

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БИУРЕТА
И КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

И. Н. СИРЕКАНЯН, Э. П. САФАРЯН, С. С. ГЕВОРКЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна, Ереван

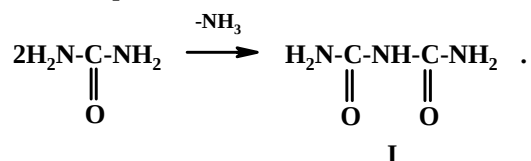
Институт полимерных клеев Республики Армения, Ванадзор

Поступило 26 VI 2006

Синтезированы натриевая соль биурета и его метилольные производные. На основе хлоридов Ni(II), Co(II) и Cu(II) получены комплексные соединения хелатного типа. Исследованы структура и состав полученных соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Образование биурета из мочевины в интервале температур 150-160°C происходит довольно быстро [1]:



В литературе имеется ограниченная информация по производным биурета [2]. В синтетическом отношении интерес к биурету, прежде всего, обусловлен тем, что наличие амидных и имидных групп в его молекуле позволяет проводить целенаправленный синтез целого ряда соединений прикладного значения.

Ставилась задача провести синтез новых производных биурета и получить хелатные комплексы на их основе, содержащие ионы металлов переменной валентности – Ni(II), Co(II) и Cu(II).

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений II-IX сняты на спектрофотометре “UR-20” ПМР спектры – на приборе “Mercury-300”.

Содержание металлов в вышеуказанных соединениях определено атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре модели ,AAS-3b (Германия).

Использовали NiCl_2 , CoCl_2 , и CuCl_2 марки “х.ч.” а также 38% водный раствор формальдегида. Очистка малеинового ангидрида (МА) проведена сублимацией (т. пл. 60°C).

Натриевая соль биурета (II). 3,09 г (0,03 моля) биурета смешивали с 100 мл воды, прибавляли 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1,55 моль/л и при перемешивании нагревали смесь до 85-90°C. Получается однородная прозрачная масса. Затем выпаривали воду, а белое кристаллическое вещество многократно промывали этиловым спиртом и сушили под вакуумом 1,5-2,5 мм рт ст до постоянной массы при 75-80°C. Выход 95%.

Натриевая соль бисметилолбиурета (III). Смешивали 3,75 г (0,03 моля) соединения II, 10 мл 38% водного раствора формальдегида, 20 мл дистиллированной воды и при перемешивании поднимали температуру смеси до 85-90°C до получения прозрачной гомогенной массы. Затем под вакуумом (10÷15 мм рт ст) при 50-55°C отгоняли воду, прозрачную матового оттенка массу многократно промывали водой, этиловым спиртом и ацетоном, после чего сушили под вакуумом (1,5(2 мм рт ст) при 85-90°C до постоянной массы. Выход 84%.

Бисметилолбиуретовые хелатные комплексы Ni(II) , Co(II) и Cu(II) (IV-VI). 3,7 г (0,02 моля) соединения III растворяют в 25 мл диметилформамида (ДМФА). При перемешивании реакционной массы температуру доводят до 120-125°C и при этой температуре продолжают перемешивание 3÷3,5 ч. В процессе реакции наблюдается выделение белых кристаллов поваренной соли.

В случае NiCl_2 реакционная масса окрашивается в зеленый, CoCl_2 – в коричневый, NiCl_2 – в голубой цвет.

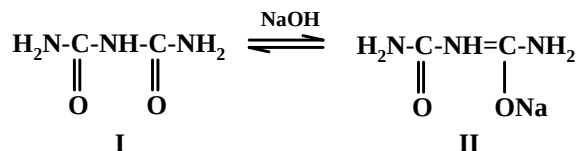
После завершения реакции под вакуумом (1,5÷2 мм рт ст) при 80-85°C отгоняли ДМФА и осадок многократно промывали водой, этиловым спиртом и ацетоном, затем сушили под вакуумом (1,5÷2 мм рт ст) при 89-90°C до постоянной массы.

Комплексы вышеуказанных металлов частично растворяются в ДМФА, ДМСО и воде. Выход: 50,0; 48,0 и 59,0% соответственно для IV, V и VI.

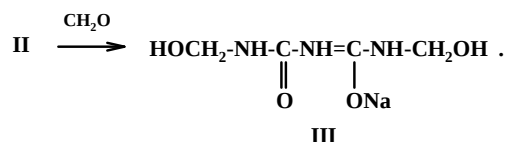
Хелатные комплексы с концевыми карбоксильными группами (VII-IX). 4,8 г (0,0125 моля) соединения IV (V или VI), 3-4 мл ДМФА и 5,5 г (0,056 моля) МА при температуре 55-60°C интенсивно перемешивали до однородной массы. Затем многократно промывали этиловым спиртом и ацетоном. После чего каждое соединение в отдельности растворяли при нагревании (до 55°C) в водном растворе щелочи (содержание щелочи в воде должно быть не более 0,05 моля). Отфильтровывали и при перемешивании добавляли к фильтрату водный раствор соляной кислоты, содержащий 0,05 моля HCl . При этом наблюдается осаждение соответствующих комплексов. Их отфильтровывают, осадок промывают ацетоном и сушат под вакуумом (1,5÷2 мм рт ст) до постоянной массы. Выход 35,0; 30,5 и 41,5% соответственно для VII, VIII и IX.

Результаты и их обсуждение

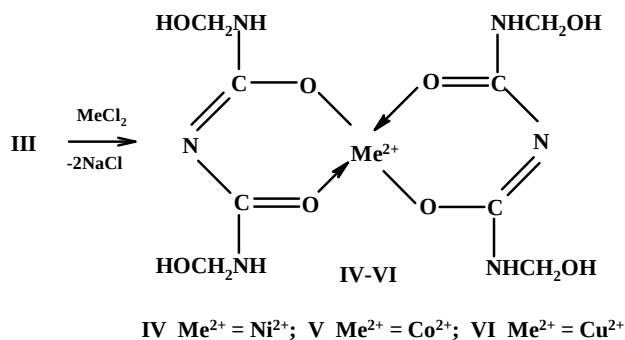
Имидная (-NH-) группа в молекуле биурета, находясь с обеих сторон в поле воздействия карбонильных групп (сильно выраженный мезомерный эффект), в водной среде в присутствии основания легко переходит в иминную форму (кетонольная перегруппировка).



Соединение II стабильно при pH $\geq 8,0$. Оно плохо растворяется в органических растворителях, однако хорошо растворяется в воде. Следует отметить, что растворимость биурета в воде при 60°C составляет 0,87 г в 100 г воды. В дальнейшем, проводя взаимодействие между соединением II и формальдегидом, получили диметилольные производные натриевой соли биурета.



Хорошая растворимость соединения III в ДМФА позволяет получить на его основе ряд комплексных соединений. Реакцией с NiCl₂, CoCl₂, и CuCl₂ получены соединения VII-IX.



Соединения IV-VI исследованы методами ИК и ПМР спектроскопии, также проведен их элементный анализ. Поглощение в области 1645-1655 см⁻¹ в ИК спектрах вышеуказанных соединений

Состав и физико-химические характеристики соединений II-IX

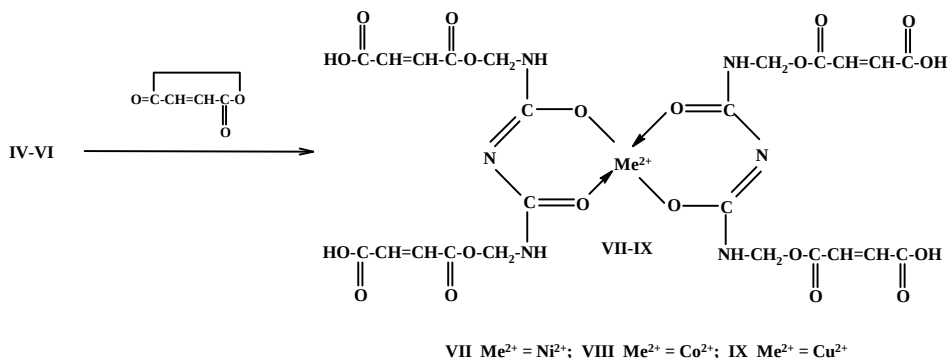
Соединение	Цвет	Т. пл., °C	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д.	Элементный состав, % (найденно/вычислено)				
					C	H	N	Me	формула
II	белый	–	1365 (>N-C(O)-N>); 1615 (>C=N-); 1695÷1645 (>C=O); 3182 (-NH ₂ - перв.амиды)	5,58 с (2H, -CO-NH ₂); 5,68-5,72 с (2H, >C-NH ₂);	<u>19,4</u> 19,2	<u>3,0</u> 3,2	<u>33,4</u> 33,6	<u>18,1</u> 18,4	C ₂ H ₄ N ₃ O ₂ Na
III	белый	–	1375 (>N-C(O)-N<); 1620 (>>C=N-); 1180 (>C-NH-); 1645 (>C=O); 2980 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	4,30-4,34 и 4,44-4,54 т (4H, 2 >NCH ₂ O-); 6,46-6,50 с (1H, >NH-C(O)); 6,58-6,70 с (1H, >CNH-)	<u>25,7</u> 25,95	<u>4,5</u> 4,32	<u>22,9</u> 22,7	<u>12,2</u> 12,43	C ₄ H ₈ N ₃ O ₄ Na
IV	зеленый	>380 (с разлож.)	840 (Ni-O); 1350 (>N-C(O)-N<); 1620 (>C=N-); 1630 (>C=O); 2980 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	4,34-4,40 и 4,48-4,58 т (8H, 4 >NCH ₂ O-); 6,44-6,50 с (2H, 2 >NH-C(O)); 6,59-6,73 с (2H, 2 >CNH-)	<u>24,8</u> 25,06	<u>4,4</u> 4,18	<u>21,7</u> 21,93	<u>15,6</u> 15,4	C ₈ H ₁₆ N ₆ O ₈ Ni
V	сиреневый	>400 (с разлож.)	815 (Co-O); 1350 (>N-C(O)-N<); 1625 (>C=N-); 1635 (>C=O); 2990 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	4,32-4,38 и 4,49-4,59 т (8H, 4 >NCH ₂ O-); 6,42-6,50 с (2H, 2 >NH-C(O)); 6,60-6,75 с (2H, 2 >CNH-)	<u>25,3</u> 25,06	<u>4,0</u> 4,18	<u>22,0</u> 21,93	<u>15,1</u> 15,4	C ₈ H ₁₆ N ₆ O ₈ Co

Продолжение таблицы

VI	коричневый	350 (с разлож.)	620 (Cu-O); 1180 (>C-NH-); 1340 (>N-C(O)- N<); 1620 (>C=N-); 1635 (>C=O); 2980 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	—	<u>24,5</u> 24,77	<u>4,0</u> 4,13	<u>21,8</u> 21,68	<u>16,1</u> 16,39	C ₈ H ₁₆ N ₆ O ₈ Co
VII	светло- зеленый	280	все полосы как в (IV) Дополнительно 1715 (-COOH) 1650 (-HC=CH-)	смещения как в (IV); дополнительно 8,40-8,53 с (4H, 4 COOH)	<u>37,0</u> 37,16	<u>3,3</u> 3,1	<u>10,5</u> 10,84	<u>7,8</u> 7,61	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₂₀ Ni
VIII	тёмно- голубой	300	все полосы как в (IV) Дополнительно 1715 (-COOH) 1650 (-HC=CH-)	смещения как в VII	<u>37,0</u> 37,16	<u>3,4</u> 3,1	<u>10,6</u> 10,84	<u>7,4</u> 7,61	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₂₀ Co
IX	голубой	225	все полосы как в (IV) Дополнительно 1720 (-COOH) 1650 (-HC=CH-)	—	<u>37,2</u> 36,95	<u>3,2</u> 3,08	<u>10,5</u> 10,8	<u>8,0</u> 8,15	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₂₀ Cu

говорит в пользу того, что как в исходном соединении III, так и в полученных на его основе комплексах имеется группа $-C=N-$, являющаяся результатом кетонольной перегруппировки биурета. Подтверждением хелатообразования между лигандом и центральными ионами вышеуказанных металлов являются полосы поглощения в области 1685-1695 $см^{-1}$.

В дальнейшем взаимодействием хелатных комплексов IV-VI с МА получены ненасыщенные хелатные комплексы с концевыми карбоксильными группами.



В таблице приводятся результаты исследования соединений II-IX.

Как следует из таблицы, иминные N-метилольные и карбоксильные группы как в лигандах, так и в комплексах стабильные и не подвергаются изменениям.

ԲԻՈՒՐԵՏԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԱԿԱՆ ԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՄՏԱՅՎԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ

Ի. Ն. ՍԻՐԵԿԱՆՅԱՆ, Է. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Միներալացվել են բիուրետի նատրիումական աղը և նրա մեթիլոլային ածանցյալները: Նիկել(II)-ի, կոբալտ(II)-ի և պղինձ(II)-ի քլորիդների հիման վրա ստացվել են համապատասխան խելատային կոմպլեքսային միացությունները: Ուսումնասիրվել են նրանց կառուցվածքը և բաղադրությունը:

THE BIURET REACTIONABLE DERIVATIVES AND COMPLEX COMPOUNDS RECEIVED THEREUPON

I. N. SIREKANYAN, E. P. SAFARYAN, S. S. GEVORGYAN and M. L. YERITSYAN

The biuret sodium salt and its methylol derivatives have been synthesized. On the base of Ni(II), Co(II) and Cu(II) chlorides corresponding chelate type complex compounds have been obtained. The structure and composition of the obtained compounds have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Карпер П. Курс органической химии. Л., Госхимиздат, 1962, с.288.
- [2] Hoffman D.K. // J. Cell. Plast., 1984, v.20, №2, p.129.