

Химия

УДК 547.491.8+547.872

Г. В. АКОПЯН, Р. А. КАРАМЯН, С. К. ГРИГОРЯН, М. Л. ЕРИЦЯН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ С СОЛЯМИ Co(II) И Ni(II)

Исследованы реакции между моно- и диметилломочевинной и хлоридами металлов Co(II), Ni(II). Синтезированные соединения исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементным анализом, дериватографией, а также измерена их магнитная восприимчивость.

Из серии сообщений об исследованиях комплексов мочевины и ее производных с солями металлов постоянной и переменной валентности следует отметить работы авторов [1–4].

В литературе практически отсутствуют работы по комплексам монометилломочевинной (мММч) и диметилломочевинной (дММч) с металлами переменной валентности. В связи с этим нами на основе моно- и диметиллольных производных мочевины и хлоридов Co(II), Ni(II) получены эмпирические формулы следующих комплексов: $(\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{O})_2\text{Ni}$ (I); $(\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{O})_2\text{Co}$ (II); $(\text{HOCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{O})_2\text{Ni}$ (III); $(\text{HOCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{O})_2\text{Co}$ (IV), которые исследованы ИК-, ЯМР-спектроскопией, дериватографией и элементным анализом. С целью определения координационного числа центральных ионов металлов в комплексах измерены их магнитная восприимчивость и магнитные моменты.

Независимо от природы центрального иона металла на ИК-спектрах комплексов обнаружено четкое смещение полосы поглощения группы $=\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{}$ с 1420 до 1390см^{-1} . Из-за координации $>\text{C}=\text{O}$ группы с ионами металлов также имеет место смещение поглощения данной группы с 1685 до 1630см^{-1} . 820 и 840см^{-1} соответствуют валентным колебаниям Co–O и Ni–O. На спектрах ЯМР комплексных соединений имеются две области протонного сдвига при 4,2 и 4,35 м.д., относящиеся к водороду группы $-\text{CH}_2-$. Следует отметить, что сдвиг протонов гидроксильной группы в ди- или монометилломочевине проявляется при 4,85–5,03 м.д. В комплексах с диметилломочевинной наблюдается сдвиг только одной гидроксильной группы. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии метилломочевинной с хлоридами металлов участвует гидроксильная группа, и ее водород замещается металлом, образуя, как указывалось выше, связи Ni–O или Co–O. В ЯМР-спектрах комплексов имеются также две области сдвига группы $>\text{NH}$ при 6,46–6,50

м.д. и 6,59–6,65 м.д. (в ди- и монометилломочевинах сдвиг протонов группы >NH имеет место при 6,54–6,53 м.д.). Образование дуплета протонного сдвига группы >NH в комплексах можно отнести к частичной ее координации с центральным ионом металла.

Спектральные данные и результаты элементного анализа комплексов I–IV приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические данные соединений I–IV

| Комплексы | ИК-спектры, $\nu, \text{см}^{-1}$ | ЯМР-спектры, $\delta, \text{м.д.}$ | Цвет | Элементный состав, % найденно вычислено | | | |
|-----------|--|---|----------------|---|-------------|---------------|---------------|
| | | | | С | Н | N | М |
| I | 845(Ni–O), 1385(=N–CO–N), 1180(C–NH), 1635(>C=O), 2980(–CH ₂ –), 3380(–NH ₂) | 4,2–4,35 и 4,43–4,57 τ(4H; 2>NCH ₂ O–) 6,46–6,5 и 6,59–6,56 σ(2H; 2>NH) 5,58–5,67 σ(4H; 2–CO–NH ₂) | Светло-зеленый | 20,00 20,25 | 4,5 4,22 | 23,4 23,63 | 24,7 24,89 |
| II | 820(Co–O), 1390(=N–CO–N), 1185(C–NH–), 1635(>C=O), 2985(–CH ₂), 3390(–NH ₂) | 4,25–4,35 и 4,4–4,6 τ(4H; 2>NCH ₂ O–) 6,46–6,5 и 6,57–6,68 σ(2H; 2>N–H) 5,6–5,65 σ(4H; 2–CO–NH ₂) | Сиреневый | 20,6 20,25 | 4,5 4,22 | 23,8 23,63 | 24,8 24,89 |
| III | 840(Ni–O), 1380(=N–CO–N), 1180(C–NH–), 1635(>C=O), 2980(–CH ₂ –), 3400(–OH), 3300(–NH) | 4,3–4,34 и 4,44–4,54 τ(8H; 4 >NCH ₂ O–) 6,44–6,54 и 6,6–6,65 σ(4H; 4>N–H) 4,85–5,03 τ(2 H; –OH) | Светло-зеленый | 24,6 24,24 | 4,9 4,71 | 18,5 18,85 | 19,6 19,86 |
| IV | 820(Co–O), 1380(=N–CO–N), 1195(C–NH–), 1635(>C=O), 2950–2980(–H ₂), 3400(–OH), 3300(–NH) | 4,26–4,35 и 4,43–4,55 τ(8H; 4 >NCH ₂ O–) 4,84–5,05 τ(2H; –OH) 6,44–6,56 и 6,6–6,7 σ(4H; 4 >N–H) | Сиреневый | 24,1 24,24 | 4,5 4,71 | 19,0 18,85 | 19,7 19,86 |

Магнитные моменты комплексов I–IV определены методом Фарадея [5]. Эффективные магнитные моменты вышеуказанных комплексов определяли по формуле

$$\mu_{\text{эф}} = 2,84 \sqrt{(\chi_g M + \Delta\chi_M)(T \pm \theta)},$$

где χ_g – удельная магнитная восприимчивость, M – молекулярная масса комплекса, $\Delta\chi_M$ – мольная диамагнитная поправка, T – абсолютная температура, θ – величина, имеющая размерность температуры [5].

$\Delta\chi_M$ для лигандов мММч и дММч определяли по методу Паскаля согласно [5]: $\Delta\chi_{\text{мММч}} = 63,7 \cdot 10^{-6}$; $\Delta\chi_{\text{дММч}} = 77,9 \cdot 10^{-6}$.

Зависимость χ_g комплексов Co(II), Ni(II) с мММч и дММч от T .

представлена в табл. 2.

Таблица 2

| Т, К | $\chi_g \cdot 10^6$ | | | |
|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Ni(МММч) ₂ | Ni(ДММч) ₂ | Co(МММч) ₂ | Co(ДММч) ₂ |
| 77 | 36,468 | 42,16 | 39,396 | 45,228 |
| 100 | 31,225 | 33,645 | 34,652 | 35,168 |
| 150 | 19,766 | 17,164 | 24,528 | 22,245 |
| 200 | 14,22 | 13,768 | 20,123 | 18,641 |
| 240 | 12,44 | 9,72 | 17,315 | 14,264 |
| 300 | 8,644 | 5,625 | 13,218 | 9,125 |

Мольная магнитная восприимчивость (χ_M) определена согласно [5]:

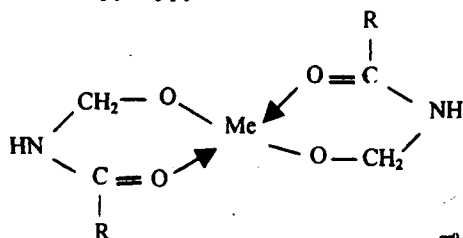
$$\chi_M = \chi_g M \Delta \chi.$$

Численные значения χ_M и $\mu_{эф}$ представлены в табл. 3.

Таблица 3

| Комплекс | Ni(МММч) ₂ | Ni(ДММч) ₂ | Co(МММч) ₂ | Co(ДММч) ₂ |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\chi_M \cdot 10^6$ | 2048,6 | 1670,5 | 3132,6 | 2710,12 |
| $\mu_{эф}$ | 2,23 | 2,01 | 2,75 | 2,56 |

На основании спектральных данных, результатов элементного анализа и численных значений эффективного магнитного момента можно представить структуру хелатных комплексов I–IV:

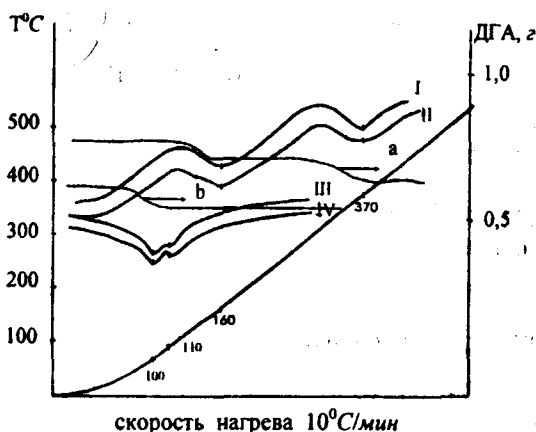


Me=Ni, Co;
R=–NH₂, –NHCH₂OH.

Проведены термогравиметрические исследования комплексов I–IV, данные которых приведены на рисунке.

Из рисунка следует, что независимо от природы центрального иона металла при температурах 160 и 370°C на кривых I и II наблюдаются резко выраженные эндотермы и потеря массы 2,5% и 4,1% (а) соответственно от исходных навесок комплексов I и II.

Потеря массы объясняется межмолекулярной конденсацией в лигандах между группами –NH₂ комплексов I и II (см. схему):



Термограммы соединений I–IV. I – Ni(МММч)₂; II – Co(МММч)₂; III – Ni(ДММч)₂; IV – Co(ДММч)₂.

Потери в массе комплексов I–II (а), III–IV (б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer F., Pritzkow H. – Chem. soc., 1998, № 15, p. 1555.
2. Палкина К.К., Кузьмина Н.Е., Орлова В.Т., Кондахова И.В. – Ж. неорг. химии, 1996, т. 41, № 10, с. 1656.
3. Венковский Н.У., Ванина Г.Е., Молодкин А.К., Ежов А.И., Кузнецов С.Я. Деп. в ВИНТИ, 06.04.98, № 1018–В.98.
4. Прокуев В.А., Заплышний В.В. – Ж. неорг. химии., 1998, т. 43, № 5, с. 810.
5. Селвуд П. Магнетохимия. М.: ИЛ, 1968.
6. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л.: Химия, 1964, с. 380

Գ. Վ. ՀԱՎՈՅԱՆ, Ռ. Ա. ԶԱՐԱՄՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ

ՄԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՄԵԹԻԼՈԼԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Co(II) -Ի ԵՎ Ni(II) -Ի ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել են մոնո-, դիմեթիլոլմիզանյութի և Co(II) , Ni(II) մետաղների քլորիդների միջև ռեակցիաները: Միմեթիլոլմիզանյութի միացությունները ուսումնասիրվել են ԻԿ- և ՄՄՆ-սպեկտրասկոպիկ, էլեմենտների անալիզի, դերիվատոգրաֆիայի մեթոդներով: Չափվել է նաև նրանց մագնիսական ընկալունակությունը:

G. V. HAKOBYAN, R. A. KARAMYAN, S. K. GRIGORYAN, M. L. YERITSYAN

INTERACTIONS OF METHYLOL DERIVATIVES OF UREA
WITH Co(II) AND Ni(II) SALTS

Summary

The reaction between mono- and dimethylolurea with chlorides of metals Co(II) , Ni(II) has been explored. The synthesized connections were investigated by the UR-, NMR-spectrum methods of analysis of elements, and also their magnetic susceptibility is measured.