налета (рис. 5, а) говорит о наличии рентгеноаморфной фазы, возможно, одного из низкомолекулярных C–N–H-содержащих полимеров.

Обнаружение в налете дегидратированного II подтверждает предположение, сделанное в работах [18, 19], что первичной стадией сложного термического разложения солей меламина является их распад на исходные компоненты. Поскольку I представляет собой производное меламина, можно предположить, что это характерно и для его солей. Если это имеет место и для II, то разложение его обезвоженной формы при нагревании начинается с распада на I и хлористый водород HCl . Поскольку оба компонента легколетучи, при 270°C они покидают высокотемпературную зону, а при охлаждении вновь образуют соль на выходе из горячей зоны.

Отражение с межплоскостным расстоянием 2.74 \AA на рентгенограмме налета (рис. 5, а) можно отнести к са-

крышками или в автоклавах, которое показало высокую эффективность при термоллизе меламин [1, 17].

На время пребывания кислоты в высокотемпературной зоне в закрытых тиглях влияет также их форма. При проведении термоллиза **II** в плоских тиглях, которые использовались для ТГ- и ДСК-исследований, потери массы, при одинаковых условиях съемки, были в несколько раз больше, чем в высоких Pt тиглях при отжиге с использованием дериватографа. Кислота, выделяющаяся при разложении **II**, лежащего на самом дне заполненного высокого тигля, проходя вверх сквозь образец, успевает инициировать полимеризацию **I** до C–N–N-содержащих продуктов с большей молекулярной массой и поэтому менее летучих, которые подвергаются дальнейшей полимеризации, а не покидают высокотемпературную зону.

Это подтверждается данными, приведенными в таблице. Например, при термоллизе **II** в плоских тиглях (см. таблицу, опыт 2) потеря массы в 2 раза превышает потерю в высоких тиглях (см. таблицу, опыт 4^б) при одинаковых условиях отжига.

Условия и результаты отжига **II**

№ опыта	Условия отжига*		Результаты отжига	
	t, °C	τ, мин	Потеря массы, %	Характеристики продукта отжига и данные РФА
1 ^а	250	90	33.3	Бежевый порошок; представляет собой обезвоженный II
2 ^а	270	210	79.9	Темно-бежевый коричневатый порошок; обезвоженный II с примесью рентгеноаморфной фазы
3 ^б	260	280	57.8	То же
4 ^б	270	140	40.0	Слегка спеченный продукт коричневого цвета; смесь хлорида аммония и гидрохлорида гуанидина на фоне рентгеноаморфной фазы
5 ^в	250	180	3.3	Сыпучий коричневый порошок; обезвоженный II
6 ^в	250	300	20.9	Трудноизвлекаемый коричневый сплав. Вымыли из автоклава горячей водой, нерастворимый остаток имеет графитоподобную структуру
7 ^в	260	180	2.2	То же
8 ^в	270	120	4.0	Рыхлый, слегка спеченный продукт коричневого цвета; содержит смесь хлорида аммония и гидрохлорида гуанидина на фоне рентгеноаморфной фазы
9 ^в	275	60	3.8	Трудноизвлекаемый коричневый сплав; нерастворимый остаток соответствует графитоподобной структуре
10 ^в	280	120	6.0	То же
11 ^в	290	60	7.2	Темно-коричневый пемзообразный продукт

*Отжиг в атмосфере аргона в плоских тиглях (а), на воздухе в высоких тиглях (б), в автоклаве (в).

Интересны результаты термоллиза **II** в автоклаве. Поскольку в процессе термоллиза предполагается выделение хлористого водорода, автоклав был сделан из меди, устойчивой к действию соляной кислоты. В противном случае кислота может взаимодействовать с металлом, из которого сделан автоклав. Во-первых, это приведет к коррозии автоклава, а выделяющийся водород может вызвать его разрыв. Во-вторых, упадет выход C–N–N-содержащих продуктов, так как **I** будет просто улетучиваться, а не вступать в реакцию с HCl.

При анализе результатов проведенных в автоклаве отжигов видно, что температура 250 °C является граничной, выше которой начинаются существенные изменения получаемого продукта по сравнению с исходным **II**. При этом увеличение

времени отжига при меньшей температуре (см. таблицу, опыт 7^в) приводит к более заметному изменению исходного **II** по сравнению с продуктом, получаемому при более высокой температуре, но меньшем времени отжига (см. таблицу, опыт 8^в).

Другим интересным результатом является присутствие в продуктах термоллиза помимо ожидаемого NH_4Cl гидрохлорида гуанидина $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HCl}$ (рис. 6). Именно его присутствие ответственно за гигроскопичность продукта термоллиза. Известно, что гуанидин и его соли являются прекурсорами для получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [20]. Отмечается, что их термоллиз приводит к образованию меламина, который далее полимеризуется до $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

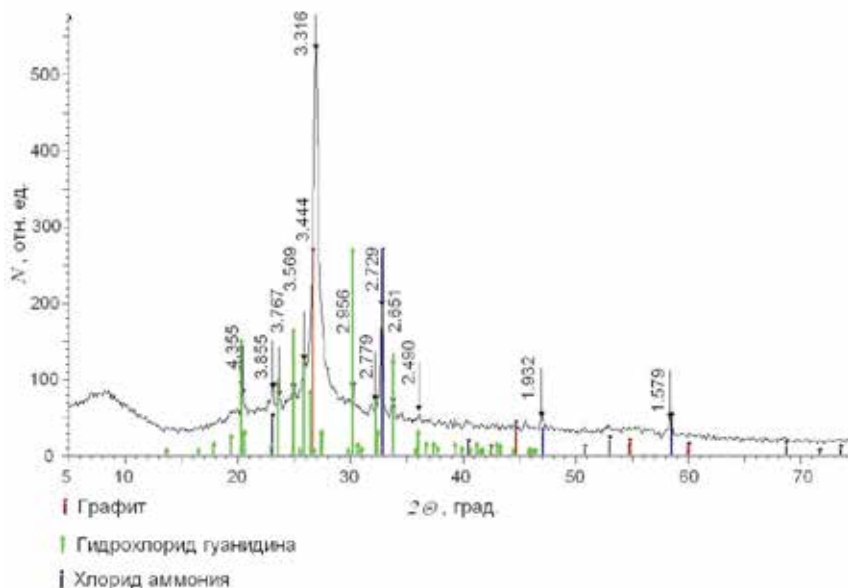


Рис. 6. Рентгенограмма продукта отжига **II** при 270 °С в течение 120 мин

Продукты отжига при 275 °С (см. таблицу, опыт 9^в) и 280 °С (опыт 10^в) имеют схожие рентгенограммы. После их отмывки горячей водой отделяли коричневый осадок, а фильтрат упаривали досуха. Рентгенограммы сухих остатков фильтратов, как и ожидалось, показали присутствие хлорида аммония и гидрохлорида гуанидина. Рентгенограммы отмытых осадков (рис. 7) имеют вид, характерный для графитоподобных С–N–Н-содержащих продуктов, в которых обязательно присутствует отражение в районе 26–28° 2θ. Как подчеркивают авторы обзора [1], ошибочно считается, что наличие в рентгенограммах продуктов термоллиза богатых азотом соединений (меламина, дициандиамида, мочевины и др.) наиболее интенсивного пика в этом интервале указывает на присутствие «графитовой» структуры с межплоскостным расстоянием 3.2–3.4 Å. Они подчеркивают, что отражение, расположенное в этом интервале, может характеризовать любое соединение, содержащее дискотические компоненты, уложенные примерно в плоскую структуру, или полимерные единицы, расположенные примерно с регулярным интервалом, а не присутствие графитовых листов C_3N_4 в структуре.

Анализ ИК спектра сухого остатка фильтрата от промывки продуктов отжига (рис. 8, 2) предполагает, что в сухом остатке присутствуют аминогруппы,

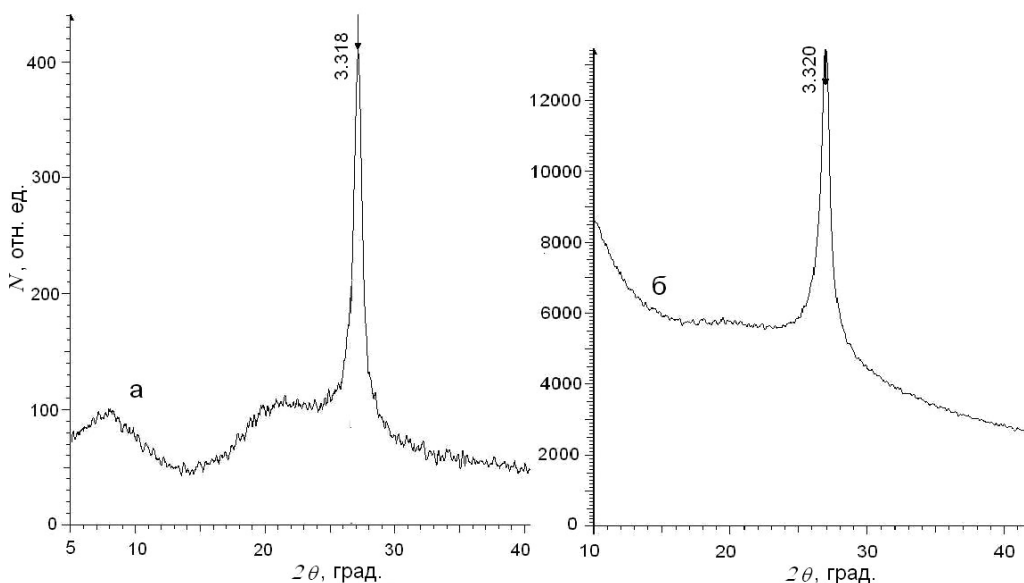


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов отжига **II** при 275 (а) и 280 °С (б), отмытых водой

входящие в состав NH_4Cl и $\text{CH}_5\text{N}_3\text{HCl}$ (полосы поглощения в области $3380\text{--}3050$ и $1400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$). Это и ожидалось, поскольку данные соединения достаточно хорошо растворимы по сравнению с конечным коричневым $\text{C}\text{--}\text{N}\text{--}\text{H}$ -содержащим продуктом. Желтый цвет фильтрата и его сухого остатка, очевидно, свидетельствует о присутствии низкомолекулярных олигомеров, которые незначительно растворимы в воде, но их доля в исходном продукте отжига и в сухом остатке фильтрата слишком мала, чтобы проявиться на их ИК спектрах.

В работе [21] описан новый процесс фотокаталитической реакции, в котором цианогруппы (CN) успешно прививаются на графитоподобные $\text{C}\text{--}\text{N}\text{--}\text{H}$ -содержащие материалы и $\text{g}\text{-C}_3\text{N}_4$, замещая их краевые аминогруппы. Это изменяет

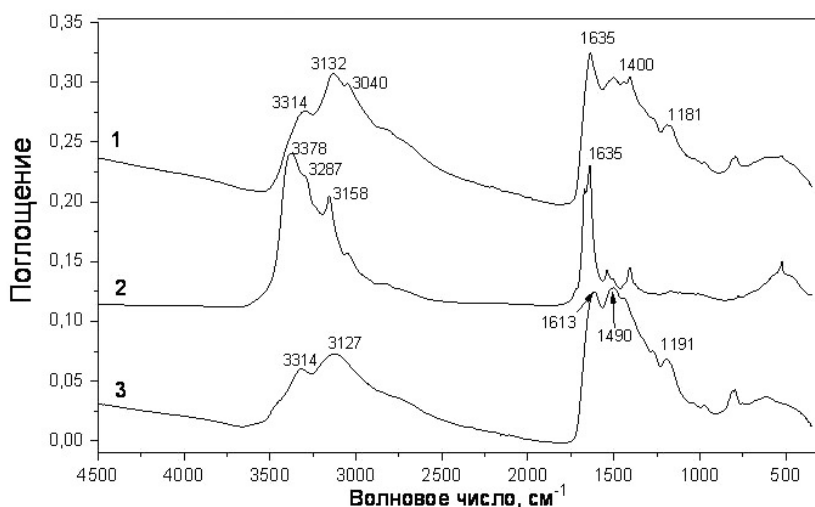


Рис. 8. ИК спектры продуктов отжига **II** при 275 °С до отмытки (1), сухого остатка фильтрата промывных вод (2) и отмытого водой конечного продукта отжига (3)

электронную структуру сопряженной ковалентной системы и улучшает ее фотокаталитические свойства. Цианированный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CN}$) имеет суженную ширину запрещенной зоны 2,29 эВ по сравнению с 2,73 эВ исходного $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В результате этого увеличивается диапазон поглощения видимого света до 590 нм. Кроме того, также улучшается фотоиндуцированное разделение носителей заряда, что продемонстрировано реакцией модельного соединения с алкилсульфонами при облучении зеленым светом (520 нм). По заявлению авторов исследования [21], данная методология модифицирования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ иллюстрирует возможности новых материалов, созданных из нитрида углерода.

Поэтому важным является вопрос: сохранилась ли в продуктах, полученных при отжиге **II** при 270–290 °С, CH_3 -группа, присутствие которой в структуре графитоподобных C-N-H -содержащих соединений может влиять на их свойства. Ответ на этот вопрос дает сравнение ИК-спектров исходного **I** (рис. 9, 1), меламина (рис. 9, 2) и отмытого водой конечного продукта отжига (рис. 9, 3). Как видно из рис. 9, отсутствие в структуре CH_3 -группы приводит к смещению полос, характеризующих валентные колебания $\nu(\text{NH}_2)$, в низкочастотную область спектра (3505, 3477 \rightarrow 3471, 3418 cm^{-1}). Полосы 3467, 3314, 3127 cm^{-1} можем идентифицировать в ИК спектре конечного продукта (рис. 8, 3). Известно [22], что в ИК спектрах CH_3 -групп в случае присоединения N-CH_3 наблюдаются полосы в области 2900–2700, характеризующие валентные колебания C-H , и узкие интенсивные полосы при 1426 cm^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям. В случае присоединения C-CH_3 в ИК спектрах наблюдаются полосы, характеризующие валентные колебания в той же области и деформационные колебания в области 1395–1365 cm^{-1} . Анализ ИК спектров, приведенных на рис. 9, наглядно показывает, что при отсутствии метильной группы в ИК спектре исчезают полосы, соответствующие валентным колебаниям в области 2900 cm^{-1} , и при 1416 и 1275 cm^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям. Обращаясь к спектру отмытого водой конечного продукта отжига **II** (рис. 9, 3), можно видеть, что отмеченных выше полос нет в его ИК спектре. Это показывает отсутствие метильных групп в структуре обсуждаемого продукта. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения при 1605, 1490

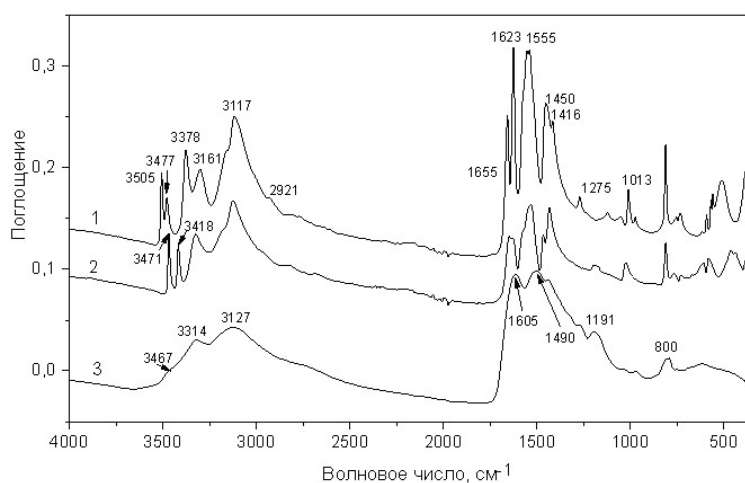


Рис. 9. ИК спектры метилзамещенного меламина (1), меламина (2) и отмытого водой конечного продукта отжига (3)

и 800 см^{-1} , характерные для симм-гептазинового кольца (1605 , 1475 и 802 см^{-1} , по данным работы [16]), а размытые полосы поглощения 3127 и 3314 см^{-1} соответствуют валентным N–H колебаниям.

Заклучение

Таким образом, в результате исследований установлено, что разложение **II** до графитоподобных C–N–H-содержащих соединений происходит в более мягких условиях (270 °C) по сравнению с меламинам (450 °C). Образование хлорида аммония, по-видимому, связано с внутримолекулярным взаимодействием кислоты с аммиаком, выделяющимся в момент разложения триазинового компонента. Присутствие в продуктах термолита гидрохлорида гуанидина и исчезновение метильной группы говорят о сложном многоступенчатом процессе разложения **II**. Это может улучшить фотокаталитические свойства C–N–H-содержащих соединений, что является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Miller T.S., Jorge A.B., Suter T.M., Sella A., Corà F., McMillan P.F. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19 (24). P. 15613–16638.
2. Akhmedov V.M., Melnikova N.E., Akhmedov I.D. Synthesis, properties and application of polymeric carbon nitrides // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66 (5). P. 782–807.
3. Stroyuk A.L., Raevskaya A.E., Kuchmy S.Ya. Photocatalytic Selective Oxidation of Organic Compounds in Graphitic Carbon Nitride Systems: A Review // *Theor. Exper. Chem.* 2019. Vol. 55. P. 147–172.
4. Богомолов А.Б., Кулаков С.А., Зинин П.В. и др. Получение флуоресцентных композитных материалов на основе графитоподобного нитрида углерода // *Оптика и спектроскопия.* 2020. Т. 128, № 7. С. 910–913.
5. Ba G., Huo T., Deng Q. et al. Mechanochemical synthesis of nitrogen-deficient mesopore-rich polymeric carbon nitride with highly enhanced photocatalytic performance // *ACS Sustain. Chem. Engin.* 2020. Vol. 88 (50). P. 18606–18615. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06851>
6. Huang J., Zhou C., Chu Z. et al. Single transition metal anchored C_9N_4 sheets as an efficient catalyst for CO oxidation: a first-principles study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23 (3). P. 1868–1873. <https://doi.org/10.1039/D0CP05306F>.
7. Melissen S.T.A.G., Bahers T.L., Sautet P. et al. What does graphitic carbon nitride really look like? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. P. 2853–2859. <https://doi.org/10.1039/D0CP06063A>.
8. Zhao Y.C., Yu D.L., Zhou H.W. et al. Turbostatic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine // *J. Mater. Sci.* 2005. Vol. 40. P. 2645–2647.
9. Yang J. et al. Synthesis and characterization of nitrogen-rich carbon nitride nanobelts by pyrolysis of melamine // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2011. Vol. 105. P. 161–166.
10. Yan H., Chen Y., Xu S. Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H_2 production from water under visible light // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. P. 125–133. DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.09.072.
11. Shen J., Yang H., Shen Q. et al. Template-Free Synthesis of Three-Dimensional Nanoporous Bulk Graphitic Carbon Nitride with Remarkably Enhanced Photocatalytic Activity and Good Separation Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 15. P. 2611–2618.
12. Barrio J., Shalom M. Photoactive carbon nitride from melamine hydrochloride supramolecular assembly // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. Vol. 73. P. 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.04.015>.
13. Barrio J., Grafmüller A., Tzadikov J., Shalom M. Halogen-hydrogen bonds: A general synthetic approach for highly photoactive carbon nitride with tunable properties // *Appl. Catal. B.* 2018. Vol. 237. P. 681–688. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.043>.

14. Химическая энциклопедия / редкол.: Кнунянц И.Л. и др. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
15. Athikomrattanakul U., Promptmas C., Katterle M., Schilde U. An orthorhombic polymorph of melaminium chloride hemihydrate // *Acta Cryst.* 2007. E63. o2154-o2156. doi:10.1107/S1600536807014791.
16. Финкельштейн А.И., Спиридонова Н.В. Химические свойства и молекулярное строение производных симм-гептазина // *Успехи химии.* 1964. Т. 33, № 7. С. 900–911. (In Russ.).
17. Jürgens B., Irran E., Senker J. et al. Melem (2.5.8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 10288–10300.
18. Мурьев Н.А., Левшенкова Л.Е., Синдицкий В.П., Левшенков А.И. Исследование термического распада натриевой и меламинаевой солей 5.5'-азотетразола // *Успехи в химии и химической технологии.* 2014. Т. 28, № 2. С. 84–88.
19. Салдин В.И., Савченко Н.Н., Игнатъева Л.Н., Машталяр Д.В. Синтез и исследование додекагидро-клозо-додекабората 2.4.6-триамин-1.3.5-триазина // *Вестн. ДВО РАН.* 2018. № 5. С. 56–65. DOI 10.25808/08697698.2018/201.5.008.
20. Zhang Y., Zhao H., Hu Z. et al. Protic Salts of High Nitrogen Content as Versatile Precursors for Graphitic Carbon Nitride: Anion Effect on the Structure, Properties, and Photocatalytic Activity // *Chempluschem.* 2015. Vol. 80 (7). P. 1139–1147. DOI: 10.1002/cplu.201500029.
21. Li L., Cruz D., Savateev A. et al. Photocatalytic cyanation of carbon nitride scaffolds: Tuning band structure and enhancing the performance in green light driven C S bond formation // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2018. Vol. 229. P. 249–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.065>.
22. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 54 с.

REFERENCES

1. Miller T.S., Jorge A.B., Suter T.M., Sella A., Corà F., McMillan P.F. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017;19(24):15613-16638.
2. Akhmedov V.M., Melnikova N.E., Akhmedov I.D. Synthesis, properties and application of polymeric carbon nitrides. *Russ. Chem. Bull.* 2017;66(5):782-807.
3. Stroyuk A.L., Raevskaya A.E., Kuchmy S.Ya. Photocatalytic Selective Oxidation of Organic Compounds in Graphitic Carbon Nitride Systems: A Review. *Theor. Exper. Chem.* 2019;55:147-172.
4. Bogomolov A.B., Kulakov S.A., Zinin P.V. i dr. Poluchenie fluorescentnykh kompozitnykh materialov na osnove grafitopodobnogo nitride ugleroda. *Optika i spektrokopiya.* 2020;128(7):910-913. (In Russ.).
5. Ba G., Huo T., Deng Q. et al. Mechanochemical synthesis of nitrogen-deficient mesopore-rich polymeric carbon nitride with highly enhanced photocatalytic performance. *ACS Sustain. Chem. Engin.* 2020;88(50):18606-18615. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06851>.
6. Huang J., Zhou C., Chu Z. et al. Single transition metal anchored C₉N₄ sheets as an efficient catalyst for CO oxidation: a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021;23(3):1868-1873. <https://doi.org/10.1039/D0CP05306F>.
7. Melissen S.T.A.G., Bahers T.L., Sautet P. et al. What does graphitic carbon nitride really look like? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021;23:2853-2859. <https://doi.org/10.1039/D0CP06063A>.
8. Zhao Y.C., Yu D.L., Zhou H.W. et al. Turbostatic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine. *J. Mater. Sci.* 2005;40:2645-2647.
9. Yang J. et al. Synthesis and characterization of nitrogen-rich carbon nitride nanobelts by pyrolysis of melamine. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2011;105:161-166.
10. Yan H., Chen Y., Xu S. Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H₂ production from water under visible light. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012;37:125-133. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.072.
11. Shen J., Yang H., Shen Q. et al. Template-Free Synthesis of Three-Dimensional Nanoporous Bulk Graphitic Carbon Nitride with Remarkably Enhanced Photocatalytic Activity and Good Separation Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015;15:2611-2618.
12. Barrio J., Shalom M. Photoactive carbon nitride from melamine hydrochloride supramolecular assembly. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018;73:78-82. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.04.015>.

13. Barrio J., Grafmüller A., Tzadikov J., Shalom M. Halogen-hydrogen bonds: A general synthetic approach for highly photoactive carbon nitride with tunable properties. *Appl. Catal. B*. 2018;237:681-688. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.043>
14. Knunyanc I.L. i dr. (eds). *Khimicheskaya enciklopediya*. M.: Sovetskaya enciklopediya, 1988. T. 1. 623 p. (In Russ.).
15. Athikomrattanakul U., Promptmas C., Katterle M., Schilde U. An orthorhombic polymorph of melaminium chloride hemihydrates. *Acta Cryst.* 2007;(E63):o2154-o2156. doi:10.1107/S1600536807014791.
16. Finkel'shtein A.I., Spiridonova N.V. Khimicheskie svoistva i molekuliarnoe stroenie proizvodnykh simm-geptazina. *Uspekhi khimii*. 1964;33(7):900-911. (In Russ.).
17. Jürgens B., Irran E., Senker J. et al. Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 2003;125:10288-10300.
18. Murylov N.A., Levshenkova L.E., Sinditskii V.P., Levshenkov A.I. Issledovanie termicheskogo raspada natrievoi I melaminovoi soli 5,5'-azotetrazola. *Uspekhi v himii I khimicheskoi tehnologii*. 2014;28(2):84-88. (In Russ.).
19. Saldin V.I., Savchenko N.N., Ignat'eva L.N., Mashtalyar D.V. Sintez I issledovanie dodekagidroklozo-dodekaborata 2,4,6-triamin-1,3,5-triazina. *Vestnik DVO RAN*. 2018;(5):56-65. DOI 10,25808/08697698.2018/201.5.008. (In Russ.).
20. Zhang Y., Zhao H., Hu Z. et al. Protic Salts of High Nitrogen Content as Versatile Precursors for Graphitic Carbon Nitride: Anion Effect on the Structure, Properties, and Photocatalytic Activity. *Chempluschem*. 2015;80(7):139-1147. doi: 10.1002/cplu.201500029.
21. Li L., Cruz D., Savateev A. et al. Photocatalytic cyanation of carbon nitride scaffolds: Tuning band structure and enhancing the performance in green light driven C S bond formation. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2018;229:249-253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.065>.
22. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. M.: MGU im. M.V. Lomonosova, 2012. 54 p. (In Russ.).