

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.47+546.711

ՄԱՆԳԱՆԻ ԵՎ ԶԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ
 ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ
 ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻՑ

Ս. Կ. Մ. վազյան և Ս. Վ. Ոսկերյան

Ծինթեզված են՝ $MnCl_2 \cdot 2C_9H_{17}ON$, $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N$, $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N \cdot 2H_2O$ կոմպլեքսային միացությունները: Այդ միացությունների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ կոմպլեքսազոլացումն ընթանում է օրգանական լիգանդի ացետիլենային խմբի և ադոբի կապերի հաշվին:

Դրականության մեջ չեն նկարագրված մանգանի և ցինկի կոմպլեքսային միացությունները ամինաացետիլենային լիգանդների հետ: Պլատինի մի քանի կոմպլեքսային միացություններ ացետիլենային ադենդներից սինթեզել են Գեյմանը և աշխատակիցները [1]: Մենք ստացել ենք անցման շարքի մետաղների մի քանի խելատային կոմպլեքսային միացություններ [2] և ցույց տվել, որ կոմպլեքսազոլացումն ամինալինային և ամինաացետիլենային լիգանդների հետ ընթանում է ինչպես ի հաշիվ ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգի, այնպես էլ չհագեցած ացետիլենային և արինային կապերի: Հաստատված է նաև, որ այդ միացությունները կալուն են հիմնային միջավայրում:

Մանգանի և ցինկի կոմպլեքսային միացությունների ստացումն ու հետազոտումը ունի ոչ միայն տեսական նշանակություն, այլ կարող է գործնական նշանակություն ստանալ, քանի որ, ինչպես հայտնի է, ցինկի, մանգանի, կոբալտի, պղնձի խելատները (հատկապես հիմնային միջավայրում կալունները), գույնատեսություն մեջ օգտագործվում են որպես միկրոպարարտանյութեր [3]:

Փորձնադիմն մաս

$MnCl_2 \cdot 2C_9H_{17}ON$: Որպես ելանյութ օգտագործել ենք քիմիապես մաքուր անջուր $MnCl_2$ և $(CH_3)_2COHC \equiv CCH_2CH_2N(CH_3)_2$:

Եռարուկ կլորահատակ կոլրայի մեջ, որին միացած են եղել մեխանիկական խառնիչ, հետադարձ սառնարան և կաթեցնող ձագար, լցրել ենք բացարձակ էթանոլ, ավելացրել 3,2 գ անջուր մանգանի քլորիդ: Մանգանի քլորիդը լուծվելուց հետո, լուծույթն անընդհատ խառնելով, կաթեցնող ձագարից դանդաղ ավելացրել ենք ամինաացետիլենային սպիրտը: Նստվածքը ֆիլտրել ենք, լվացել էթանոլով, չորացրել սենյակային ջերմաստիճանում: Փորձի պայմաններում միջավայրի pH 5,5: Գտնված է % Mn 12,66; Cl 15,39; N 6,42. $MnCl_2 \cdot 2C_9H_{17}ON$ հաշված է % Mn 12,60; Cl 15,95; N 6,29:

Չոր վիճակում միացութիւնը դեղնադարչնագույն մանր բլուրեղալին է, լուծվում է թթուների (քացախաթթվի, մրջնաթթվի, աղաթթվի, ծծմբական թթվի) մեջ, վատ է լուծվում ջրի, օրգանական լուծիչների (տալուոլի, բենզոլի, տետրաքլորածխածնի, քլորոֆորմի) և ալկալիների լուծույթների մեջ։ Գալթայվում է 167° -ում։ Բլուրեղների խտութիւնը 20° -ում $d = 1,15^3$ գ/սմ³։

$ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N \cdot 2H_2O$ ։ Որպես ելանյութեր օգտագործել ենք $ZnCl_2$ և 1-դիմեթիլամինաբուտին-2-ը $CH_3C \equiv CCH_2N(CH_3)_2$, 6,14 գ մաքուր, անջուր, լավ մանրացված $ZnCl_2$ -ին լավելացրել ենք 10 գ 1-դիմեթիլամինաբուտին-2։ Նկատվում է խառնուրդի շերտաստիճանի նշանակալից բարձրացում (50°)։ Ստացված զանգվածը չորացրել ենք 70° -ում։ $C_6H_{11}N$ -ի ավելցուկը հեռացնելու հետո կշիռը դարձավ 10,5 գ, որը համապատասխանում է $C_6H_{11}N$ -ի մեկ մոլեկուլի միացմանը և $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N$ բաղադրութայմբ կոմպլեքսային միացութայն առաջացմանը։ Նյութը բաց վիճակում պահելիս կլանում է խոնավութիւն և վեր է ածվում $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N \cdot 2H_2O$ բաղադրութայմբ բլուրեղահիգրատի, կշիռը հասնում է 12,1 գ և գույնը մգանում է։

Ստացված միացութիւնը մանր բլուրեղալին բաց շագանակագույն նյութ է, վատ է լուծվում ջրում, ալկալիներում և օրգանական լուծիչներում (բենզոլում, քլորոֆորմում, տետրաքլորածխածնում, էթանոլում), լուծվում է թթուների մեջ։ Ջրի գոլորշիներ կլանելուց հետո զանված է $\%$ Zn 34,27; Cl 26,33; N 5,09; C 26,73, $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N \cdot 2H_2O$, հաշված է $\%$ Zn 24,70; Cl 26,81; N 5,3; C 26,34։

Տաքացնելիս (մինչև 100°) հեռանում են ջրի մոլեկուլները (բաց վիճակում թողնելիս միացութիւնը նորից կլանում է կորցրած ջուրը)։ 100° -ից բարձր շերտաստիճաններում նյութը սկսում է քայքայվել և ստացվում է խեժանման զանգված։ 70° -ում չորացված նյութի բաղադրութիւնն է՝ զտնված է $\%$ Zn 28,08, Cl 30,40; N 6,30; $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N$, հաշված է $\%$ Zn 28,08; Cl 30,10; N 5,95։

Ստացված կոմպլեքսային միացութիւնների ինֆրակարմիր սպեկտրագրամների համեմատութիւնը ելանյութերի սպեկտրների հետ ցույց տվեց, որ եռակի կապի վալենտական տատանումների մարզում հաճախակաճութիւնն իջնում է։ Այդ հաստատում է, որ կոմպլեքսագոլացումն ընթանում է եռակի կապի π -էլեկտրոնների հաշվին։ Կոմպլեքսագոլացման պրոցեսում հանդես են գալիս նաև ազոտի ազատ էլեկտրոնները, առաջացնելով կալուն ցիկլ։

Ստացված միացութիւններում պարունակվող միկրոէլեմենտները՝ Zn , Mn , հանդես են գալիս ալկալիներում չլուծվող խելատային միացութիւնների ձևով և հավանաբար կարող են հանդիսանալ միկրոպարարտանյութեր։

Комплексные соединения хлоридов магния и цинка с ненасыщенными лигандами

С. Н. Авакян и С. В. Воскерчян

Резюме

Получены новые комплексные соединения хлористого марганца с диметил-(4-диметиламинобутил-1)карбинолом $MnCl_2 \cdot 2C_8H_{17}ON$ и хлористого цинка с 1-диметиламинобутином-2, $ZnCl_2 \cdot C_6H_{11}N$, $ZnCl_2 \cdot C_{10}H_{11}N \cdot 2H_2O$.

Изучение инфракрасных спектров полученных соединений показало, что комплексообразование происходит за счет ацетиленовой связи органического лиганда и свободной электронной пары азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гельман, „Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами“, Москва—Ленинград, 1945.
2. С. Авакян, Р. Каралетян, Р. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 124 (1963), С. Авакян, Р. Закарян, ЖОХ, 33, 3364 (1963), С. Авакян, Р. Каралетян, ЖНХ, 8, 1803 (1964).
3. Отчет о работе VII всемирного конгресса почвоведов США г. Мадисон, 1960 г.