

ХЕЛАТНЫЕ ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

М. Л. ЕРИЦЯН, Э. П. САФАРЯН и С. Н. АВАКЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 15 XII 1975

Исследовано комплексообразование диаллилизотиоцианурата с солями металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} . Методом ИК спектроскопии установлены вероятные структурные формулы комплексов.

Табл. 3, библиографических ссылок 4.

Данная работа посвящена получению хелатных комплексов симметричных триазинов с переходными металлами. Комплексообразование исследовалось на примере взаимодействия натриевой соли диаллилизотиоцианурата (Na-ДАИЦ) с хлоридами металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} в диметилформамиде (ДМФА). В процессе взаимодействия Na-ДАИЦ с хлоридами Ni^{2+} и Co^{2+} наблюдалось изменение окраски реакционной среды (для Ni^{2+} от золотистого к розовому, для Co^{2+} от синего к темно-фиолетовому). В случае реакции Na-ДАИЦ с хлоридами Cr^{3+} и Cd^{2+} изменения окраски не наблюдалось; для Cr^{3+} зеленая окраска, а для Cd^{2+} бесцветность оставались без изменения до завершения реакции.

Структура полученных комплексов изучалась методом ИК спектроскопии. Для комплексов соответствующие области поглощения M—O связи приведены в табл. 1.

Таблица 1

Области поглощения M—O связи соответствующих металлов, точки плавления и растворимости комплексов

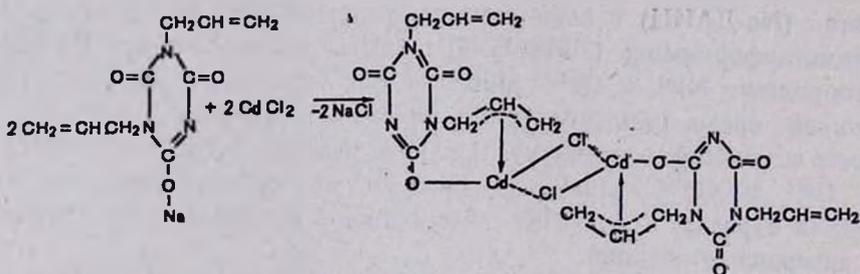
Наименование комплексов	$\nu_{\text{M-O}}, \text{см}^{-1}$	Т. пл., °C	Растворимость комплексов
(ДАИЦ) ₂ Co	600	98—99	Ацетон, толуол, циклогексанон, хлорбензол, спирт, ДМФА, диметилсульфоксид
(ДАИЦ) ₂ Ni	550	210—211	Циклогексанон, ацетон, спирт, диметилсульфоксид, ДМФА
[(ДАИЦ)Cd] ₂ Cl ₂	557	162—163	Спирт, ДМФА
(ДАИЦ) ₂ Cr	600	127—128	Ацетон, ДХЭ, хлорбензол, спирт, диметилсульфоксид, ДМФА

Данные ИК спектров (поглощение в области 935 см^{-1}) показывают отсутствие координации аллильных групп в *с.и.м.*-триазиновом цикле с Ni^{2+} , Co^{2+} и Cr^{3+} . Однако в случае Cd^{2+} наблюдается смещение полосы поглощения ($935\text{--}920 \text{ см}^{-1}$), по-видимому, за счет координации металла с аллильной группой. Для комплексов ДАИЦ с Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} обнаружено смещение полос поглощения суммарных валентных колебаний для групп >C=N- и >C=O до $1600\text{--}1685 \text{ см}^{-1}$. Область поглощения указанных групп в Na-ДАИЦ находится в пределах $1580\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$. Последнее говорит о том, что местом координации является либо иминный азот, либо карбонильная группа.

Вероятную структуру диаллилизотиоциануратных комплексов металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} можно представить как $(\text{ДАИЦ})_n\text{M}$ (где $n=2, 3$; $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Cr^{3+}).

Методом элементного анализа установлено наличие 8,9% хлора в составе Cd^{2+} -комплекса, что говорит в пользу замещения одного атома хлора ДАИЦ.

Структуру Cd^{2+} комплекса можно предположительно представить в виде



Экспериментальная часть

Na-ДАИЦ получен по методу [1]. ДМФА очищали по методу [2]. Структуры полученных комплексов исследовались на ИК спектрометре UR-20. Элементный анализ на С, Н, N проводился по методу [3]. Содержание соответствующих металлов (Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Cr^{3+}) в комплексе определялось по методу [4].

Взаимодействие Na-ДАИЦ с хлоридами металлов проводилось в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником. Условия проведения синтеза комплексов приводятся в табл. 2.

Ni -комплекс ДАИЦ отделяли от исходных смесей растворением в ацетоне (NiCl_2 и Na-ДАИЦ не растворяются в ацетоне). Затем фильтровали и фильтрат выпаривали при 54° с последующим выделением ДАИЦ комплекса.

Со-комплекс ДАИЦ хорошо растворим в хлорбензоле, что и было использовано для экстрагирования комплекса от примесей. После экстракции отгонкой в вакууме (при 2 мм рт. ст., 50°) был удален хлорбензол, в результате получено комплексное соединение синего цвета.

Таблица 2

Условия синтеза комплексов

Хлориды металлов	Соотношение Na-ДАИЦ/Х*	Время проведения реакции, час	Выход комплексов, %	Температура проведения реакции, °С
CoCl ₂	2	3,5—4	75	30÷35
NiCl ₂	2	2,5—3	80	22÷120
CdCl ₂	1	4,5—5	87	60÷65
CrCl ₃	3	3—4	78	22÷25

* Х — хлорид соответствующих металлов.

Cd- и Cr-комплексы ДАИЦ отделяли от примесей растворением в метиловом спирте (в котором они хорошо растворяются при слабом нагревании), после отфильтровывания осадка фильтрат охлаждали сухим льдом, что приводило к высаживанию комплекса, который отфильтровывали от метилового спирта (табл. 3).

Таблица 3

Результаты элементного анализа комплексов

Наименование комплексов	С, %		N, %		H, %		M, %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
(ДАИЦ) _n CoCl _m	45,0	45,4	16,7	17,0	4,4	4,2	11,8	12,4
(ДАИЦ) _n NiCl _m	44,9	45,4	16,8	17,0	3,8	4,2	11,9	12,4
(ДАИЦ) _n CrCl _m	46,9	47,4	17,8	18,2	4,2	4,6	7,1	7,6
(ДАИЦ) _n CdCl _m	29,8	30,3	11,0	11,5	2,3	2,8	31,0	31,5

ԴԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ԽԵԼԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Է. Պ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ և Ս. Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիալիլիզոցիանուրատի կոմպլեքսագոյացումը Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} և Cr^{3+} կատիոնների հետ: Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հաստատված է $M-O$ կապի առկայությունը և իզոցիանուրատի ալիլային խմբի կոորդինացիան Cd^{2+} -ի հետ:

Ցույց է տրված Cd-ի կոմպլեքսային միացությունների միջուկային կառուցվածք ունենալը:

CHELATE COMPLEXES OF DIALLYLIZOCYANURATE

M. L. YERITSIAN, E. P. SAFARIAN and S. N. AVAKIAN

The complex formation of diallylizocyanurate with Co, Cd, Ni and Cr has been investigated. The structural formulas of *simm*-triazine chelates have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. И. Човник, Э. Н. Пазенко, К. А. Корнео, К. К. Хоменкова, ЖОХ, 1, 1742 (1965).
2. C. D. Ritchie, G. A. Skinner, V. G. Badding, J. Am. Chem. Soc., 89, 2069 (1967).
3. Количественный микроэлементарный анализ органических соединений, Армянский Госиздат, 1963, стр. 63, 110.
4. В. Н. Алексеев, Курс качественного химического полумикроанализа, Изд. «Химия», 1973, стр. 363, 364, 442, 369.