

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Комплексные соединения хрома и марганца с 1-диметиламинобутином-2

Комплексные соединения переходных элементов с аминоацетиленовыми лигандами до последнего времени не были предметом систематических исследований. Недавно нами синтезирован ряд координационных соединений некоторых переходных элементов с аминоацетиленовыми [1] и аминоалленовыми [2] лигандами. Было показано, что в этих соединениях циклообразование происходит за счет неподеленной пары электронов азота и π -электронов тройной связи.

До настоящего времени в литературе нет данных о комплексообразовании марганца и хрома с ацетиленовыми аминами. Изучение соединений данного типа даст возможность объяснить механизм комплексообразования металлов с ненасыщенными аминами. Целью настоящей работы являлось получение и исследование комплексных соединений марганца и хрома с 1-диметиламинобутином-2 [3].

Экспериментальная часть

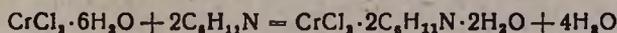
Получение $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 6 г чистого хлорида трехвалентного хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре (20°) и энергичном перемешивании в ступке прибавлено 6 мл 1-диметиламинобутина-2 ($\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). При этом образовалось комплексное соединение. Полученное вещество промыто спиртом и высушено в сушильном шкафу при 105° .

Полученное соединение представляет собой зеленое вещество, мало растворимое в воде, спирте, ацетоне, практически не растворимое в бензоле, толуоле, хлороформе.

Найдено %: Cr 13,02; N 7,30

$\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Cr 13,37; N 7,23.

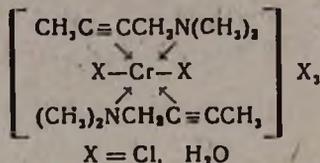
Образование комплекса можно выразить уравнением:



Плотность комплекса, определенная пикнометрически по бензолу при 20° , равнялась d_4^{20} 1,54 г/см³. Молярный объем, рассчитанный из значения плотности, оказался равным 252,8 см³.

Полученные данные показывают, что при комплексообразовании две молекулы органического лиганда вытесняют четыре молекулы воды из кристаллогидрата хлорида хрома, образуя соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, аминоацетиленовый лиганд занимает

два координационных места. Изучение ИК-спектров поглощения подтверждает, что комплексообразование происходит за счет тройной связи и аминогруппы органического лиганда, так как валентные колебания в этих областях значительно снижены. Совокупность химических и спектральных данных дает возможность предложить следующую структуру полученного соединения:



Методом высокочастотного титрования исследован процесс комплексообразования в водной среде.

Для работы использована установка системы Пунгора типа 930 (венгерского производства) с ячейкой в форме тонкостенного стакана диаметром 50 мм. Концентрация титранта (0,1 н.) в 100 раз превышала концентрацию титруемого раствора. По изменению электропроводности раствора в процессе комплексообразования за счет изменения его химического состава и по появлению изломов и перегибов на кривой

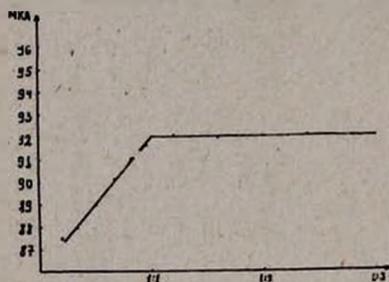


Рис. 1. Титрование хлорида хрома раствором 1-диметиламинобутана-2.

титрования были определены реакционные отношения элемента комплексообразователя и адденда.

Следует отметить, что при добавлении первой же порции лиганда к раствору хлорида хрома (III) появляется осадок, не исчезающий при введении большого избытка C₆H₁₁N. Кривая титрования приведена на рисунке.

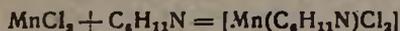
Из рисунка видно, что излом на кривой титрования соответствует образованию соединения с отношением хрома к лиганду 1:1. Вероятно, в растворе образуется соединение CrCl₃·C₆H₁₁N·nH₂O.

Получение MnCl₂·C₆H₁₁N. К 6 г безводной соли хлорида марганца при комнатной температуре (20°) и интенсивном перемешивании прибавлен по каплям избыток C₆H₁₁N. Реакционная смесь сильно разогрелась (до 45°). Полученное вещество промыто спиртом и высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 80°. Вес вещества 8,6 г, что соответствует присоединению одной молекулы C₆H₁₁N.

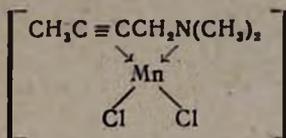
Полученное соединение представляет собой желто-коричневое мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в воде, спирте, практически не растворимое в толуоле, бензоле, тетрахлоруглероде, хлороформе и растворе гидроксида натрия.

Найдено %: Mn 24,63; Cl 31,80; C 32,31; N 6,28
MnCl₂·C₆H₁₁N. Вычислено %: Mn 24,31; Cl 32,01; C 31,90; N 5,96.

Образование соединения можно выразить уравнением:



Изучение ИК-спектра поглощения показало, что, как и в предыдущем случае, комплексообразование происходит за счет тройной связи и аминогруппы органического адденда. Поэтому соединение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ можно выразить следующей координационной структурой:



В ы в о д ы

Получены комплексные соединения $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Высококачественным титрованием установлено, что в водной среде центральный ион (хрома) присоединяет одну молекулу органического лиганда. Совокупность химических и спектральных данных подтверждает, что координационная емкость органического лиганда равна двум.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 18 IV 1964

Ս. Ն. Ավագյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

ՔՐՈՄԻ ԵՎ ՄԱՆԳԱՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ 1-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԲՈՒՏԻՆ-2-Ի ՇԵՏ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Քրոմի և մանգանի կոմպլեքսային միացությունները դիմեթիլամինաբուտինի հետ զրականության մեջ չեն նկարագրված: Մենք սինթեզել ենք $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ և $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ կոմպլեքսային միացությունները: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը, հաշված է նրանց մոլային ծավալը:

Բարձր հաճախականության տիտրամետրի օգնությամբ հաստատված է, որ ջրային միջավայրում կենտրոնական իոնը (քրոմը) իրեն միացնում է օրգանական լիգանդի մեկ մոլեկուլ:

Նշված միացությունների ինֆրակարմիր ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ կոմպլեքսագոյացումն ընթանում է օրգանական լիգանդի ագետիվնային և ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգերի հաշիվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. А. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 125 (1963); С. Н. Авакян, Р. Закарян, ЖОХ 33, 3364 (1963).
 2. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 535 (1963).
 3. А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян, ДАН АрмССР 9, 105 (1948).
- Известия XVIII, 1—2

