

100000

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н. С. КУРНАКОВА

М. К. АЛЯВИЯ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ГАЛОГЕНОВ КАДМИЯ С АНАБАЗИНОМ,  
<sup>1/6</sup>  
 $\alpha, \beta$ -ДИПИРИДИЛОМ  
И  $\alpha, \beta$ -ДИПИПЕРИДИЛОМ

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

ПРИЛО  
Химическ. Науч  
Академии СССР

14 XI 58

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР

---

ТАШКЕНТ—1958

Научные руководители  
кандидаты химических наук  
*И. А. Федоров и М. А. Азизов*

---

На всесоюзном совещании по вопросу закономерности трансляции (И. И. Черняев), состоявшемся в 1952 г., было указано на необходимость исследования взаимного влияния координированных групп в комплексных соединениях не только платины и ее спутников, но и неплатиновых металлов. Если исследования в области химии комплексных соединений платиновых металлов в нашей стране велись и ведутся в достаточно широких масштабах, систематические исследования комплексных соединений неплатиновых металлов проводятся далеко не достаточно.

При последовательном изучении комплексных соединений неплатиновых металлов можно получить много новых ценных результатов для решения ряда основных теоретических и практических вопросов:

1) о взаимном влиянии атомов в молекуле, о влиянии центрального атома на состав и свойства комплексных соединений;

2) о природе химической связи внутри молекулы;

3) о прочности этих соединений как в твердом состоянии, так и в водных и неводных растворах и т. д.

Комплексные соединения благородных металлов применяются в аналитической химии, в каталитических процессах, в биологической химии и медицине.

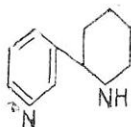
Благодаря неравномерному развитию химии комплексных соединений различных металлов ряд вопросов в области химии комплексных соединений благородных металлов до сих пор остается недостаточно ясным. Сравнительно мало изучались эти соединения различными физико-химическими методами. Многие работы часто носили лишь синтетический характер.

Предметом настоящего исследования мы взяли комплексные соединения одного из благородных металлов второй группы периодической системы Д. И. Менделеева—кадмия.

Для кадмия характерна способность образовывать весьма разнообразные соли с различными анионами.

Соли кадмия обладают способностью присоединять к себе различные адденды как кислого, так и основного характера. В результате такого присоединения образуются комплексные соединения кадмия.

В 1929 г. академиком А. П. Ореховым из растения анабазис афилла (*anabasis aphylla*) был выделен ряд алкалоидов, из которых самым важным оказался анабазин. Позднее, в 1931 г., Ореховым и его сотрудниками установлены состав и строение анабазина. Состав его  $C_{10}H_{11}N_2$  (изомер никотина). Он представляет собой сочетание  $\alpha$ -пиперидина и  $\beta$ -пиридина, т.е. содержит ядро пиридина, замещенное в  $\beta$ -положении, и пиперидина, замещенного в  $\alpha$ -положении.



В настоящее время анабазин в виде анабазинсульфата выпускается чимкентским фармацевтическим заводом и применяется в качестве средства для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, особенно хлопчатника.

Анабазин является двухкислотным основанием, дающим с кислотами соли.

Наша работа посвящена исследованию реакции взаимодействия анабазина и его производных  $\alpha$ ,  $\beta$ -дипиридила и  $\alpha$ ,  $\beta$ -дипиперидила с галогенными солями кадмия в присутствии кислот и в нейтральной среде, а также изучению свойств полученных соединений.

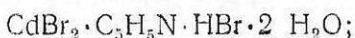
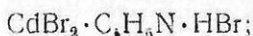
Здесь могут быть поставлены следующие задачи

1. Ф. Рейтценштейном, А. Вернером, В. Лангом, Р. Фаретом, Н. Гроссманом и другими исследователями был получен ряд соединений пиридина и пиперидина с галогенидами кадмия, содержащих в своем составе различное количество молекул пиридина и пиперидина:

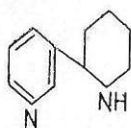




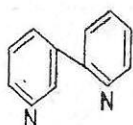
Растворяя вышеуказанные соединения в соответствующих галогидоводородных кислотах, авторы получили новые соединения:



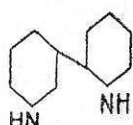
Комплексообразование с пиридином и пиперидином в указанных соединениях осуществляется за счет азота, находящегося в молекуле этих аддендов. В связи с этими работами возникает интерес к изучению способности анабазина и его производных  $\alpha,\beta$ -дипиридила и  $\alpha,\beta$ -дипиперидила к комплексообразованию, так как эти алкалоиды представляют собой сочетание в различной комбинации пиридинового и пиперидинового колец:



Анабазин



$\alpha,\beta$ -дипиридил



$\alpha,\beta$ -дипиперидил

Вопрос, как будет меняться способность к комплексообразованию пиридинового и пиперидинового ядер в их сочетании в молекулах анабазина,  $\alpha,\beta$ -дипиридила и  $\alpha,\beta$ -дипиперидила — до настоящего времени не был исследован.

2. Изучение химии комплексных соединений анабазина, а также его производных может представить интерес и для аналитической химии. Растворы солей анабазина в воде могут быть использованы как буферные растворы, дающие возможность точно регулировать pH. Это позволяет применять анабазин для количественного определения некоторых металлов. Например, Т. Н. Сушкевич, Ш. Т. Талипов и В. К. Букина предлагают применять анабазин для определения алюминия и отделения его от марганца, а также для определения железа и отделения его от кобальта и никеля. Возникает вопрос, нельзя ли применять анабазин к отделению кадмия от других металлов.

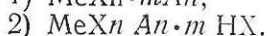
3. Технический анабазинсульфат, применяемый в борьбе с вредителями сельского хозяйства, содержит, кроме анабазина, другие алкалоиды: лупинин, афиллин, афиллидин, оксиафиллин, оксиафиллидин. Выделение анабазина из смеси этих алкалоидов путем их разделения представляет собой довольно сложную задачу.

Для разделения смеси анабазин—лупинин можно использовать способность анабазина образовывать с различными металлами, в том числе с кадмием, в присутствии минеральных кислот растворимые в воде молекулярные соединения, которых не дает лупинин и другие алкалоиды.

4. Кроме сказанного выше, наши исследования могут найти еще применение в биологической химии и в медицине. В этом отношении они являются близкими к работам, проводимым в лаборатории М. А. Азизова в области изучения взаимодействия некоторых микроэлементов с витаминами и алкалоидами. Некоторые из полученных в этой лаборатории веществ внедрены в практику здравоохранения, таков, например, антианемический препарат коамид, являющийся комплексным соединением хлорида кобальта с витаминном Р—Р (амид—никотиновая кислота). Кроме соединения кобальта, синтезировано соединение анабазина с ртутью, которое дало положительный результат в лечении некоторых форм кожных заболеваний. Возможно, что и кадмий, который находится вместе с другими микроэлементами в организме человека и животных, также может представлять определенный фармакологический интерес.

Анабазин может играть роль адденда, давая комплексные соединения с различными металлами, содержащими одну или несколько молекул анабазина.

Так, были получены рядом авторов соли с кобальтом, ртутью, цинком, медью, алюминием и т. д. Полученные этими авторами соединения могут быть разделены на две группы;



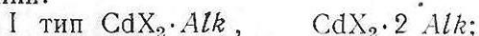
Здесь  $Me$ —металлы,  $An$ —анабазин,  $X$ —анионы,  $m=1,2$ ,  $n=2$ .

Работы этих авторов носят синтетический характер. Свойства и строение этих соединений изучены мало.

Наши опыты показали, что кадмий может давать с анабазином соединения обоих типов, в этом отношении он повторяет свойства вышеназванных металлов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате исследований взаимодействия алкалоидов анабазина,  $\alpha, \beta'$ -дипиридила,  $\alpha, \beta'$ -дипиперидила с галогенидами кадмия нами было показано, что в зависимости от среды, в которой проводится реакция, образуются два типа соединений:

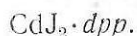
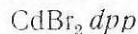
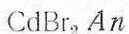
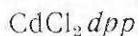


где *Alk* — алкалоид, т. е. анабазин,  $\alpha, \beta'$ -дипиридил,  $\alpha, \beta'$ -дипиридил.

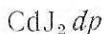
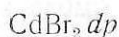
### I. Соединение типа $CdX_2 \cdot Alk$ и $CdX_2 \cdot 2 Alk$

Соединения анабазина и  $\alpha, \beta'$ -дипиридила с галогенными солями кадмия получают только в неводной среде (в эфирном растворе).

Методика получения заключается в том, что к сухому галогениду кадмия прибавляется рассчитанное количество алкалоида с небольшим избытком в эфирном растворе. (Исключением является йодистое соединение анабазина, которое получается в водном растворе). Смесь нагревается на водяной бане в течение продолжительного времени при интенсивном перемешивании. При этом из нее медленно начинает образовываться мелкий белый кристаллический осадок. Эту смесь оставляли на двое суток для того чтобы весь алкалоид вступил в реакцию с галогенидами кадмия. Полученный осадок промывали эфиром. Таким образом, были получены соединения следующего состава:



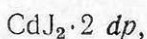
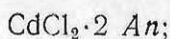
*Аналогичные соединения с  $\alpha, \beta'$ -дипиридилом*



получаются и в водном и в эфирном растворах. Такое поведение алкалоидов связано с их химическими свойствами: анабазин,  $\alpha, \beta'$ -дипиридил по сравнению с  $\alpha, \beta'$ -дипиридилом обладают более основными свойствами.

*Соединения галогенидов кадмия с двумя молекулами алкалоида*

При действии на галогениды кадмия избытка алкалоида (в соотношении 1:4 и 1:6) получают соединения, содержащие две молекулы алкалоида, —



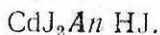
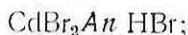
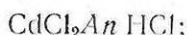
где *dp* —  $\alpha, \beta$ -дипиридил, *dpp* —  $\alpha, \beta$ -дипиперидил.

Присоединить большее количество молекул анабазина и дипиридила нам не удалось даже при большом избытке (1:6; 1:8) алкалоида.

Что касается  $\alpha, \beta$ -дипиперидила, то для галогенидов кадмия нам не удалось получить соединений, содержащих две молекулы этого алкалоида.

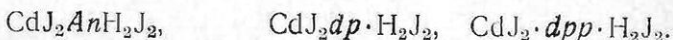
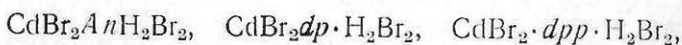
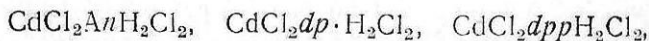
## II. Соединение типа $\text{CdX}_2 \cdot \text{Alk} \cdot m\text{NH}$

Соединения с одной молекулой галогеноводородных кислот  $\text{CdX}_2 \cdot \text{An} \cdot \text{HX}$  удалось получить только с анабазином. Синтез проводился следующим образом: взятое количество галогидной соли кадмия растворялось в рассчитанном количестве (1:1) галогеноводородных кислот, и к раствору прибавлялся насыщенный водный раствор анабазина. Во всех случаях выпадали кристаллические соединения, которые очищались нами перекристаллизацией из горячей воды. Таким образом, были получены:



Соединения с двумя молекулами галогеноводородных кислот  $\text{CdX}_2 \cdot \text{Alk} \cdot \text{H}_2\text{X}_2$ .

При растворении соединений  $\text{CdX}_2 \cdot \text{Alk}$  и  $\text{CdX}_2 \cdot 2 \text{Alk}$  в избытке соответствующей кислоты образуются кристаллические соединения галогенидов кадмия с анабазином,  $\alpha, \beta$ -дипиридилем и  $\alpha, \beta$ -дипиперидилом следующего состава:



Они могут быть также получены при действии избытка кислоты на смесь галогенида кадмия и алкалоида.

## Исследование физико-химических свойств

Кроме аналитических определений состава полученных соединений, нами были изучены некоторые физико-химические свойства их, как например температура плавления и разложения, электропроводность, растворимость, показатели преломления, плотность кристаллов, молекулярная рефракция, и проведены термографические исследования. Для водных растворов определены коэффициенты Вант-Гоффа (табл. 1, 2, 3, 4).

Физико-химические свойства соединений типа  $CdX_2mAlk$  можно видеть по данным табл. 1.

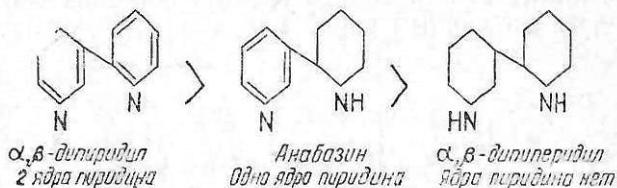
Таблица 1

Соединение	Температура плавления, °C	Температура разложения, °C	Растворимость, в 100 г воды при 25 °C	Коэффициент Вант-Гоффа $i$	$\mu$ Молекулярная электропроводность 1 г/мол на 1000 $\mu^2$ при 25 °C, $\Omega^{-1}cm^2$
$CdCl_2An$	142—144	144—148	—	—	—
$CdBr_2An$	220—222	220—222	—	—	—
$CdJ_2An$	238—240	238—240	—	—	—
$CdCl_2 \cdot 2An$	115—125	115—125	—	—	—
$CdCl_2dp$	—	360—365	0,8220	—	233
$CdBr_2dp$	—	245	0,8175	—	214,5
$CdJ_2dp$	—	178	0,1875	—	218,0
$CdJ_2 \cdot 2dp$	—	165	1,0035	—	214,0
$CdCl_2dpp$	76—79	115—120	—	—	—
$CdBr_2dpp$	92—94	—	—	—	—
$CdJ_2dpp$	88—90	—	—	—	—
$CdCl_2AnHCl$	273—274	—	24,18	4,27	333
$CdBr_2AnHBr$	210—211	—	10,00	4,50	333
$CdJ_2AnHI$	251—252	—	6,00	—	300
$CdCl_2AnH_2Cl_2$	259—261	325	37,15	—	575
$CdBr_2AnH_2Br_2$	292—294	—	16,00	6,05	590
$CdJ_2AnH_2J_2$	262—264	—	8,00	—	527
$CdCl_2dpH_2Cl_2$	233—235	400	3,360	6,05	689
$CdBr_2dpH_2Br_2$	205—207	—	5,875	—	620
$CdJ_2dpH_2J_2$	245—247	—	1,482	—	814
$CdCl_2dppH_2Cl_2$	213—215	320—330	12,270	—	416
$CdBr_2dppH_2Br_2$	205—208	—	9,450	—	391
$CdJ_2dppH_2J_2$	123—125	—	1,145	—	529

В отношении термической устойчивости наиболее прочными оказываются дипиридиловые соединения, они же более прочны и в водном растворе, что видно хотя бы из того, что в противоположность анабазиновым и дипиперидиловым,

дипиридиловые соединения не гидролизуются. Для них удалось поэтому измерить и величину молекулярной электропроводности, которая соответствует трехионному электролиту в ряду Вернера—Миолати.

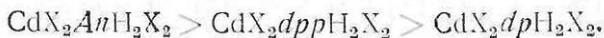
Из табл. 1 также видно, что наименее прочными в термическом отношении оказываются дипиперидиловые соединения. По-видимому, это свойство связано со строением самих аддендов: пиридиновые ядра дают более устойчивые соединения, чем пиперидиновые, и соли наши по уменьшению прочности располагаются соответственно ряду:



Данные физико-химических свойств соединений типа  $CdX_2 \cdot Alk \cdot nHX$  представлены также в табл. 1. Прежде всего нужно отметить, что соединения ряда  $CdX_2 \cdot Alk \cdot nH_2X_2$  имеют температуру плавления в общем выше, чем  $CdX_2 \cdot mAlk$ . Температуры плавления и разложения соединений, содержащих пиридиновое ядро, здесь опять-таки несколько выше дипиперидиловых, хотя такой ясной зависимости, как у солей первого типа, и не заметно.

Соли ряда  $CdX_2 \cdot Alk \cdot nH_2X_2$  сравнительно хорошо растворимы в воде и меньше подвергаются гидролизу, чем резко отличаются от  $CdX_2 \cdot Alk$ .

По растворимости соли этого типа располагаются в ряд:



Величины молекулярной электропроводности их показывают, что соединения эти в водном растворе распадаются на 5—6 ионов.

Для ряда солей каждого алкалоида растворимость их уменьшается в порядке  $Cl > Br > I$ .

#### Соединение $CdX_2 \cdot An \cdot nHX$ .

Самая высокая температура плавления отмечена для хлоридов. В воде эти соли хорошо растворяются. Растворимость их уменьшается в ряду  $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ . Определения величины молекулярной электропроводности показывают,



что эти соединения соответствуют в ряду Вернера — Миолати четырехионным электролитам. Найденные значения коэффициента Вант-Гоффа также показывают, что они распадаются в водном растворе на четыре частицы ( $i=4,25; 4,50$ ). Соединения  $CdX_2 \cdot nAn$  меньше растворимы, чем соединения  $CdX_2 \cdot nH_2X_2$ .

### Измерение плотности

Для соединения анабазинатов обоих типов измерены плотности в твердом состоянии и вычислены молекулярные объемы. Эти данные для I типа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Соединение	M	Плотность $d$		$\frac{M}{d}$	Молекулярный объем соединения		Сжатие, %
		вычислено по литературным данным	найденно для соединения		аддитивно вычислено	найденно	
$CdCl_2$	183,32	4,047	—	45,29	200,46	182,35	9,02
$An$	162,23	1,0445	—	155,17			
$CdCl_2 \cdot An$	345,55	—	1,895	—	—	—	—
$CdBr_2$	272,24	5,197	—	52,36	207,53	197,49	4,88
$An$	162,23	1,0445	—	155,17			
$CdBr_2 \cdot An$	434,47	—	2,200	—	—	—	—
$CdJ_2$	366,25	5,670	—	64,60	219,77	208,23	5,25
$An$	162,23	1,0445	—	155,17			
$CdJ_2 \cdot An$	528,48	—	2,538	—	—	—	—

Сравнивая вычисленные значения молекулярных объемов с суммой молекулярных объемов исходных веществ, т. е. галогенидов кадмия и анабазина, можно сделать заключение, что при взаимодействии галогенидов кадмия с анабазинном происходит сжатие объемов молекул, причем процент сжатия уменьшается в ряду  $Cl \rightarrow J \rightarrow Br$ .

Плотность и молекулярные объемы для соединения II типа представлены в табл. 3.

Из таблицы видно, что плотность кристаллов этого типа соединения растет в ряду  $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ .

### Определение показателей преломления

Для соединения кадмия с анабазинном измерены показатели преломления (табл. 4).

Из полученных оптических данных и плотности были вычислены молекулярные рефракции по формуле Лорентц—Лоренца:

$$R^D = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где  $R^D$  — молекулярная рефракция при линии натрия (при дневном свете),  $см^3$ ;  
 $d$  — плотность кристаллов;  
 $M$  — молекулярный вес;  
 $N_{\text{уср}}$  — усредненное значение показателей преломления, вычисленное по формуле для анизотропных кристаллов;

Таблица 3

Соединение	$d$	$M$	$\frac{M}{d}$
$CdCl_2 \cdot AnHCl$	1,688	382,02	226,3
$CdBr_2 \cdot AnHBr$	2,300	515,40	224,10
$CdJ_2 \cdot AnHJ$	2,589	656,41	253,58
$CdCl_2 \cdot AnH_2Cl_2$	1,819	418,55	230,10
$CdBr_2 \cdot AnH_2Br_2$	2,3918	596,32	249,70
$CdJ_2 \cdot AnH_2J_2$	2,7600	784,32	284,15

Таблица 4

Соединение	$N_g^D$	$N_m^D$	$N_p^D$
$CdCl_2 \cdot An$	1,635	1,610	1,533
$CdBr_2 \cdot An$	1,658	1,616	1,543
$CdJ_2 \cdot An$	1,743	1,683	1,636
$CdCl_2 \cdot AnHCl$	1,609	1,587	1,533
$CdBr_2 \cdot AnHBr$	1,688	1,668	1,665
$CdJ_2 \cdot AnHJ$	1,780	1,724	1,708
$CdCl_2 \cdot AnH_2Cl_2$	1,690	1,678	1,563
$CdBr_2 \cdot An \cdot H_2Br_2$	1,760	1,712	1,625
$Cd \cdot 2AnH_2J_2$	1,780	1,780	1,750

$$N_{\text{уср.}}^2 = \left( \sqrt[3]{N_g^D \cdot N_m^D \cdot N_p^D} \right)^2.$$

Использование расчетов рефракции в химии позволяет разрешить ряд вопросов.

Идентифицировать вещества, определять их химическое строение, устанавливать точность измерения показателей преломления и плотностей, предсказывать эти величины.

В неорганической химии К. Фаянсом и его школой введено понятие о ионных рефракциях, из которых аддитивно складывается рефракция различных солей.

В органической химии рефракция молекулы аддитивно складывается из значения атомных рефракций. Атомная рефракция одного и того же элемента в различных соединениях будет иметь различное значение. Причиной такого непостоянства атомной рефракции является различие в характере химической связи (двойной, тройной связи).

Понятие о молярной рефракции в отношении к комплексным соединениям было предложено М. М. Якшиным.

М. М. Якшин считает, что понятие атомной рефракции чисто формально и не имеет под собой реального физического смысла. Поэтому он считает, что молярную рефракцию надо делить на рефракцию связевую и ионную. Связевая рефракция— есть мера смещаемости образующих связь электронов, ее расчет, можно думать, позволит изучить вопрос о характере связи. Молярная рефракция комплексных соединений в кристаллическом состоянии аддитивно складывается из связевых и ионных рефракций.

Таблица 5

Соединение	Значение молярной рефракции $R^D$	Значение атомной рефракции $R^A$	Теоретически вычисленные значения рефракции	
			соединения $CdX_2 \cdot An$	радикалы $[Cd \cdot An]^{++}$
$CdCl_2$	20,30	—	69,18	52,00
$CdBr_2$	27,62	—	76,50	52,74
$CdJ_2$	40,41	—	89,29	53,85
$Cl^-$	17,38	8,69	—	—
$Br^-$	23,76	11,88	—	—
$J^-$	35,44	17,72	—	—
$An$	48,88	—	—	—

Вычитая из значения молярной рефракции комплексных соединений значения рефракции внешнесферных ионов, М. М. Якшин получил значения рефракции комплексных ионов (радикалов).

Вычисленные теоретические значения молярной рефракции как сумма рефракций составляющих ее атомов для моноанабазинкадмиогалогенидов представлены в табл. 5.

Мы уже указывали, что для принадлежащих к этому же типу дипиридиловых соединений величина молярной электропроводности соответствует трем ионам. Это явилось достаточным основанием считать, что связь галогена с остальной частью молекулы в описываемых соединениях ионная. Такую же связь можно допустить и для других соединений состава  $CdX_2 \cdot An$ . Эти соображения побудили нас вычислить значение молярной рефракции и рефракции радикала  $[Cd \cdot An]^{++}$ .

Значение молярной рефракции мы вычисляли по формуле Лорентц—Лоренца. Исходя из найденных значений показателей преломления и плотности и вычитая из молярной рефракции соединений моноанабазинкадмиогалогенидов рефракцию иона (кристаллического) галоида, получаем рефракцию радикала  $[Cd \cdot An]^{++}$ . Эти данные представлены в табл. 6.

Таблица 6

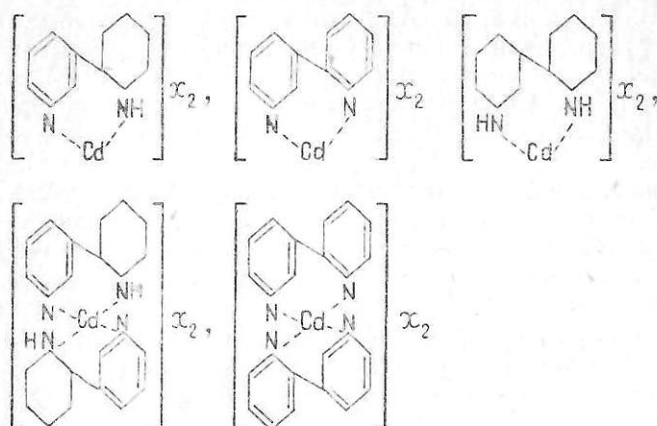
Соединение	Молекулярная рефракция, $см^3$	Рефракция комплексных радикалов $[CdAn]^{++}$
$CdCl_2 \cdot An$	62,120	44,74
$CdBr_2 \cdot An$	68,015	44,25
$CdI_2 \cdot An$	69,154	43,71

Сравнивая экспериментальное значение рефракции радикала  $[Cd \cdot An]^{++}$  с теоретически вычисленными, можно видеть (табл. 5 и 6), что экспериментальные величины значительно меньше. Такое уменьшение рефракции может явиться следствием возникновения более или менее прочной связи между аддендом анабазина и ионом кадмия при образовании комплексного иона  $[CdAn]^{++}$ .

Кроме этого, вычисленные значения рефракции радикала  $[CdAn]^{++}$  для различных анабазинкадмиогалогенидов показывают, что этот радикал мало зависит от галогена.

Далее, учитывая, что для кадмия обычными координационными числами являются 2 и 4 и принимая во внимание возможность образования анабазином и другими алкалоидами шестичленных циклов, которые являются прочными, со-

гласно правилу Чугаева, мы предполагаем следующие структурные формулы для соединений:



То обстоятельство, что дигридливые соединения  $CdX_2 \cdot dp$  и  $CdX_2 \cdot 2dp$  распадаются в водном растворе на три иона (это согласуется с вышеприведенными формулами), позволяет допустить, что и в водной среде такие соединения сохраняют комплексный ион  $[Cd \cdot Alk]^{++}$  и  $[Cd \cdot 2Alk]^{++}$ .

Нами были вычислены значения рефракции для II типа соединения  $CdX_2 \cdot An \cdot m \cdot HX$  и в этом случае, кроме рефракции целой молекулы, были вычислены рефракции радикала  $[Cd \cdot An \cdot H]^{+++}$  и  $[Cd \cdot An \cdot H_2]^{++++}$  в отдельности. В табл. 7 приведены результаты вычисления.

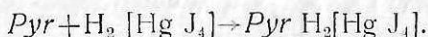
Таблица 7

Соединение	Значение молекулярной рефракции		
	соединения	радикала $[Cd \cdot An \cdot H]^{+++}$	радикала $[Cd \cdot An \cdot H_2]^{++++}$
$Cd \cdot Cl_2 \cdot An \cdot H \cdot Cl$	74,86	43,79	—
$Cd \cdot Br_2 \cdot An \cdot H \cdot Br$	84,09	48,45	—
$Cd \cdot I_2 \cdot An \cdot H \cdot I$	101,55	48,39	—
$Cd \cdot Cl_2 \cdot An \cdot H_2 \cdot Cl_2$	83,20	—	48,44
$Cd \cdot Br_2 \cdot An \cdot H_2 \cdot Br_2$	94,14	—	47,62
$Cd \cdot I_2 \cdot An \cdot H_2 \cdot I_2$	118,10	—	47,22

Как видно из таблицы, значения рефракции радикала  $[Cd \cdot An \cdot H]^{+++}$  и  $[Cd \cdot An \cdot H_2]^{++++}$  очень близки и не зависят от галогенов, которые входят в состав соли.

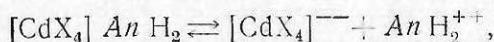
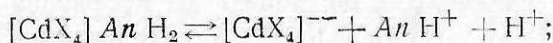
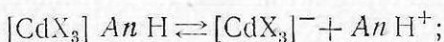
На основании приведенных физико-химических свойств соединений  $CdX_2 An NX$  и  $CdX_2 An H_2X_2$  можно сделать некоторые предположения о их строении.

В. В. Удовенко, М. А. Азизов для аналогичных соединений ртути, меди и цинка с анабазином предполагают, что соединения эти являются солями анабазина с комплексными кислотами  $H [MeX_3]$  и  $H_2 [MeX_4]$ , т. е. имеют формулы  $An H [MeX_3]$  и  $An H_2 [MeX_4]$ . Делая такое предположение, они основываются на работах В. И. Кумова и С. Н. Гусева, исследовавших аналогичные соединения кадмия, цинка и ртути с пирамидоном. С. Н. Гусев для соединения ртути с пирамидоном дает формулы  $Pyr H [Hg J_3]$  и  $Pyr H_2 [Hg J_4]$ . Давая такие формулы, он исходит из реакции образования этих соединений, а именно эти соли получаются при действии пирамидона на комплексную кислоту  $H_2 [HgJ_4]$ . Очевидно, реакция идет согласно уравнению



Однако эти формулы не согласуются с полученными нами для анабазинатов кадмия величинами молекулярной электропроводности и коэффициента Вант-Гоффа.

В самом деле, согласно формуле Гусева,  $[CdX_3] An H$  и  $[CdX_4] An H_2$  должны бы распадаться в водном растворе по уравнению



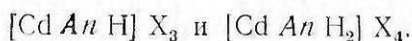
т. е. соединения состава  $CdX_2 An NX$  соответствовали бы двухионному и соединения  $CdX_2 An H_2X_2$  — трехионному электролиту, тогда как наши исследования показывают, что соединение  $CdX_2 An NX$  соответствует четырех-, а соединение  $CdX_2 An H_2X_2$  — шестионному электролиту.

Коэффициент Вант-Гоффа для соединения  $CdX_2 An NX$  равен 4,5 и для соединения  $CdX_2 An H_2X_2$  равен 6,05. Из сказанного следует, что у нас нет никаких оснований приписать рассматриваемым соединениям анабазина формулы Гусева. Вероятнее всего, что в водных растворах соединения  $CdX_2 An NX$  и  $CdX_2 An H_2X_2$  распадаются полностью:





Что касается строения описываемых анабазинатов кадмия в твердом состоянии, то отмечаемое нами постоянство величины рефракции радикала  $[Cd An H]^{++++}$  и  $[Cd An H_2]^{++++}$  для различных галогенидов дает право приписать этим соединениям  $CdX_2 \cdot An \cdot HX$  и  $CdX_2 \cdot An \cdot H_2X_2$  в твердом состоянии следующие формулы:



Подобные же соображения можно высказать и относительно строения соответствующих солей дипиридила и диниперидила.

### Термографическое исследование

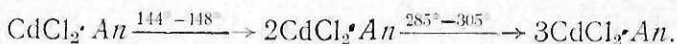
В работе приводятся результаты проведенного нами термического исследования анабазиновых, дипиридиловых и диниперидиловых соединений галогенидов кадмия 1-го и 2-го типа в твердом состоянии.

Записи термограмм проводились с помощью пирометра Н. С. Курнакова в ИОНХ АН СССР.

Руководствуясь полученными термограммами, мы исследовали изменения состава веществ при температуре записанных на них эффектов.

*Кривая нагревания*  $Cd Cl_2 \cdot An$  характеризуется тремя эндотермическими эффектами—при  $98-100$ ;  $144-148$ ;  $285-305$ . Первый эффект (при  $98-100$ ) не сопровождается изменением состава вещества; не замечается и плавления вещества при этой температуре, по-видимому, этот эффект связан с каким-то внутренним изменением строения молекулы.

Второй и третий эффекты сопровождаются изменением процентного содержания азота и вызываются разложением моноанабазината. Результаты анализа после каждого эффекта показали, что соль  $Cd Cl_2 \cdot An$  разлагается ступенчато и образование вещества более или менее близко подходит к формуле  $2Cd Cl_2 \cdot An$ ,  $3Cd Cl_2 \cdot An$ . Таким образом, можно представить следующий ряд разложения:



*Кривая нагревания*  $CdCl_2 \cdot 2An$ . На термограмме этого соединения отмечается три эндотермических эффекта: при  $75-80$ ;  $115-125$ ;  $285-295$ .

Разложение дианабазината происходит уже при температуре II эффекта 115—125°; причем вещество по составу приближается к моноанабазинату.

*Кривая нагревания CdCl<sub>2</sub> An H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.* Здесь наблюдается два эффекта: первый ясный эффект при температуре 260—265°, второй—при 325°. При температуре первого—состав соли не меняется, но происходит плавление вещества. Второй эффект сопровождается резким изменением содержания азота и вызывается разложением этой соли.

*Кривая нагревания CdCl<sub>2</sub>·dp* характеризуется тремя эффектами: при температуре 275—290°, 360—365°, 395—400°.

При 275—290° изменения состава вещества не замечается, не заметно и плавления вещества, очевидно, при этой температуре происходят какие-то небольшие изменения в строении молекулы, не улавливаемые анализом. Начало изменения в составе и заметное изменение в весе происходят при температуре 360—365°. Особенно третий эффект сопровождается большой потерей в весе вещества; при этом сильно уменьшается и количество азота.

Результаты анализа после каждого эффекта показали, что CdCl<sub>2</sub>·dp разлагается ступенчато и проходящие при этом реакции (правда, весьма приближенно) можно представить в виде ряда:



*Кривая нагревания CdCl<sub>2</sub> dp H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* характеризуется одним эндотермическим эффектом при 235—240°, и наблюдения показывают, что при этой температуре соль плавится. Изменений состава при этом не отмечено. Термограмма этого соединения получена только до 350°, но опыты показывают, что выше 400° C соль разлагается.

*Кривая нагревания CdCl<sub>2</sub>dpp.* Для этого соединения замечается три эффекта на кривой нагревания: при температуре 78—80°; 115—120°; 245—255°. Плавление этой соли наблюдается при температуре I эффекта 78—80°. Состав соли при этом не меняется.

Второй и третий эффекты сопровождаются разложением вещества. Результаты анализа после каждого эффекта показали, что CdCl<sub>2</sub>·dpp разлагается ступенчато. Этот процесс можно приближенно представить в виде ряда:



*Кривая нагревания CdCl<sub>2</sub>dpp H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* характеризуется тремя эффектами: при температуре 165—175°; 205—215° и 320—330° C.

При температуре 165—175° состав соли не меняется; не замечается и давления соли при этой температуре. По-видимому, этот эффект связан с каким-то внутренним изменением строения молекулы.

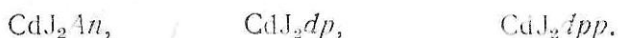
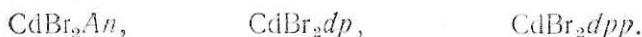
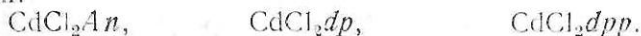
Второй эффект вызывается плавлением соли.

Третий эффект сопровождается резким изменением содержания азота и вызывается разложением этой соли.

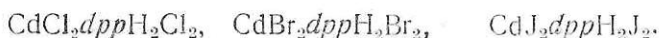
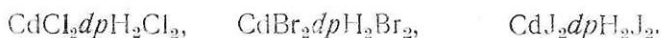
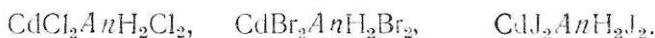
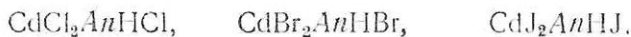
### ВЫВОДЫ

1. Получено 23 новых соединения анабазина, диниридила и диниперидила с галогидными солями кадмия в кислой и нейтральной среде. Соответственно различным условиям среды получены два типа соединения.

I тип:

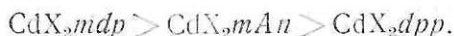


II тип:



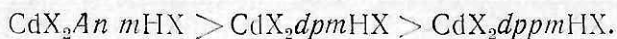
2. Для этих соединений изучен ряд физико-химических свойств, например температура плавления и разложения, растворимость, молекулярная электропроводность, коэффициент Вант-Гоффа для водных растворов, показатели преломления кристаллов, плотность кристаллов, вычислены молекулярные объемы, молекулярная рефракция и получены кривые нагревания.

3. В отношении термической устойчивости соединения I типа —  $\text{CdX}_2 \cdot mAlk$  располагаются соответственно ряду:



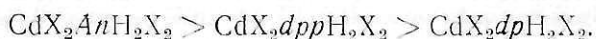
Соединения II типа  $\text{CdX}_2Alk mHX$  имеют температуру плавления выше, чем  $\text{CdX}_2mAlk$ . В порядке уменьшения

термической прочности они располагаются соответственно ряду:



4. В отношении растворимости солей I типа установлено, что анабазиновые, дипиридилловые соединения в водном растворе гидролизуются, а дипиридилловые соединения более прочны в водном растворе и не гидролизуются.

По растворимости соли II типа  $\text{CdX}_2Alk\ m\text{HX}$  располагаются для различных алкалоидов по ряду:

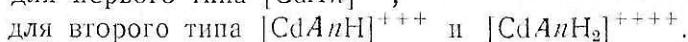
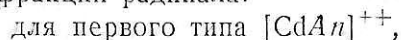


Для одного алкалоида и различных галогенов:



5. Кристаллооптические измерения полученных соединений подтверждают, что эти соли химически чисты.

6. Для соединения I и II типа измерены плотности и показатели преломления. Из полученных оптических данных и плотности были вычислены молекулярные рефракции и рефракции радикала:



7. Значения молекулярной электропроводности: а) I типа дипиридилловых соединений показывают, что они в водном растворе распадаются на три иона; б) соединения II типа  $\text{CdX}_2Alk\text{HX}$  с одной молекулой галогеноводородной кислоты распадаются на 4 иона, с двумя молекулами галогеноводородной кислоты  $\text{CdX}_2Alk\text{H}_2\text{X}_2$  — на 5 и 6 ионов.

8. Исходя из полученных значений молярной электропроводности дипиридилловых соединений  $\text{CdX}_2\cdot dp$  и экспериментально вычисленных значений величины рефракции радикала  $[\text{CdAn}]^{++}$ , соединениям I типа  $\text{CdX}_2mAlk$  в твердом состоянии и в водном растворе даем циклическое строение, указанное на стр. 15.

По найденной величине рефракции радикала  $[\text{CdAnH}]^{+++}$  и  $[\text{CdAnH}_2]^{++++}$  для соединений второго типа в твердом состоянии предполагаем возможность существования следующего строения:



Исходя из величины молекулярной электропроводности и коэффициента Вант-Гоффа, можно думать, что соединения

Вычисленные теоретические значения молярной рефракции как сумма рефракций составляющих ее атомов для моноанабазинкадмиогалогенидов представлены в табл. 5.

Мы уже указывали, что для принадлежащих к этому же типу дипиридиловых соединений величина молярной электропроводности соответствует трем ионам. Это явилось достаточным основанием считать, что связь галогена с остальной частью молекулы в описываемых соединениях ионная. Таковую же связь можно допустить и для других соединений состава  $CdX_2 \cdot An$ . Эти соображения побудили нас вычислить значение молярной рефракции и рефракции радикала  $[Cd \cdot An]^{++}$ .

Значение молярной рефракции мы вычисляли по формуле Лорентц—Лоренца. Исходя из найденных значений показателей преломления и плотности и вычитая из молярной рефракции соединений моноанабазинкадмиогалогенидов рефракцию иона (кристаллического) галогена, получаем рефракцию радикала  $[Cd \cdot An]^{++}$ . Эти данные представлены в табл. 6.

Таблица 6

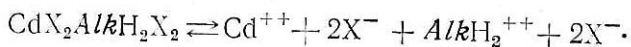
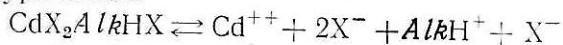
Соединение	Молекулярная рефракция, $с.м^3$	Рефракция комплексных радикалов $[Cd \cdot An]^{++}$
$CdCl_2 \cdot An$	62,120	44,74
$CdBr_2 \cdot An$	68,015	44,25
$CdI_2 \cdot An$	69,151	43,71

Сравнивая экспериментальное значение рефракции радикала  $[Cd \cdot An]^{++}$  с теоретически вычисленными, можно видеть (табл. 5 и 6), что экспериментальные величины значительно меньше. Такое уменьшение рефракции может явиться следствием возникновения более или менее прочной связи между аддендом анабазина и ионом кадмия при образовании комплексного иона  $[Cd \cdot An]^{++}$ .

Кроме этого, вычисленные значения рефракции радикала  $[Cd \cdot An]^{++}$  для различных анабазинкадмиогалогенидов показывают, что этот радикал мало зависит от галогена.

Далее, учитывая, что для кадмия обычными координационными числами являются 2 и 4 и принимая во внимание возможность образования анабазином и другими алкалоидами шестичленных циклов, которые являются прочными, со-

II типа в водном растворе распадаются на все свои составные части по уравнению



9. Сняты термограммы полученных соединений и изучены изменения состава при различных термографических эффектах в пределе температур 50—400°. Полученные данные дают возможность предположить ступенчатое разрушение солей, причем на одну молекулу  $\text{CdX}_2$  остается  $1/2$ ,  $1/3$ ,  $1/4$  молекулы алкалоида.

\*  
\* \*

По данной теме нами опубликованы работы в следующих источниках: ДАН УзССР, 11, 17 (1951); ДАН УзССР, 5, 19 (1956); ДАН УзССР, 4, 37 (1958); ДАН УзССР, 10, 35 (1958).

---



Технический редактор *Д. Саркисянц*  
Корректор *А. В. Баклицкая*

---

Р03348. Сдано в набор 12/X—58 г. Подписано к печати 23.X—58 г.  
Бумага 60×92 <sup>1</sup>/<sub>6</sub>—0,62—1,25 печ. л. Изд. л. 1,25, Тираж 175.

---

Типография Издательства АН УзССР. Ташкент, ул. Хорезмская, 9.  
Заказ 1039. Адрес Издательства: ул. Куйбышева, 15.