

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49 + 546.712 + 546.742

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

**Координационные соединения 2-хлорбутадиена-1,3
с хлоридами двухвалентного марганца и никеля**

Получение и изучение комплексных соединений солей металлов с ненасыщенными молекулами дает возможность пролить свет на механизм полимеризации и других химических превращений.

В литературе описаны некоторые комплексные соединения платины с этиленовыми и другими ненасыщенными лигандами [1]. Ранее нами были исследованы некоторые координационные соединения переходных элементов с полидентатными ненасыщенными аминами [2].

Целью настоящей работы являлось получение и изучение комплексных соединений хлоридов никеля и марганца с 2-хлорбутадиеном-1,3, а также получение смешанных аминовых соединений.

Экспериментальная часть

Получение $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$. К 3 г безводного NiCl_2 в метиловом спирте (концентрированный раствор) при 40° и интенсивном перемешивании добавлен небольшими порциями избыток свежеперегнанного 2-хлорбутадиена-1,3. Через 2—3 минуты смесь расслоилась. После 30-минутного перемешивания слои были разделены. Из нижнего слоя (желтого цвета) после выпаривания на воздухе при комнатной температуре выделено мелкокристаллическое желтое вещество, которое было промыто абсолютным метиловым спиртом и высушено в сушильном шкафу при 30° до постоянного веса. Вещество практически не растворимо в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, *n*-гептане, но в воде медленно разлагается. Найдено %: Ni 33,29; Cl 51,26; C 13,08. $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$. Вычислено %: Ni 33,76; Cl 51,04; C 13,81.

Плотность кристаллов, определенная обычным пикнометрическим способом по *n*-гептану при 20° , равнялась $1,61 \text{ г/см}^3$, молярный объем — $214,63 \text{ см}^3$.

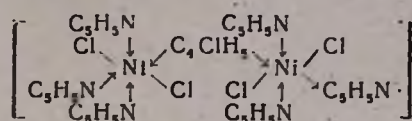
Измерения молекулярной электропроводности проводилась на свежеприготовленных растворах в течение первых 10 минут с момента приготовления раствора при 25° : $\nu = 5000 \text{ л/моль}$, $\mu = 378,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Получение $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl} \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. К 0,2 г $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ при комнатной температуре прибавлено 8 молей пиридина в расчете на исходное вещество. Смесь непрерывно перемешивалась. Реакция сопро-

вождалась значительным выделением тепла. Полученное вещество сушилось при 30° в сушильном шкафу; после удаления избытка пиридина вес его равнялся 0,47 г, что соответствует присоединению шести молекул пиридина с образованием $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество светло-зеленого цвета, плохо растворимое в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, практически нерастворимое в *n*-гептане. Найдено %: Ni 14,02; Cl 21,24; N 10,0. $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Вычислено %: Ni 14,27; Cl 21,56; N 10,22.

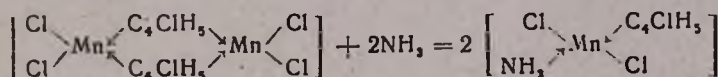
Плотность кристаллов равнялась 1,21 г/см³, молярный объем — 679,58 см³. Результаты определения молекулярной электропроводности: $\nu = 5000$ л/моль, $\mu = 277,1$ ом⁻¹·см². Строение полученного соединения можно выразить формулой:



Получение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$. 0,86 г ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$)₂ [3] при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение двух часов обработаны сухим газообразным аммиаком. Процесс комплексобразования протекал экзотермично. Вещество высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 30°. Полученное соединение представляет собой коричневое мелкокристаллическое вещество, трудно растворимое в воде, спирте, ацетоне. По внешнему виду и физико-химическим свойствам отличается от исходных веществ. Найдено %: Mn 23,46; Cl 45,68; N 5,87. $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$. Вычислено %: Mn 23,75; Cl 45,99; N 6,05.

Плотность кристаллов равнялась 1,45 г/см³, молярный объем — 159,5 см³.

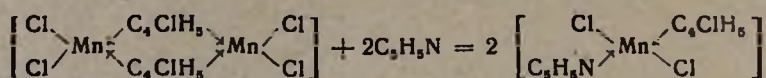
Образование соединения можно выразить следующим уравнением:



Ввиду малой растворимости определить молекулярную электропроводность не удалось.

Получение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. К 0,7 г чистой соли ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$)₂ при комнатной температуре прибавлено 4 моля пиридина на один моль соли. Смесь непрерывно перемешивалась. Реакция протекала с выделением тепла. После двухчасовой обработки пиридином вещество высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 40°. Привес составлял 0,26 г, что соответствует присоединению одной молекулы пиридина. Полученное соединение представляет собой белое порошкообразное вещество, хорошо растворимое в спирте, нерастворимое в хлороформе, тетрахлоруглероде, *n*-гептане. Найдено %: Mn 18,94; Cl 36,04. $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Вычислено %: Mn 18,62; Cl 36,22.

Присоединение пиридина к $(\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5)_2$ протекает по уравнению:



Плотность $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в твердом состоянии равнялась $1,52 \text{ г/см}^3$, молярный объем — $193,0 \text{ см}^3$. Результаты определения молекулярной электропроводности: $\nu = 5000 \text{ л/моль}$, $\mu = 228,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

В ы в о д ы

Получены координационные соединения: $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$, $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$ и изучены их свойства. Координационная емкость органического лиганда равна двум.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 14 V 1964

Ս. Ն. Ավագյան և Ռ. Ա. Կարապետյան

ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՄԱՆԳԱՆԻ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ԿՈՈՐԴԻՆԱՑԻՈՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ 2-ՔԼՈՐԻՆՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ՀԵՏ

Ա մ փ ա փ ու մ

Սինթեզված են 2-քլորրուտադիենի մի քանի կոմպլեքսային միացությունները $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$, $[\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5]$, $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը և մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, հաշված են նրանց մոլային ծավալները: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ խառը միացություններում կենտրոնական իոնի կոորդինացիոն թիվը համապատասխանում է տվյալ մետաղի բնորոշիչ կոորդինացիոն թվին: Պարզված է, որ օրգանական լիգանդի կոորդինացիոն տարողությունը հավասար է երկուսի: Նկատված է երկմիջուկային կոմպլեքսների գոյացման հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Гельман, ДАН СССР, 4, 181 (1936); 20, 307 (1938); 23, 532 (1939); 32, 347 (1941); А. Гельман, С. Буховец, Е. Мейлах, там же 46, 110 (1945); С. Буховец, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 29, 55 (1955); J. Chatt, J. Chem. Soc. 1949, 3340; М. Kharasch, Ashford, J. Am. Chem. Soc. 58, 1733 (1936); Anderson, J. Chem. Soc. 1936, 1042.
2. С. Авакян, Р. Карапетян, Р. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 125 (1963); С. Авакян, С. Захарян, ЖОХ 33, 3364 (1963); С. Авакян, Р. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 535 (1963).
3. С. Авакян, Р. Карапетян, ДАН АрмССР 60, 31 (1965).