

Über die Infrarotspektren einiger Metallkomplexe des Mono- und Dimethylharnstoffes

Von

Ljudmila P. Popowa und Peja W. Stantschewa

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie,
Hochschule für Landwirtschaft „W. Kolarov“, Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 21. März 1977)

The Infrared Spectra of Some Complexes of Mono- and Dimethyl-Urea

Coordination products of mono- and dimethyl-urea were synthesised with salts of copper, manganese, cobalt, nickel, and zinc and their infrared spectra were obtained. By comparison with the pure ligands spectra it was established that the coordination with metals is accomplished through the carbonyl group oxygen.

Die Verbindungen des Mono- und Dimethylharnstoffes mit verschiedenen Metallionen sind von zwei Gesichtspunkten aus interessant. Einerseits ist es theoretisch von Bedeutung, den Einfluß der Methylgruppen auf die Donatorbeziehungen des Harnstoffes zu untersuchen, die von uns bereits früher untersucht worden sind^{3, 4}; andererseits erfordert die breite Anwendung der weiteren Produkte der Harnstoff—Formaldehyd-Kondensation eine ausführliche Untersuchung. So z. B. ist die Ermittlung des Verbindungstyps des Mono- und Dimethylharnstoffes mit Metallionen von Bedeutung bei der Benutzung von mit Spurenelement-Metallen angereichertem Ureaform als komplexes langsamwirkendes Düngemittel².

In der vorliegenden Mitteilung wird auf Grund der IR-Spektren die Struktur der Komplexe des Mono- und des Dimethylharnstoffes mit Metallionen, welche eine Rolle als Spurenelemente in der Landwirtschaft spielen, behandelt.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Monomethylharnstoff und Dimethylharnstoff haben wir nach Blank und Gieseke⁷ dargestellt durch Umsetzung in den entsprechenden Molverhältnissen (1 : 1 und 1 : 2) bei pH etwa 7.

Während sich unser Dimethylolharnstoff als analysenrein erwies, zeigte die N-Bestimmung am Monomethylolharnstoff, daß er mit etwa 20% Di-Derivat verunreinigt war; dies war aber für unsere Untersuchung belanglos.

Um Produkte der Wechselwirkung der Harnstoffderivate mit verschiedenen Metallionen zu gewinnen, haben wir zwei Methoden angewandt. Bei der ersten Methode wurde das Metallsalz ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) dem Reaktionsgemisch bereits am Anfang der Kondensation des Harnstoffs und des Formaldehyds (Molverhältnis 1 : 2) zugesetzt. Bei der zweiten wurden die Metallsalze dem vorher gewonnenen Mono- bzw. Dimethylolharnstoff zugegeben, analog zu der von uns angewandten Methode zur Gewinnung von Metall—Harnstoff-Komplexen⁴.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Metallkomplexe erwiesen sich als rein durch analytische und spektrale Methoden.

Die IR-Spektren des Mono- und des Dimethylolharnstoffs und der Metallionenkomplexe wurden mit dem Spektrophotometer Unicam SP 1000 in Nujolsuspension zwischen NaCl-Platten aufgenommen.

Die Frequenzen der Hauptabsorptionsmaxima in den Spektren der nach der zweiten Methode gewonnenen Verbindungen sind in Tab. 1 angegeben. Die Spektren der nach der ersten Methode gewonnenen Produkte sind analog.

Es werden die Spektrumsbereiche zwischen 3000 und 3800 cm^{-1} und zwischen 1500 und 1800 cm^{-1} diskutiert. Im ersten Bereich wird die Absorption der N—H-Bindung durch die Valenzschwingung, im zweiten vor allem die der Carbonylgruppe dargestellt. Diese Spektralbereiche sind in der Literatur über die Koordination des Harnstoffs ausführlich analysiert^{1, 5, 6, 8} und werden als maßgebend für die Ermittlung des Bindungstyps hervorgehoben.

Die Tab. 1 zeigt, daß die für den Monomethylolharnstoff charakteristische Bande bei 3300 cm^{-1} (νNH) bei unseren Metallkomplexen unverändert bleibt. Das beweist, daß der Aminostickstoff des organischen Liganden an der Koordination mit den Metallionen nicht beteiligt ist. Andererseits treten im Bereich 1500—1800 cm^{-1} Änderungen im Charakter der Absorption der Metallverbindungen gegenüber der reinen Liganden auf. Die Absorptionsbanden bei 1650 cm^{-1} , vor allem νCO (erste Amidbande) und bei 1610 cm^{-1} , vorwiegend δNH_2 (zweite Amidbande), des Spektrums des freien Monomethylolharnstoffs sind bei den Komplexen mit den Metallen zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Ein ähnlicher Effekt wird bei der Koordinationsverbindung von Metallionen mit der Carbonylgruppe des Harnstoffs bewirkt.

Deshalb kann man annehmen, daß auch in diesem Fall eine Bindung der Metallionen nur über den Carbonylsauerstoff des Monomethylolharnstoffs erfolgt.

Im IR-Spektrum des Dimethylolharnstoffs und seiner Verbindungen mit den Metallen sieht man, daß der reine organische Stoff bei den Frequenzen 3340 und 3160 cm^{-1} absorbiert. Auch in diesem Fall entspricht die erste Linie ν NH, während die zweite auf die Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist, die stärker als beim Monomethylolharn-

Tabelle 1. Die Hauptabsorptionsmaxima (in cm^{-1})

Monomethylol- harnstoff	Koordinationsverbindungen mit:				
	Kupfer	Mangan	Kobalt	Nickel	Zink
3360	3340	3340	3340	3350	3340
1650	1640	1640	1630	1640	1635
1610	1570	1546	1545	1570	1570
1300					
1260	1270	1260	1255	1260	1260
1160	1140	1100	1140	1120	1100
1050	1040		1040	1055	
Dimethylol- harnstoff					
3340	3340	3340	3340	3340	3350
3160					
1650	1650	1640	1640	1620	1640
	1580	1550	1550	1560	1560
1300		1300	1300	1300	1310
1260	1270	1255	1260	1260	1275
1105	1110	1100	1080	1095	1110
1060		1050	1010	1055	1030
1000	980	1005	900	1005	900

stoff ausgeprägt sind, für den bei dieser Frequenz nur eine Schulter vorliegt. Bei den Metallverbindungen ist die Bande von 3160 cm^{-1} verschwunden, aber auch hier bleibt, wie beim Monomethylolharnstoff, das auf die Valenzschwingungen der Aminogruppe zurückzuführende Absorptionsmaximum unverändert. Im zweiten Spektralbereich beobachtet man eine Verschiebung der Bande von 1610 cm^{-1} für den reinen Liganden auf 1540—1590 cm^{-1} für dessen Metallverbindungen. Das bedeutet, daß der Koordinationstyp auch beim Dimethylolharnstoff der gleiche wie beim Monoderivat ist.

Als eine Schlußfolgerung aus den Untersuchungen der IR-Spektren der Mono- und Dimethylolharnstoffverbindungen mit Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink kann man annehmen, daß die Koordination

zwischen ihnen wie beim reinen Harnstoff nur über den Sauerstoff der Carbonylgruppen vor sich geht, während die Amino- und Hydroxylgruppen unangetastet bleiben.

Literatur

- ¹ *A. И. Григорьев* и др., ЖНХ, **9**, 11 (1964); Chem. Abstr. **62**, 4786 d.
- ² *Л. Попова*, Н. тр. ПУ „П. Хилендарски“, **11**, 3 (1973); Chem. Abstr. **79**, 125224 p.
- ³ *П. Стачнева*, Н. тр. ПУ „П. Хилендарски“, **8**, 1 (1970); Chem. Abstr. **78**, 96493 x.
- ⁴ *П. Станчева, Л. Станчев*, Почвознание и агрохимия, **6**, 1 (1971); Chem. Abstr. **75**, 91446 n.
- ⁵ *Ю. Я. Харитонов, Ю. А. Буслав*, ЖНХ **10**, 2396 (1966); Chem. Abstr. **66**, 24049 m.
- ⁶ *H. J. Veche*, Chem. Ber. **89**, 1951 (1956).
- ⁷ *E. Blanck* und *F. Gieseke*, Z. Pfl. u. Düng. **2 A**, 393 (1923).
- ⁸ *R. B. Penland* u. a., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1575 (1957).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

L. Popowa
Landwirtschaftliche Hochschule
„W. Kolarov“
Mendeleevstraße 12
BG-4000 Plovdiv
Bulgarien