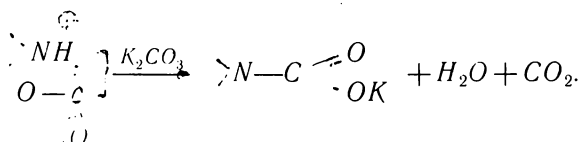


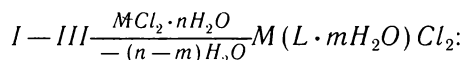
четко обнаружена полоса $2040-2300\text{см}^{-1}$. Данная полоса практически исчезает, когда указанное соединение растворяют в водном растворе поташа, содержащего эквивалентное количество по COOH .

Исчезновение полосы $2040-2300\text{см}^{-1}$ связано с реакцией



На основании соединений I-III получены хелаты ионов металлов Ni^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} соответственно.

Реакцию между соединениями I-III и солями вышеуказанных металлов можно представить в виде

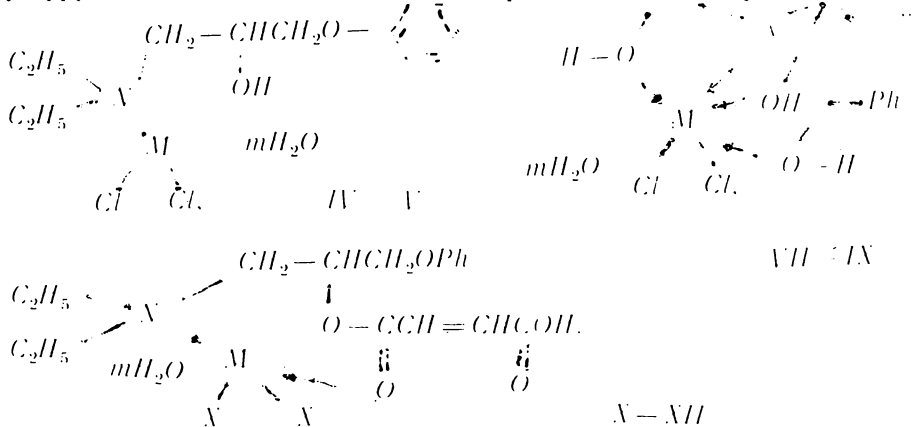


$\text{M} = \text{Ni}^{2+}, m=4, \text{L} = \text{I}(\text{IY}); \text{Co}^{2+}, m=4, \text{L} = \text{I}(\text{Y}); \text{Zn}^{2+}, m=0, \text{L} = \text{I}(\text{YI});$

$\text{Ni}^{2+}, m=2, \text{L} = \text{II}(\text{YII}); \text{Co}^{2+}, m=2, \text{L} = \text{II}(\text{YIII}); \text{Zn}^{2+}, m=0, \text{L} = \text{II}(\text{IX});$

$\text{Ni}^{2+}, m=4, \text{L} = \text{III}(\text{X}); \text{Co}^{2+}, m=4, \text{L} = \text{III}(\text{XI}); \text{Zn}^{2+}, m=0, \text{L} = \text{III}(\text{XII}).$

Структуру хелатных комплексов можно представить в следующем виде:



Согласно схемам, представленным выше, координация лигандов с ионами металлов Ni^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} осуществляется за счет аминного азота и гидроксильных групп в соединениях IY-IX и $>\text{C}=\text{O}$ групп в X-XII.

В ИК-спектрах при сравнении полос поглощения $-\text{C}-\text{N}<$ и OH групп в соединениях I, II до и после их координации комплексообразователями (хлоридами металлов) нетрудно заметить значительное смещение полос поглощения указанных групп на более длинноволновую область.

Для групп $-\text{C}-\text{N}<$ от 1350 до 1330см^{-1} , для OH групп — от 3600 до 3100см^{-1} (широкая полоса). Если в соединении III $>\text{C}=\text{O}$ имеет полосу поглощения в области $1705 \div 1720\text{см}^{-1}$, то после ее координации она дает полосу поглощения в области $1680-1700\text{см}^{-1}$.

Результаты элементного анализа и ИК-спектров соединений I-XII приведены в таблице.

Экспериментальная часть. ИК-спектры соединений I-XII сняты на спектрофотометре ИР-20 в области призмы из NaCl от 700 до 3600см^{-1} , LiF в области от 1600 до 3600см^{-1} и KBr в области от 400 до 700см^{-1} .

Диэтиламин (ДЭА), диэтанолламин (ДЭола) очищали согласно [4]. n^{20} для ДЭА равен 1,3863, для ДЭола — 1,4776. Использовали ФГЭ, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $ZnCl_2$ марки «хч», МА (малеиновый ангидрид) «чда».

Диэтил (3-фенокси-2-гидрооксипропил) амин (I)

Реакцию между 0,1 моля ДЭА и 0,1 моля ФГЭ (фенилглицидиловый эфир) проводят при перемешивании при $50 \div 60^\circ C$ в течение 3,5—4 ч.

В процессе реакции реакционная масса приобретает темно-коричневый оттенок. После чего реакционную массу неоднократно промывают эфиром и сушат под вакуумом при температуре $55 \pm 3^\circ C$ до постоянной массы. Выход составляет 93% от теоретического. Продукт хорошо растворяется в ацетоне, кетонах, сложных эфирах, воде и других растворителях.

Дигидроксиэтил (3-фенокси-2-гидрооксипропил) амин (II)

Реакцию проводят аналогично предыдущему примеру с той лишь разницей, что вместо ДЭА используют ДЭола. Темно-коричневую вязкую массу неоднократно промывают эфиром, затем хлороформом и сушат. Выход 90%. Этот продукт растворяется в воде, спиртах, ацетоне и других растворителях.

Диэтил [3'-фенокси-2'-(дикарбоксиэтен)пропил] амин (III)

Взаимодействие между 0,1 моля соединения (I) и 0,1 моля МА проводят в интервале температур $50 \div 70^\circ C$ в течение 3—3,5 ч. По ходу реакции реакционная масса окрашивается в светло-коричневый цвет. Затем реакционную массу охлаждают и неоднократно промывают хлороформом. Вязкую светло-коричневую массу сушат под вакуумом при температуре $55—60^\circ C$ до достижения постоянной массы. Выход 87%. Продукт хорошо растворяется в воде, ацетоне, спиртах, сложных эфирах и других растворителях.

Хелатные соединения (IY—YI), полученные взаимодействием (I) с $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $ZnCl_2$

0,1 моля соединения I и 0,1 моля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ или $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; $ZnCl_2$ перемешивают при температуре $50—55^\circ C$. Постепенно содержимое реактора окрашивается в случае $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в темно-синий цвет, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — в темно-зеленый цвет и $ZnCl_2$ — в светло-коричневый цвет. Реакцию проводят 2—2,5 ч, после чего реакционную массу растворяют в ацетоне, фильтруют и из фильтрата удаляют ацетон. Сушат под вакуумом до постоянной массы. Хелатное соединение IY темно-зеленого цвета. Выход 72%. Хелатное соединение Y темно-синего цвета. Выход 67%. Хелаты IY—YI — высоковязкие продукты, растворяются в ацетоне, диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО) и других.

Хелатные соединения (YII—IX), полученные взаимодействием (II) с $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (или $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или $ZnCl_2$)

Реакцию и выделение продуктов проводят аналогично предыдущему примеру только с той разницей, что вместо соединения I используют соединение II. Хелатное соединение YII темно-зеленого цвета. Выход 65%. Хелатное соединение YIII темно-синего цвета. Выход 71%. Хелатное соединение IX светло-коричневого цвета. Выход 67%. Все они высоковязкие продукты, растворяющиеся в ацетоне, воде, ДМФА, ДМСО и других растворителях.

Хелатные соединения (X—XII), полученные взаимодействием (III) с $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (или $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или $ZnCl_2$)

0,1 моля соединения III при перемешивании нагревают до температуры $50—55^\circ C$ и постепенно в эту же массу вводят 0,1 моля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (или $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или $ZnCl_2$). Температуру реактора доводят до $60 \div 65^\circ C$ и при этой температуре продолжают перемешивание 1,5—2 ч. В процессе реакции реакционная масса окрашивается в случае $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в темно-

Соединения	ИК — спектр, ν см ⁻¹	найдено				Элементный состав, % формула	вычислено			
		C	H	N	CL		C	H	N	CL
I	1590 — 1600 (Ph); 1360 (-C-N-); 1200 — 1250 (C-O); 3100 — 3600 (OH)	69,6	9,8	6,5	—	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	69,95	9,42	6,28	—
II	1590 — 1660 (Ph); 1370 (-C-N-); 1200 — 1250 (-C-O-); 3300 (OH)	60,9	8,1	5,2	—	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄	61,2	8,23	5,49	—
III	1600 — 1620 (Ph); 1350 (-C-N-); 1200 — 1250 (C-O); 1720 (C=O); 1640 (-HC=CH-); 3100 — 3500 (OH)	63,2	7,3	4,1	—	C ₁₃ H ₂₃ NO ₅	63,55	7,16	4,36	—
IV	1590 — 1600 (Ph); 1330 (-C-N-); 1250 (C-O); 3300 — 3540 (OH)	36,6	6,6	3,4	16,5	C ₁₃ H ₂₉ NO ₆ Cl ₂ Ni	36,7	6,82	3,29	16,0
V	1590 — 1600 (Ph); 1330 (-C-N-); 1250 (C-O); 3380 — 3530 (OH)	36,8	6,6	3,5	16,9	C ₁₃ H ₂₉ NO ₆ Cl ₂ Co	36,7	6,82	3,29	16,0
VI	1590 — 1600 (Ph); 1330 (-C-N-); 1250 (C-O); 3100 — 3600 (OH)	43,2	5,6	3,7	20,0	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ Cl ₂ Zn	43,45	5,85	3,9	19,0
VII	1580 — 1600 (Ph); 1300 (-C-N-); 1250 (C-O); 3000 — 3600 (OH)	36,8	5,7	3,1	16,55	C ₁₃ H ₂₅ NO ₆ Cl ₂ Ni	37,05	5,94	3,32	16,0
VIII	1580 — 1600 (Ph); 1330 (-C-N-); 1250 (C-O); 3000 — 3380 (OH)	37,2	5,7	3,1	16,6	C ₁₃ H ₂₅ NO ₆ Cl ₂ Co	37,05	5,94	3,32	16,0
IX	1580 — 1600 (Ph); 1330 (-C-N-); 1250 (C-O); 3100 — 3400 (OH)	39,6	5,1	3,3	18,0	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄ Cl ₂ Zn	39,9	5,37	3,58	18,0
X	1600 (Ph); 1250 (C-O); 1700 (C=O); 1640 (-HC=CH-); 3060 — 3500 (OH)	38,8	5,6	2,4	13,3	C ₁₇ H ₂₁ NO ₉ Cl ₂ Ni	39,0	5,93	2,68	13,0
XI	1600 (Ph); 1700 (C=O); 1250 (C-O); 1330 (-C-N-); 1640 (-HC=CH-); 3060 — 3500 (OH)	38,9	5,7	2,4	13,4	C ₁₇ H ₂₁ NO ₉ Cl ₂ Co	39,0	5,93	2,68	13,0
XII	1600 (Ph); 1640 (-HC=CH-); 1250 (C-O); 1700 (C=O); 1330 (-C-N-); 3100 — 3500 (OH)	44,4	5,2	3,2	15,3	C ₁₇ H ₂₃ NO ₅ Cl ₂ Zn	44,64	5,03	3,06	15,0

зеленый цвет, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — в темно-синий цвет и $ZnCl_2$ — в светло-коричневый цвет. Полученный продукт промывают эфиром, затем растворяют смесью ацетона с этиловым спиртом при объемном соотношении 5:1, фильтруют и из фильтрата под вакуумом отделяют растворители. Сушат под вакуумом при температуре 40—45°C до достижения постоянной массы.

Все хелаты — высоковязкие продукты. Хелатное соединение X темно-зеленого цвета. Выход 54%. Хелатное соединение XI темно-синего цвета. Выход 59%. Хелатное соединение XII светло-коричневого цвета. Выход 61%. Все эти соединения растворяются в спиртах, ацетоне со спиртом, ДМФА, ДМСО и других. В воде они разлагаются.

Кафедра физической химии

Поступила 20.06.1988

ЛИТЕРАТУРА

1. Коморов Б.А., Куц П.П., Розенберг Б.А. Реакционная способность свободных ионов и ионных пар активных центров полимеризации ФГЭ под действием третичных аминов. — ВМС, 1984, №8, с.1747.
2. Куц П.П., Коморов Б.А., Розенберг Б.А. Молекулярно — массовое распределение по типу функциональности продуктов полимеризации ФГЭ под действием третичных аминов. — ВМС, 1980, №9, с.2012.
3. Куц П.П., Коморов Б.А., Розенберг Б.А. Превращения активных центров полимеризации глицидиловых эфиров под действием третичных аминов. — ВМС, 1982, №2, с.312.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М., 1958, с.431, 443.

Ամփոփում

Ստացված և հետազոտված են նոր տիպի ամինամիացություններ հիդրօքսիլ, կարբօքսիլ և ֆենօքսի ծայրային խմբերով:

Այդ միացությունների համապատասխանաբար $Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ մետաղների իոնների հիման վրա ստացված են խելատային կոմպլեքսներ, որոնք կայուն են և լուծվում են մի շարք օրգանական լուծիչներում:

ԻԿ-սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հետազոտված են ստացված միացությունները: Կատարված է նաև այդ ստացված միացությունների էլեմենտ անալիզը:

SUMMARY

Some new aminocompounds with terminal hydroxyl, carboxyl and phenoxy groups have been obtained and studied.

Based on these compounds and respectively $Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ ions chelate complexes have been obtained which are stable and can be soluted in many organic solutions.

The obtained compounds have been investigated by IR spectroscopy and element analysis methods.