

Химия

УДК 547.49/8+547.872

Ր. Ր. ԿԱՐԱՍԵՏՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՕՅԱՆ, Ր. Ա. ԿԱՐԱՄՅԱՆ, Ա. Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՇՅԱՆ

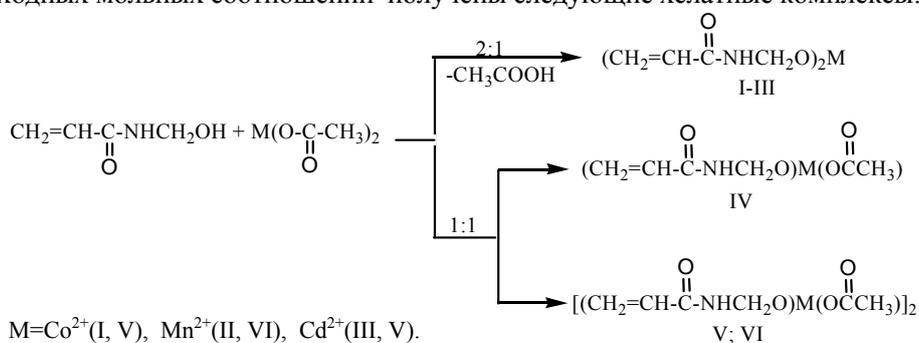
ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
 МОНОМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДА

Исследовано комплексообразование между ацетатами ионов металлов Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} и монометилолакриламидом. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементным анализом изучены состав и примерные структуры образовавшихся хелатных комплексов. Посредством измерения магнитной восприимчивости комплексов определены их эффективные магнитные моменты, что дало возможность определить также координационные числа ионов металлов в соответствующих комплексах.

Полимеробразующие по свободно-радикальному механизму хелатные комплексы интересны тем, что полимеры на их основе не только отличаются высокими физико-механическими и тепло-физическими свойствами, но и проявляют каталитическую активность как в органическом синтезе, так и в различных ферментативных процессах [1–6]. В литературе известны металлоорганические мономеры σ, π -типа и полимеры на их основе, которые могут быть использованы при разработке композиций различного назначения [7, 8].

Особый интерес представляют металлоорганические мономеры, лиганды которых являются производными акриловой кислоты и акриламида [9, 10].

Нами поставлена задача на основе метилольных производных акриламида и некоторых ионов металлов переходной валентности получить реакционноспособные, полимеризационноспособные хелатные комплексы, имеющие практическое значение. В результате реакций между метилольными производными акриламида и ацетатами Co^{2+} , Mn^{2+} и Cd^{2+} в зависимости от их исходных мольных соотношений получены следующие хелатные комплексы:



Результаты физико-химических анализов комплексов I–VI представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические данные комплексов I–VI

Комплексы	Цвет	T _{пл} , °C	ИК-спектры, ν, см ⁻¹	ПМР-спектры, δ, м.д.	Элементный состав, % найденно/вычислено				Молекулярная масса, найденно вычислено
					C	H	N	M	
I	светло-розовый	250±3	820 (Co–O), 1185 (C–NH), 1650 (CH ₂ =CH), 1665 (C=O)	4,25–4,33 и 4,4–4,58 д (4H, 2NCH ₂); 5,74–5,96 с (2H, 2CH); 5,07–5,27 м (4H, 2CH ₂); 6,41–6,48 с (2H, 2NH)	<u>37,2</u> 37,06	<u>4,6</u> 4,63	<u>10,9</u> 10,81	<u>22,7</u> 22,78	<u>250±15,0</u> 259,0
II	темно-коричневый	150±2	750 (Mn–O), 1180 (C–NH), 1645 (CH ₂ =CH), 1670 (C=O)	4,28–4,33 и 4,42–4,59 д (4H, 2NCH ₂); 5,7–5,97 с (2H, 2CH); 5,08–5,31 м (4H, 2CH ₂); 6,42–6,47 с (2H, 2NH)	<u>37,5</u> 37,66	<u>4,8</u> 4,71	<u>11,1</u> 10,98	<u>21,8</u> 21,55	<u>250±15,0</u> 254,93
III	белый	130±2	620 (Cd–O), 1180 (C–NH), 1650 (CH ₂ =CH), 1660 (C=O)	4,27–4,32 и 4,4–4,57 д (4H, 2NCH ₂); 5,75–5,96 с (2H, 2CH); 5,06–5,28 м (4H, 2CH ₂); 6,41–6,49 с (2H, 2NH)	<u>30,6</u> 30,73	<u>3,9</u> 3,84	<u>8,7</u> 8,96	<u>35,8</u> 35,98	<u>300±20,0</u> 312,4
IV	белый	150±2	650 (Cd–O), 1170 (C–NH), 1645 (CH ₂ =CH), 1668 (C=O), 1720 (–COO), 2900 (–CH ₃)	1,1–1,21 с (3H, CH ₃); 4,3–4,34 и 4,43–4,51 д (4H, 2NCH ₂); 5,74–5,85 с (2H, 2CH); 5,07–5,27 м (4H, 2CH ₂); 6,42–6,47 с (2H, 2NH)	<u>26,6</u> 26,53	<u>3,27</u> 3,31	<u>5,3</u> 5,16	<u>41,5</u> 41,41	<u>265±20,0</u> 271,4
V	розовый	230±5	810–820 (Co–O), 1180 (C–NH), 1648–1655 (CH ₂ =CH), 1660 (C=O), 1725–1740 (–COO)	1,1–1,23 с (6H, 2CH ₃); 4,31–4,35 и 4,4–4,57 д (4H, 2NCH ₂); 5,71–5,96 с (2H, 2CH); 5,07–5,28 м (4H, 2CH ₂); 6,42–6,48 с (2H, 2NH)	<u>33,2</u> 33,03	<u>4,3</u> 4,13	<u>6,4</u> 6,42	<u>27,1</u> 27,06	<u>430±20,0</u> 436
VI	коричневый	205±3	740 (Mn–O), 1180 (C–NH), 1655 (CH ₂ =CH), 1660–1670 (C=O), 1730–1740 (–COO), 2900 (–CH ₃)	1,11–1,18 с (6H, 2CH ₃); 4,32–4,36 и 4,47–4,58 д (4H, 2NCH ₂); 5,74–5,96 с (2H, 2CH); 5,07–5,27 м (4H, 2CH ₂); 6,42–6,48 с (2H, 2NH)	<u>26,4</u> 26,53	<u>3,45</u> 3,31	<u>5,3</u> 5,16	<u>41,3</u> 41,41	<u>530±20,0</u> 542,8

Зависимость удельной магнитной восприимчивости комплексов I–IV от температуры приводится в табл. 2 (MAM – монометилоакриламид, АЦ – ацетаты).

Магнитные моменты комплексов I–IV определены методом Фарадея [11], а эффективные магнитные моменты – по формуле

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

где M – молекулярная масса, $\Delta\chi_M$ – мольная диамагнитная поправка, T – абсолютная температура, θ – величина, имеющая размерность температуры [11]. $\Delta\chi_M$ для лиганда MAM и Ац определены по методу Паскаля [12]:

$$\Delta\chi_M^{\text{MAM}} = 85,4 \cdot 10^{-6}, \quad \Delta\chi_M^{\text{АЦ}} = 102,5 \cdot 10^{-6}.$$

Таблица 2

Удельная магнитная восприимчивость χ_g комплексов I–IV

№	Т, К	$\chi_g \cdot 10^6$			
		Co(MAM) ₂ I	[Co(MAM)(Ac)] ₂ III	Mn(MAM) ₂ II	[Mn(MAM)(Ac)] ₂ IV
1	77	44,8	50,3	42,5	48,6
2	100	34,5	41,7	34,2	37,2
3	150	21,8	33,8	25,1	26,3
4	200	17,6	22,7	18,2	18,4
5	240	13,7	18,2	10,3	14,3
6	300	8,8	15,1	7,5	10,2

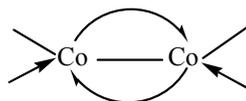
Примечание: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NHCH}_2\text{O} -$ (MAM); $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O}^-$ (Ac).

Из табл. 2 следует, что χ_g приведенных комплексов подчиняются закону Кюри–Вейса $\chi_g = \frac{C}{T \pm \theta}$, где C – постоянная Кюри, а θ определяется по уравнению $\theta = \frac{\chi_{g1}T_1 - \chi_{g2}T_2}{\chi_{g1} - \chi_{g2}}$, где χ_{g1} и χ_{g2} – удельные магнитные восприимчивости при температурах T_1 и T_2 соответственно. Для определения θ использовались значения χ_g при 240 и 300 К. Численные значения θ , χ_M и $\mu_{эф}$ комплексов I, II и V, VI приводятся в табл. 3.

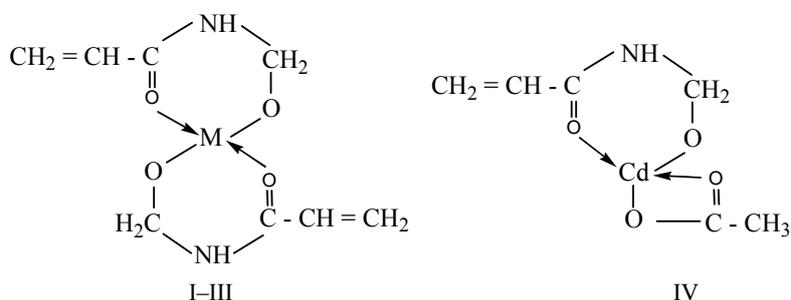
Таблица 3

Параметры	Co(MAM) ₂	[Co(MAM)(Ac)] ₂	Mn(MAM) ₂	[Mn(MAM)(Ac)] ₂
	I	V	II	VI
θ	132,24	-52,26	79,28	90,73
χ_M	2364,6	6673,0	1997,4	4453,57
$\mu_{эф}$	2,84	1,653	2,47	3,72

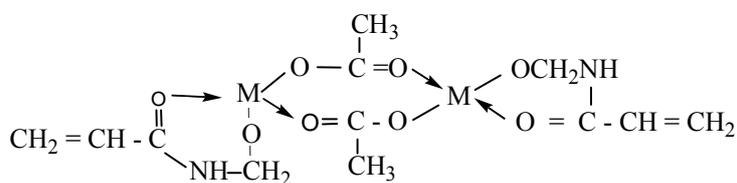
Как следует из табл. 3, отрицательное значение магнитной восприимчивости и относительно низкие значения $\mu_{эф}$ для комплекса [Co(MAM)(Ac)]₂, по-видимому, связаны со склонностью к спариванию свободных электронов d -орбитали Co^{2+} , в результате чего может образоваться хелатный димер со следующей примерной структурой:



На основании ИК-, ПМР-спектроскопических, криоскопических данных и результатов определения магнитной восприимчивости комплексов I–IV их примерную структуру можно представить следующим образом:



M=Co²⁺ (I); Mn²⁺ (II); Cd²⁺ (III)



M=Co²⁺ (V); Mn²⁺ (VI).

Экспериментальная часть. ИК-спектры комплексов сняты на спектрофотометре Spekord-75 IR, ПМР-спектры – на приборе Varian Mercury-300. В качестве растворителя использован ДМСО. Использованы Co(CH₃COO)₂, Cd(CH₃COO)₂ и Mn(CH₃COO)₂ марки ч.д.а. Монометилолакриламид синтезирован согласно [13]. Молекулярная масса комплексов I–IV определена криоскопическим методом [14], в качестве растворителя использована дистиллированная вода ($K=1,863$):

$$M = K \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \frac{10^3}{\Delta T},$$

где m_1 и m_2 – массы комплекса и растворителя соответственно, ΔT – температура замерзания раствора и растворителя, K .

Синтез комплексов I (или II, или III). В массе при обеспечении идеального перемешивания при температуре 80–85⁰С в течение 40–45 мин проводят реакцию между 0,02 моль Co(CH₃COO)₂ (или Cd(CH₃COO)₂, или Mn(CH₃COO)₂) и 0,042 моль МАМ. В процессе взаимодействия наблюдается полная гомогенизация реакционной массы. Об окончании реакции судят на основании определения рН реакционной среды, после чего реакционную массу промывают смесью этилацетат–ацетон (1:1), затем чистым ацетоном и хлороформом. Сушат под вакуумом (1,5–2 мм рт.ст.) при 75–80⁰С до постоянной массы. Выход, %: I – 58,0; II – 63,0; III – 68,5.

Синтез комплексов IV (или V, или VI). Синтез, взаимодействие, выделение и сушку комплексов IV–VI проводят аналогично комплексам I–III только с той разницей, что взаимодействуют 0,02 моль Cd(CH₃COO)₂ (или Co(CH₃COO)₂, или Mn(CH₃COO)₂) с 0,021 моль МАМ. Выход, %: IV – 59,5; V – 53,0; VI – 47,8.

Комплексы I–VI растворяются в воде, ДМФА, ДМСО и частично в этиловом спирте.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Simionescu Cr., Lixandru T., Tataru L.** J. Organometal Chem., 1982, v. 238, № 4, p. 363.
2. **Gressier J.C., Levesgue Cr., Patin A.** Polemer: Bull., 1982, v. 8, № 2-4, p. 55.
3. **Macomber D.V., Rauch M.D., Jayarman T.V.** J. Organometal Chem., 1981, v. 205, № 3, p. 353.
4. **Савостьянов В.С., Помогайло А.Д.** Комплексные металлоорганические катализаторы. Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1983, вып. 8, сер. II, с. 46.
5. **Кочин Д.А.** Обрастание и биокоррозия в водной среде. М.: Наука, 1981, с. 164.
6. **Мищенко В.Ф., Зубов В.П., Еременко Ю.В.** Высокомолекулярное соединение, 1985, т. 27Б, № 5, с. 341.
7. **Belerowian M., Hetper J., Olkowska J.** J. Thermal Anal., 1977, v. II, № 1, p. 101.
8. **Gronowski A., Wojtczan Z.** J. Thermal Anal., 1983, v. 26, № 1, p. 233.
9. **Акопян Г.В., Карамян Р.А., Ерицян М.Л.** Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, № 3-4, с. 496.
10. **Селвуд П.** Магнетохимия. М.: ИЛ, 1968.
11. Современная химия координационных соединений. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Чиркинса. М.: ИЛ, 1963.
12. **Акопян Г.В.** Химический ж. Армении, 2009, т. 62, № 1-2, с. 228.
13. **Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.** Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Ռ. Ռ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ր. Ա. ԶԱՐԱՄՅԱՆ,
Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՅՅԱՆ

ԽԵՆՏԱՏՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐ ՄՈՆՈՄԵԹԻԼՈԼԱԿՐԻԼԱՄԻՈԼ
ՀԻՄԲԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել է մոնոմեթիլոլ ակրիլամիդի և Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} մետաղների իոնների ագետատների միջև կոմպլեկսագոյացումը: Ստացված խելատային կոմպլեքսների բաղադրությունը և մոտավոր կառուցվածքը ուսումնասիրվել է ԻԿ և ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիկ և տարրերի անալիզի եղանակով: Կոմպլեքսների մագնիսական ընկալունակության չափման միջոցով որոշվել է նրանց մագնիսական էֆեկտիվ մոմենտները, որը հնարավորություն տվեց որոշել մետաղների իոնների կոորդինացիոն թվերը համապատասխան կոմպլեքսներում:

R. R. KARAPETYAN, K. A. MARTIROSYAN, R. A. KARAMYAN,
H. G. KHACHATRYAN, M. L. ERITSYAN

CHELATE COMPLEXES BASED ON ACRYLAMIDE MONOMETHILOL

Summary

Formation of complex acetates of metal ions Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} and monomethylolacrilamidom has been studied. By methods of IR, NMR spectroscopy and element analysis composition and structure of the rough formed chelate complexes are investigated. By measuring the magnetic moments are defined, which made it possible to determine also the coordination numbers of metal ions in the appropriate complexes.