

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

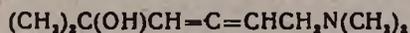
Комплексные соединения хрома и железа с 1-диметиламино-5-метилгексадиен-2,3-олом-5

До настоящего времени в литературе нет данных о комплексообразовании трехвалентных хрома и железа с аминокалленовыми лигандами. Некоторые комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами получены недавно Черняевым, Гельманом и Буховец [1]. Комплексные соединения платины с аллиламином и диаллиламином были изучены Рубинштейном и Дёрбишером [2], Эссеном и Тельман [3]. Они показали, что в соединениях аллиламин и диаллиламин занимают два координационных места, из которых одно занято этиленовой связью, другое — аминной. Нами ранее был синтезирован ряд комплексных соединений кобальта и никеля с аминокетиленовым лигандом [4] и было показано, что комплексообразование идет как за счет тройной связи, так и за счет аминокетильной группы органического адденда.

Целью настоящей работы явилось получение комплексных соединений хрома и железа с аминокалленовыми лигандами.

Экспериментальная часть

Получение $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для получения аминокалленовых комплексных соединений хлорида хрома (III) в качестве исходных веществ использованы хлорид хрома и 1-диметиламино-5-метилгексадиен-2,3-ол-5:



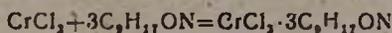
В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, налито 50 мл концентрированного спиртового раствора хлорида хрома. К раствору при 22° и перемешивании по каплям прибавлен аминокалленовый спирт* в количестве трех молей на один моль хлорида хрома. При добавлении аминокалленового спирта тотчас же начал образовываться осадок темно-зеленого цвета. Если оставить раствор с осадком на 2 часа, то начинает выделяться вторая соль белого цвета.

Белая соль в этаноле хорошо растворяется, а зеленая — плохо; нам удалось отделить их друг от друга. Выделившаяся темно-зеленая

* Авторы выражают благодарность С. Варганяну и Ш. Баданяну за любезное предоставление аминокалленового лиганда.

Данные анализов подтверждают, что полученное соединение имеет состав, соответствующий простейшей формуле $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов по эфиру при 18° равнялась $0,783 \text{ г/см}^3$. Исходя из значения плотности, был рассчитан молярный объем, равный 797 см^3 . Комплексное соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ при нагревании до 153° плавится, а затем разлагается, что сопровождается переходом белой окраски в розовую. Результаты спектрального анализа показывают, что комплексообразование происходит, как и в предыдущем случае, за счет алленовой связи и аминогруппы органического лиганда: $[\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON})_3]\text{Cl}_3$.

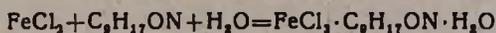
Получение $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В 50 мл концентрированного водного раствора хлорида железа (III) при перемешивании в течение 40 минут по каплям был прибавлен аминоалленовый спирт [5] в 30%-ном избытке против эквимолекулярного количества.

При добавлении $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ образовался осадок темно-коричневого цвета. Осадок отфильтровывался, продукт несколько раз промывался водой и высушивался в сушильном шкафу при 40° . Полученное соединение представляло собой темно-коричневое мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в дистиллированной воде, водном аммиаке, растворе едкого натра, тетрахлоруглероде, толуоле, эфире, растворимое в соляной, муравьиной и уксусной кислотах.

Найдено %: Fe 16,35; Cl 31,48; N 4,02
 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Fe 16,65; Cl 31,78; N 4,18.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий формуле $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов по толуолу при 18° равнялась $1,512 \text{ г/см}^3$. Исходя из значения плотности, рассчитан молярный объем, равный $224,5 \text{ см}^3$.

Данные спектрального анализа показали, что, как и в предыдущем случае, комплексообразование происходит за счет алленовой связи и аминогруппы органического лиганда.

Результаты предварительных данных позволяют высказать предположение, что комплексные соединения $[\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ могут быть применены как красители.

В ы в о д ы

1. Получены комплексные соединения $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$. Определена плотность кристаллов, вычислен молярный объем, сняты ИК спектры этих соединений.

2. Полученные данные показывают, что комплексообразование CrCl_3 с $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ происходит ступенчато: сначала образуется комплекс $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а затем $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$.

3. Данные спектрального анализа показали, что координационная емкость органического лиганда равна двум.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 21 V 1963

Մ. Ն. Սվազյան և Ռ. Ա. Կարապետյան

ՔՐՈՄԻ ԵՎ ԵՐԿԱՅԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
1-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ-5-ՄԵԹԻԼԶԵՔՍԱԴԻԵՆ-2,3-ՈՒ-5-Ի ՇԵՏ

Ա մ ֆ ո փ ո լ ո լ

Երկաթի և քրոմի կոմպլեքսային միացությունները ամինառալինային լիգանդների հետ գրականության մեջ չեն նկարագրված: Մենք սինթեզել ենք $\text{CrCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ և $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$ կոմպլեքսային միացությունները: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը, հաշված է նրանց մոլային ծավալը, նկարված են սպեկտրները: Նշված միացությունների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ կոմպլեքսագոյացումն ընթանում է օրգանական լիգանդի ալինային խմբի և ազոտի կապերի հաշվին:

Հաստատված է, որ լուծույթներում կոմպլեքսագոյացումն ընթանում է աստիճանական կարգով. սկզբում գոյանում են մեկ, ապա երկու և երեք ամինային լիգանդներ պարունակող կոմպլեքսային միացություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 15, 5 (1938); С. Н. Буховец, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 29, 55 (1955).
2. А. М. Рубинштейн, Г. В. Дарбишер, ДАН СССР 74, 283 (1950).
3. А. Д. Гельман, Л. Н. Эссен, ДАН СССР 77, 273 (1951).
4. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. С. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХИ 16, 124 (1963).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 37 (1959).