

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.486+546.47+546.56+546.711+546.74+547.322

Комплексные соединения хлоридов двухвалентного марганца, цинка, никеля и меди с 2-хлорбутеном-2

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Получены комплексные соединения: $C_4H_7 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$; $C_4H_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$; $C_4H_7 \cdot MnCl_2 \cdot H_2O$; $C_4H_7 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$.

Определены плотность в твердом состоянии и молекулярная электропроводность, рассчитан молярный объем первых трех соединений. Комплексные соединения при нагревании разлагаются на исходные вещества.

Полученные данные показывают, что каждый центральный атом присоединяет не более одной ненасыщенной молекулы.

Комплексные соединения переходных элементов с ненасыщенными молекулами представляют интерес как соединения со связями необычного типа, обладающие интересными свойствами: некоторые из них имеют высокую реакционную способность и являются своеобразными активными комплексами, используемыми для получения разнообразных органических соединений — альдегидов, кетонов, диенов, полимеров на базе ненасыщенных молекул, что повышает практический интерес к π -комплексам.

До сих пор опубликовано мало работ по получению и исследованию комплексных соединений переходных элементов с ненасыщенными молекулами [1]. Ранее нами были получены некоторые комплексные соединения переходных элементов [2] с такими соединениями.

Мы поставили себе целью ближе заняться процессами комплексообразования 2-хлорбутена-2 с хлоридами двухвалентного марганца, никеля, цинка и меди, так как соединения этих металлов с 2-хлорбутеном-2 до последнего времени не были известны.

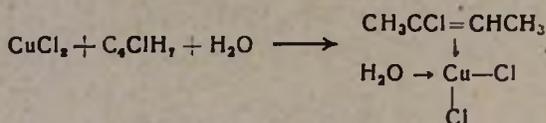
Экспериментальная часть

$CH_3CCl=CHCH_3 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$. Смесь 1,52 г безводной тонкоизмельченной хлорной меди и 4 г 2-хлорбутена-2 нагревалась при 60° на водяной бане в течение 30 минут. При этом образовалось соединение светло-зеленого цвета. Полученное вещество фильтровалось, промывалось несколько раз *n*-гептаном и высушивалось.

На воздухе поглощает пары воды, превращаясь в соединение состава $C_4ClH_7 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$ — мелкокристаллическое, практически нерастворимое в бензоле, эфире, диоксане и *n*-гептане; в воде растворяется с разложением.

При нагревании комплексное соединение разлагается на исходные компоненты. Найдено %: С 19,30; Cl 43,46; Cu 26,02; $CH_2CCl=CHCH_3 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 19,77; Cl 43,77; Cu 26,13.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим суммарным уравнением:



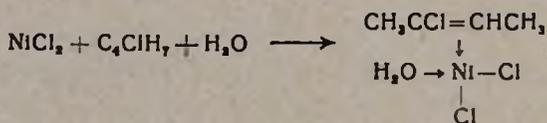
Плотность, определенная обычным пикнометрическим способом по *n*-гептану при 20°, равна 2,62 г/см³. Исходя из значения плотности, рассчитан молекулярный объем 92,75 см³.

Соединение в воде распадается на три иона. Результаты определения молекулярной электропроводности:

$$\begin{array}{lll} V = 500 \text{ л/мол}, & \tau = 10 \text{ мин}, & \mu = 156 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2; \\ V = 500 \text{ л/мол}, & \tau = 30 \text{ мин}, & \mu = 248,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2. \end{array}$$

$CH_2CCl=CHCH_3 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$. К 2,2 г безводного тонкоизмельченного хлорида никеля прибавлен в избытке 2-хлорбутен-2. Смесь нагревалась на водяной бане при 50° в течение 1,5 часа. При этом образовалось соединение желтовато-зеленого цвета. Вещество фильтровалось и промывалось *n*-гептаном и высушивалось. На воздухе поглощает воду и превращается в $C_4ClH_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$ — мелкокристаллическое, практически нерастворимое в толуоле, диоксане и *n*-гептане; в воде $C_4ClH_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$ растворяется с разложением. При нагревании разлагается, не плавясь. Найдено %: С 20,38; Cl 44,97; Ni 24,31; $C_4ClH_7 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 20,17; Cl 44,56; Ni 24,64.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим суммарным уравнением:



Данные молекулярной электропроводности показывают, что комплексное соединение в водном растворе разлагается и распадается на три иона.

Результаты определения молекулярной электропроводности:

$$\begin{array}{lll} V = 500 \text{ л/мол}, & \tau = 10 \text{ мин}, & \mu = 168,7 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2; \\ V = 500 \text{ л/мол}, & \tau = 40 \text{ мин}, & \mu = 243,25 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2. \end{array}$$

Плотность по *n*-гептану при 20° 2,80 г/см³, молярный объем 84,3 см³.

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К 3,2 г безводного мелкокристаллического хлорида марганца при энергичном перемешивании прибавлен в большом избытке 2-хлорбутен-2. Смесь нагревалась на водяной бане при 55° в течение 2 часов. Полученное светло-розовое вещество промывалось *n*-гептаном и высушивалось. На воздухе поглощает воду и превращается в соединение состава $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — мелкокристаллическое, светло-розового цвета, устойчивое на воздухе. В воде растворяется с разложением, практически нерастворимо в бензоле, эфире, диоксане и *n*-гептане. При нагревании разлагается на исходные компоненты. Найдено %: С 20,32; Cl 45,90; Mn 23,28; $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: С 20,49; Cl 45,50; Mn 23,47.

Плотность в *n*-гептане $d_4^{20} = 2,51 \text{ г/см}^3$, молярный объем $93,4 \text{ см}^3$.

Значения молекулярной электропроводности:

$$V = 500 \text{ л/мол}, \quad \tau = 10 \text{ мин}, \quad \mu = 152,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2;$$

$$V = 500 \text{ л/мол}, \quad \tau = 50 \text{ мин}, \quad \mu = 250, 12 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Эти данные показывают, что $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе диссоциирует на три иона.

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К 1,6 г безводного хлорида цинка прибавлено 6 г свежеперегнанного 2-хлорбутена-2. Смесь нагревалась на водяной бане при 40° в течение 30 минут. При этом образовалось маслянистое вещество коричневого цвета. Реакционная смесь после охлаждения промывалась несколько раз *n*-гептаном и высушивалась. Вещество устойчиво, на воздухе поглощает воду. В воде растворяется с разложением. Практически нерастворимо в бензоле, эфире, диоксане и *n*-гептане. При нагревании на воздухе разлагается на исходные вещества. Найдено %: С 20,08; Cl 43,10; Zn 26,79; $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: С 19,62; Cl 43,44; Zn 26,69.

Ереванский государственный университет,
кафедра неорганической химии

Поступило 25 II 1965

ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՄԱՆԳԱՆԻ, ՆԻԿԵԼԻ. ՊՂՆՁԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ 2-ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ՀԵՏ

Ս. Ն. Ավագյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են 2-քլորբուտենի մի քանի կոմպլեքսային միացություններ՝ $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, հաշված է նրանց մոլային ծավալը:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ լուրջաքանչլուր կենտրոնականատոմ իրեն է միացնում օրգանական լիգանդի միայն մեկ մոլեկուլ: Տաքացնելիս կոմպլեքսային միացությունները տրոհվում են ելանյութերի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Москва—Ленинград, 1945; *J. Chatt*, *J. Chem. Soc.*, 1949, 3340; *M. Kharasch*, *T. Aschford*, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1733 (1936).
2. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. С. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 125 (1963); С. Н. Авакян, Р. А. Захарян, ЖОХ, 33, 3364 (1963); С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 535 (1963); 18, 69 (1965); ЖНХ, 8, 1803 (1964).