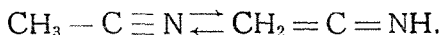


ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИТРИЛОВ С ДРУГИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Б. В. ТРОНОВ и Н. Д. СТРЕЛЬНИКОВА

Комплексообразование нитрилов с различными как неорганическими, так и органическими соединениями до сих пор еще очень мало изучалось. Имеющиеся немногочисленные литературные указания почти не дают возможности судить о типе реакционной способности нитрильной группы. Она может действовать как электронодонор—неподеленной парой электронов азота и как электроноакцептор—положительным зарядом углеродного атома [1]. Кроме того, для многих нитрилов возможен таутомерный переход в иминную форму, водород которой должен иметь значительную активность:



Литературные сведения

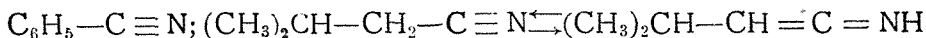
Молекулярные соединения нитрилов изучены только в смешанной области с неорганическими комплексообразователями. В многочисленных полученных комплексных солях нитрилы выполняют функцию аддендов, занимая в зависимости от своего состава и строения одно или два координационных места [6].

Широко известны соли олова $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CN})_2] \text{Cl}_4$, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2] \text{Cl}_4$, соли одновалентной меди $[\text{Cu}(\text{CN}_3\text{CN})_2] \text{Cl}$ и $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2] \text{Cl}$. Особенно хорошо изучены Л. А. Чугаевым [6] простые и сложные комплексные соли платины, содержащие во внутренней координационной сфере нитрилы: $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_4]$, $[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_4]$, $[\text{O} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2$, $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2] \text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{CN})_2] \text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2] \text{Br}_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2] \text{Cl}_4$. Известны и соединения, строение которых пока еще трудно объяснить, например, $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{H}_3[\text{CoCN}_6]$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{SbCl}_5$ и многие другие.

Сведений о чисто органических комплексных соединениях нитрилов в просмотренной литературе найдено не было. Есть только указание [5], что нитрилы в тройных комплексных органических соединениях способны замещать альдегиды и кетоны.

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучено 13 двойных систем, в состав которых входили одним из компонентов бензонитрил и изовалеронитрил.



и вторым компонентом—одно из следующих органических соединений: изовалерьяновая и бензойная кислоты, фенол, нормальный бутиловый спирт, изоамиловый спирт, триизоамиловый эфир борной кислоты, ацетон, нитрометан, ортонитротолуол, пиридин, бензамид.

Взятые двойные системы исследовались электрохимическим методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева [2], т. е. для них производилось определение силы тока в замкнутой цепи, источником энергии которой служила реакция органических веществ с металлом электрода. Электродами были натрий и платина. Опыты проводились в толуольном растворе при температуре 20—22°C.

Получение, выделение, проверка чистоты исходных органических соединений проводились различными общепринятыми методами, уже изложенными в предыдущих наших работах этого же направления.

Качество бензонитрила и изовалеронитрила проверялось также методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева. Триизоамиловый эфир синтезировался из борного ангидрида и изоамилового спирта [4]. Очистка велась главным образом перекристаллизацией, для кислот определялись температуры их кипения или плавления [3].

Результаты исследования э.д.с. двойных систем по методу Б. В. Тронова и Л. П. Кулева

1. Бензонитрил—фенол. Хорошо очерченный максимум при молекулярном отношении C_6H_5CN . 2 C_6H_5OH , э.д.с. максимума около 1000 м.в.;

2. Бензонитрил—изовалерьяновая кислота. Резкий максимум при соотношении C_6H_5CN . C_4H_9COOH .

3. Бензонитрил—бензойная кислота. Небольшой перелом кривой, свидетельствующий почти о полном отсутствии химизма между исследуемыми веществами.

4. Бензонитрил—изоамиловый спирт. Размытый максимум в области 2 C_6H_5CN . $C_5H_{11}OH$.

5. Бензонитрил—ацетон. Максимум со значением э.д.с. 182 м. в. в области C_6H_5CN . $CH_3CO.CH_3$.

6. Бензонитрил—изовалеронитрил. Резко отграниченный максимум при соотношении компонентов 1:2 с величиной э.д.с. 37,2 м.в.

7. Бензонитрил—нитрометан. Максимум в области соединения состава C_6H_5CN . 2 CH_3CNO_2 .

8. Бензонитрил—бензамид. Небольшой (э.д.с. 2,84 м. в.), внезапно начинающийся максимум 1:1.

9. Изовалеронитрил—фенол. Хорошо очерченный максимум с устойчиво сохраняющейся в течение долгого времени э.д.с. в 1080 м. в., обнаруживающий наличие химического соединения C_4H_9CN C_6H_5OH .

10. Изовалеронитрил—нормальный бутиловый спирт. Максимальное значение э.д.с. в 9 м. в. в области близкой изовалеронитрилу: 2 C_4H_9CN . C_4H_9OH .

11. Изовалеронитрил—пиридин. Перелом при 50% C_4H_9CN и 50 % C_5H_5N прямолинейно—уменьшающаяся величина э.д.с. от изовалеронитрила к пиридину (э.д.с. = 0).

12. Изовалеронитрил—изоамиловый эфир борной кислоты. Максимум в области 80% изовалеронитрила.

13. Изовалеронитрил—ортонитротолуол. Соединение 1:1, обнаруживаемое по максимуму в 10,64 м. в. Несколько осложненный ход кривой э.д.с. в области ортонитротолуола.

Обсуждение результатов опытов

Результаты опытов с бензонитрилом показывают, что почти со всеми соединениями, имеющими активный водород, этот нитрил дает повышение активности по отношению к металлам. Состав наиболее активных систем разнообразен. При изовалерьяновой кислоте, изоамиловом спирте, ацетоне,

бензамиде этот состав равен или близок к эквимолекулярному. В сочетании с фенолом, нитрометаном, изовалеронитрилом максимум наблюдаемой величины э.д.с. приходился на молекулярное соединение, содержащее на одну молекулу бензонитрила две молекулы другого вещества.

Интересно, что бензойная кислота не дала положительного результата; система, в состав которой она входила вторым компонентом, проявила электродвижущую силу, зависящую от присутствия самого бензонитрила. Фенол, напротив, давал очень большое повышение э.д.с. Это обстоятельство дает некоторое основание думать, что у нитрилов преобладает электроноакцепторный тип комплексообразования. Карбоновые кислоты проявляют главным образом электроноакцепторную активность, как всегда, за счет своего карбоксильного водорода и поэтому для молекулярного соединения бензонитрила, обнаруженного в данной работе, и нитрилов вообще с карбоновыми кислотами наиболее вероятно следующее строение:



Фенол, как комплексообразователь смешанного характера, может вступать в реакцию комплексообразования с бензонитрилом с возникновением связи между углеродом бензонитрила и кислородом фенола, причем, как видно из экспериментальных данных (бензонитрил—фенол 1:2), фенол реагирует своей димерной ассоциированной молекулой.

Для молекулярного соединения бензонитрила с фенолом 1:2 возможно и другое строение, аналогичное кислотному. Но если бы этот комплекс был построен аналогично кислотному молекулярному соединению, то надо было бы ожидать отсутствия заметного повышения э.д.с., так как даже бензойная кислота с более сильными кислотными свойствами не дала такого повышения. (Изовалерьяновая кислота из всех изученных этим методом оказалась наиболее активной).

Изовалеронитрил также проявил очень большую активность в сочетании с фенолом, но при ином молекулярном соотношении, не 1:2, а 1:1. По тем же соображениям, как и у бензонитрила, для этого молекулярного соединения наиболее вероятно соединение с комплексной связью между углеродом нитрила и кислородом фенола.

Изовалеронитрил способен реагировать в комплексообразующих реакциях и в именной форме—на это указывают результаты опытов с нитротолуолом и бензонитрилом. Однако способность к такому комплексообразованию у изовалеронитрила довольно слаба; в опыте с пиридином, например, наблюдается только перелом кривой.

Интересно, что в опыте с борноизоамиловым эфиром максимум э.д.с. замечен только при большом избытке нитрила.

Выводы

1. Изучены 13 бинарных систем, в состав которых входили одним из компонентов нитрилы—бензонитрил и изовалеронитрил и вторым компонентом—представители разнообразных классов органических соединений с различным типом реакционной способности. Исследование велось электрохимическим методом Б. В. Тронева и Л. П. Кулева, при электродах из натрия и платины.

2. Почти во всех системах наблюдалось повышение электродвижущей силы, что указывает на наличие комплексообразования у нитрилов и с органическими веществами.

3. Из сопоставления полученных данных видно, что нитрилы имеют смешанный тип реакционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. Комплексы нитросоединений с другими органическими веществами. Изв. ТПИ, т. 71, стр. 63—108, 1952.
 2. Тронов Б. В. и Кулев А. П. Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. ТПИ, т. 64, стр. 3—87, 1948.
 3. Стрельникова Н. Д. Исследование реакции комплексообразования эмидов с фенолами и карбоновыми кислотами. Изв. ТПИ, т. 77, стр. 154—163, 1953.
 4. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. О комплексообразовании эфиров борной кислоты с различными органическими соединениями. Изв. ТПИ, т. 77 стр. 147—153, 1953.
 5. Тронов Б. В., Дьяконова А. Н., Зонова Е. А. Комплексы ароматических полинитросоединений с непредельными соединениями и некоторыми солями. Журн. Русск. хим. об-ва, 59, 333—345, 1927.
 6. Pfeiffer P. Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1922 г.
-