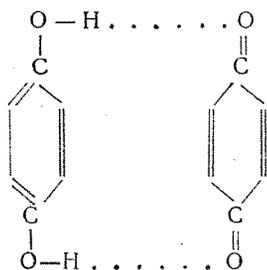
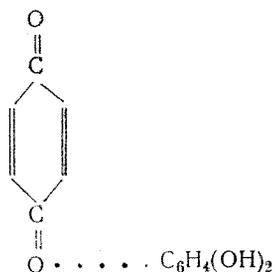


группу бензоидного компонента и карбонильную группу хиноидного компонента, за счет избыточного парциального сродства [26].



Некоторое распространение имела также и более поздняя теория, по которой хиноидный и бензоидный компоненты в молекуле хингидрона соединены через кислород карбонильной группы хиноидного компонента и ненасыщенный углеродный атом бензоидного [20].



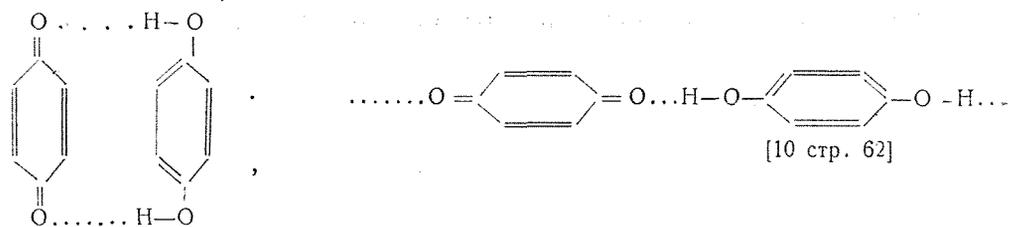
За последние годы наиболее распространенным является взгляд на хингидроны как комплексные соединения, компоненты которых соединены через водородную связь.

Истинным основоположником учения о водородной связи является выдающийся русский химик почетный член Академии Наук СССР М. А. Ильинский, работы которого упорно замалчиваются в иностранной литературе [9]. Открытие водородной связи приписывается исключительно зарубежным ученым. Впервые на водородную связь якобы указали в 1912 г. Мур и Уинмилл, а в органическую химию ввел ее в 1913 г. Пфейфер [14, стр. 280]. М. А. Ильинский же еще в 1887 г., намного опередив современную ему науку, раскрыл тип явлений, объясняемых водородной связью [15].

Советские ученые уделяют сейчас большое внимание исследованию природы и свойств водородной связи, которая играет важную роль в разнообразных физико-химических и биохимических явлениях. Большой вклад в разрешение этой проблемы внесли работы Батуева, Грагерова, Миклухина, Соколова и др. [1; 4; 6; 7; 10; 13].

В целях выяснения природы и свойств водородной связи экспериментальному исследованию были подвергнуты различные объекты, в том числе и хингидроны.

На основании исследований с применением рентгеноструктурного анализа и метода „меченых атомов“ пришли к заключению, что в бензохингидроне хинон и гидрохинон соединены между собой водородными связями, образующими или изолированные молекулы или длинные цепочки.



Для выяснения положения и подвижности водорода в водородной связи бензохингидрона Грагеров и Миклухин применили один из новейших методов исследования в химии—изотопический метод или метод „меченых атомов“ [2; 4; 6; 13].

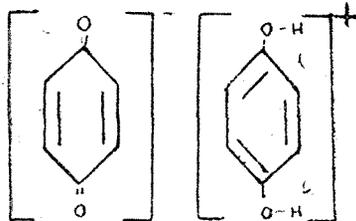
Из обыкновенного хинона и тяжелого гидрохинона, у которого атомы водорода в ядре заменены дейтерием, был получен хингидрон $C_6H_4O_2 \cdot C_6D_4(OH)_2$ [13].

Полученный тяжелый хингидрон разделялся или отгонкой хинона в вакууме или осаждением в спиртово-водном растворе хлористоводородным семикарбазидом [3].

Аналогичный эксперимент был проведен с бензохингидроном, полученным из тяжелого хинона и обыкновенного гидрохинона. Результаты всех этих опытов показали, что при разделении хингидрона на хинон и гидрохинон дейтерий остается в ядре того компонента, с которым он был введен в молекулу [7].

По мнению Миклухина и Грагерова, проведенные ими исследования опровергают представление об обезличивании хинона и гидрохинона в молекуле хингидрона, а также подтверждают отсутствие „резонанса“ равноценных структур и отсутствие осцилляции водородных атомов в водородной связи молекулы бензохингидрона.

Миклухин и Грагеров считают наиболее правильной формулу, позволяющую объяснить ряд свойств бензохингидрона и охватить с единой точки зрения все хингидроноподобные соединения, формулу, предложенную в 1942 г. Вейссом.



Формула указывает, что ядра компонентов в молекуле бензохингидрона удерживаются электростатическими силами и не являются равноценными.

Эта формула, по мнению Миклухина и Грагерова, удачно отражает и водородную связь, так как заряды сконцентрированы преимущественно на атомах кислорода и атомах водорода гидроксильных групп, что

и ведет к образованию водородной связи [7].

Однако в литературе последних лет попрежнему указывается, что нет еще достаточно ясных представлений о строении хингидронов [6; 16, стр. 56].

Экспериментальная часть

В связи с разрешением вопроса о строении хингидронов, мы провели исследование двадцати бинарных систем, составленных из хинона (р-бензохинона), с одной стороны, и представителей различных классов органических соединений—с другой, методами термического и колориметрического анализа, с целью выявить некоторые закономерности в комплексобразовании хинона.

Использованные в работе органические вещества перед употреблением очищались перекристаллизацией, возгонкой, перегонкой. Критерием чистоты исходных веществ служила их температура плавления, которая определялась обычным способом в капилляре на сернокислотной бане.

Были использованы хинон, салициловая кислота, бензойная кислота, динитробензол, *α*-нитронафталин, *m*-нитрофенол, *p*-нитрофенол, *o*-нитрофенол, трибромфенол—1, 2, 4, 6, трихлорфенол—1, 2, 4, 6, динитрофенол—1, 2, 4, тимол, фенантрен, нафталин, трифенилметан, аценафтен, дибензил, дибензилсульфид, дибромкрезол—1, 2, 4, антрацен и азобензол.

Термический анализ проводился по методу Б. Н. Меншуткина [8; 11; 12]. Компоненты исследуемой системы брались в отношении 10, 20, 30 и т. д. молекулярных процентов одного компонента к 90, 80, 70 и т. д. молекулярным процентам другого. Для уточнения состава эвтектики или соединения с максимумом температуры плавления анализировались смеси промежуточного состава.

В качестве нагревательного прибора служила глицериновая баня, в которую погружалась почти до краев короткая пробирка стекла „пирекс“, прикрепленная с помощью проволочного каркаса к штативу. Пробирка прикрывалась пробкой, через отверстие в которой проходил проверенный термометр, служивший одновременно мешалкой.

В пробирку помещались рассчитанные навески компонентов изучаемой системы, перемешивались и расплавлялись. Затем при постоянном перемешивании производилось равномерное охлаждение расплава.

Через каждую минуту (в некоторых опытах через две минуты) замечалась температура охлаждающейся системы. Особо отмечалась температура, при которой происходило выпадение из жидкой фазы первых кристаллов, а также кристаллизация эвтектики, что обычно сопровождалось температурными остановками.

Полученные данные использовались для построения диаграммы „состав—температура плавления“. По характеру диаграммы плавкости делалось заключение о наличии или отсутствии в системе химического взаимодействия и о составе образующихся комплексных соединений.

Колориметрический анализ, предложенный для изучения бинарных окрашенных органических систем в 1911 г. И. Остромысленским [30], осуществлялся следующим образом.

В градуированные пробирки помещались рассчитанные навески компонентов системы (в молекулярных процентах от 1/800 моля). Все составленные смеси компонентов одновременно растворялись в каком-либо органическом растворителе. Объем раствора в каждой пробирке доводился до 10 см. В качестве стандарта служил раствор с соотношением компонентов 1:1. Интенсивность окраски стандартного раствора принималась равной единице. С помощью колориметра Дюбоска определялась относительная интенсивность окраски растворов, содержащих все остальные соотношения компонентов (от 0% хинона и 100% второго компонента до 100% хинона и 0% второго компонента).

На основании полученных данных строилась диаграмма „состав—интенсивность окраски“. Максимум на диаграмме соответствовал комплексному соединению, образовавшемуся в системе. Состав комплекса определялся проекцией точки максимума на ось абсцисс.

Результаты исследования методом термического анализа

А. Системы хинон—углеводороды

1. Система хинон—нафталин

Цвет расплава смесей компонентов коричневый, расплав прозрачен. Полученный числовой материал представлен в табл. 1 и изображен графически (фиг. 1)-

Таблица 1

№ опыта	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	нафталин	начало кристал.	кристал. эвтектики	
1	0	100	80	—	Координаты двойной эвтектической точки: температура 55°C и состав 39% хинона. Для смесей с соотношением компонентов 1:9, 8:2, 9:1 определена только температура начала кристаллизации, так как температуру кристаллизации эвтектики установить не удалось.
2	10	90	72	—	
3	20	80	66	55	
4	30	70	60	55	
5	39	61	55	55	
6	40	60	57	55	
7	50	50	69	55	
8	60	40	80	55	
9	70	30	89	55	
10	80	20	97	—	
11	90	10	106	—	
12	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости указывает, что в системе отсутствует химическое взаимодействие между компонентами. Имеет место лишь образование механической смеси с одной эвтектической точкой. Температура кристаллизации эвтектики, определенная для всех смесей, содержащих сравнительно много эвтектики, лежит на эвтектической горизонтали.

2. Система хинон—дибензил

Цвет расплава смеси компонентов коричневый, расплав прозрачен. Экспериментальные данные отражены в табл. 2 и представлены на графике (фиг. 2).

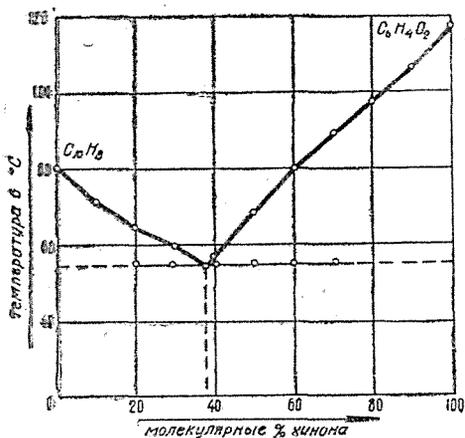
Таблица 2

№ опыта	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	дибензил	первая кристал.	эвтектика	
1	0	100	52	—	Координаты эвтектической точки: температура 42°C и состав 20% хинона. Для смесей с соотношением компонентов 8:2, 9:1 определена только температура образования первых кристаллов.
2	10	90	47	42	
3	20	80	42	42	
4	30	70	51	42	
5	40	60	62	42	
6	50	50	72	42	
7	60	40	83	42	
8	70	30	90	42	
9	80	20	97	—	
10	90	10	105	—	
11	100	0	116	—	

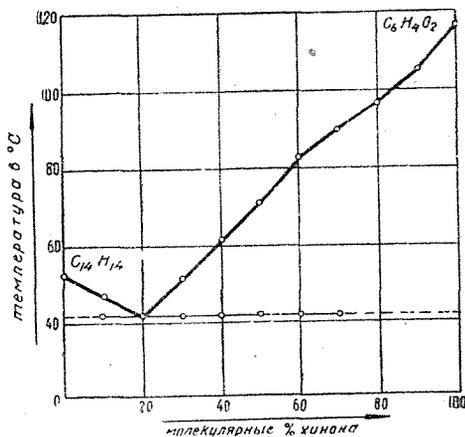
Диаграмма плавкости указывает на отсутствие в системе химического взаимодействия. Имеет место образование механической смеси компонентов с одной эвтектической точкой. Температура кристаллизации эвтектики для всех смесей, в которых она была определена, лежит на эвтектической горизонтали.

3. Система хинон—аценафтен

Расплав смеси компонентов прозрачный, красновато-коричневого цвета. Числовые данные, полученные для этой системы, представлены в табл. 3 и изображены графически (фиг. 3).



Фиг. 1



Фиг. 2

Т а б л и ц а 3

№ опы-тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	аценафт.	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	95	—	Координаты первой эвтектической точки: состав 45% хинона и температура 66°C. Координаты второй эвтектической точки: состав 70 % хинона и температура 80°C. Координаты точки максимума: состав 65% хинона и температура 83°C.
2	10	90	87,5	—	
3	20	80	81	66	
4	30	70	75	66	
5	40	60	70	66	
6	45	55	66	66	
7	50	50	72	66	
8	60	40	80	—	
9	65	35	83	—	
10	70	30	80	80	
11	80	20	93	80	
12	90	10	103	—	
13	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости указывает на наличие в системе химического взаимодействия. Состав образующегося комплекса определяется проекцией точки максимума на ось абсцисс и выражается соотношением компонентов 2:1, т. е. $2C_{10}H_6O_2 : C_{12}H_{10}$.

Температура кристаллизации эвтектик смесей компонентов располагается на двух эвтектических горизонталях. Для смесей состава 1:9, 6:4 и 9:1 определена только температура начала кристаллизации.

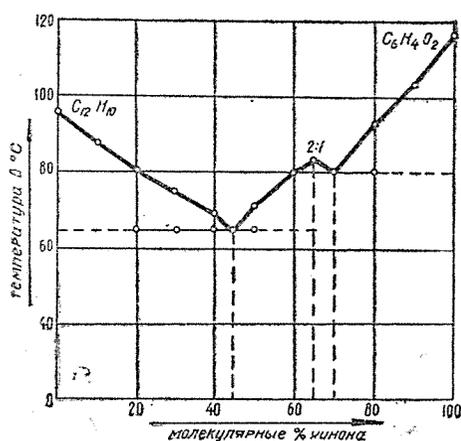
4. Система хинон—трифенилметан

Расплав смеси компонентов прозрачный, оранжево-коричневого цвета. Полученный числовой материал дан в табл. 4 и изображен графически (фиг. 4).

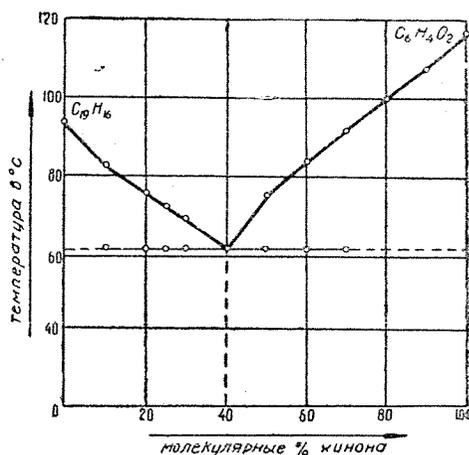
По данным диаграммы плавкости химическое взаимодействие между компонентами системы отсутствует. Имеет место образование механической смеси с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики, определенная для смесей компонентов, содержащих относительно много эвтектики, располагается на эвтектической горизонтали.

Таблица 4

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	трифенил- метан	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	92	—	Координаты эвтектической точки: 66°С и 40 мол % хинона. Для смесей состава 1:9, 8:2, 9:1 определить температуру кристал- лизации эвтектики не удалось.
2	10	90	83	—	
3	20	80	75	66	
4	25	75	76,5	66	
5	30	70	69	66	
6	40	60	66	66	
7	50	50	75	66	
8	60	40	84	66	
9	70	30	91,5	66	
10	80	20	100	—	
11	90	10	107	—	
12	100	0	116	—	



Фиг. 3



Фиг. 4

5. Система хинон—фенантрен

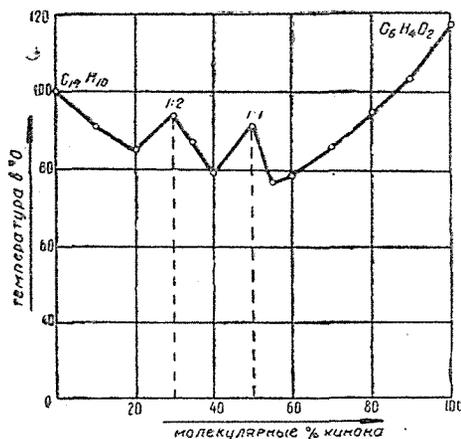
Расплав смеси компонентов густой, мало прозрачный, темнокоричневого, почти черного цвета. Числовой материал, полученный для этой системы, представлен в табл. 5 и на графике (фиг. 5).

Таблица 5

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)	
	хинон	фенантрен	начало кристал.	эвтектика
1	0	100	100	—
2	10	90	91	—
3	20	80	85	—
4	30	70	93	—
5	35	65	86	—
6	40	60	80	—
7	50	50	91	—
8	55	45	76	—
9	60	40	78	—
10	70	30	86	—
11	80	20	95	—
12	90	10	103	—
13	100	0	116	—

При исследовании этой системы была лишь определена температура образования первых кристаллов. Определить температуру кристаллизации эвтектики не удалось, так как при дальнейшем охлаждении расплава он постепенно темнел, загустевал, но не кристаллизовался.

Н. Н. Ефремов, говоря об особенностях физико-химического анализа органических веществ, указывал, что при термическом анализе органических систем можно встретиться со случаями низколежащих эвтектик (ниже комнатной температуры).



Фиг. 5

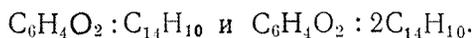
Если низколежащую эвтектику дает система, в которой отсутствует химическое взаимодействие, то незакристаллизовавшаяся эвтектика даже вблизи температуры замерзания остается легкоподвижной жидкостью.

Если расплав смеси компонентов представляет собой густую жидкость, которая при охлаждении еще больше густеет, то эвтектика часто вовсе не может закристаллизоваться или кристаллизуется с большим трудом.

Загустевание расплава без кристаллизации эвтектики служит признаком образования химического соединения между компонентами системы. Иногда это соединение может быть выделено, но чаще выделить его не удается.

Числовые данные, полученные для этой системы, диаграмма плавкости и факт загустевания расплава без кристаллизации эвтектики (в условиях комнатной температуры) указывают на наличие в системе химического взаимодействия.

Максимум диаграммы плавкости соответствует двум образующимся в системе комплексным соединениям состава 1:1 и 1:2, т. е.



Таким образом, термический анализ бинарных органических систем, составленных из хинона и многоядерных углеводородов, указывает, что хинон способен образовывать с многоядерными углеводородами комплексные соединения.

В частности, удалось обнаружить комплексы с фенантrenom, состава $C_6H_4O_2 : C_{14}H_{10}$ и $C_6H_4O_2 : 2C_{14}H_{10}$ и с аценафтеном, состава $2C_6H_4O_2 : C_{12}H_{10}$.

Б. Системы хинон—полигалогенозамещенные фенолы

1. Система хинон—трихлорфенол—2, 4, 6

Расплав смеси компонентов красновато-коричневого цвета, прозрачный. Числовой материал, полученный для этой системы, представлен в табл. 6 и на графике (фиг. 6).

Т а б л и ц а 6

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	трихлор- фенол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	58	—	Координаты эвтектической точки: температура 31°С и состав 33 % хинона.
2	10	90	55	—	
3	20	80	46	31	
4	30	70	34	31	Для смесей состава 1:9, 8:2, 9:1 определена только температура начала кристаллизации.
5	33	67	31	31	
6	40	60	42	31	
7	50	50	57	31	
8	60	40	71	31	
9	70	30	83	31	
10	80	20	95	—	
11	90	10	104	—	
12	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости указывает на отсутствие в системе химического взаимодействия. Имеет место образование механической смеси компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики для смесей, у которых она нами определена, лежит на эвтектической горизонтали.

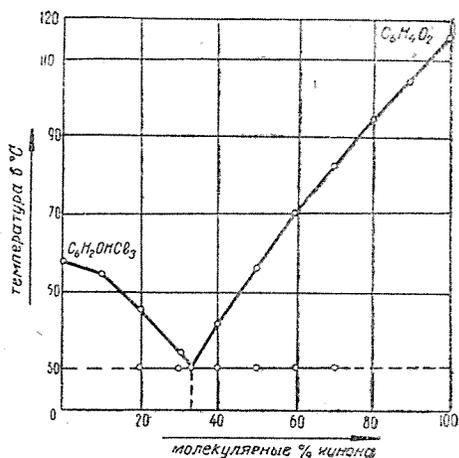
2. Система хинон—трибромфенол—2, 4, 6

Расплав смеси компонентов прозрачный, красновато-коричневого цвета. Числовые данные отражены в табл. 7 и на графике (фиг. 7).

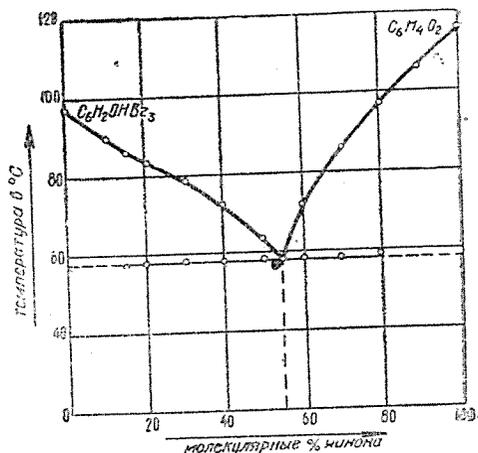
Т а б л и ц а 7

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	трибром- фенол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	96	—	Координаты эвтектической точки: температура 58°С и состав 55% хинона.
2	10	90	89	—	
3	15	85	86	57,5	
4	20	80	83	58	Для смесей с соотношением компонентов 1:9 и 9:1 температуру кристаллизации эвтектики определить не удалось.
5	30	70	78	58	
6	40	60	72	58	
7	50	50	63	58	
8	55	45	58	58	
9	60	40	72	58	
10	70	30	86	58	
11	80	20	97	59	
12	90	10	106	—	
13	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости указывает на отсутствие в системе химического взаимодействия. Имеет место образование механической смеси с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики ряда смесей компонентов лежит на эвтектической горизонтали.



Фиг. 6



Фиг. 7

3. Система хинон—дибромкрезол—2, 4

Расплав смеси компонентов прозрачный, красновато-коричневого цвета. Числовой материал, полученный при исследовании данной системы, представлен в табл. 8 и на графике (фиг. 8).

Т а б л и ц а 8

№ опы- тов	Состав (в мол.%)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	дибром- крезол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	48	—	Координаты эвтектической точки: температура 35°С и состав 40% хинона. Для смесей состава 1:9, 8:2 и 9:1 определена только температура выпадения первых кристаллов.
2	10	90	43,5	—	
3	20	80	40	—	
4	25	75	39	35	
5	30	70	37	35	
6	40	60	35	35	
7	50	50	54	35	
8	60	40	67	35	
9	70	30	84	35	
10	80	20	95	35	
11*	90	10	106	—	
12	100	0	116	—	

Результаты исследования указывают на отсутствие в системе химического взаимодействия. Система представляет собой механическую смесь компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики для ряда смесей лежит на эвтектической горизонтали.

Таким образом, методом термического анализа комплексные соединения хинона с полигаллоидозамещенными фенолами обнаружены не были.

В. Системы хинон—нитрофенолы

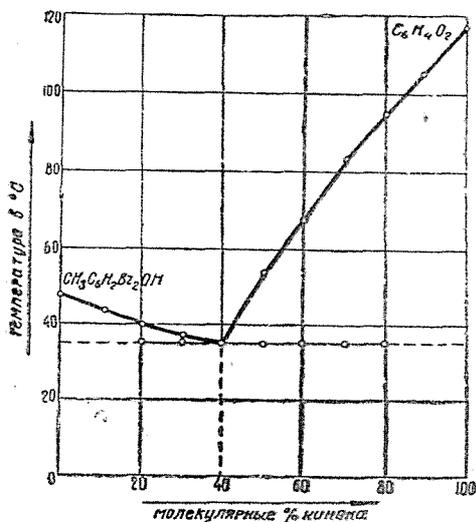
1. Система хинон—о-нитрофенел

Расплав смеси компонентов прозрачный, светлокорицевого цвета. Числовой материал, представленный в табл. 9 и на графике (фиг. 9), указывает на отсутствие в системе химического взаимодействия. Имеет место лишь образование механической смеси компонентов с одной эвтектикой.

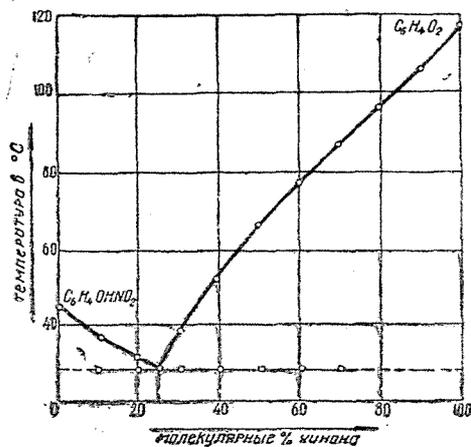
Температура кристаллизации эвтектики для ряда смесей лежит на эвтектической горизонтали.

Т а б л и ц а 9

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	о-нитро- фенол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	44	—	Координаты эвтектической точки: температура 29°С, состав 25% хинона.
2	10	90	37	29	
3	20	80	32	29	
4	25	75	29	29	
5	30	70	39	29	
6	40	60	53	29	
7	50	50	66	29	
8	60	40	78	29	
9	70	30	87	30	
10	80	20	96	—	
11	90	10	105	—	
12	100	0	116	—	



Фиг. 8



Фиг. 9

2. Система хинон—m-нитрофенол

Расплав смеси компонентов прозрачный, коричневого цвета. Результаты исследования приведены в табл. 10 и на графике (фиг. 10).

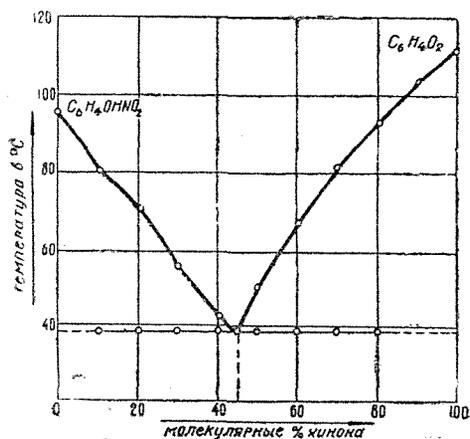
Диаграмма плавкости указывает на отсутствие в системе химического соединения. Имеет место образование механической смеси компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики для ряда смесей лежит на эвтектической горизонтали.

3. Система хинон—p-нитрофенол

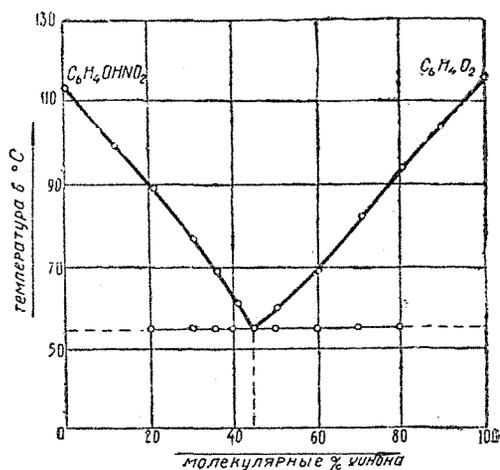
Расплав смеси компонентов прозрачный, красновато-коричневого цвета. Полученный числовой материал представлен в табл. 11 и на графике (фиг. 11).

Таблица 10

№ опытов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	m-нитро-фенол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	96	—	Координаты эвтектической точки температура 39°С, состав 45% хинона. Для смеси состава 9:1 определена только температура выпадения первых кристаллов.
2	10	90	81	39	
3	20	80	70	39	
4	30	70	56	39	
5	40	60	43	39	
6	45	55	39	39	
7	50	50	50	39	
8	60	40	67	39	
9	70	30	82	39	
10	80	20	93	39	
11	90	10	104	—	
12	100	0	116	—	



Фиг. 10



Фиг. 11

Таблица 11

№ опытов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	p-нитро-фенол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	112	—	Координаты эвтектической точки: температура 55°С, состав 45 % хинона. Для смесей состава 1:9 и 9:1 определена только температура образования первых кристаллов.
2	10	90	99	—	
3	20	80	89	55	
4	30	70	77	55	
5	35	65	69	55	
6	40	60	61	55	
7	45	55	55	55	
8	50	50	60	55	
9	60	40	69	55	
10	70	30	83	55	
11	80	20	94	55	
12	90	10	104	—	
13	100	0	116	—	

Анализ экспериментальных данных указывает, что система представляет собой механическую смесь компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики ряда смесей лежит на эвтектической горизонтали.

4. Система хинон—1, 2, 4-динитрофенол

Расплав смеси компонентов прозрачный, винно-красного цвета. Результаты исследования приведены в табл. 12 и изображены графически (фиг. 12).

Т а б л и ц а 12

№ опы-тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	динитро-фенол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	114	—	Температура кристаллизации эвтектики для смесей состава 1:9, 8:2 и 9:1 не определена. Координаты эвтектической точки: температура 66°С состав 50 % хинона.
2	10	90	101	—	
3	20	80	93	66	
4	30	70	85	66	
5	40	60	77	66	
6	50	50	66	66	
7	55	45	71	66	
8	60	40	75	66	
9	70	30	83	66	
10	80	20	93	—	
11	90	10	104	—	
12	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости указывает на отсутствие химического взаимодействия в системе. Имеет место образование механической смеси компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики ряда смесей лежит на эвтектической горизонтали.

Таким образом, методом термического анализа комплексных соединений хинона с моно- и ди-нитрофенолами не было обнаружено.

Г. Системы хинон—соединения, содержащие серу

1. Система хинон—дибензилсульфид

При расплавлении смеси компонентов системы было замечено появление яркочерного окрашивания в момент соприкосновения расплавленного дибензилсульфида с еще не расплавившимися кристаллами хинона. Затем цвет расплава становится красновато-коричневым, расплав прозрачен.

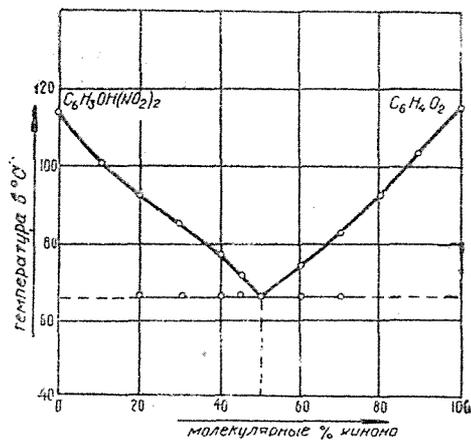
Полученные при исследовании системы числовые данные представлены в табл. 13 и изображены графически (фиг. 13).

Т а б л и ц а 13

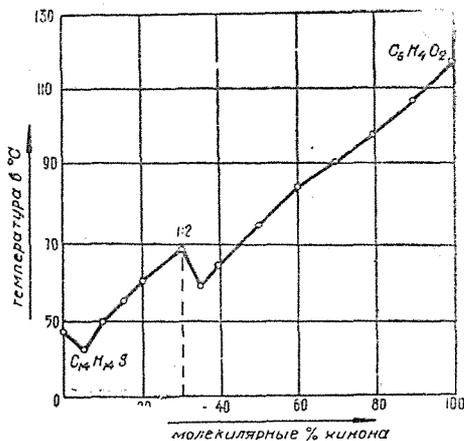
№ опы-тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	дибензил-сульфид	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	47	—	Была прослежена только температура образования первых кристаллов, так как эвтектика в условиях комнатной температуры не закристаллизовалась (что иногда имеет место при термическом анализе органических систем).
2	5	95	42	—	
3	10	90	50	—	
4	15	85	55	—	
5	20	80	60	—	
6	30	70	68	—	
7	35	65	58	—	
8	40	60	64	—	
9	50	50	74	—	
10	60	40	84	—	
11	70	30	90	—	
12	80	20	97	—	
13	90	10	106	—	
14	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости характеризуется двумя минимумами с максимумом между ними.

Наличие максимума, вышеописанные наблюдения за изменением цвета, а также наличие жидкой, постепенно загустевающей эвтектики указывают на химическое взаимодействие между компонентами системы, сопровождающееся образованием комплексного соединения.



Фиг. 12



Фиг. 13

Состав комплекса, определенный проекцией точки максимума на ось состава, выражается соотношением компонентов 1:2, т. е. состав комплекса $C_6H_4O_2:2C_{14}H_{14}S$.

Д. Системы хинон—соединения, содержащие азот (кроме нитрофенолов)

1. Система хинон—динитробензол

Расплав смеси компонентов прозрачный, красновато-коричневого цвета. Числовой материал, полученный для этой системы, представлен в табл. 14 и на графике (фиг. 14).

Таблица 14

№ опы-тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °C)		Примечание
	хинон	динитро-бензол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	88	—	Координаты эвтектической точки: температура 55°, состав 40% хинона. Для смесей состава 8:2 и 9:1 определена температура только начала кристаллизации.
2	10	90	79	55	
3	20	80	72	55	
4	30	70	64	55	
5	40	60	55	55	
6	50	50	67	55	
7	60	40	77	55	
8	70	30	85	55	
9	80	20	95	—	
10	90	10	104	—	
11	100	0	116	—	

Согласно диаграмме плавкости, в системе отсутствует химическое взаимодействие. Образуется механическая смесь компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики, определенная для всех смесей, содержащих относительно много эвтектики, лежит на эвтектической горизонтали.

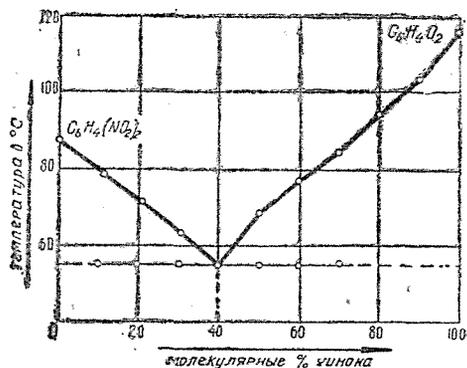
2. Система хинон— α -нитронафталин

Расплав смеси компонентов красновато-коричневого цвета, прозрачный. Результаты исследования приведены в табл. 15 и изображены графически (фиг. 15).

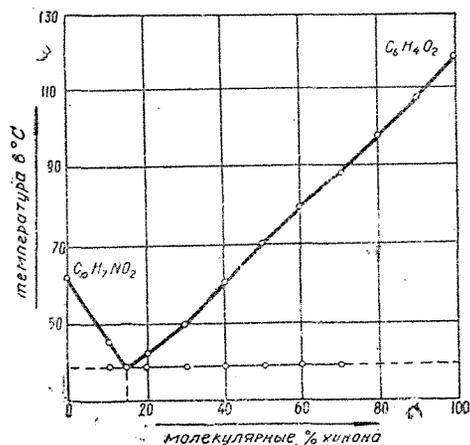
Таблица 15

№ опытов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	α -нитронафталин	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	61	—	Координаты эвтектической точки: температура 39°С, состав 15 % хинона. Для смесей состава 9:1, 8:2 определена только температура выпадения первых кристаллов.
2	10	90	44	39	
3	15	85	39	39	
4	20	80	42	39	
5	30	70	47,5	39	
6	40	60	59	39	
7	60	40	78	39	
8	70	30	87	39	
9	80	20	96	—	
10	90	10	105	—	
11	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости указывает, что система представляет механическую смесь компонентов с одной эвтектикой. Химическое взаимодействие в системе отсутствует.



Фиг. 14



Фиг. 15

3. Система хинон—азобензол

Расплав смеси компонентов мало прозрачен, винно-красного цвета. Числовой материал, полученный для данной системы, представлен в табл. 16 и на графике (фиг. 16).

Т а б л и ц а 16

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	азобензол	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	66	—	Координаты двойной эвтектической точки: температура 54°С, состав 30% хинона.
2	10	90	60	53	
3	20	80	56	54	
4	30	70	54	54	
5	40	60	62	54	
6	50	50	74	54	
7	60	40	88	54	
8	70	30	98	54	
9	80	20	105	—	
10	90	10	112	—	
11	100	0	116	—	

Система представляет собой механическую смесь компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики лежит для ряда смесей на эвтектической горизонтали.

Таким образом, по данным термического анализа динитробензол, α -нитронафталин и азобензол не дают комплексных соединений с хиноном.

Е. Системы хинон—карбоновые кислоты и прочие

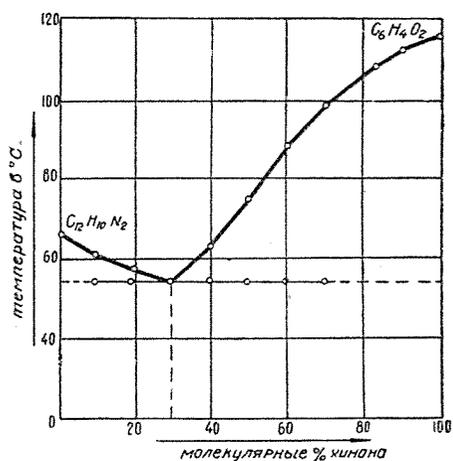
1. Система хинон—бензойная кислота

Расплав смеси компонентов красновато-коричневого цвета, мало прозрачный. Полученные числовые данные представлены в табл. 17 и на графике (фиг. 17).

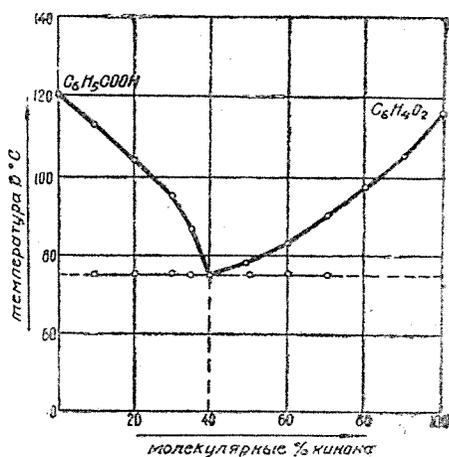
Т а б л и ц а 17

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	бензойная кислота	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	121	—	Координаты эвтектической точки: температура 75°С, состав 40% хинона. Для смесей состава 1:9, 8:2 и 9:1 определена только температура выпадения первых кристаллов.
2	10	90	113	—	
3	20	80	104	75	
4	30	70	95	75	
5	35	65	86,5	75	
6	40	60	75	75	
7	50	50	78	75	
8	60	40	83	75	
9	70	30	90	75	
10	80	20	97	—	
11	90	10	105	—	
12	100	0	116	—	

Диаграмма плавкости указывает на отсутствие в системе химического взаимодействия. Имеет место лишь образование механической смеси компонентов с одной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики, определенная для смесей, содержащих относительно много эвтектики, лежит на эвтектической горизонтали.



Фиг. 16



Фиг. 17

2. Система хинон – салициловая кислота

Расплав смеси компонентов мало прозрачен, темнокоричневого, почти черного цвета. Полученный числовой материал представлен в табл. 18 и на графике (фиг. 18).

Таблица 18

№ опы-тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °C)		Примечание
	салицил. кислота	хинон	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	116	—	Координаты эвтектической точки: состав 90% хинона, температура 75°C.
2	5	95	99,5	75	
3	10	90	75	75	
4	20	80	90	75	
5	30	70	102	75	
6	40	60	108	75	
7	50	50	119	75	
8	60	40	130	75	
9	70	30	138	—	
10	80	20	144	—	
11	90	10	150	—	
12	100	0	156	—	

По экспериментальным данным система представляет собой механическую смесь компонентов с одной эвтектической точкой. Температура кристаллизации эвтектики для ряда смесей располагается на эвтектической горизонтали.

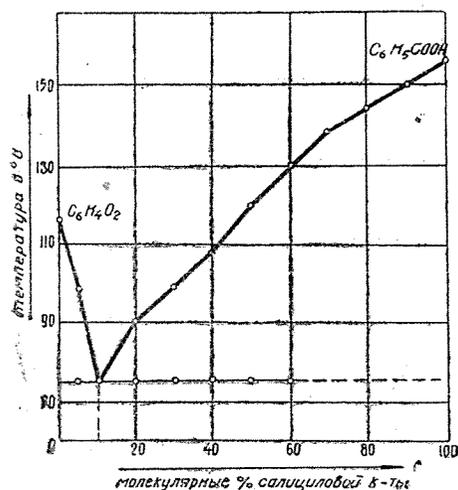
3. Система хинон—бензил (кетон)

Цвет расплава смеси компонентов коричневатокрасный. Числовой материал, полученный в результате исследования, представлен в табл. 19 и на графике (фиг. 19).

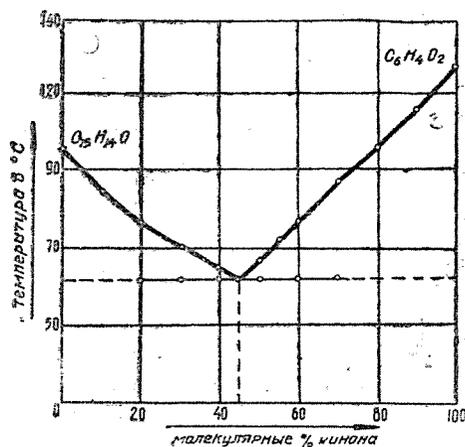
Диаграмма плавкости указывает на отсутствие в системе химического взаимодействия. Имеет место лишь образование механической смеси с од-

Таблица 19

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Температура (в °С)		Примечание
	хинон	бензил	начало кристал.	эвтектика	
1	0	100	95	—	Координаты эвтектической точки: температура 62°С, состав 45% хинона. Для смесей состава 1:9, 8:2, 9:1 определена только температура образования первых кристаллов.
2	10	90	84	—	
3	20	80	77	62	
4	30	70	70	62	
5	40	60	65	52	
6	45	55	62	62	
7	50	50	67	62	
8	55	45	71	62	
9	60	40	77	62	
10	70	30	87	62	
11	80	20	95	—	
12	90	10	105	—	
13	100	0	116	—	



Фиг. 18



Фиг. 19

ной эвтектикой. Температура кристаллизации эвтектики для ряда смесей лежит на эвтектической горизонтали.

Результаты исследования методом колориметрического анализа

А. Системы хинон—углеводороды

1. Система хинон—антрацен

Растворитель—хлороформ.

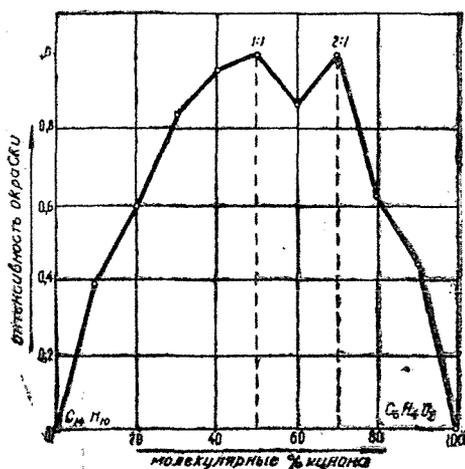
Цвет раствора смеси компонентов красновато-коричневый.

Результаты исследования представлены в табл. 20 и на графике (фиг. 20).

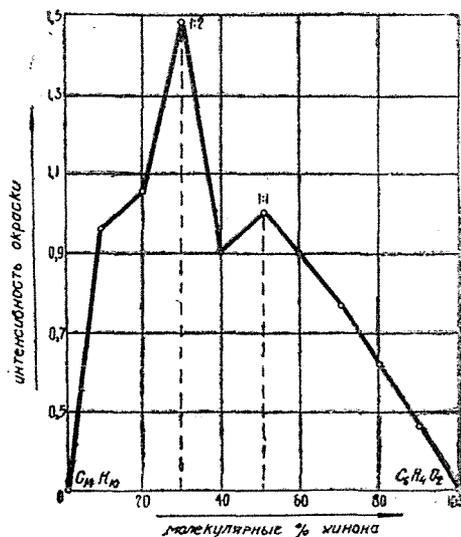
Диаграмма „состав—интенсивность окраски“ имеет два максимума с минимумом между ними, что указывает на наличие в системе химического взаимодействия. Максимумы диаграммы отвечают соотношению компонентов 1:1 и 2:1, следовательно, образующиеся комплексные соединения имеют состав $C_6H_4O_2:C_{14}H_{10}$ и $2C_6H_4O_2:C_{14}H_{10}$.

Таблица 20

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Относит. интенсивность окраски
	хинон	антрацен	
1	0	100	0
2	10	90	0,39
3	20	80	0,60
4	30	70	0,84
5	40	60	0,95
6	50	50	1,00
7	60	40	0,86
8	70	30	1,00
9	80	20	0,63
10	90	10	0,50
11	100	0	0



Фиг. 20



Фиг. 21

2. Система хинон—фенантрен

Цвет раствора смеси компонентов светлокориичневый.

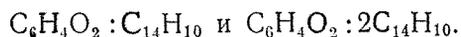
Растворитель—толуол. Результаты исследования представлены в табл. 21 и на графике (фиг. 21).

Таблица 21

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Относительная интенсивность окраски
	хинон	фенантрен	
1	0	100	0
2	10	90	0,96
3	20	80	1,06
4	30	70	1,81
5	40	60	0,90
6	50	50	1,00
7	60	40	0,90
8	70	30	0,76
9	80	20	0,61
10	90	10	0,45
11	100	0	0

Диаграмма „состав—интенсивность окраски“ указывает на образование в системе двух комплексных соединений, состав которых определяется проекциями из точек максимумов на ось состава.

Точки максимумов отвечают соотношению компонентов 1:1 и 1:2, следовательно, состав комплексов выражается формулами



3. Система хинон—аценафтен

Цвет раствора смеси компонентов светлооранжевый. Растворитель—толуол. Полученный для этой системы числовой материал представлен в табл. 22 и изображен графически (фиг. 22).

Т а б л и ц а 22

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Относительная интенсивность окраски
	хинон	аценафтен	
1	0	100	0
2	10	90	0,39
3	20	80	0,58
4	30	70	0,77
5	40	60	0,88
6	50	50	1,00
7	60	40	1,22
8	70	30	2,17
9	80	20	1,39
10	90	10	1,11
11	100	0	0

На диаграмме „состав—интенсивность окраски“ имеется максимум, отвечающий соотношению компонентов 2:1. Следовательно, комплекс, образующийся в системе, имеет состав $2C_6H_4O_2 : C_{12}H_{10}$.

Таким образом, данные колориметрического анализа совпадают с результатами термического анализа, указывающими на возможность комплексообразования между хиноном и углеводородами.

Б. Системы хинон—фенолы

1. Система хинон—тимол

Бензольный раствор смеси компонентов розового цвета. Проба с соотношением компонентов 2:1 окрашена заметно ярче других. Числовой материал результатов исследования приведен в табл. 23 и изображен графически (фиг. 23).

Диаграмма „состав—интенсивность окраски“ имеет максимум, отвечающий соотношению компонентов 2:1, что указывает на наличие в системе комплекса состава $2C_6H_4O_2 : C_{10}H_{14}O$.

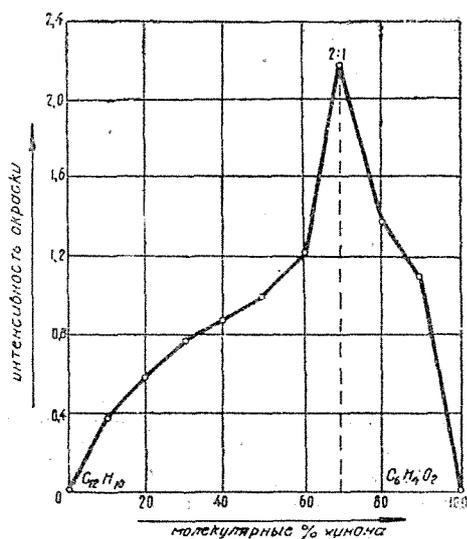
Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные о наличии или отсутствии химического взаимодействия в системах обобщены в табл. 24.

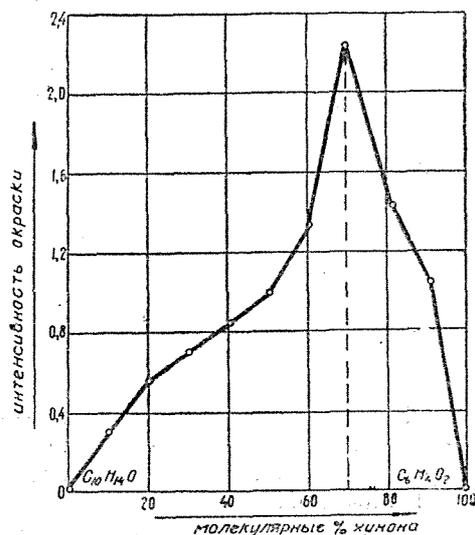
Исследование системы „хинон—антрацен“ методом термического анализа провести не удалось, так как в условиях высокой температуры (T° пл.

Таблица 23

№ опы- тов	Состав (в мол. %)		Относительная интенсивность окраски
	хинон	тимол	
1	0	100	0
2	10	90	0,30
3	20	80	0,56
4	30	70	0,70
5	40	60	0,85
6	50	50	1,00
7	60	40	1,34
8	70	30	2,25
9	80	20	1,43
10	90	10	1,04
11	100	0	0



Фиг. 22



Фиг. 23

антрацена 217°) между компонентами системы проходила глубокая реакция, сопровождавшаяся выделением газообразных продуктов. Система „хинон—тимол“ оказалась также непригодной для изучения визуальным методом термического анализа, так как расплав получался густой и вязкий. Методом колориметрии изучались только те системы, которые давали в растворителях характерные окрашивания.

Термический и колориметрический анализы дали согласованные результаты, указывающие на образование комплексов определенного состава в системах с фенантроном и аценафтенем. На наличие комплексов с антраценом и фенолом указывают данные колориметрического анализа. Комплекс с дибензилсульфидом характеризуется данными термического анализа.

Комплексные соединения с дибромкрезолом, с трихлорфенолом и трибромфенолом методом термического анализа обнаружены не были, вследствие, очевидно, недостаточной чувствительности термического анализа к обнаружению непрочных комплексов. Эти комплексы позднее были нами обнаружены и синтезированы топохимическим методом. Они оказались очень неустойчивыми, быстро разрушающимися на воздухе.

№ по порядку	Наименование систем	Полученные результаты (состав комплексов или их отсутствие)		Примечание
		метод термического анализа	метод колориметрического анализа	
1	хинон—нафталин	нет	—	Прочерк указывает, что система данным методом не исследовалась.
2	хинон—дибензил	нет	—	
3	хинон—аценафтен	2:1	2:1	
4	хинон—фенантрен	1:1, 1:2	1:1, 1:2	
5	хинон—антрацен	—	1:1, 2:1	
6	хинон—трихлорфенол	нет	—	
7	хинон—трибромфенол	нет	—	
8	хинон—дибромкрезол	нет	—	
9	хинон—тимол	—	2:1	
10	хинон—0—нитрофенол	нет	—	
11	хинон—m—нитрофенол	нет	—	
12	хинон—p—нитрофенол	нет	—	
13	хинон—динитрофенол	нет	—	
14	хинон—дибензилсульфид	1:2	—	
15	хинон—динитробензол	нет	—	
16	хинон— α —нитронафталин	нет	—	
17	хинон—азобензол	нет	—	
18	хинон—бензойная кислота	нет	—	
19	хинон—салициловая кислота	нет	—	
20	хинон—бензил (кетон)	нет	—	

Во всех остальных системах, подвергнутых испытанию, комплексных соединений обнаружено не было.

Обобщение и анализ полученного экспериментального материала, с учетом имеющихся литературных данных, позволяют нам высказать и некоторые соображения о строении хингидронов.

Вероятно, хиноны могут образовывать комплексные соединения двух типов строения. В комплексах первого типа кислород карбонильной группы реагирует как донор электронов, в комплексах второго типа углерод функционирует как акцептор.

Фенолы, по нашему мнению, могут давать комплексы также двойного рода: во-первых, за счет образования водородной связи (при участии водорода гидроксильной группы); во-вторых, за счет кислорода гидроксильной группы, являющегося донором электронов.

Сравнение химических свойств хинонов со свойствами кетонов предельного ряда показывает, что кетоны в значительно большей степени, чем хиноны, склонны образовывать комплексы с кислотами, т. е. обладают более сильными, чем хинон, донорными свойствами.

Хиноны, наоборот, сильнее кетонов проявляют акцепторные свойства, что подтверждается, например, их сильной окислительной способностью (хиноны восстанавливаются легче кетонов). Раз хиноны восстанавливаются легче кетонов, следовательно, они легче притягивают электроны, так как при восстановлении окислитель притягивает электроны от восстановителя.

Учитывая это, следует ожидать, что в реакциях комплексообразования хиноны будут склонны проявлять акцепторные свойства.

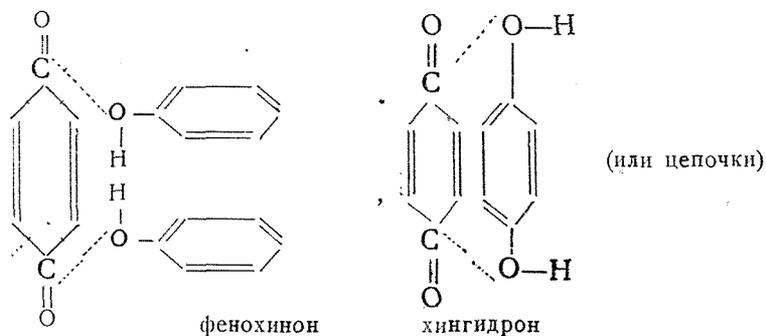
Ряд фенолов: фенол, гидрохинон, резорцин, нафтол, хлорфенол и др., имеют очень малые константы диссоциации (порядка 10^{-10}), т. е. водород в их молекулах крепко притянут и с трудом должен участвовать в образовании водородной связи. Однако комплексы хинона с указанными соединениями известны.

Полигалогенозамещенные фенолы, моно- и динитрофенолы имеют более сильные кислотные свойства (константы диссоциации порядка 10^{-8} — 10^{-5}). У бензойной кислоты водород еще более активен.

Следовательно, если хингидроны образуются за счет водородной связи, то нужно было бы ожидать образования комплексов с карбоновыми кислотами и нитрофенолами. Однако ни с кислотами, ни с нитрофенолами комплексов обнаружено не было, а полигалогенозамещенные фенолы дали непрочные, легко разрушающиеся на воздухе хингидроны.

Таким образом, фактический материал и наши соображения не совпадают с мнением о наличии во всех хингидроноподобных комплексах водородной связи.

Мы склонны предполагать, что комплексные соединения хинонов с фенолами образуются за счет притяжения кислорода фенола к углеродному атому карбонильной группы хинона. При взаимодействии хинона



с пикриновой кислотой (очень сильная кислота с $K = 0,16$) возможно, по нашему мнению, образование комплекса другого типа, за счет водородной связи.

Выводы

1. Обнаружены новые комплексные соединения хинона с многоядерными углеводородами и дибензилсульфидом.
2. Комплексообразование между хиноном и карбоновыми кислотами, хиноном и нитросоединениями, хиноном и моно- и динитрофенолами отсутствует.
3. Хиноны образуют с органическими соединениями комплексы двух типов строения через водородную связь и через связь углерод-кислород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альбанский К. Водородная связь. ДАН, т. XVII, стр. 77, 1949.
2. Бродский А. И. Изучение механизмов некоторых химических реакций изотопным методом. Изв. АН СССР №1, стр. 1, 1949.
3. Бродский А. Н. О строении водородной связи в бензохингидроне. Изв. АН СССР № 4, стр. 447, 1949.
4. Бродский А. Н. Метод меченых атомов в химии (стенограмма публичной лекции), стр. 26, 1948.
5. Вахельхауз, Либерман и Ницкий. О составе хингидрона. ЖРФХО т. 11; стр. 38, 1879.
6. Грагеров И. П. и Миклухин Г. П. Водородная связь в бензохингидроне и его строение. ДАН, т. 62, стр. 79, 1948.
7. Грагеров И. П. и Миклухин Г. П. Водородная связь в бензохингидроне и его строение. ЖФХ, т. 24, стр. 582, 1950.
8. Ефремов Н. Н. О работах Б. Н. Меншуткина по термическому анализу систем с органическими компонентами. Изв. сект. ФХА т. 13, стр. 37—38, 1940.
9. Зезюлийский Б. М. Ильинский М. А.—основатель учения о водородной связи. Усп. Хим. т. 18, стр. 760, 1949.

10. Киприанов А. И. Электронная теория в органической химии, стр. 62, 1949. Киев.
11. Меншуткин Б. Н. Соединения бромистого алюминия с нитрованными бензольными углеводородами. ЖРФХО т. 41, стр. 1054, 1909.
12. Меншуткин Б. Н. Исследование двойных систем, заключающих хлористый бензол и некоторые органические вещества. Изв. Спб. ПИ т. 15, стр. 73, 1911.
13. Миклухин Г. П. Применение дейтерия к исследованию механизмов реакций органических соединений. Усп. Хим. т. 18, стр. 256, 1949.
14. Паулинг Л. Природа химической связи, стр. 280. Госхимиздат, 1947.
15. Переписка, относящаяся к попытке Ильинского опубликовать статьи по обобщению теории валентности (Юбилейный сборник. Изв. АН СССР), стр. 94, 1938.
16. Тронов Б. В. и Кулёв Л. П. Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. ТПИ т. 64, стр. 56.
17. Физер Л. и Физер М. Органическая химия. Госиздат. иностр. лит., стр. 635—638, 1949.
18. Hesse. „Über Chinhydrone“, C. s. 204, 1880.
19. Pfeiffer. „Zur Konstitution der Chinhydrone“. A. Bd. 404, 1, 1914.
20. Pfeiffer. „Organische Molekülverbindungen“, s. 199, 1922.
21. Biltris. „Beitrag zur Studium der Phenochinone und Chinhydrone“, Z. s. 887, 1898.
22. Jakson, Oenslager. „Über die Konstitution des Phenochions“ C. 1, s. 32, 1896.
23. Meyer K. „Ein Beitrag zur Kenntnis der Additionsprodukte von Phenolen an Chinone“ B. Bd. 42, s. 1144, 1909.
24. Schlenk. „Über die Natur der Chinhydrone“ A. Bd. 368, s. 287, 1909.
25. Siegmund. „Studien über Chinhydrone“ M. Bd. 29, s. 1087, 1908.
26. Willstätter. Piccard. „Über die Farbsalze von Würster“ B. Bd. 41, s. 1463, 1908.
27. Willstätter. „Über die Formel des Chinhydrone“ C. s. 645, 1879.
28. Siegmund. „Zur Kenntnis der Chinhydrone“ J. Bd. 83, s. 553, 1911.
29. Posner. „Über Constitution der Phenochinone, Chinhydrone und Thiophenochinone“ A. Bd. 336, s. 106, 1904.
30. Ostromislenski. „Über eine neue auf dem Massenwirkungsgesetz föhrende Analysenmethode einiger binären Verbindungen“ B. Bd. 44, s. 268, 1911.