ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XL 1965 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Комплексные соединения меди и марганца с 2-хлорбутадиен-1,3

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Г. Манвеляном 31/III 1964)

Комплексные соединения тяжелых металлов с ненасыщенными молекулами до самого последнего времени были изучены недостаточно полно. Наиболее хорошо изученными являются комплексные соединения платины ([1, 2, 3]). Причиной этого, вероятно, послужило то обстоятельство, что комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами вообще более устойчивы, чем соединения других металлов. Между тем, при последовательном изучении комплексных соединений неплатиновых металлов можно получить ценные результаты для решения ряда основных вопросов химии. Так, можно решить вопросы о влиянии центрального иона на состав и свойства комплексных соединений, о природе химической связи внутри молекулы, о прочности этих соединений как в твердом состоянии, так и в водных и неводных растворах и т. д.

Интересные исследования проделаны И. Долгопольским и М. Блюменталь ([4]), которые для объяснения механизма каталитической димеризации ацетилена синтезировали винилацетиленовые соединения хлорида одновалентной меди.

Гельман и ее сотрудники ([5, 6, 7]) получили комплексные соединения с бутадиеном и 2,5-диметилгексин-3-диолом-2,5.

Были синтезированы комплексы хлорида одновалентной меди с ацетиленом ([8, 9, 10]), изопреном ([11]), бутадиеном ([12, 13]).

Некоторые комплексные соединения переходных элементов с аминоацетиленовыми и аминоалленовыми лигандами синтезированы нами ([14, 15, 16]).

Ограниченное число работ по комплексным соединениям двухвалентного марганца и меди с ненасыщенными молекулами послужило поводом для настоящих исследований.

Для получения комплексных соединений меди и марганца с 2-хлорбутадиеном-1,3 реакция проводилась в безводной метанолоновой среде. Оказалось, что хлориды меди и марганца при 40°С гладко

вступают в реакцию с 2-хлорбутадиеном-1,3. Причем в случае хлорида марганца реакционная смесь расслаивается на два слоя: нижний розового цвета, а верхний бесцветный. В верхнем слое образуется мелкокристаллическое вещество с составом $MnCl_2 \cdot C_4ClH_5$ (II)—светло-розового цвета. А из нижнего после упаривания на воздухе выделяется розового цвета мелкокристаллическое вещество с составом $2\ MnCl_2 \cdot C_4ClH_5$(III).

Реакции образования полученных соединений можно выразить по схеме:

$$2\ MnCl_2 + CH_2{=}CCl-CH{=}CH_2 \rightarrow \left[\begin{matrix} CH_2{=}CCl-CH{=}CH_2 \\ \downarrow \qquad\qquad \downarrow \\ MnCl_2 \qquad MnCl_2 \end{matrix}\right] \qquad (III)$$

$$2\ MnCl_2 \cdot C_4ClH_5 + C_4ClH_5 \rightarrow [MnCl_2 \cdot C_4ClH_5]_2. \qquad (II)$$

А в случае хлорида меди реакция протекает по первой схеме:

$$2\ CuCl_2 + C_4ClH_5 \rightarrow 2\ CuCl_2 \cdot C_4ClH_5. \qquad (I)$$

Данные элементарного анализа и физические константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Плот. в $г/см^3$	Мол. объем в $см^3$	Мол. электр. пров.	Найдено %			Вычислено %		
				Me	Cl	C	Me	Cl	C
I	1,84	194,7	625,0	36,50	49,02	13,01	35,42	49,57	13,43
II	1,94	221,4	471,7	26,08	48,9	—	25,62	49,14	—
III	2,28	149,65	609,7	32,35	52,38	13,82	32,04	52,11	14,11

Из состава полученных соединений видно, что одна молекула хлоропрена присоединяет два атома металла. Следовательно, координация происходит за счет двух двойных связей органического лиганда, в результате чего получаются двухъядерные комплексные соединения.

При растворении в воде все комплексные соединения разлагаются на составные части. Они разлагаются также при нагревании, не доходя до точки плавления.

Для полученных комплексных соединений и исходных веществ сняты спектры поглощения при помощи ИКС-14. Как показало сравнение полученных спектров, частоты валентных колебаний двойной связи снижены на 60—70 $см^{-1}$.

Данные молекулярной электропроводности показывают, что комплексные соединения в водном растворе быстро разлагаются и распадаются на шесть ионов.

Все комплексные соединения труднорастворимы в бензоле, толудоле, хлороформе, нерастворимы в Н-гептане.

Из полученных данных следует, что каждый центральный атом присоединяет не более одной молекулы хлоропрена.

Ереванский государственный университет

Ա. Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ և Ծ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Պղնձի և մանգանի կոմպլեքսային միացությունները 2-քլորբուտադիեն-1,3 հետ

Գրականության մեջ դեռ քիչ են նկարագրված պղնձի և մանգանի կոմպլեքսային միացությունները չհագեցած մոլեկուլների հետ։ Մենք սինթեզել ենք $2\,Cu\,Cl_2 \cdot C_4\,Cl\,H_5$, $2\,Mn\,Cl_2 \cdot C_4\,Cl\,H_5$, $[Mn\,Cl_2 \cdot C_4\,Cl\,H_5]_2$ միացությունները։

Որոշված է սինթեզված նյութերի լուծելիության խտությունը, մոլեկուլյար էլեկտրահաղորդականությունը, հաշված են նրանց մոլյար ծավալը։

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ կոմպլեքսացնացումը ընթանում է աստիճանական և լիգանդի կոորդինացիոն սարքվածությունը հավասար է երկուսի։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *И. Чатт*, J. Chem. Soc. 3340, 1949. [2] *А. Гельман*, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, М.—Л., 1945. [3] *Р. Келлер*, Chem Rev., 28. 229, 1941. [4] *И. Долгопольский, М. Блюментиль*, ЖОХ, 8, 2512 (1959). [5] *А. Гельман*, ДАН СССР, 23, 532 (1939). [6] *А. Гельман, С. Буховец, Л. Эссен*, ДАН СССР, 46, 105, (1945). [7] *С. Буховец*, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 55 (1955). [8] *А. Остелоф*, Acta Chem Scand 4, 374, 1950. [9] *Р. Вестин, С. Лофман*, Acta Chem Scand 7, 745, 1953. [10] *О. Темкин, Р. Флид, Э. Герман, Т. Онищенко*, Кинетика и катализ. 2, 205) (1961). [11] *А. Ворд, И. Манкан*, J. Am. Chem. Soc. 69, 657, 1947. [12] *И. Айлиленд, С. Блайс*, Кип. J. Am. Chem. Soc. 63, 2088, 1941. [13] *П. Слэйд, Х. Иондсен*, J. Am Chem. Soc. 79, 1277, 1957. [14] *С. Авакян, Р. Карапетян, Р. Эминян*, „Изв, АН Арм. ССР" (серия хим. наук), X, 16, 124 (1963). [15] *С. Авакян, Р. Захарян*, ЖОХ, 33, 3364 (1963). [16] *С. Авакян, Р. Карапетян*, „Изв. АН Арм ССР" (серия хим, наук), X, 14, 535 (1963),