

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ

*Махамматова Сохибахон Хасанбаевна
ассистент кафедры «Медицинской
химии», Андижанского
государственного медицинского
института*

Аннотация: Изучены мочевины и ее производных методом спектроскопии. Установлено, что в комплексном соединении железа с монодентатной координацией пиразинамида после дегидратации лиганд становится бидентатным. А также, что при определении способа координации мочевины, ее производных, необходимо обратить внимание на состав комплекса, природу заместителей. В каждом случае необходимо установить наиболее характеристичных колебаний связей молекул лигандов.

Abstract: Urea and its derivatives were studied by spectroscopy. It was found that in the complex compound of iron with the monodentate coordination of pyrazinamide, after dehydration, the ligand becomes bidentate. And also that when determining the method of coordination of urea, its derivatives, it is necessary to pay attention to the composition of the complex, the nature of the substituents. In each case, it is necessary to determine the most characteristic vibrations of the ligand molecule bonds.

Ключевие слова: мочевина, комплексы металлов, бидентатная мость, мезомерный эффект, дегидратация, ИК спектр, электронные пары, лиганды.

Keywords: urea, metal complexes, bidentate mass, mesomeric effect, dehydration, IR spectrum, electron pairs, ligands.

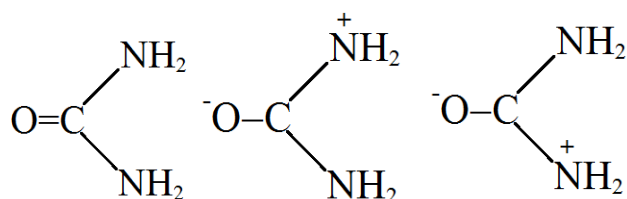
Мочевина является одним из наиболее удобных веществ, с помощью которых можно ввести в почву необходимые элементы. Этим и объясняется тот интерес, который проявлен за последние годы к изучению соединений мочевины с различными минеральными солями и металлами-микроэлементами.

Однако, каждый металл по своему координирует мочевины. Так альдегидов, кетонов и сложных эфиров металл координирует через атом кислорода [1-2]. Известно много комплексов металлов с аминами и гидразидами, где координация идет через атом азота. В комплексах мочевины координация может идти как через атом присоединиться к мочевины по группе C=O или по группе NH₂ в зависимости от аниона [3].

В последних публикациях приведены результаты изучения комплексообразования солей уранила с алкил производными мочевины [4-5], а также данные по термическому превращению в твердой фазе комплексов мочевины, где установлено бидентатная и бидентатно-мостиковая координация мочевины [6].

Синтезированы новые производные мочевины, содержащие у двух атомах азота, различные функциональные группировки, которые влияют на координирующие способности донорных атомов. В связи с этим в данной работе на основе литературных и собственных результатов анализированы ИК спектры производных мочевины, с целью определения наиболее характеристичных частот колебания связей C=O, N-H, N-C и другие.

Согласно данным анализа нормальных колебаний молекулы мочевины, наиболее характеристичными являются частоты колебания связей C=O, N-H, N-CO и другие, которые претерпевают наибольшие изменения при координации мочевины к металлам. Структуры молекулы мочевины рассматриваются как резонансную следующих формуле:



При этом плоская молекула мочевины имеет симметрию C_{2v} . В результате комплексообразования с металлами эта симметрия изменяется что приводит к изменению колебаний соответствующих связей. В таблице приведены основные частоты колебания, найденные в ИК спектрах мочевины, ее производных и координационных соединений.

Согласно вышеприведенным мезомерным формам, молекула мочевины к металлам может координироваться через атомы кислорода или азота, либо, одновременно, через обоих донорных атомов в роле бидентатно-мостикового лиганда. В случае производных мочевины и в наличие у двух атомов азота электронодонорных или акцепторных заместителей, в силу индуктивных и мезомерных эффектов, изменяется электронная плотность у атомов азота и кислорода.

Теоритическими и экспериментальными исследованиями установлено, что при координации мочевины к металлам через атом азота, за счет перехода неподеленных пар электронов азота к металл-иону, происходит уменьшение прочности связей N-H и соответственно, понижение частот колебаний этой связи C=O увеличиваются. В случае координации мочевины через атом кислорода наблюдается обратная картина: уменьшение частот колебаний связи C=O и повышение частот валентных и деформационных колебаний связи N-H.

Сравнение характеристичных частот колебаний в ИК спектрах мочевины и ее производных (таблица) показывает, что, значение частот ассимметричных и симметричных колебаний связи N-H и валентных колебаний связи C=O в зависимости от природы заместителя на атоме азота уменьшаются. В то же время, частоты валентных колебаний связи C-N увеличиваются. Такое изменение частот колебаний связей свидетельствует о различной прочности связей N-H и C=O. Это, повидимому связана с электронодонорным и электроноакцепторным свойствам заместителей. При изучении ЯМР спектров фенил производных мочевины установлено, что бензольное ядро обладает электронодонорными свойствами [8].

В случае гексаметилен производных мочевины можно ожидать самостоятельное присоединение металла к двум фрагментам мочевины. В этом случае могут образоваться биядерные комплексные соединения. При этом следует ожидать сложные изменения в ИК спектрах.

При интерпритации ИК спектров комплексных соединений мочевины следует обратить внимание на неоднозначность в отнесении ряда колебательных переходов в области валентных колебаний аминогрупп ($3500-3100\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний групп NH_2 ($1700-1500\text{ см}^{-1}$). Из данных таблицы можно заключить, что в соединении $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{NCONH}_2)_2\text{Cl}_2]$ мочевины к палладию координирована монодентатна через атом азота. При этом в ИК спектрах наблюдается полосы поглощения связи N-H в области $3450-3340\text{ см}^{-1}$, не участвующих в координации. В то же время найдены частоты колебания этой связи при 3400 и 3100 см^{-1} , свидетельствующие о координации лиганда через один атом азота. Подтверждением этого служит повышение частоты поглощения связи C=O до 1725 см^{-1} .

В работе [6] приведены результаты магнетохимического и спектроскопического изучения комплексов мочевины с иодидами кобальта (II), никеля (II) и марганца (II).

Установлено, что в этих соединениях мочевины координирована через атом кислорода. Однако, при осторожном обезвоживании этих соединений способ координации мочевины изменяется, так лиганд становится бидентатно-мостиковым с вовлечением в координационную связь как атомов кислорода карбонильных групп, так и атомов азота амино-групп. Тщательное рассмотрение ИК-спектров этих соединений показывает, что к ассимметричному и симметричному валентным колебаниям групп NH_2 при монодентатной координации мочевины через атом кислорода отвечают полосы поглощения при 3420 и 3220 см^{-1} , соответственно. При бидентатно-мостиковой координации мочевины полосы поглощения групп проявления в более широкой области, причем две полосы (3400 и 3320 см^{-1}) соответствуют колебаниям N-H аминогруппы, не участвующих в координации, другая пара

полос (при -3200 и 3100 см^{-1}) относятся к $V_s(\text{NH}_2)$ и $V_{as}(\text{NH}_2)$, образующих координационную связь с атомом металла.

Изменение координирующей способности мочевины можно обнаружить по низко-частотным полосам поглощения в ИК спектрах выше указанных комплексов. Так, наличие полос поглощения при 1640 , 1565 и 1500 см^{-1} свидетельствует о монодентатной координации мочевины. Появление полосы поглощения при 1680 см^{-1} (V_{CO}) указывает на бидентатную координацию лиганда. Отметим, что при бидентатно-мостиковому способу координации мочевины в координационную связь вовлекаются два донорных атома (N и O) и имеет место компенсирующее влияние электронных пар атомов азота и кислорода.

Основные колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК спектрах производных мочевины, координационных соединений и их отнесение.

Ранее [9] нами было обнаружено, что в комплексном соединении железа с монодентатной координацией пиразинамида после дегидратации лиганд становится бидентатным.

Таким образом, можно заключить, что при определении способа координации мочевины, ее производных, необходимо обратить внимание на состав комплекса, природу заместителей. В каждом случае необходимо установить наиболее характеристичных колебаний связей молекул лигандов.

Литература

1. Демченко Е. А., Митьковская Е.В., Михайлов Ю.Н., и др. «Кристаллическая структура $[\text{UO}_2\text{SeO}_4\{(\text{CH}_3)_2\text{NNCO NH}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ ». Журнал неорганической химии. 2002.Т-47. №11. -С 1826.
2. , Митьковская Е.В., Демченко Е. А., Михайлов Ю.Н., и др. «Кристаллическая структура $[\text{UO}_2\text{SeO}_4\{(\text{CH}_3)_2\text{NCO NH}_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ». Журнал неорганической химии. 2002.Т-47. №9. -С 1432.
3. Филиманов В.Д., Бакибаев А.А., Герасимов С.В. «Спектры ЯМР фенил мочевины. Электронные константы и трансмиссионная способность

карбамидного заместителя». Журнал органической химии. 1991.Т-27. №4. С-1048.