

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-386+546.56+546.73+546.74+547.32+547.821

Получение смешанных амино-олефиновых соединений
 хлоридов кобальта, никеля и меди

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Получены комплексные соединения: $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$.

Определены плотность кристаллов, молекулярная электропроводность, молярный объем. Установлено, что каждый центральный атом присоединяет не более одной ненасыщенной молекулы. При нагревании смешанные комплексы разлагаются ступенчато; сначала отщепляется пиридин, а затем олефин.

Существование комплексных соединений платины [1—3], иридия [4], палладия [5], меди [6] с этиленом и его гомологами побудило Гельмана [1] попытаться получить подобные соединения никеля и кобальта. Однако, все попытки автора синтезировать координационные соединения кобальта и никеля с непредельными углеводородами этиленового ряда не дали положительных результатов. Между тем, получение подобных соединений, помимо чисто теоретического интереса, могло бы иметь также и большое практическое значение, так как дало бы возможность улавливать и возвращать в технологический процесс ряд непредельных углеводородов. Интересно было продолжить исследования в этом направлении. В качестве объекта исследования нами выбраны аминоацетиленовые [7—8] и аминокалленовые [9—10] соединения. Нам удалось получить ряд соединений кобальта и никеля, в состав которых входят данные лиганды. Было установлено, что в этих соединениях координация происходит за счет ненасыщенной связи [8, 10] и азота третичного амина. В настоящей работе исследуется соединение, не содержащее аминогруппы — 2-хлорбутен-2.

Экспериментальная часть

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{CoCl}_2$. К 1,5 г безводного CoCl_2 при 60° и интенсивном перемешивании в течение 2,5 минут был добавлен небольшими порциями избыток свежеперегнанного 2-хлорбутена-2. Добавление лиганда сопровождалось образованием комплексного соединения серофиолетового цвета. Реакционная смесь после охлаждения

отфильтрована и промыта несколько раз *n*-гептаном. После высушивания полученное соединение представляет собой серофиолетовое мелко-кристаллическое вещество, практически нерастворимое в бензоле, диоксане, четыреххлористом углероде и *n*-гептане. Найдено %: Co 26,65; Cl 48,62; C 21,18. $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2$. Вычислено %: Co 26,82; Cl 48,41; C 21,21. Соединение в воде разлагается. При нагревании на воздухе оно распадается на исходные вещества.

Плотность в твердом состоянии определялась обычным пикнометрическим способом по *n*-гептану, $d_4^{20} = 2,83 \text{ г/см}^3$. Исходя из найденного значения плотности, рассчитан его молекулярный объем, равный $78,6 \text{ см}^3$. Измерение молекулярной электропроводности проводилось на свежеприготовленных растворах при 25° ; $V = 500 \text{ л/мол.}$, $\mu = 262,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

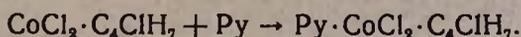
$C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot H_2O$. На воздухе соединение $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2$ поглощает пары воды и превращается в кристаллогидрат серо-розового цвета. Кристаллогидрат представляет собой мелкокристаллическое вещество, практически нерастворимое в *n*-гептане, бензоле, CCl_4 . Найдено %: Co 24,29; Cl 44,90; C 19,78. $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: Co 24,79; Cl 44,75; C 20,14. Соединение вполне стабильно на воздухе. В воде разлагается. При нагревании распадается на исходные компоненты.

Плотность $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot H_2O$ определена по *n*-гептану; $d = 2,71 \text{ г/см}^3$. Результаты определения молекулярной электропроводности: $V = 500 \text{ л/мол.}$, $\tau = 45 \text{ минут}$; $\mu = 252,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

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

$CH_2CCl=CHCH_2 \cdot CoCl_2 \cdot Py$. Для получения олефин-пиридинового соединения хлорида кобальта было взято 0,998 г чистой соли $CoCl_2 \cdot C_4ClH_7$ и к ней при комнатной температуре прибавлено 3 г пиридина. После суточного стояния вещество промыли *n*-гептаном и высушили до постоянного веса. Вес продукта после обработки пиридином и последующей сушки увеличился на 0,36 г, что соответствует присоединению одной молекулы пиридина. Полученное соединение представляет собой голубое порошкообразное вещество, практически нерастворимое в *n*-гептане. Найдено %: Co 18,91; Cl 34,62; N 4,67. $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot Py$. Вычислено %: Co 19,07; Cl 34,45; N 4,53.

Присоединение пиридина к $CoCl_2 \cdot C_4ClH_7$ протекает по уравнению



Соединение на воздухе вполне стабильно. В воде растворяется с разложением, при нагревании разлагается ступенчато: сперва отщепляется пиридин, а потом олефин. Плотность в твердом состоянии, по *n*-гептану, при 20° $d = 2,51 \text{ г/см}^3$. Молярный объем равен $119,3 \text{ см}^3$. Результаты определения молекулярной электропроводности показы-

вают, что в водном растворе комплексное соединение распадается на три иона. $V = 500$ л/мол., $\mu = 248,92$ ом⁻¹ · см².

$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$. К 1,21 г $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7$ при комнатной температуре прибавлено 6 молей пиридина. Реакционная смесь непрерывно перемешивалась. Процесс комплексообразования протекал с выделением тепла. Затем вещество сушилось при 40° в сушильном шкафу; после удаления избытка пиридина вес равнялся 1,645 г, что соответствует присоединению одной молекулы пиридина с образованием $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$. Полученное соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество светлоголубого цвета, плохо растворимое в бензоле, толуоле, практически нерастворимое в CCl_4 , *n*-гептане. Найдено %: Ni 19,23; N 4,42. $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$. Вычислено %: Ni 19,61; N 4,68.

При растворении в воде медленно распадается на исходные соединения. При нагревании на воздухе разлагается; сперва отщепляется пиридин, а затем олефин.

Плотность при 20° $d = 1,23$ г/см³. Молярный объем равен 244,1 см³.

Получены следующие результаты определения молярной электропроводности: $V = 500$ л/мол. $\mu = 239,8$ ом⁻¹ · см².

$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$. В качестве исходных веществ были использованы $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{Py}$ и 2-хлорбутен-2. 1,2 г $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{Py}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении были обработаны свежеперегранным 2-хлорбутеном-2 в избытке. После двухчасовой обработки вещество высушено при 45° до постоянного веса. Полученное соединение представляет собой зеленовато-голубое вещество, практически нерастворимое в *n*-гептане, CCl_4 , диоксане. По внешнему виду и физико-химическим свойствам оно отличается от исходных веществ. Найдено %: Cu 20,68; Cl 35,29; N 4,71. $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$. Вычислено %: Cu 20,91; Cl 35,03; N 4,61.

В воде растворяется с разложением. При нагревании разлагается в твердом состоянии, причем сперва отщепляется пиридин, а потом олефин; как промежуточное соединение получается $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7$.

Плотность кристаллов по *n*-гептану при 20°; $d = 1,08$ г/см³. Молярный объем равен 281,5 см³.

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

ԿՈՐԱԼՏԻ, ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԽԱՌԸ ԱՄԻՆԱՕԼԵՖԻՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ս. Ն. Ս. Վազյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

Ա մ փ շ փ ու մ

Ինչպես հայտնի է գրականությունից, դեռևս չեն ստացվել և ուսումնասիրվել կոբալտի, նիկելի, պղնձի քլորիդների խառը պիրիդին-օլեֆինային կոմպլեքսային միացությունները: Այդ պատճառով էլ մենք ստացել և ուսումնասիրել ենք համադաստասխան՝ $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_7$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$ միացությունները, որոշված են բյուրեղների խտությունը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը հաշված է մոլային ծավալը: Թերմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ բոլոր միացություններն էլ քայքայվում են առանց հալվելու. խառը միացություններից սկզբում պոկվում է պիրիդինի մոլեկուլը, ապա՝ օրգանական լիգանդը:

Մոլային էլեկտրահաղորդականության տվյալները ցույց են տալիս, որ նրանք ջրային միջավայրում տրոհվում են երեք իոնի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Москва—Ленинград, 1945 г.
2. J. Chatt, J. Chem. Soc., 1949, 3340.
3. R. Keller, Chem. Rev., 28, 229 (1941).
4. M: Sadtler, Chem. News., 24, 280 (1871).
5. M. Kharash, R. Sculer, R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 60, 882 (1938).
6. W. Manchot, Brandt, Lieb. Ann., 370, 286 (1909).
7. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. Эмилян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 124 (1963).
8. С. Н. Авакян, Р. Закарян, ЖОХ, 33, 10, 3366 (1963).
9. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, ЖНХ, 9, 1803 (1964).
10. С. Н. Авакян, Р. Агабекян, А. Мушегян, ДАН АрмССР, 40, 107 (1965).