

С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян и Р. С. Эминян

Получение аминокетиленовых комплексных соединений хлоридов никеля и кобальта

Комплексные соединения двухвалентных никеля и кобальта с аминокетиленовыми лигандами до последнего времени совершенно не изучены.

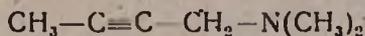
Гельман и Буховец [1] синтезировали первое комплексное соединение с кетиленовым производным 2,5-диметил-3-гексан-2,5-диолом. Некоторые комплексные соединения платины с ненасыщенными (не содержащими в своем составе аминогруппы) молекулами получены Черняевым, Гельман и др. [1—4].

Поэтому целью настоящей работы являлось получение и исследование комплексных соединений хлоридов двухвалентных никеля и кобальта, в состав которых входят аминокетиленовые лиганды.

Изучение этих соединений представляет в настоящее время большой интерес, так как они могут дать возможность объяснить механизм комплексообразования металлов с ненасыщенными молекулами.

Экспериментальная часть

Получение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для получения аминокетиленовых комплексных соединений хлорида никеля в качестве исходных веществ нами использованы хлорид никеля (II) и 1-диметиламинобутин-2:



К 6,3 г чистой сухой соли хлорида никеля при интенсивном перемешивании прибавлено в избытке против эквимолекулярного количества (30%) аминокетиленового лиганда [5]. При этом реакция образования комплекса протекала очень бурно, реакционная смесь сильно разогревалась и температура поднималась до 60°С.

Затем вещество сушилось при 70°, после выделения избытка $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ из соединения вес равняется 10,08 г, что соответствует присоединению одной молекулы $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ с образованием $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ -комплексного соединения.

При хранении в открытом виде продукт поглощает из воздуха пары воды, превращаясь в кристаллогидрат состава $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вес соединения доходит до 12,8 г, при этом цвет из светло-зеленого переходит в темно-зеленый.

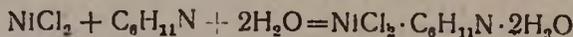
Таким образом, полученное соединение представляет собой зеленое мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде, толуоле, эфире, растворимое в этаноле, серной, соляной, муравьиной кислотах.

Для определения его состава произведен анализ.

Найдено %: Ni 22,12; Cl 27,12; N 5,30
 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Ni 22,33; Cl 26,98; N 5,33.

Данные анализов подтверждают, что полученное соединение имеет состав, отвечающий простейшей формуле: $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим суммарным уравнением:



Таким образом, нам удалось впервые получить аминокетилениновое соединение хлорида никеля.

Термографическое исследование. Кривые нагревания с дифференциальной записью снимались с помощью пирометра Курнакова.

Кривая нагревания $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -комплексного соединения приведена на рисунке 1. Она характеризуется тремя эффектами: при $105-160^\circ$, 296° и 360° .

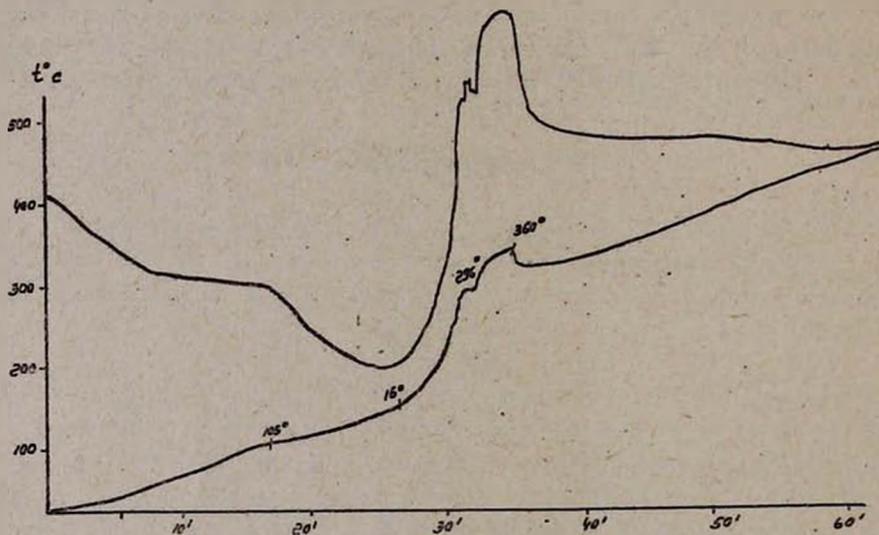


Рис. 1. Кривая нагревания $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, нами проводился ступенчатый нагрев соединения с последующими его взвешиваниями. Как показали определения потери в весе, при нагревании до 160° $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ плавится, из образца отщепляются молекулы воды, образуя соединение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ (см. табл. 1).

Затем разлагается промежуточный $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, и при 296° сгорает органическая часть комплексного соединения: температура повышается до 360° .

Данные электропроводности показывают, что комплексное соединение распадается на три иона: $\mu = 210 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Следовательно, полученное соединение можно выразить координационной формулой $[\text{NiC}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.

Получение $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Для получения аминоацетиленовых соединений хлорида кобальта в качестве исходных веществ использованы CoCl_2 и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. К 8,5 г безводной соли хлорида кобальта при комнатной температуре (20°) при энергичном перемешивании был прибавлен в большом избытке (30%) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. При этом реакционная смесь сильно разогревалась и температура поднималась до 55° . Затем вещество сушилось до постоянного веса в сушильном шкафу при 70° . Вес веществ равнялся 14,7 г, что соответствует присоединению одной молекулы $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

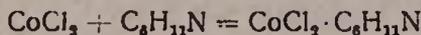
Таким образом, полученное соединение представляет собой более мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в толуоле, эфире, растворимое в этаноле, серной кислоте, муравьиной кислоте.

Химический анализ полученного продукта дал следующий результат.

Найдено %: Co 25,71; Cl 31,42; N 5,72

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Вычислено %: Co 25,92; Cl 31,24; N 6,17.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов определялась обычным пикнометрическим способом по толуолу при 25° и равнялась $1,76 \text{ г/см}^3$.

Термографическое исследование. Кривые нагревания дифференциальной записью, как и в предыдущем случае, проводились с помощью пирометра Курнакова. Кривая нагревания $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ приведена на рисунке 2. Она характеризуется тремя термическими эффектами: при $93-110^\circ$, 173° и 293° .

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, проводился ступенчатый нагрев соли с последующим ее взвешиванием.

Первый эффект при $93-110^\circ$, как показало взвешивание образца, не связан с потерей веса. Этот эффект соответствует плавлению $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Второй эффект при 173° соответствует полному разложению $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Третий экзотермический эффект при 219° соответствует сгоранию органической части комплекса, при этом температура поднимается до 293° .

Для полученных соединений сняты ИК спектры на спектрометре ИКС-12.

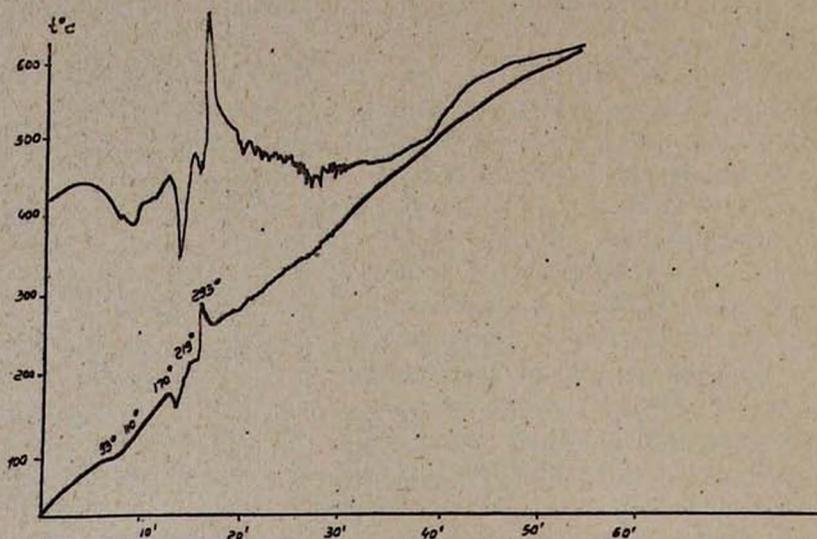


Рис. 2. Кривая нагревания $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Как показало изучение ИК спектров поглощения, тройная связь в комплексе практически не обнаруживается.

Полученные данные подтверждают, что комплексообразование происходит за счет тройной связи и аминогрупп органического лиганда.

В ы в о д ы

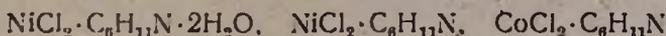
1. Получены комплексные соединения: $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.
2. Термографические исследования показали, что
 - а) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании разлагается ступенчато; в качестве промежуточного соединения получается $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.
 - б) $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ при нагревании сначала плавится, а потом разлагается.

Ս. Դ. Ս. Գաղաթեղի, Ռ. Ս. Կարապետյան, Ռ. Ս. Էմիրյան

ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ԿՈՒԲԱԼՏԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նիկելի և կոբալտի քլորիդների ամինաացետիլենային կոմպլեքսային միացությունները դեռևս գրականության մեջ չեն նկարագրված: Այդ պատճառով էլ մենք ստացել և ուսումնասիրել ենք համապատասխան



կոմպլեքսային միացությունները:

Խիմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ միացությունը քայքայվում է առանց հալվելու, իսկ $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ հալվում, նոր է քայքայվում:

Շնորհիվ $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ միացության աստիճանական դիսոցիան, որպես միջանկյալ պրոպոլիտ ստացվել է $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$: հետևաբար նշված միացության մեջ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ մոլեկուլը նիկելի հետ ավելի ամուր է կապված, քան ջուրը:

Սպեկտրալ անալիզի տվյալներից երևում է, որ նիկելի և $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ միջև կոմպլեքսագոյացումը գնում է ի հաշիվ ացետիլենային ամինի ամինա և ացետիլենային խմբերի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Гельман, С. В. Буховец, Е. А. Мейлах, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 23, 84 (1949).
2. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 14, 77 (1937).
3. А. Д. Гельман, ДАН СССР 20, 307 (1938); 32, 347 (1941).
4. С. В. Буховец, Н. А. Пухова, ЖНХ 3, 1714 (1958).
5. А. Т. Бабалян, А. Терзян, ДАН АрмССР 9, 105 (1948).