

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

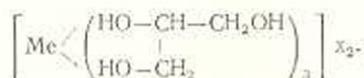
Л. М. Джанполадян

Молекулярные соединения хлористого магния с многоатомными спиртами

Многоатомные спирты, координируясь своими гидроксильными группами с центральным атомом магния, образуют комплексные циклические соединения по типу этилендиаминовых комплексных соединений. Впервые комплексные соединения этого типа получены Грюном, Гушманом и Бокишем [1, 2, 3]. Из кристаллогидратов солей меди, кобальта, никеля и хрома ими получены соединения с глицерином и этиленгликолем.

При действии глицерина на гидрат окиси кальция и хлористый кальций получены: $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

В комплексных соединениях, содержащих три молекулы глицерина, предполагается строение такого типа, где от каждой молекулы глицерина, координированы к металлу по две гидроксильные группы:



С этиленгликолем комплексные соединения сернокислой меди образуются со следующим составом: $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Здесь к металлу координируются четыре гидроксильные группы этиленгликоля и 2 гидроксильные группы воды.

Соединений многоатомных спиртов с хлористым магнием не получено. В наших опытах ставилась задача получить их с этиленгликолем, триметиленгликолем и глицерином.

Экспериментальная часть

Молекулярные соединения хлористого магния с этиленгликолем. Безводный хлористый магний образует с этиленгликолем густую стекловидную массу, не поддающуюся кристаллизации. Молекулярное соединение хлористого магния с этиленгликолем нами получено путем нагревания гликоля с шестиводным хлористым магнием. Для этого 10,8 г шестиводного $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагревали с 6,2 г этиленгликоля при 140° в течение одного часа. Через сутки в кристаллизаторе образовались кристаллы вещества, которое после промывания петролейным

эфиром соответствовало формуле: $MgCl_2 \cdot C_2H_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Выход кристаллов 4,1 г, т. е. 33,3% теории.

0,1559 г вещ.: 0,1058 г CO_2 ; 0,0890 г H_2O ;

0,1609 г вещ.: 0,1092 г CO_2 ; 0,0951 г H_2O ;

0,4972 г вещ.: 0,2188 г $Mg_2P_2O_7$;

0,3574 г вещ.: 0,1587 г $Mg_2P_2O_7$;

0,1305 г вещ.: 10,0 мл 0,1 н $AgNO_3$;

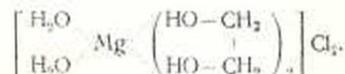
0,2610 г вещ.: 20,4 мл 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено %: С 18,68, 18,51; Н 6,40, 6,61; Mg 9,61, 9,70; Cl 27,71, 27,75.

$MgCl_2 \cdot C_4H_{10}O_4$ вычислено %: С 18,76; Н 6,32; Mg 9,53; Cl 27,77. Температура плавления четкая: вещество плавится без разложения при 183,5°; D_4^{20} 1,5622. Молекулярный объем: найдено 163,40, вычислено 182,20. Сжатие на одну молекулу 4,68; коэффициент сжатия 0,0663. Теплота образования 40,69 ккал.

Кристаллы мало гигроскопичны. Под микроскопом представлены в виде пластинок. При хранении в эксикаторе с хлористым кальцием вещество в отличие от молекулярных соединений с предельными одноатомными спиртами не выветривается.

Строение полученного вещества можно представить следующим образом:



Молекулярные соединения хлористого магния с триметиленгликолем. Триметиленгликоль с безводным хлористым магнием не образует кристаллического соединения. Молекулярное соединение было получено путем нагревания триметиленгликоля с шестиводным хлористым магнием. 10 г триметиленгликоля нагревалось с 4 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в течение одного часа. По прошествии одного месяца в кристаллизаторе появились кристаллы. Отделив от маточного раствора и промыв абсолютным спиртом, вещество выдерживалось в эксикаторе с хлористым кальцием в течение 5 дней. Выход 5,2 г. Анализ показал, что полученное соединение соответствует $MgCl_2 \cdot 3C_3H_8O_2 \cdot 2H_2O$.

0,2418 г вещ.: 13,75 мл 0,1 н $AgNO_3$;

0,4179 г вещ.: 23,60 мл 0,1 н $AgNO_3$;

0,4899 г вещ.: 0,1509 г $Mg_2P_2O_7$;

0,4879 г вещ.: 0,1624 г $Mg_2P_2O_7$;

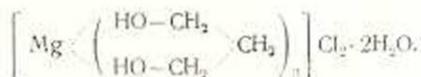
0,2295 г вещ.: 0,2489 г CO_2 ; 0,1623 г H_2O ;

0,1613 г вещ.: 0,1732 г CO_2 ; 0,1163 г H_2O .

Найдено %: Mg 6,81, 6,83; Cl 20,16, 20,02; С 29,57, 29,29; H 7,91; 8,07.

$MgCl_2 \cdot 3C_3H_8O_2 \cdot 2H_2O$. Вычислено %: Mg 6,76; Cl 19,71; С 30,04; H 8,07.

Т. пл. 51°; D_4^{20} 1,3039. Молекулярный объем: найдено 275,82, вычислено 287,01. Сжатие на 1 молекулу 2,25. Коэффициент сжатия 0,0207. Строение полученного соединения можно представить следующим образом:



Здесь к катиону магния координируются шесть гидроксильных групп триметиленгликоля; вода же связана с анионом.

Молекулярное соединение хлористого магния с глицерином. Перегнанный в вакууме безводный глицерин с безводным хлористым магнием образовал прозрачную стекловидную массу. 10 г глицерина, нагретого с 6 г шестиводного хлористого магния, через 10 дней образовал в кристаллизаторе кристаллы, лучеобразно расходящиеся во все стороны. Промытый охлажденным абсолютным спиртом и высушенный в эксикаторе кристаллглицеринат соответствовал формуле $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

0,1538 г вещ.: 17,92 мл 0,1 н AgNO_3 ;

0,1299 г вещ.: 14,69 мл 0,1 н AgNO_3 ;

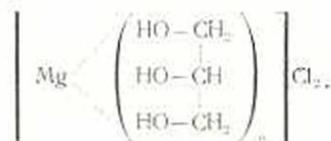
0,5112 г вещ.: 0,2083 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;

0,4773 г вещ.: 0,1957 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Найдено % Cl 25,32, 25,25; Mg 8,90, 8,94.

$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Вычислено %: Cl 25,38; Mg 8,71. Т. пл. 171—173°. D_4^{20} 1,5623. Молекулярный объем: найдено 183,06; вычислено 187,17; сжатие на одну молекулу 2,05. Коэффициент сжатия 0,0283. Теплота образования 37,95 ккал. Кристаллы игольчатые, мало гигроскопичные, водой разлагаются. Выход 6,5 г.

Строение полученного кристаллглицерината можно представить таким образом, где к магнию координированы шесть гидроксильных групп от двух молекул глицерина:



Молекулярные соединения хлористого магния с этиленхлоргидрином. Хлористый магний с этиленгликолем, как было сказано, образует сравнительно устойчивое соединение, включающее 2 молекулы воды. Здесь этиленгликоль координируется к Mg двумя атомами кислорода. Рассматривая хлоргидрин этиленгликоля как производное двухатомного спирта этиленгликоля, интересно было получить его молекулярные соединения с хлористым магнием.

В отличие от этиленгликоля реакция его хлоргидрина с безводным хлористым магнием протекает при разогревании.

14,4 г этиленхлоргидрина и 1,4 г хлористого магния нагревались на бане со сплавом Вуда. При охлаждении выделились кристаллы в виде коротких палочек, очень гигроскопичных, отвечающих формуле: $MgCl_2 \cdot 6C_2H_4ClCH_2OH$. Выход 6,7 г или 78% теории.

0,2218 г вещ.: 7,58 мл 0,1 н $AgNO_3$;

0,2314 г вещ.: 8,18 мл 0,1 н $AgNO_3$;

0,6190 г вещ.: 0,1220 г $Mg_2P_2O_7$;

0,5215 г вещ.: 0,0977 г $Mg_2P_2O_7$.

Найдено %: Cl 12,12, 12,53; Mg 4,30, 4,09.

$MgCl_2 \cdot 6C_2H_4OCl$. Вычислено %: Cl 12,26; Mg 4,21. Т. пл. 101—103°. D_4^{20} 1,3891. Молекулярный объем: найдено 416,26, вычислено 443,37; сжатие на одну мол. 4,51. Коэффициент сжатия 0,0672. Теплота образования 31,61 ккал.

Соединение хорошо растворяется в серном эфире, не растворяется в тетрахлорэтаноле и в петролейном эфире.

Полученное молекулярное соединение было вновь растворено в небольшом количестве этиленхлоргидрина и нагрето с 10 г четыреххлористого углерода. Выделенные кристаллы по внешнему виду резко отличались от исходного соединения и представляли собой удлиненные иголки (2—3 мм). Полученное соединение отвечало формуле: $MgCl_2 \cdot 4C_2H_4ClCH_2OH$.

0,1193 г вещ.: 5,72 мл 0,1 н $AgNO_3$;

0,1335 г вещ.: 6,33 мл 0,1 н $AgNO_3$;

0,3651 г вещ.: 0,1003 г $Mg_2P_2O_7$;

0,4276 г вещ.: 0,1119 г $Mg_2P_2O_7$.

Найдено %: Cl 17, 16,82; Mg 6, 5,71.

$MgCl_2 \cdot 4C_2H_4OCl$. Вычислено %: Cl 16,99; Mg 5,83. Т. пл. 106—108°. D_4^{20} 1,4280. Молекулярный объем: найдено 291,98; вычислено 309,27; сжатие на одну молекулу 4,57. Коэффициент сжатия 0,0681.

Для повторения опыта 5 г этиленхлоргидрина, 0,85 г безводного хлористого магния и 20 г четыреххлористого углерода нагревались в колбе при 90—95° в течение 1 часа. Получено 4,8 г вещества, соответствующего молекулярному соединению с четырьмя молекулами хлоргидрина этиленгликоля.

При нагревании до 130° та же реакционная смесь выделила белую порошкообразную массу, отвечающую $MgCl_2 \cdot 5C_2H_4ClCH_2OH$. Вещество имеет более высокую т. пл. — 111—112°.

0,1144 г вещ.: 4,59 мл 0,1 н $AgNO_3$;

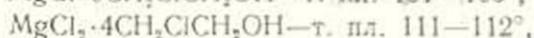
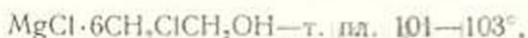
0,1164 г вещ.: 4,62 мл 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено %: Cl 14,23; 14,15.

$MgCl_2 \cdot 5C_2H_4ClO$. Вычислено %: 14,24. Молекулярный объем: найдено 341,90; вычислено 376,35; сжатие на одну молекулу 6,81. Коэффициент сжатия 0,1015. D_4^{20} 1,4558.

Полученное соединение нестойкое и быстро выветривается, теряя органическую часть.

Таким образом, этиленхлоргидрин образует с хлористым магнием три соединения:



Из этих трех соединений пентаалкоголят выделяется с более высокой температурой плавления, наибольшим удельным весом, коэффициентом сжатия и малой прочностью.

Соединения, полученные с этиленхлоргидрином, отличаются от молекулярных соединений хлористого магния с этиленгликолем. Замена одной гидроксильной группы на хлор привела к образованию соединений, сходных по способу получения и по свойствам с молекулярными соединениями хлористого магния с одноатомными спиртами.

Выводы

1. Этиленгликоль образует молекулярное соединение с $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В состав комплекса входят 2 молекулы воды $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Триметиленгликоль образует соединение $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если принять координационное число Mg равным шести, то можно предположить, что 2 молекулы воды координируются с анионом Cl.
3. Глицерин образует $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3$, где все гидроксильные группы координируются с Mg.
4. Многоатомные спирты с безводным MgCl_2 кристаллических комплексов не образуют.
5. Этиленхлоргидрин образует три соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева

Поступило 3 III 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Crün A. и Boeklsch F. В. 41, 3465 (1903).
2. Crün A. и Boedecker B. В. 43, 1051 (1910).
3. Crün A. и Husmann. В 43, 1231 (1910).

Է. Մ. Ջանփոլազյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՔԼՈՐԻԴԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԲԱԶՄԱՏՈՄ ԱՊԻՐՏՆԵՐԻ ՇԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Բազմատոմ սպիրտներն ասաջացնում են միացություններ պղնձի, կորալաի, նիկելի և քրոմի աղերի հետ: Ստացված են գլիցերինի մոլեկուլյար միացություններ կալցիում քլորիդի և կալցիում Նիգրոֆոսիդի հետ: Կատարված սինթեզների նպատակն էր՝ ստանալ բազմատոմ սպիրտների մոլեկուլյար միացություններ մագնեզիում քլորիդի հետ: Մագնեզիում քլորիդի անջուր աղը բազմատոմ սպիրտների հետ բյուրեղային միացություններ չի ապրիս, իսկ վեց մոլեկուլ ջուր պարունակող աղը այդ սպիրտների հետ երկար պահելուց հետո ասաջացնում է բյուրեղային մոլեկուլյար միացություններ:

Էթիլեն գլիկոլը տալիս է միացություն, որտեղ մեկ մոլեկուլ մագնեզիում քլորիդի հետ կոորդինացված են երկու մոլեկուլ էթիլեն գլիկոլ և երկու մոլեկուլ ջուր՝ $MgCl_2 \cdot 2C_2H_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$: Տրիմեթիլեն գլիկոլի միացությունը մագնեզիում քլորիդի հետ պարունակում է երկու մոլեկուլ ջուր՝ $MgCl_2 \cdot 2C_3H_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$: Եթե մագնեզիումի կոորդինացիան թիվը բնդունենք հավասար վեցի՝ ապա կարելի է ենթադրել, որ այս միացության մեջ երկու մոլեկուլ ջուրը կոորդինացվել է քլոր անիոնի հետ: Գլիցերինը տալիս է՝ $MgCl_2 \cdot 2C_3H_5(OH)_3$, այստեղ գլիցերինի բոլոր Նիգրոֆոսիլ իմբերը կոորդինացված են մագնեզիումի հետ:

Էթիլեն քլորհիդրինը տալիս է 3 մոլեկուլյար միացություններ անջուր մագնեզիում քլորիդի հետ՝ $MgCl_2 \cdot 6CH_2ClCH_2OH$, $MgCl_2 \cdot 5CH_2ClCH_2OH$, $MgCl_2 \cdot 4CH_2ClCH_2OH$: Այս միացություններն իրենց ստացման եղանակով և հասկություններով ազնվի նման են միատոմային սպիրտների և մագնեզիում քլորիդի մոլեկուլյար միացություններին: