

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Комплексные соединения сульфатов марганца и меди
с 2-хлорбутеном-2

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР В. М. Тараян 26/V 1965)

Исследование комплексных соединений переходных элементов с насыщенными лигандами все еще не получило достаточно широкого распространения, хотя первые работы (¹⁻³), проведенные в этом направлении, показали, что они могут иметь как теоретическое, так и практическое значение.

Ранее нами был синтезирован ряд комплексных соединений переходных элементов с полиидентатными, диеновыми (⁴), аминокетилновыми (⁵) и аминокалленовыми (^{6,7}) лигандами. Было установлено, что в случае диенов координация происходит за счет двух двойных связей, а в остальных случаях — кратной и аминной связи органического лиганда.

Большой интерес представляют также и смешанные амьно-олефиновые соединения сульфатов переходных элементов, так как при получении смешанных соединений устойчивость связи олефина с центральным элементом по сравнению с однородными соединениями сильно изменяется.

До настоящего времени не были получены комплексные соединения сульфатов переходных элементов с 2-хлорбутеном-2.

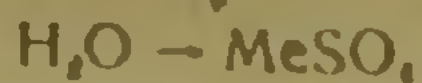
Поэтому целью настоящей работы являлось получение и исследование координационных соединений сульфатов двухвалентных марганца и меди, в состав которых входят олефиновые и олефин-аминные лиганды.

Оказалось, что при взаимодействии безводных сульфатов марганца и меди с 2-хлорбутеном-2 получаются:



(I) Me = Mn; (II) Me = Cu.

После высушивания на воздухе I и II вещества поглощают воду и превращаются в



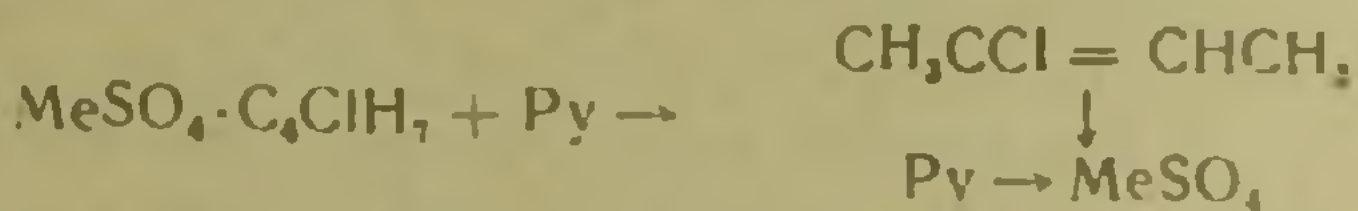
(III) Me = Mn. (IV) Me = Cu.

Полученные соединения в обычных условиях достаточно устойчивы. Плохо растворимы в бензоле, ацетоне, CCl_4 , практически нерастворимы в н-гептане. В воде растворяются с разложением, поэтому I и II получают при взаимодействии олефина с безводными солями. Из состава полученных соединений видно, что каждый центральный атом присоединяет не более одной молекулы олефина.

При нагревании комплексные соединения разлагаются, не доходя до точки плавления.

Синтезированные таким образом соединения являлись исходными веществами для получения смешанных амино-олефиновых соединений.

Реакцию образования смешанных соединений можно выразить следующим уравнением:



(V) Me = Mn. (VI) Me = Cu.

Анализы и физические константы полученных соединений приведены в табл. 1.

V и VI — соединения в обычных условиях устойчивые. Они плохо растворимы в эфире, ацетоне, CCl_4 , практически не растворимы в н-гептане.

При нагревании на воздухе V и VI разлагаются на исходные компоненты в твердом состоянии, причем сначала отщепляются и уда-

Таблица 1

Соединение	Уд. вес в г/см ³	Мол. объем в см ³	Найдено %				Вычислено %			
			Me	SO ₄	C	N	Me	SO ₄	C	N
MnSO ₄ · C ₄ ClH ₇	1,79	134,91	23,05	39,67	19,48		22,74	39,79	19,90	
CuSO ₄ · C ₄ ClH ₇	2,02	123,84	25,16	38,13	19,05		25,40	38,42	19,20	
H ₂ O · MnSO ₄ · C ₄ ClH ₇	1,63	159,24	21,43	37,42	18,68		21,20	37,01	18,51	
H ₂ O · CuSO ₄ · C ₄ ClH ₇	1,82	147,31	23,48	35,97	17,68		23,69	35,82	17,91	
Py · MnSO ₄ · C ₄ ClH ₇	1,44	222,69	17,36	30,33	33,27	3,95	17,08	30,00	33,71	4,37
Py · CuSO ₄ · C ₄ ClH ₇	1,48	222,43	19,02	29,42	32,07	4,02	19,29	29,18	32,81	4,25

ляется пиридин, а затем олефин. Следовательно, в соединениях V и VI связь олефина с центральными атомами прочнее, чем в пиридине.

Из состава полученного смешанного пиридинового соединения видно, что каждая молекула I, II, III, IV присоединяет еще одну молекулу пиридина, причем пиридин из комплексных соединений III, IV вытесняет молекулы воды. Однако, несмотря на то, что при получении смешанных соединений пиридин всегда добавляется с большим избытком, вытеснение олефина пиридином не наблюдалось.

Исследования свойств полученных соединений приводят к выводу, что смешанные комплексы обладают повышенной устойчивостью по сравнению с исходными однородными соединениями.

Ереванский государственный
университет

Ու. Ն. ԱՎԱԿՅԱՆ, ԵՎ Ի. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Մանգանի և պղնձի ուղիթաճների կոմպլեքսային միացությունները
2-հլուրբուտեն-2-ի հետ

Ինչպես հայտնի է գրականությունից դեռևս չեն նկարագրված մանգանի և պղնձի ուղիթաճների պիրիդին-ուլիթենային կոմպլեքսային միացությունները: Մենք սինթեզել ենք $MnSO_4 \cdot C_4ClH_7$, $CuSO_4 \cdot C_4ClH_7$, $H_2O \cdot MnSO_4 \cdot C_4ClH_7$, $H_2O \cdot CuSO_4 \cdot C_4ClH_7$, $Pu \cdot MnSO_4 \cdot C_4ClH_7$, $Pu \cdot CuSO_4 \cdot C_4ClH_7$:

Որոշված սինթեզված նյութերի բյուրեղների խառնուրդը: Հաշված է նրանց մոլյար ծավալը:

Քերմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ բոլոր միացություններն էլ ցայտայվում են առանց հալվելու, խառը միացություններից սկզբում պոկվում է պիրիդինի մոլեկուլան ապա օրգանական իզոանդր:

Л И Т Е Р А Т У Р А — ԿՐԸԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Д. Гельман. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, М., 1945. ² I. Ramt, J Chem Soc., (1949) 3340. ³ Р. Келлер, Chem. Rev., 28, 229 (1941). ⁴ С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Известия АН АрмССР, ХН, 1-18, № 2, 112 (1965). ⁵ С. Н. Авакян, Р. А. Захарян, ЖОХ, 33, 10, 3366 (1963). ⁶ С. Н. Авакян, Р. С. Агабекян, А. В. Мушегян, ДАН АрмССР, 40, 107 (1965). ⁷ С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Журнал неорганич. химии, 9, 1803 (1964).