

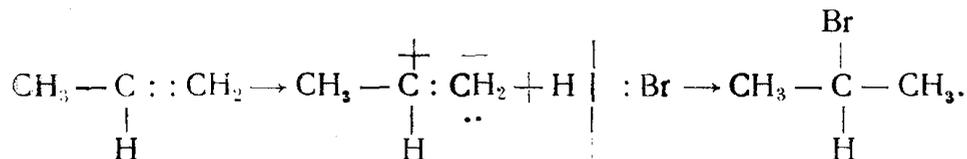
## КОМПЛЕКСЫ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С ДРУГИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Б. В. ТРОНОВ и Н. Д. СТРЕЛЬНИКОВА

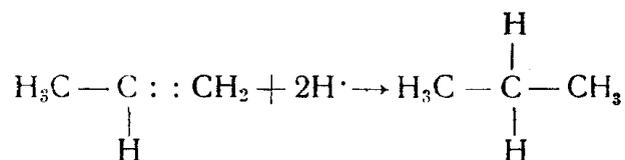
### I. Электронные типы химической активности атомов и атомных групп

Одним из важнейших достижений электронной химии является разработка учения об электронных типах химической активности (реакционной способности) атомов и атомных групп—молекул, радикалов, ионов.

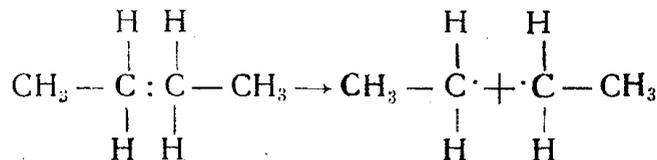
С точки зрения электронной химии различают два типа химических реакций: реакции, при которых электронные пары остаются неизменными, и реакции образования и расщепления электронных пар. Это подразделение химических процессов совершенно не совпадает с давно принятым в химии подразделением на реакции соединения, разложения и замещения. Например, присоединение кислот к непредельным углеводородам идёт без изменения электронных пар:



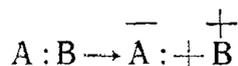
Присоединение атомарного водорода (водорода в момент выделения) должно идти с образованием новых электронных пар:



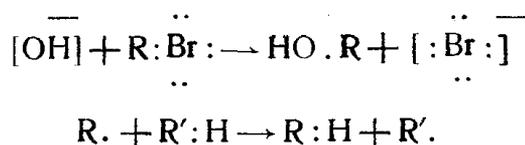
Возможны два механизма реакций разложения, например, образование двойной связи путем отщепления галогеноводорода от органического галогенопроизводного (реакция, обратная первой из приведенных здесь) и крекинг:



Обмен тоже может идти различно [4]: ионный обмен



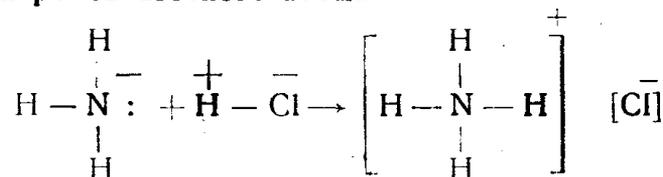
и неионный  $A:B \rightarrow A + B$ , например,



Бимолекулярные реакции первого электронного типа (с сохранением электронных пар) начинаются с электростатического притяжения между электронной парой одного из реагирующих атомов или групп и положительным ядром другого компонента реакции. Если оба атома или группы представляют ионы с зарядами противоположного знака, то они чаще всего просто соединяются в молекулу.

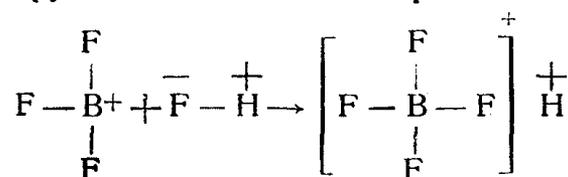
Если один компонент представляет ион, а другой является нейтральной молекулой, то ион может просто действовать своим зарядом, а нейтральная молекула притягивается благодаря тому, что электрические заряды в ней распределены неравномерно: в одних частях преобладает отрицательный заряд (электронная плотность больше), в других — положительный (меньшая электронная плотность). Очень важно при этом, что иногда один заряд более сконцентрирован, чем другой (при сохранении нейтральности всей молекулы в целом). Так, в молекуле аммиака отрицательный заряд более сконцентрирован, чем положительный.

В одном углу тетраэдра, описанного вокруг ядра атома азота, создается сильное отрицательное поле; с трех других сторон молекула действует положительным электрическим полем, значительно более слабым. Поэтому у аммиака реакции идут легче всего за счет неподелённой (необобщённой) пары электронов азотного атома

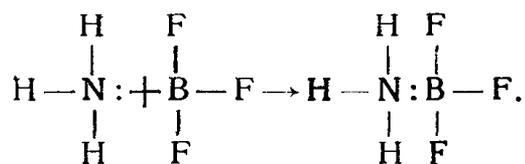


В молекуле фтористого бора, напротив, более сконцентрировано положительное поле в одном из углов тетраэдра вокруг ядра атома бора, а отрицательный заряд расплывён по атомам фтора.

$\text{BF}_3$  легче реагирует положительным зарядом:



Аммиак и трехфтористый бор легко соединяются и между собой:



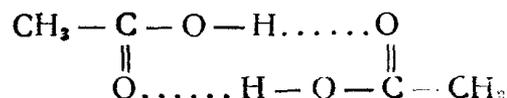
Существуют и такие вещества, у которых в разных частях молекул сосредоточены противоположные заряды значительной интенсивности. Таков фтористый водород, способный реагировать и фтором и водородом.

В более слабой степени это свойственно воде. У неё активны и кислород и водороды, но чаще вода присоединяется к другим веществам

своим кислородным атомом. Соединения, имеющие в своих молекулах одновременно активные центры с противоположными знаками заряда, особенно склонны к ассоциации. Фтористый водород даёт довольно прочные молекулы



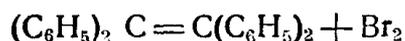
Вода в жидком виде состоит из молекул среднего состава  $(\text{H}_2\text{O})_4$ . Из органических соединений в значительной мере ассоциированы спирты. Прочные димеры, сохраняющиеся даже в парах, образуют карбоновые кислоты:



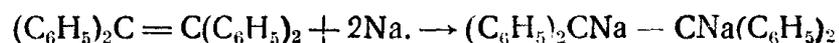
Вещества, которые при рассматриваемых нами реакциях действуют отрицательным электрическим полем, проявляют, как говорят, электронодонорную или нуклеофильную реакционную способность. Вещества, у которых преобладает действие положительного поля, обладают электроноакцепторной или электрофильной реакционной способностью. Наконец, есть вещества со смешанным типом химической активности, причём электронодонорная активность должна быть сосредоточена в одном месте молекулы, электроноакцепторная—в другом.

Представление об электронодонорной и электроноакцепторной реакционных способностях является значительным шагом вперёд в выяснении зависимости хода реакций от химического строения реагирующих веществ. Это представление позволяет понять, почему связи одного и того же структурного типа (простая, двойная, тройная) ведут себя по-разному в зависимости от того, какие атомы соединены данной связью, а также от состава и строения других частей молекулы. Так как электронный тип химической активности можно, хотя бы частично, вывести из положений электронной и квантовой химии, то здесь достижения теоретической физики приносят конкретную пользу в решении химических вопросов. Так, лёгкая изменяемость движения („подвижность электронного облака“)  $\pi$ —электронов углеродной двойной связи приводит к тому, что у углеводородов ряда этилена преобладает электронодонорная функция. Поэтому они легко реагируют с электроноакцепторными реагентами, например, свободными галогенами, фтористым бором и т. п., но не способны реагировать с веществами электронодонорного характера, например, с аммиаком, бисульфитом натрия и др. Альдегиды и кетоны, наоборот, проявляют главным образом электроноакцепторную способность за счёт положительного заряда карбонильного углерода. Они реагируют с аммиаком и его производными, с синильной кислотой, причём к углероду присоединяется ион  $\text{CN}'$ .

Электронодонорная или электроноакцепторная активность того или иного атома или атомной группы зависит и от других частей молекулы, иногда настолько зависит, что данный атом или группа приобретает противоположный электрохимический характер. Например, этиленовая двойная связь под влиянием бензольных колец теряет способность присоединять бром, но присоединяет натрий (к чему простые олефины не способны):

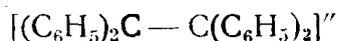


не реагирует.



Это объясняется тем, что бензольное кольцо вообще способно оттягивать электроны от связанных с ним атомов (с чем связаны многие особенности ароматических соединений, например, малая активность галоген-

нов при многих реакциях, отрывающих галоген, ослабление основных и усиление кислотных свойств у фенолов по сравнению с обыкновенными спиртами, ослабление основных свойств у ароматических аминов). Благодаря такому влиянию фенильных групп, группа  $\text{>C=C<}$  становится электронно-ненасыщенной и не способной притягивать уже положительный ион галогена, как бывает у этилена. Эта группа должна теперь легче притянуть мало насыщенную электронную пару от какого-нибудь реагента и может присоединить два отдельных электрона от атомов натрия. Образуется анион:



При реакциях, идущих с образованием и расщеплением электронных пар, имеет большое значение (повидимому, главное) иной вид электронного взаимодействия, связанный с волновой природой электронов и атомных ядер. Согласно волновой теории и квантовой механике именно волновое взаимодействие объясняет прочность пары электронов с противоположными „спинами“ и особенную прочность восьмиэлектронной системы (октета) в валентной оболочке атома. Энергия образования электронных пар, с которой связана легкость протекания реакций этого типа (атомно-радикального), тоже определяется не только природой непосредственно реагирующих атомов, но также составом и строением всей молекулы. Так как законы волнового взаимодействия нам менее известны, чем законы электродинамики, то в этой области физическая теория пока меньше позволяет объяснять и предвидеть.

Впрочем, и при изучении реакций первого типа мы не можем ожидать от физических теорий полного объяснения фактов химии. Химическая форма движения материи есть особая форма, качественно отличная от других форм движения, и её закономерности не могут быть сведены к электронной и квантовой физике.

## II. Методы определения электронного типа химической активности

Из трех типов химической активности: электронодонорного, электроноакцепторного и атомно-радикального мы в настоящей работе рассмотрим только два первых, так как последний имеет в своей основе иной тип электронного взаимодействия и требует других методов исследования.

Физической константой, характеризующей распределение электрических зарядов в молекуле, является дипольный момент. Эта константа часто используется в электронной химии. Так, некоторые учёные провели расчёты выходов орто-, мета- и парапроизводных в ароматическом ряду, причём за основу брали именно дипольные моменты заместителей. Результаты таких расчётов иногда довольно хорошо совпадают с опытными данными.

Для суждения о ходе реакций имеет значение также рефракция. Дипольный момент есть константа статическая. Он выражает распределение зарядов в молекуле рассматриваемого вещества самого по себе, без каких-либо внешних влияний. Рефракция связана с поляризуемостью молекулы, со способностью её менять распределение зарядов под влиянием внешних воздействий, например, в присутствии действующего на данное вещество реагента.

Сравнивая, например, этан с этиленом, мы находим, что оба углеводорода не полярны, т. е. электрические заряды у них размещены симметрично. При действии внешних агентов электроны простой связи,  $\sigma$ -электроны, мало поддаются этому воздействию, трудно меняют орбиты своего движения. В двойной связи мы имеем две пары электронов:  $\sigma$ -электроны

и  $\pi$ -электроны. Благодаря подвижности последних, распределение электронной плотности в молекуле этилена легко меняется; молекула подвергается значительной поляризации. В соответствии с такой разницей в поляризуемости рефракция простой углеродной связи для линии D натрия равна 1,21; рефракция двойной связи равна 4,16 [1].

Указанные физические константы приносят большую пользу при решении вопросов об электронном типе активности веществ. Однако обе константы—дипольный момент и рефракция—дают общую характеристику распределения зарядов и изменений в этом распределении, недостаточно учитывая детали, важные для химика. Так, дипольный момент равен произведению величины заряда на расстояние между центрами зарядов. Но при одинаковой величине зарядов в частях молекулы (или в частях группы атомов, входящей в состав молекулы изучаемого вещества) и при одинаковом расстоянии между центрами зарядов возможны различные концентрации этих зарядов. Заряд может быть распределён на довольно большом пространстве или сконцентрирован в меньшем объёме, образуя весьма активный электронодонорный или электроноакцепторный центр.

Кроме того, электронодонорных или электроноакцепторных центров в молекуле может быть несколько. Например, дипольный момент диоксиана равен нулю благодаря симметричному распределению зарядов, но кислородные атомы его проявляют некоторую электронодонорную активность, свойственную простым эфирам.

Дипольный момент парадинитробензола тоже равен нулю, что также не мешает этому соединению проявлять определённую электронную активность в своих нитрогруппах.

Кроме того, занимаясь определением электронного типа химической активности, мы уже переходим от электрических явлений к химическим, а химическое взаимодействие связано с электрическим и волновым, но не сводится к ним, имеет свои специфические закономерности и, следовательно, должно изучаться не только физическими, но и химическими методами. Совещание по теории химического строения в органической химии, проведённое 11—14 июня 1951 г. Институтом органической химии Академии Наук СССР, совершенно правильно наметило пути дальнейшего развития органической химии. В резолюции совещания [3] сказано:

„Совещание отмечает, что важнейшей задачей теоретической органической химии является творческое развитие учения Бутлерова, углубление и расширение его основных положений в свете современных представлений о строении вещества.

Развитие теоретической органической химии и в первую очередь развитие теории химического строения должно проходить в решительной борьбе против идеалистических и механистических теорий в химии на основе мировоззрения диалектического материализма“.

Об отношении между химическими и физическими методами исследования мы читаем в резолюции:

„Ведущим направлением органической химии является синтетическое направление и связанные с ним исследования строения и свойств органических веществ, в том числе и природных, методами синтетической органической химии. В химическом синтезе наиболее ярко проявляется связь теории с практикой. Вместе с тем в работах по синтезу постоянно проверяется и углубляется теория строения, расширяется область её применения.

В синтетическом направлении теория строения находит и новые стимулы к развитию“.

И дальше:

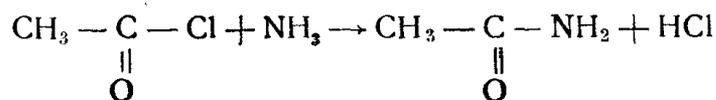
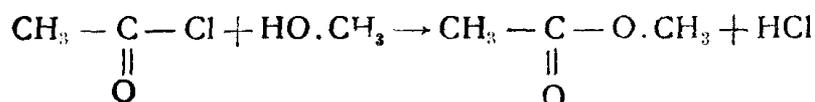
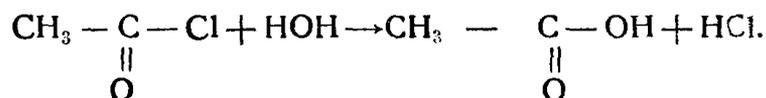
„Для решения задач теории химического строения необходимо шире привлекать, наряду с блестяще оправдавшими себя химическими путями

и методами исследования, все достижения смежных дисциплин и в первую очередь—современной физики со всем богатством её экспериментальных и теоретических методов”.

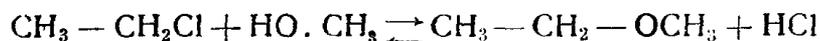
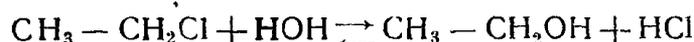
О основных физических методах определения типа химической активности, т. е. реакционной способности, мы уже говорили. Химическое определение способности к реакциям, очевидно, прежде всего должно заключаться в изучении этих реакций. При этом необходимо выяснить, с какими реагентами данное вещество вступает во взаимодействие, исследовать продукты реакций (собственно синтетический метод), измерить скорость реакций, выяснить их механизм, выяснить зависимость направления и скорости реакций от строения самих реагирующих веществ, от различных физических факторов, от среды, в которой идёт процесс, от катализаторов.

Накопленный химиками опыт исследования разнообразных реакций указывает, что далеко не все реакции одинаково пригодны для выяснения типа химической активности. Надо брать реакции с известным механизмом и притом простые, не осложняемые дальнейшим изменением первоначально образовавшегося продукта. Иначе мы можем получить совершенно неверное представление о типе активности.

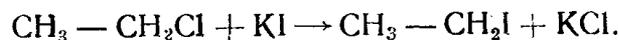
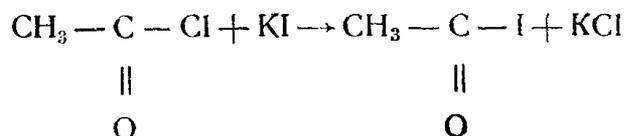
Химики, например, долго считали, что галоген в галогенангидридах карбоновых кислот очень активен, потому что галогенангидриды легко реагируют с водой, спиртами, аммиаком и др.



Эти реакции обыкновенно идут много легче, чем происходит взаимодействие углегалогеноводородов с теми же реагентами:



Однако опыты с действием иодистых солей привели к противоположному результату:



Оказалось, что здесь хлористый ацетил реагирует медленнее хлористого этила. Между тем как раз при действии иодистых солей мы должны ожидать прямого обмена атомами или ионами галогенов, а при остальных реакциях, приведённых выше для галогенангидридов, возможен совсем



действие преобладает и у карбоновых кислот, а также и у эфиров борной кислоты, способных давать со спиртами комплексы с явно кислотными свойствами:



Определённо выраженный электронодонорный характер имеют амины предельного ряда, азотистые гетероциклы с сильными основными свойствами и вообще большая часть аминов. Более слабыми, но всё же электронодонорными реагентами являются простые эфиры, во всяком случае эфиры предельного ряда.

Изучив действие на исследуемое соединение нескольких реагентов того и другого типа, мы узнаем, каков тип электронной активности нашего соединения. Если это соединение вступает во взаимодействие комплексообразования с реагентами обоих электронных типов, значит, оно обладает смешанной активностью; у него есть и положительный и отрицательный полюсы достаточной интенсивности.

Одной из важнейших очередных задач химиков-органиков в настоящее время надо считать систематическое исследование всех важнейших классов органических соединений на их способность к комплексообразованию. При этом надо не только качественно выявить тот или иной тип электронной активности вещества, но и дать количественную оценку этой активности. Электронный тип активности в основном бывает обусловлен какой-нибудь наиболее активной группой атомов, так называемой функциональной группой (иногда несколькими такими группами), но зависит и от остальных частей молекулы. Интересно поэтому выявить и количественно оценить влияние на активность главной (преобладающей) группы также и других атомов и атомных групп. Известно много примеров, когда та или иная функциональная группа может совсем не давать характерных для неё реакций, если в молекуле есть много атомов или групп, ослабляющих химическую активность данной группы. Например, аминный азот трифениламина почти не имеет основных свойств; этот амин не реагирует даже с соляной кислотой. Тетрафенилэтилен не даёт характерной для этиленовых углеводородов реакции присоединения брома и т. д.

Изучать реакции комплексообразования можно различными методами. На первом месте должен быть поставлен препаративный метод, т. е. получение комплексных соединений и их выделение с последующим анализом. Однако многие комплексы слишком неустойчивы. В таких случаях приходится довольствоваться методами физико-химического анализа, определяя какой-нибудь физический показатель для систем, содержащих изучаемые соединения в различных отношениях. Чаще всего пользуются термическим анализом, иногда хорошие результаты даёт определение вязкости, электропроводности, удельного веса, колориметрический анализ и т. д. О степени химической активности комплексообразующих центров молекулы можно судить по некоторым данным физико-химического анализа (например, по форме диаграмм плавкости, по упругости пара), а также по энергии образования комплексных соединений и по их устойчивости; удобны в этом отношении реакции взаимного вытеснения компонентов комплекса.

В настоящей работе даются результаты исследования комплексов, образуемых нитросоединениями ароматического ряда со многими другими органическими веществами. Нитросоединения интересны в этом отношении тем, что нитрогруппа, как можно было судить по литературным данным, представляет комплексообразователь смешанного типа, функционирующий и как донор и как акцептор электронов.

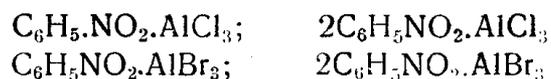
Изучая комплексообразование различных нитросоединений и отмечая усиление или ослабление электронодонорной или электроноакцепторной

способности их под влиянием тех или иных изменений в составе и строении молекул, можно многое выяснить в вопросе о взаимном влиянии атомов в молекулах.

### III. Обзор литературы о комплексообразовании нитросоединений

#### I. Комплексы ароматических нитросоединений с минеральными веществами

Довольно хорошо изучены комплексы нитросоединений с галогенидами алюминия. Так, для нитробензола известны [11, стр. 241; 2]:



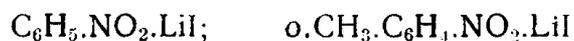
Метадинитробензол даёт [11, 261]  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\cdot\text{AlCl}_3$ .

Аналогичные комплексы [11, 321, 325] получены для орто- и параниротолуолов.

Известны соединения с треххлористой [2] и пятихлористой сурьмой [11, 241], с хлорной ртутью [11, 325], например, р.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{HgCl}_2$



Отметим еще комплексы с иодистым литием [11, 241, 321]:



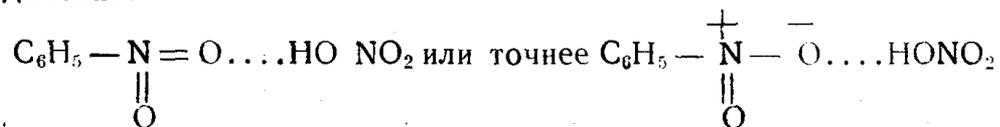
Получено [13] кристаллическое соединение нитробензола с серной кислотой, имеющее состав

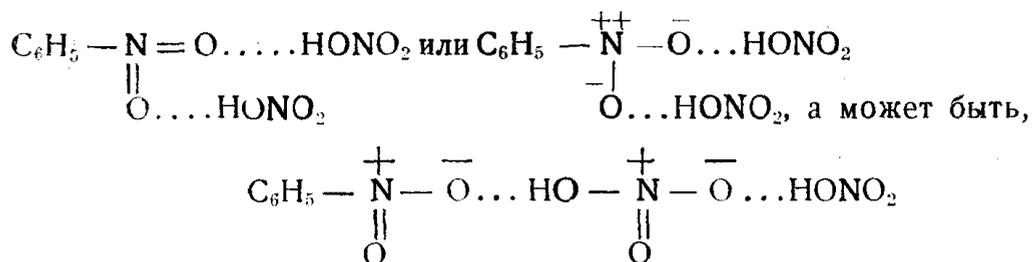


В одной из наших работ [6] доказано, с помощью кинетического метода физико-химического анализа, существование двух соединений  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , с азотной кислотой. Определялась скорость нитрования нитробензола азотной кислотой при разных соотношениях реагирующих компонентов. В пределах первой граммoleкулы кислоты скорость реакции возрастала согласно закону действия масс. При второй граммoleкуле  $\text{HNO}_3$  скорость нитрования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  возросла в 150 раз, при третьей—ещё в 20 раз. Наконец, прибавление четвёртой граммoleкулы кислоты повело опять к сравнительно небольшому повышению скорости. Эти факты можно объяснить только образованием соединений  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\cdot\text{HNO}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\cdot 2\text{HNO}_3$ , из которых первое прочнее второго. Первая молекула  $\text{HNO}_3$  довольно прочно связывается нитробензолом и лишь в ничтожной степени может нитровать бензольное кольцо

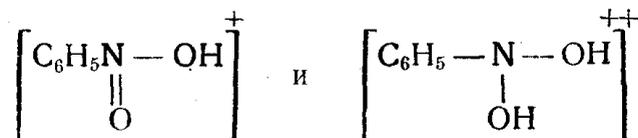
Вторая молекула легче отрывается и действует свободнее; третья совершенно свободна и реагирует с нитробензолом нормально (конечно, медленнее, чем с бензолом, так как нитрогруппа укрепляет бензольное ядро).

При всех перечисленных реакциях комплексообразования действующие на нитросоединения реагенты являются ярко выраженными электроноакцепторами; значит, нитрогруппа должна функционировать как электронодонор, т. е. своими кислородными атомами. С  $\text{HNO}_3$  должны образоваться соединения:

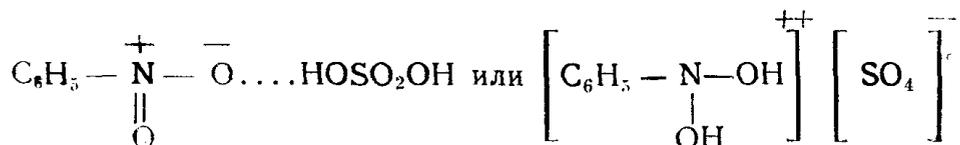




Электролитическая диссоциация этих соединений даёт катионы



Комплекс с серной кислотой должен иметь строение



У хлоридов и бромидов алюминия, сурьмы, ртути наиболее активным комплексообразующим центром является ион металла, также имеющий электроноакцепторный характер.

У иодистого лития комплексообразование возможно и за счет лития и за счет иода, но если бы здесь действовал иод, то комплексы можно было бы получить и с другими иодистыми солями.

Электроноакцепторная функция нитрогруппы в неорганических комплексах нитросоединений не может быть с определенностью отмечена. За возможность её проявления говорит, например, то, что метадитробензол растворяется в жидком аммиаке, образуя раствор цвета водного раствора  $\text{KMnO}_4$  [11, 259]. Дальше будет указано, что как раз окрашенные комплексы получаются из нитросоединений с аминами, при этом образование этих комплексов идёт за счёт положительного поля азота нитрогруппы.

## 2. Органико-неорганические тройные комплексы нитросоединений

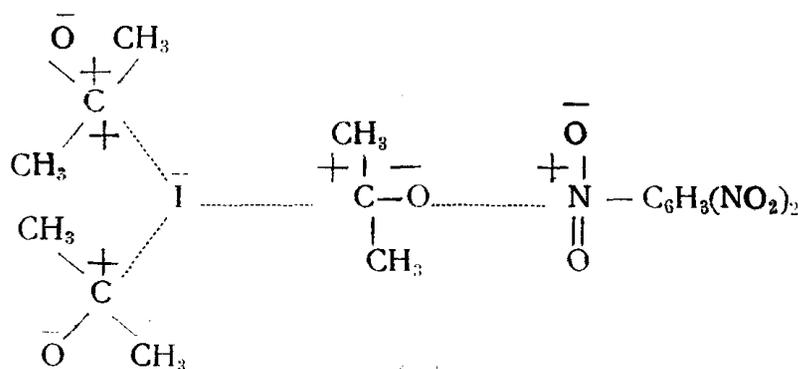
В работе Б. В. Тронова, Л. Н. Дьяконовой и Е. А. Зоновой [7] описаны тройные комплексные соединения, в состав которых входят:

- а) полинитросоединения бензольного ряда;
- б) иодистые соли;
- в) соединения с двойной или тройной связью углерода с другими неметаллическими элементами, например, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, нитрилы.

В этих комплексах на одну молекулу иодюра приходится одна молекула нитросоединения и три молекулы кетона и т. п. О строении комплексных соединений данного типа можно высказать следующие соображения, несколько отличающиеся от предположений, приведенных в указанной статье.

Известно, что иодистый натрий с ацетоном образует соединение состава  $\text{NaI} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Комплексные связи здесь могли бы давать или ионы иода или ион натрия, хотя последний менее способен к комплексообразованию, чем литий. Однако второе предположение исключается, так как аналогично  $\text{NaI}$  ведут себя  $\text{NH}_4\text{I}$  и  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ , а ион тетраметиламмония совершенно не дает комплексов. Анион иода может соединяться только с

положительно заряженным атомом молекулы ацетона, т. е. с карбонильным углеродом полуполярной формы кетона. Остаются свободными и усиливаются отрицательные полюсы, создаваемые необобщенными электронными парами кислородных атомов. Эти отрицательные полюсы, вероятно, притягиваются к положительным зарядам азотов нитрогрупп. Последнее согласуется с особенной способностью к участию в таких комплексах тринитросоединений и именно с нитрогруппами в положениях 1, 3, 5 (при таком расположении групп NO<sub>2</sub> положительные заряды азотных атомов должны особенно усиливать друг друга). В общем получаем схему:



Возможно, что в кристаллах, а может быть, частично и в растворе, все три кислорода карбонильных групп, окружающих ион иода, насыщаются азотами нитрогрупп—хотя бы от разных молекул тринитробензола. Такое построение не доказано, но довольно вероятно; за него говорит, например, совпадение числа карбониллов и нитрогрупп, приходящихся на один атом иода.

### 3. Комплексы нитросоединений с органическими веществами

Старые литературные источники содержат сведения о чисто органических комплексах только для соединений с двумя или тремя нитрогруппами. Так, давно известен [11, 261] кристаллический комплекс парадинитробензола с нафталином состава C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>.

В виде этого соединения рекомендуют выделять парадинитробензол из смеси с метаизомером, 1, 3, 5 тринитробензол кристаллизуется из бензольного раствора с одной молекулой C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

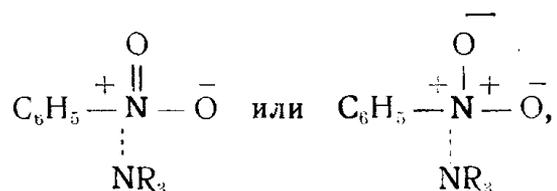
Много комплексных соединений известно для нитрофенолов, особенно для пикриновой кислоты. Последняя дает молекулярные соединения [12, 271] с пиненом, бензолом, мезитиленом, тетраметилбензолом, пентаметилбензолом, гексаметилбензолом, инденом, нафталином, его гомологами и производными, антраценом, фенантроном и т. д., с фенолами [12, 274]. Пикриновая кислота и другие нитрофенолы дают кристаллические комплексы с многочисленными аминами. Впрочем, эти комплексы бывают двух типов. Они могут возникать за счёт притяжения гидроксильного водорода фенола к азоту амина, т. е. иметь строение аммониевых солей, или за счёт притяжения между аминным азотом и нитрогруппой. Как отмечает Пфейфер [15], солеобразные комплексы первого типа по цвету близки к нитрофенолам, т. е. слабо окрашены (пикраты, например, желтого цвета); образование же нитрокомплексов ведёт к сильному углублению окраски. Известны даже случаи изомерии аминных комплексов нитрофенолов.

Известны также аминные комплексы нитросоединений, не содержащих фенольного гидроксила. Такие комплексы, во всех случаях с ароматическими аминами, были открыты И. И. Остромыслинским [14], потом изучались Е. В. Бироном и Моргулевой и другими авторами. Некоторые

из этих комплексных соединений легко получаются в кристаллическом виде (например, устойчивое соединение метадинитробензола с бензидином, выпадающее в виде хорошо образованных кристаллов чёрного цвета); образование других комплексов перечисленные авторы обнаружили колориметрическим методом. Сюда относится, например, простейший представитель данной группы — комплекс нитробензола с анилином



Нитросоединения ароматического ряда способны также к взаимодействию с аминами предельного ряда. Так, наблюдалось повышение электропроводности в системах, составленных из нитробензола с диизоамилами и триизоамилами. В последнем случае в молекуле амина нет никаких способных к комплексообразованию частей, кроме атома азота, который может действовать только необобщённой парой электронов. Здесь, следовательно, надо считать несомненным, что со стороны нитросоединений в реакции участвует положительно заряженный азот нитрогруппы:



а электролитическая диссоциация, вероятно, идет с образованием ионов



В нашей лаборатории изучено большое число систем, в состав которых входит нитросоединение — с одной стороны, и представители разнообразных других классов органических веществ — с другой. Во всех уже опубликованных работах по этому вопросу использовался новый электрохимический метод физико-химического анализа, разработанный одним из нас совместно с Л. П. Кулёвым [8]. Суть метода заключается в измерении электродвижущей силы гальванического элемента, составленного из двух металлических электродов и испытуемой жидкости между ними. В качестве активного металла, непосредственно реагирующего с исследуемым веществом, чаще всего брали натрий, реже — цинк или ещё какой-нибудь металл. Вторым электродом почти всегда служил платиновый тигель. Измерительным прибором был вольтметр или милливольтметр, представляющий гальванометр с большим сопротивлением. Этот прибор может служить лишь для приблизительного определения электродвижущей силы, так как показания вольтметра зависят и от электропроводности системы, но для нашей цели данный метод оказался более пригодным, чем точные, потенциометрические измерения. Например, при определении активности водорода в спиртах мы получали результаты, очень хорошо совпадающие с тем, что давало определение скорости реакции с натрием; между тем, потенциометрические измерения показали значительно меньшую разницу между первичными, вторичными и третичными спиртами. Объясняется это, повидимому, тем, что структурные влияния в молекуле спирта, изменяющие реакционную способность гидроксильного водорода, действуют в одном направлении и на электродвижущую силу и на электропроводность. В результате сложный физический показатель, отсчитываемый на вольтметре нашего прибора, оказывается более чувствительным, лучше выявляет разницу в химической активности сравниваемых соединений.

Если соединение, более или менее активное по отношению к металлам, например, имеющее активный водород, вступает в реакцию комплексообразования, то его химическая активность, в частности активность входящего в его молекулу водородного атома, должна измениться. Как показали многочисленные опыты, наш метод определения химической активности даёт возможность легко обнаружить это изменение. Принципиально возможны изменения в разных направлениях, но в наших опытах пока с достоверностью отмечено только изменение в сторону повышения активности по отношению к металлам. При этом, сравнивая результаты наших определений с тем, что дают другие методы исследования, мы нашли, что максимум определяемой в нашем приборе величины электродвижущей силы отвечает (точно или приблизительно) составу возникающего комплексного соединения.

Электрохимическое исследование систем, содержащих нитросоединения, привело к следующим результатам.

### 1. Нитросоединения со спиртами

У первичных и вторичных спиртов предельного ряда прибавление нитросоединений не давало повышения э.д.с. Для триметилкарбинола с нитробензолом наблюдался максимум э.д.с. при 20—30 молекулярных процентах спирта. То же было при циклогексаноле.

### 2. Нитросоединения с фенолами

Фенолы оказались лучшими комплексообразователями.  $C_6H_5OH$  показал максимумы э.д.с, притом весьма значительные (повышение иногда в сотни раз по сравнению с самим фенолом) при следующих молекулярных процентах фенола:

$C_6H_5NO_2$ .....	30 — 40%;	$\alpha C_{10}H_7NO_2$ .....	30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;
$mC_6H_4(NO_2)_2$ .....	30 и 70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;	$mClC_6H_4NO_2$ .....	30 — 40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
$pC_6H_4NO_2(OCH_3)$ ....	50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		

### 3. Нитросоединения с карбоновыми кислотами

С нитробензолом наблюдались максимумы э.д.с. при следующих молекулярных процентах кислот:

$CH_3COOH$ .....	60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$CH_3CH_2COOH$ ....	60—70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;
$CH_3CH_2CH_2COOH$ .....	60—70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$(CH_3)_2CHCOOH$ ....	50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;
$(CH_3)_2CHCH_2COOH$ ....	50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		

с  $\alpha$ -нитронафталином:

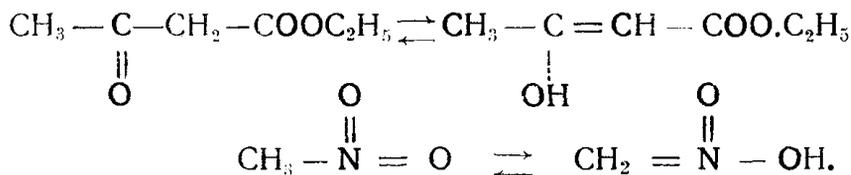
$CH_3CH_2COOH$ .....	70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;	$CH_3CH_2CH_2COOH$ .....	70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;
		$(CH_3)_2CHCA_2COOH$ .....	50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ;

В этих опытах особенно интересно было то, что кислоты с прямой цепью углеродных атомов—уксусная, пропионовая и масляная—при прибавлении нитросоединений давали лишь небольшое повышение э.д.с. при кислотах с разветвлённой цепью—изомасляной и изовалерьяновой—повышение в сотни раз (125 и 700). Возможна связь этого явления с составом комплексных соединений. При уксусной, пропионовой и масляной кислотах максимум э.д.с. достигается при молекулярном отношении нитросоединения и кислоты, равном 1:2; при кислотах изостроения состав наиболее активной смеси 1:1. Возможно, что кислоты нормального строе-

ния входят в комплекс в виде димеров с мало активными атомами водорода, а кислоты изомасляная и изовалерьяновая—в мономолекулярной форме.

#### 4. Прочие комплексообразующие системы

Тем же электрохимическим методом были исследованы некоторые системы, в состав которых входили соединения, имеющие таутомерные формы с активным водородом. Были взяты ацетоуксусный эфир и нитрометан:



Ацетоуксусный эфир с нитробензолом не дал положительного результата. При нитрометане достигнуто повышение э.д.с. с 0,1 мв до 6,6 мв.

### IV. Экспериментальная часть

В экспериментальной части настоящей работы исследовались системы, в состав которых, кроме нитросоединений, входили фенолы, карбоновые кислоты и амины. Из нитросоединений были взяты нитробензол, паранитротолуол,  $\alpha$ —нитронафталин и метадинитробензол; из кислот—уксусная и бензойная; фенолы—карболовая кислота,  $\alpha$ —нафтол,  $\beta$ —нафтол, резорцин; амины—анилин, паратолуидин, диметиланилин,  $\alpha$ —нафтиламин,  $\beta$ —нафтиламин, бензидин, дифениламин, трибензиламин, пиперидин, диизоамиламин. Взятые системы изучались методами термического и колориметрического анализа.

#### 1. Результаты термического анализа

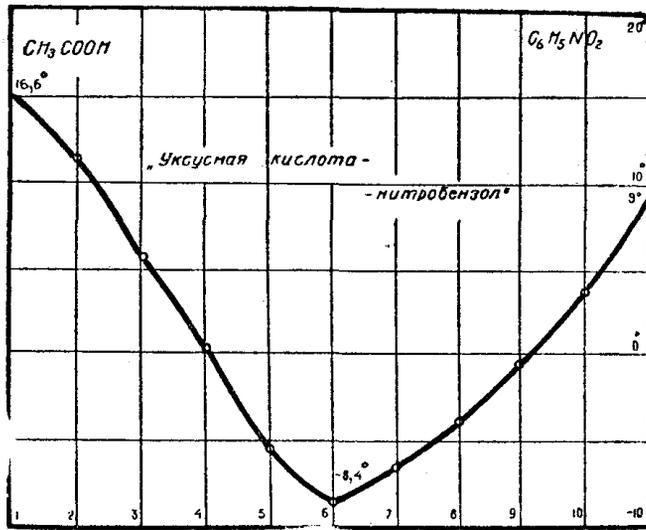
- |   |   |
|---|---|
| 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$                   | (фиг. 1). Эвтектика.  |
| 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$          | (фиг. 2). Эвтектика.  |
| 3) $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$          | (фиг. 3). Небольшой перелом при молекулярном отношении около 50:50. |
| 4) $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | (фиг. 4). Максимум темпера-   |

туры плавления наблюдался при 70 молекулярных процентах нитросоединения и перелом кривой при 30%.

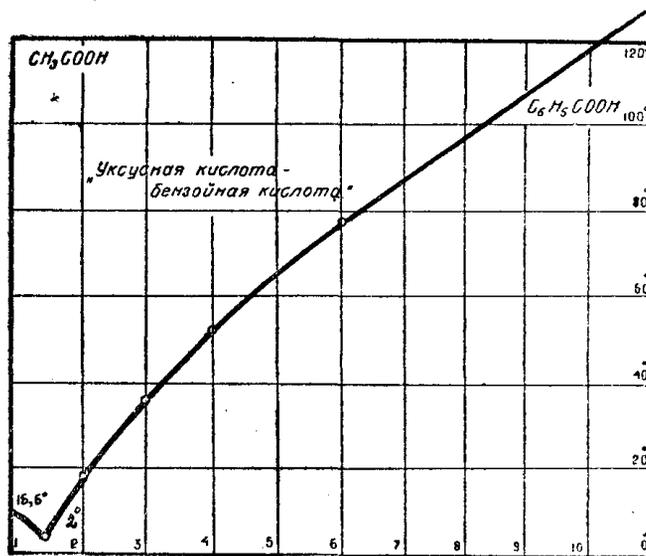
- |   |                              |
|---|------------------------------|
| 5. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$    | (фиг. 5). Эвтектика.         |
| 6. $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | (фиг. 6). Перелом кривой при |

молекулярном отношении нитросоединения и фенола около 70:30.

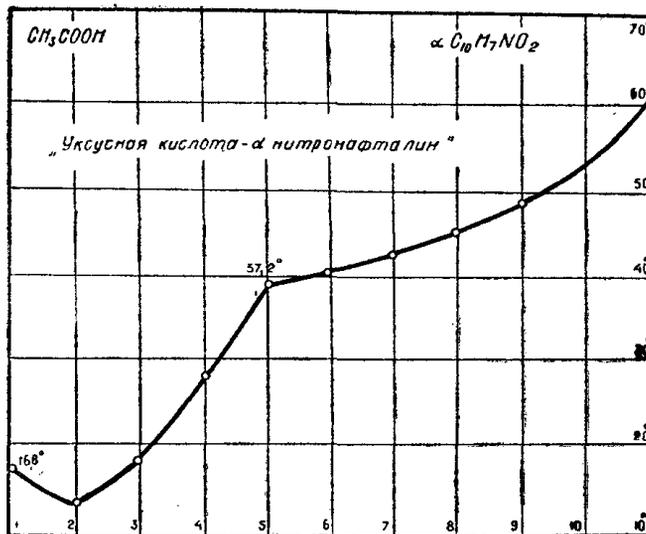
- |  |  |
|--|--|
| 7. $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + \alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ | (фиг. 7). Эвтектика.                     |
| 8. $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + \beta\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$  | (фиг. 8). Эвтектика.                     |
| 9. $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + m\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$     | (фиг. 9) Максимум при отношении 70:30.   |
| 10. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$              | (фиг. 10). Эвтектика.                    |
| 11. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$     | (фиг. 11). Максимум при отношении 50:50. |
| 12. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \beta\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$      | (фиг. 12). Эвтектика.                    |



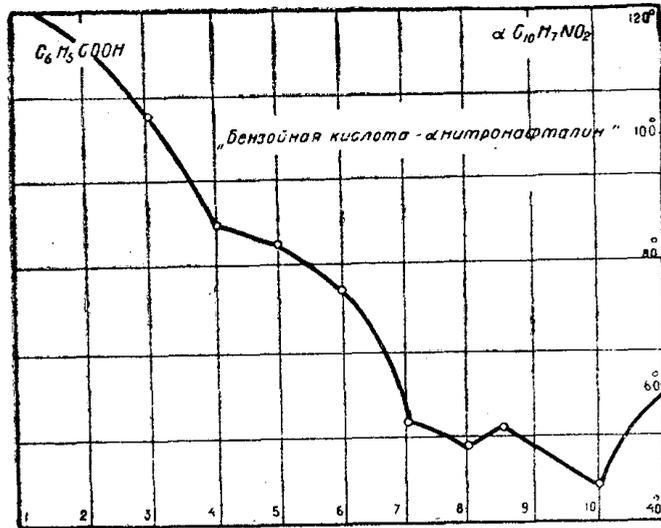
Фиг. 1



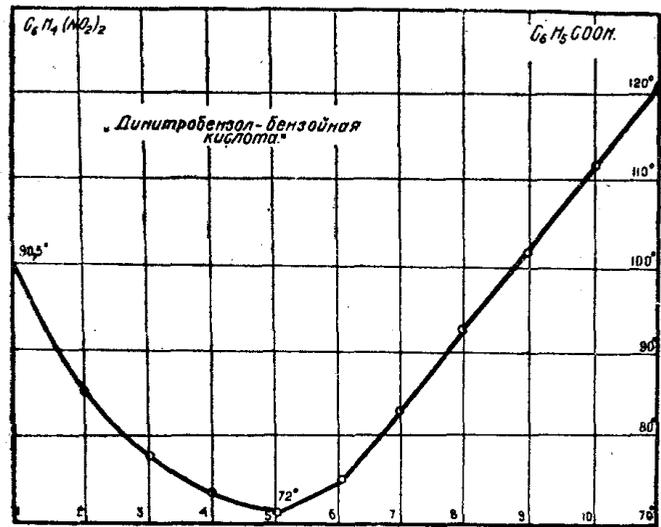
Фиг. 2



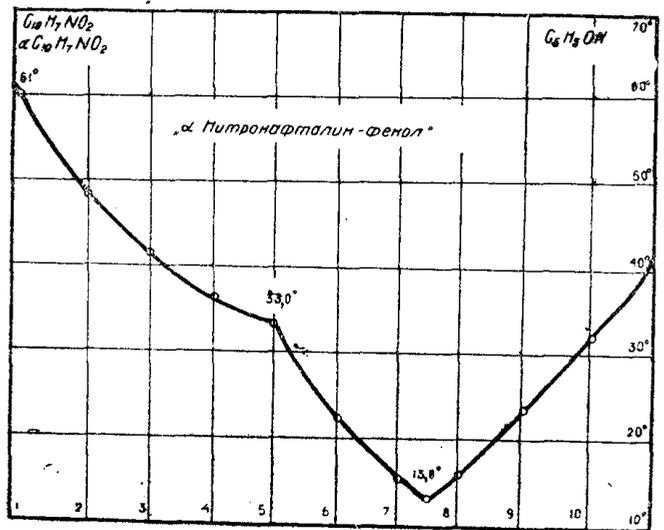
Фиг. 3



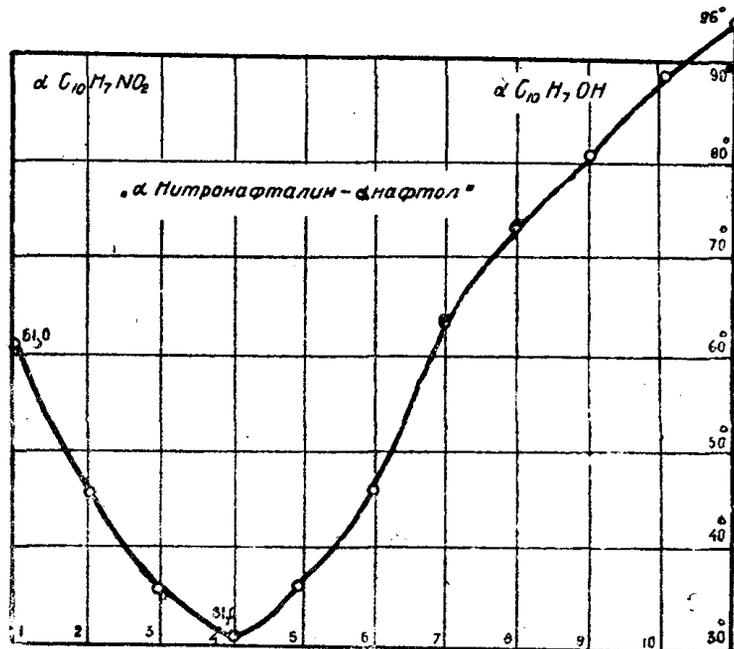
Фиг. 4



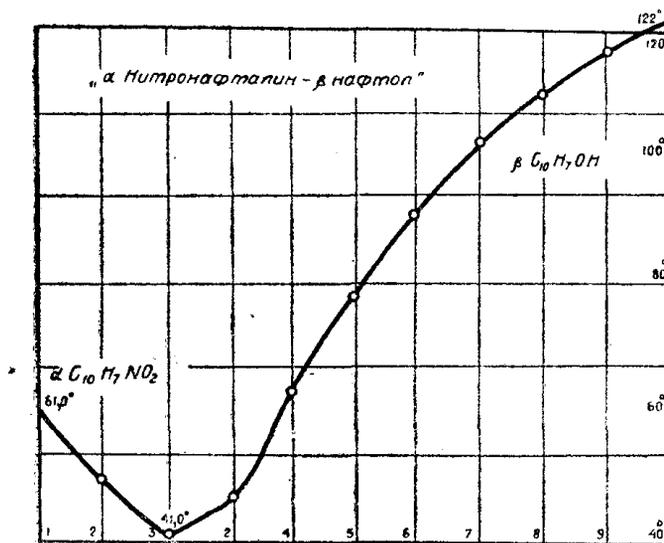
Фиг. 5



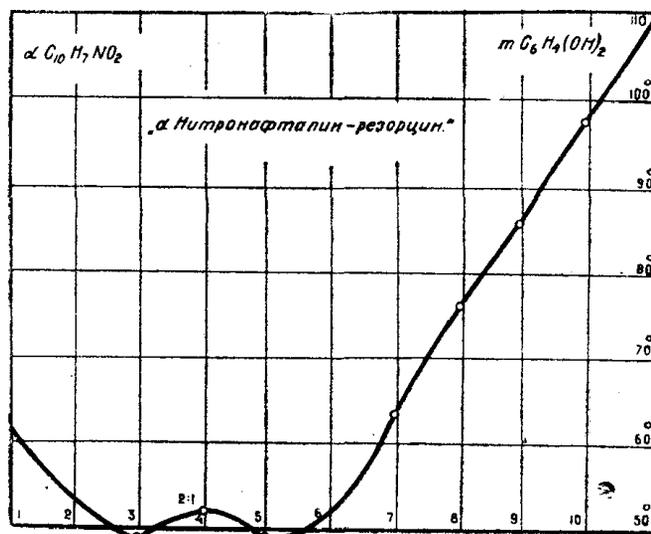
Фиг. 6



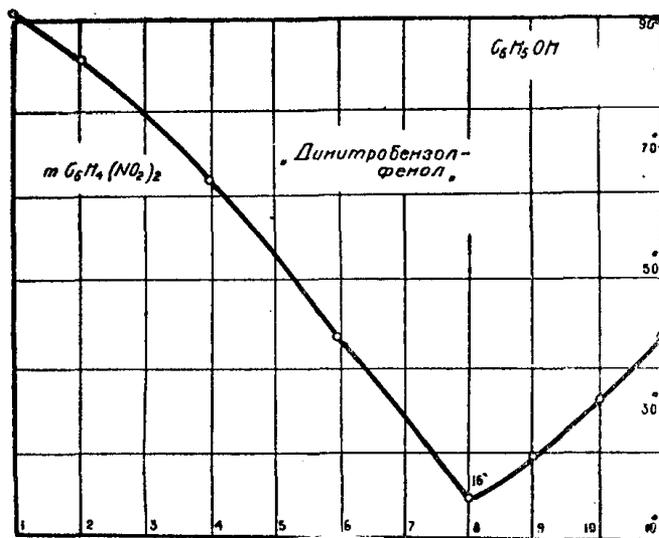
Фиг. 7



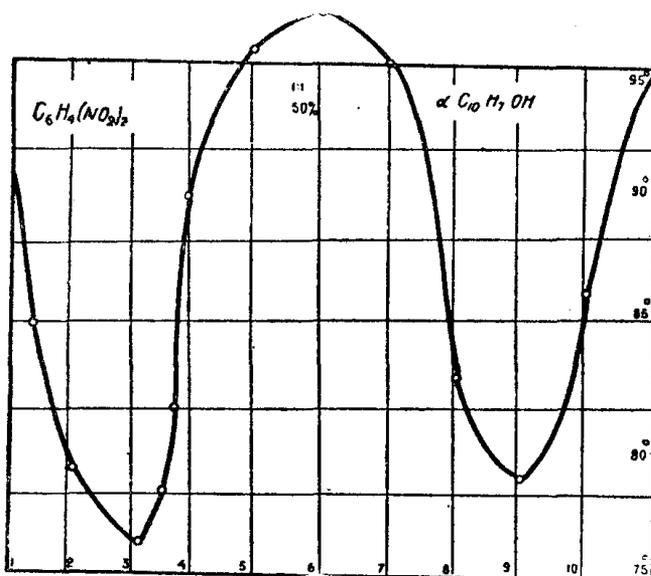
Фиг. 8



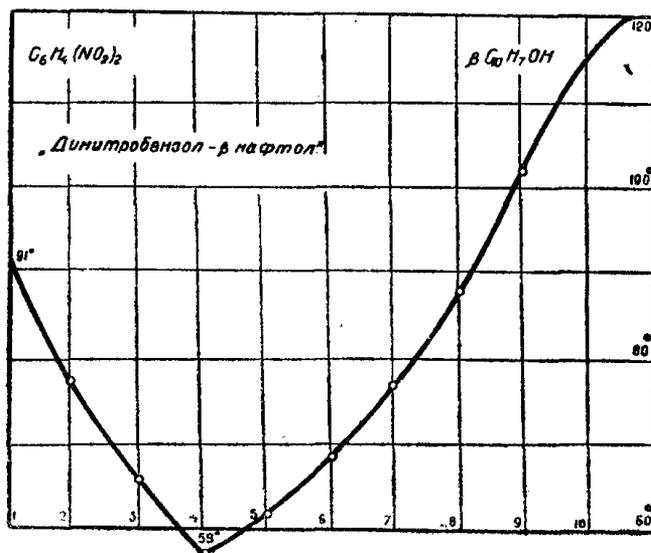
Фиг. 9.



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12

- |  |  |
|--|--|
| 13. $C_6H_4(NO_2)_2 + mC_6H_4(OH)_2$         | (фиг. 13). Максимумы при отношениях 70:30 и 50:50.   |
| 14. $pCH_3C_6H_4NO_2 + pCH_3C_6H_4NH_2$      | (фиг. 14). Эвтектика.  |
| 15. $pCH_3C_6H_4NO_2 + \alpha C_{10}H_7NH_2$ | (фиг. 15). Эвтектика.  |
| 16. $pCH_3C_6H_4NO_2 + \beta C_{10}H_7NH_2$  | (фиг. 16). Эвтектика.  |
| 17. $pCH_3C_6H_4NO_2 + (C_6H_5)_2NH$         | (фиг. 17). Эвтектика.  |
| 18. $pCH_3C_6H_4NO_2 + (C_6H_5CH_2)_3N$      | (фиг. 18). Эвтектика.  |
| 19. $pCH_3C_6H_4NO_2 + (C_6H_4NH_2)_2$       | (фиг. 19). Эвтектика.  |
| 20. $\alpha C_{10}H_7NO_2 + C_6H_5NH_2$      | (фиг. 20). Перелом при отношении около 50:50.  |
| 21. $\alpha C_{10}H_7NO_2 + pCH_3C_6H_4NH_2$ | (фиг. 21). Эвтектика.  |
| 22. $\alpha C_{10}H_7NO_2 + C_6H_5N(CH_3)_2$ | (фиг. 22). Эвтектика.  |
| 23. $\alpha C_{10}H_7NO_2 + (C_6H_4NH_2)_2$  | (фиг. 23). Эвтектика.  |
| 24. $\alpha C_{10}H_7NO_2 + C_5H_{11}N$      | (фиг. 24). Слабый перелом при отношении около 70:30.   |
| 25. $C_6H_4(NO_2)_2 + C_6H_5NH_2$            | (фиг. 25). Перелом кривой при отношении 50:50.   |
| 26. $C_6H_4(NO_2)_2 + pCH_3C_6H_4NH_2$       | (фиг. 26). Эвтектика.  |
| 27. $C_6H_4(NO_2)_2 + C_6H_5N(CH_3)_2$       | (фиг. 27). Слабый перелом при отношении около 50:50.   |
| 28. $C_6H_4(NO_2)_2 + (C_6H_4NH_2)_2$        | (фиг. 28). Резкий максимум при отношении 50:50, соответствующем составу легко выделяемого кристаллического продукта. |
| 29. $C_6H_4(NO_2)_2 + (C_6H_5)_2NH$          | (фиг. 29). Эвтектика.  |
| 30. $C_6H_4(NO_2)_2 + (C_6H_5CH_2)_3N$       | (фиг. 30). Эвтектика.  |
| 31. $C_6H_4(NO_2)_2 + C_5H_{11}N$            | (фиг. 31). Эвтектика.  |

## 2. Результаты колориметрических определений

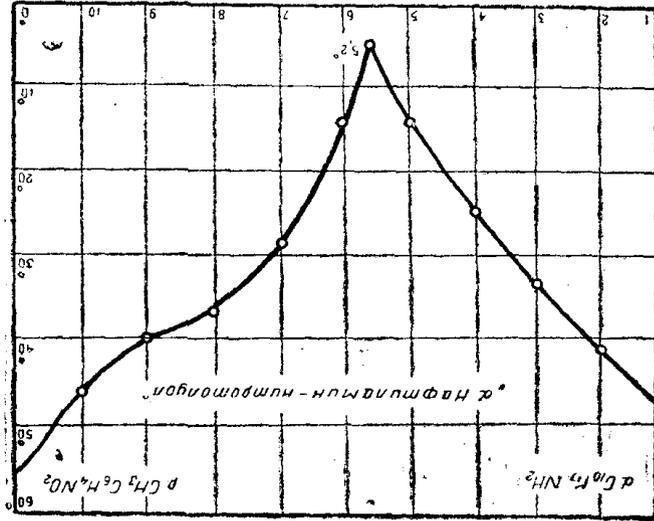
Колориметрический анализ, т. е. определение состава образующихся в изучаемых системах соединений по интенсивности окраски, впервые был применён в химии органических комплексных соединений И. И. Остромысленским. Остромысленский и несколько позже Е. В. Бирон и Моргулева использовали этот метод как раз при исследовании реакции нитросоединений с аминами, затронутой и в нашей работе.

Мы брали изучаемые соединения в бензольном растворе. Измерительным прибором служил колориметр Дюбоска. За единицу сравнения при каждой системе брался раствор с максимальной окраской. Проведено также сравнение интенсивности наиболее сильно окрашенных растворов нескольких систем. Как и в исследованиях по электрохимическому методу и по методу термического анализа, при колориметрировании мы брали серии проб, отличающихся по составу последовательно на 10 молекулярных процентов каждой составной части. Опыты ставились при температуре 18—20°.

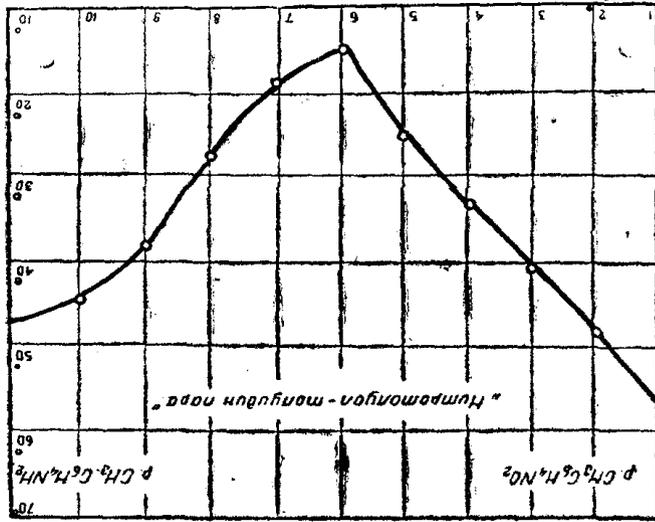
Приводим результаты определений.

- |   |  |
|---|--|
| 1. $C_6H_5NO_2 + C_6H_5NH_2$                | (фиг. 32). Цвет растворов жёлтый. Максимум интенсивности при молекулярном отношении 50:50. |
| 2. $C_6H_5NO_2 + C_6H_5N(CH_3)_2$           | (фиг. 33). Цвет оранжевый. Максимум при отношении 50:50.                                   |
| 3. $C_6H_5NO_2 + (C_6H_4NH_2)_2$            | (фиг. 34). Цвет оранжевый. Максимум окраски при отношении 50:50.                           |
| 4. $\alpha C_{10}H_7NO_2 + C_6H_5NH_2$      | (фиг. 35). Цвет оранжевый. Максимум при отношении 50:50.                                   |
| 5. $\alpha C_{10}H_7NO_2 + C_6H_5N(CH_3)_2$ | (фиг. 36). Цвет оранжевый. Максимум при отношении 50:50.                                   |

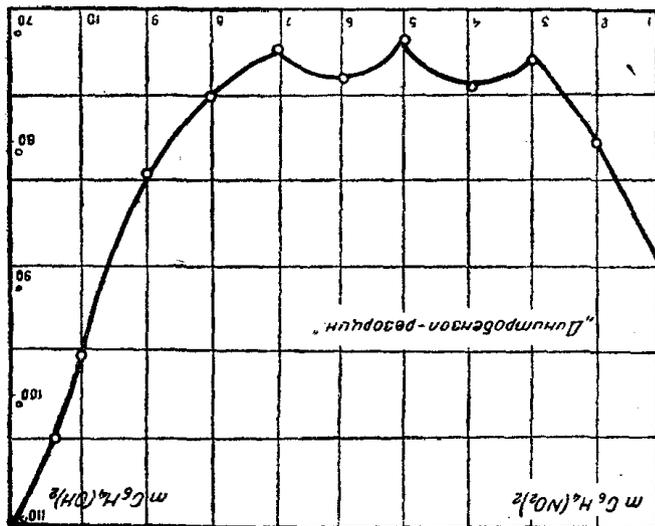
Фиг. 15

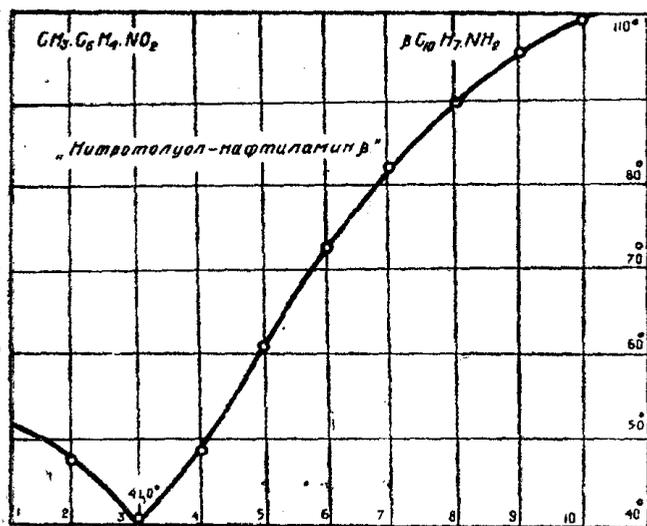


Фиг. 14

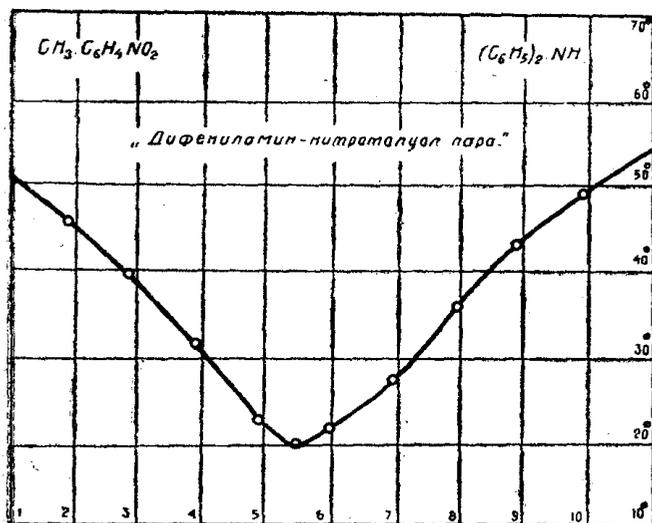


Фиг. 13

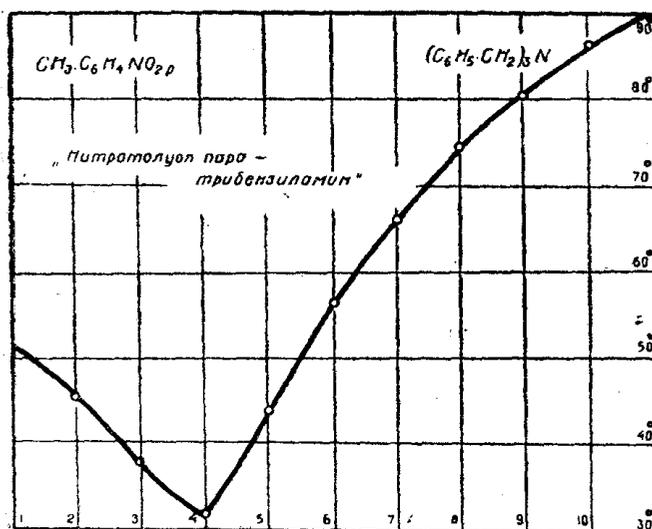




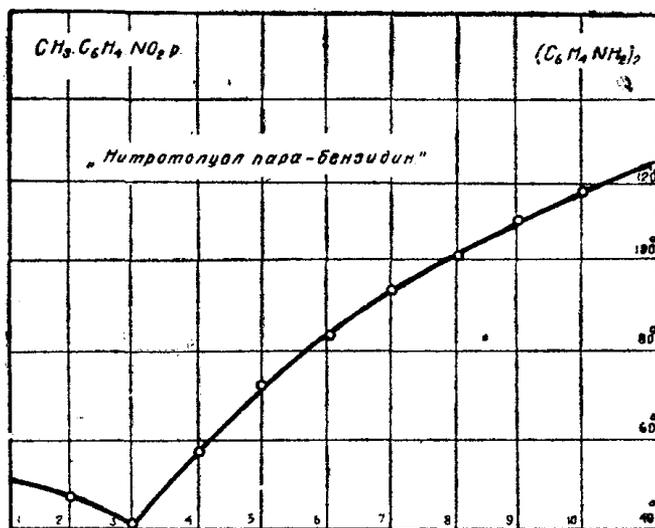
Фиг. 16



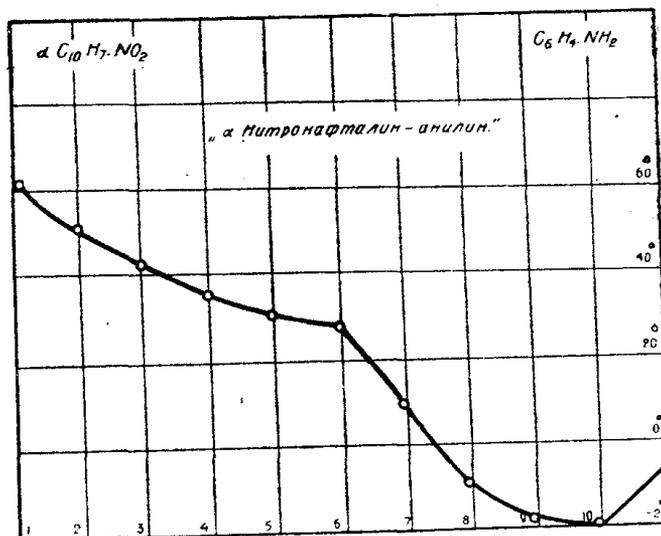
Фиг. 17



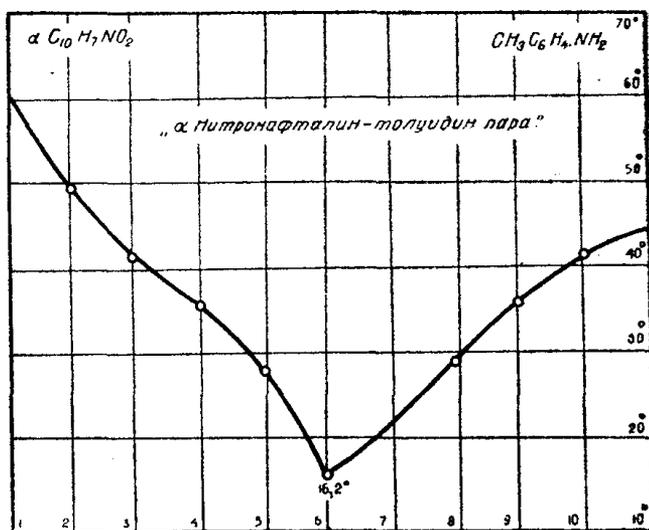
Фиг. 18



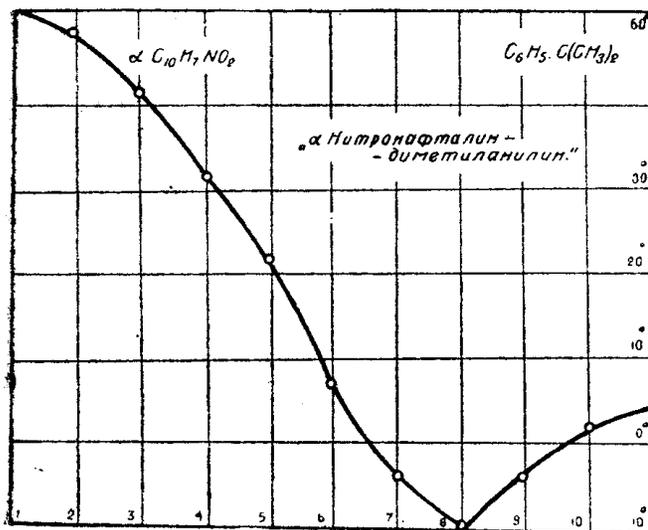
Фиг. 19



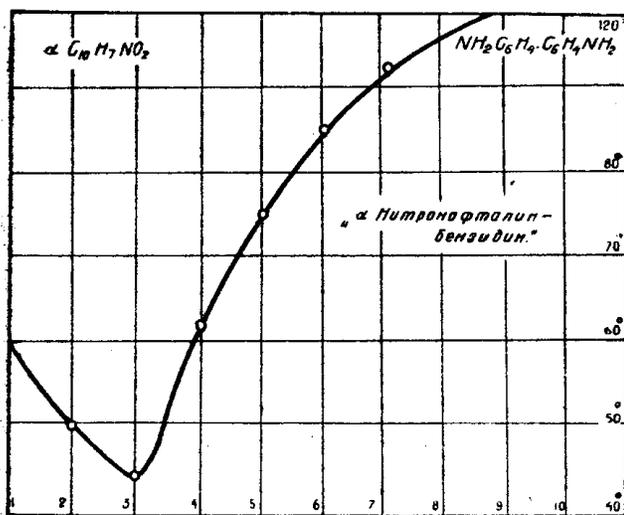
Фиг. 20



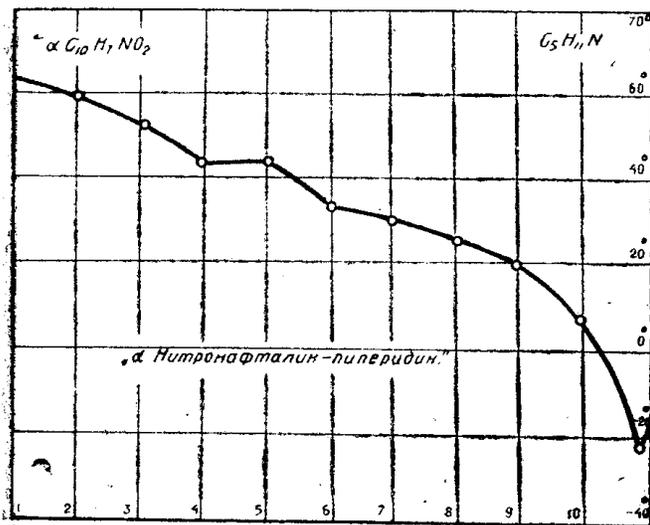
Фиг. 21



Фиг. 22

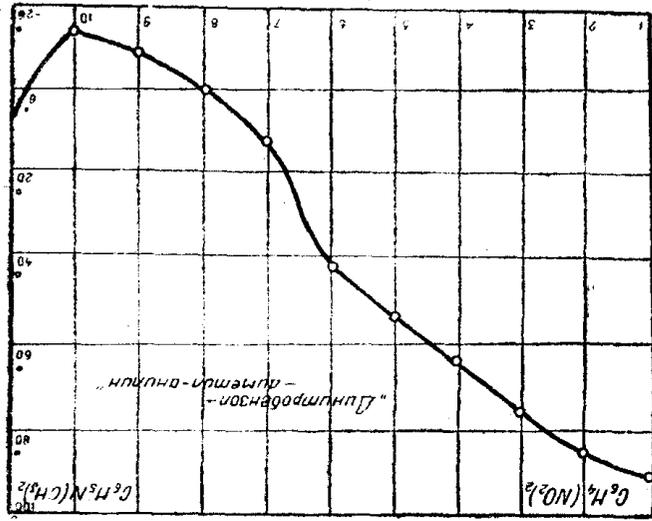


Фиг. 23

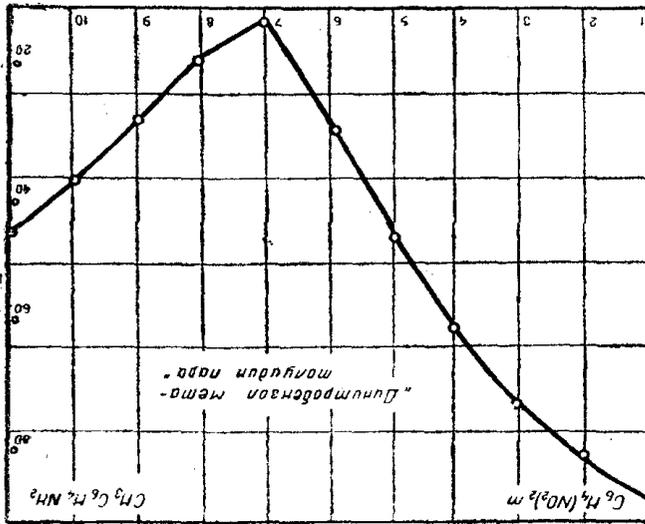


Фиг. 24

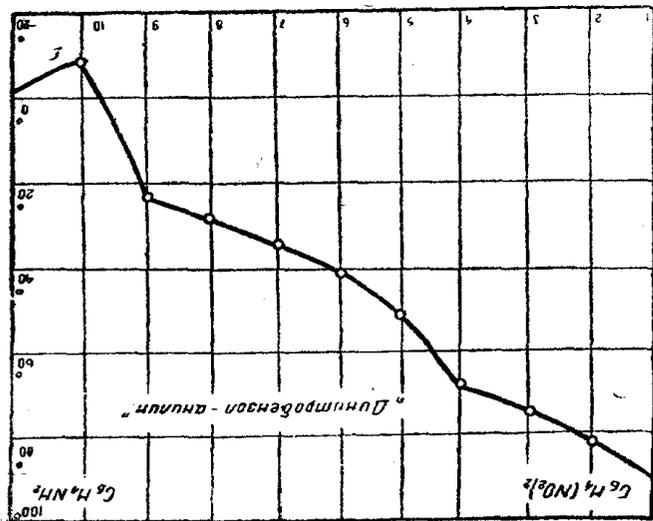
Фиг. 27

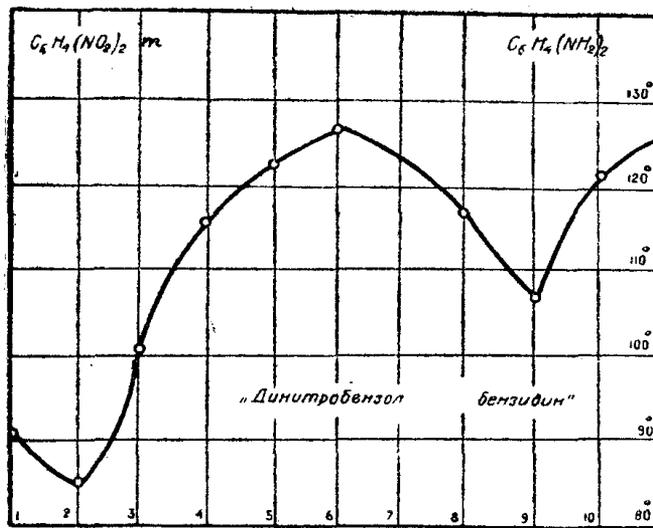


Фиг. 26

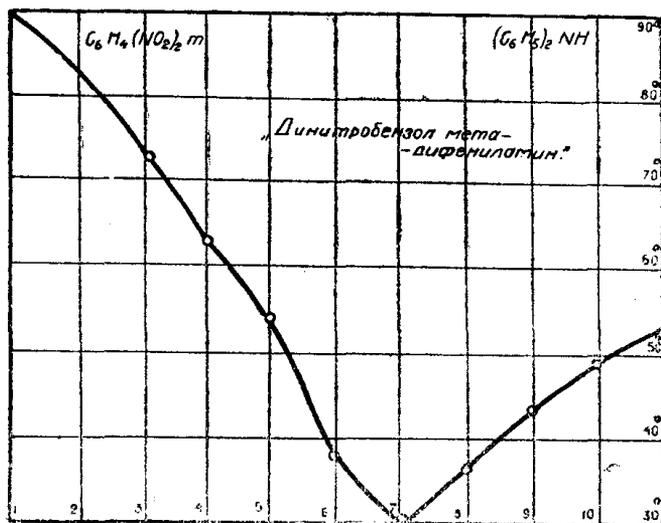


Фиг. 25

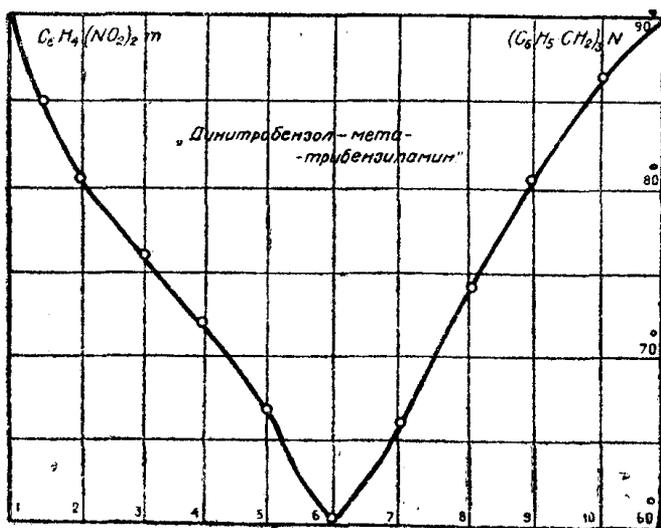




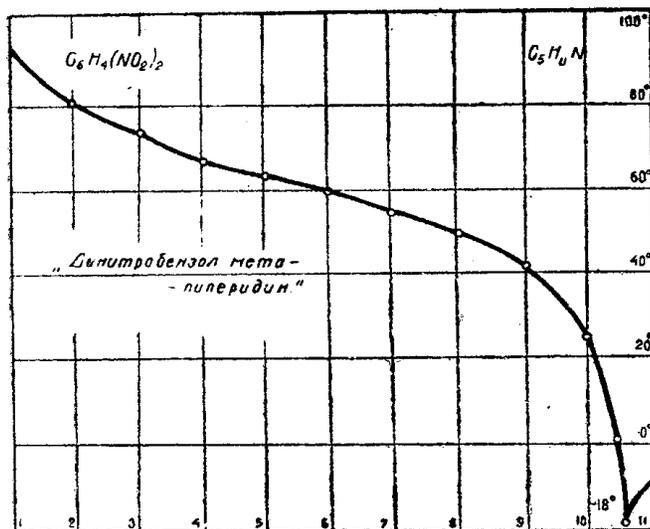
Фиг. 28



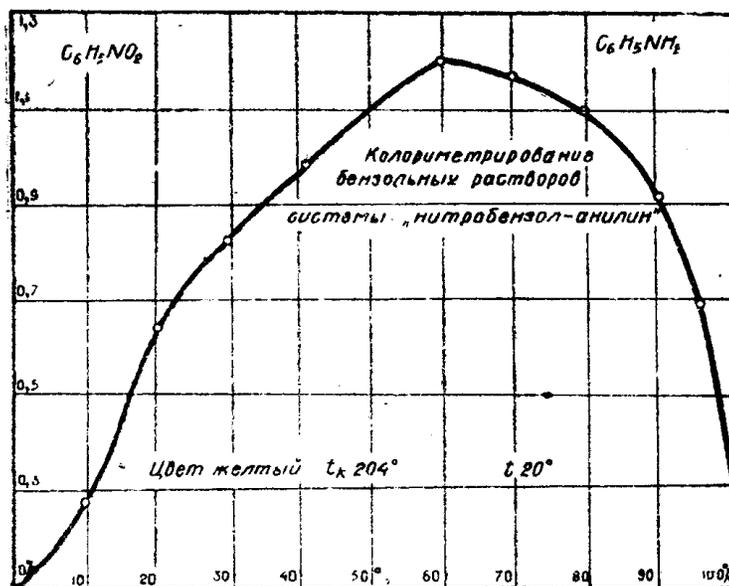
Фиг. 29



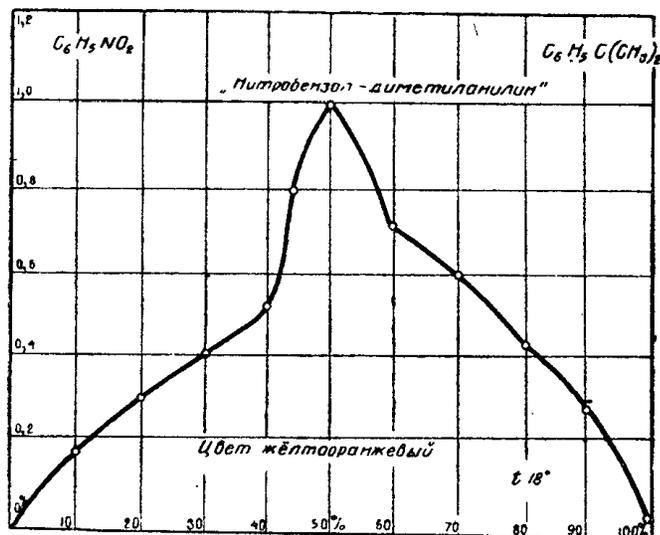
Фиг. 30



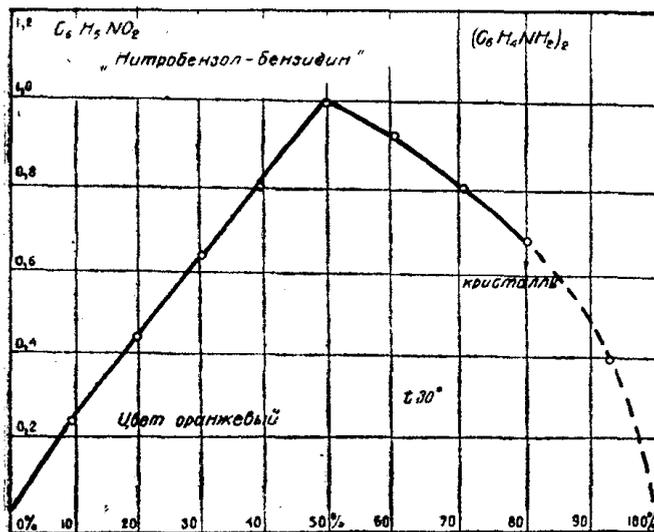
Фиг. 31



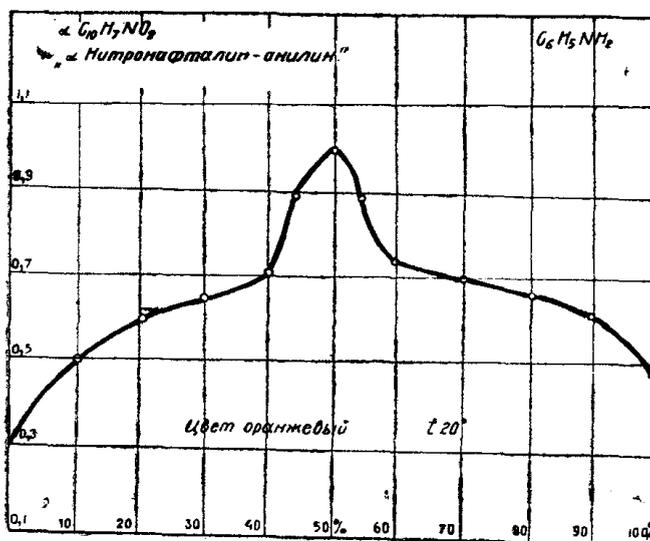
Фиг. 32



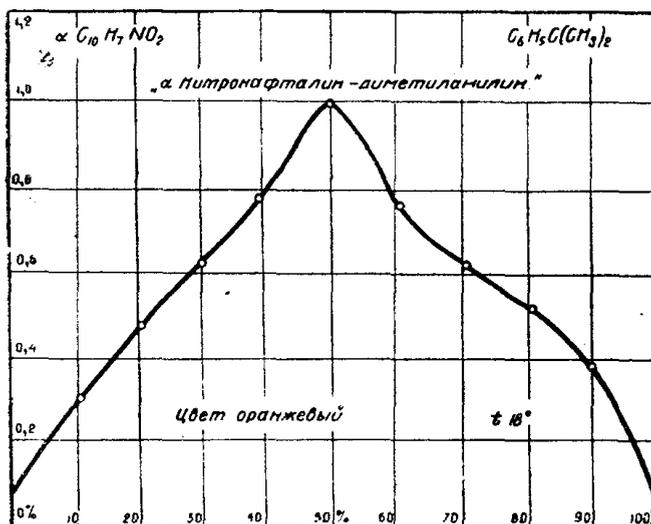
Фиг. 33



Фиг. 34



Фиг. 35



Фиг. 36

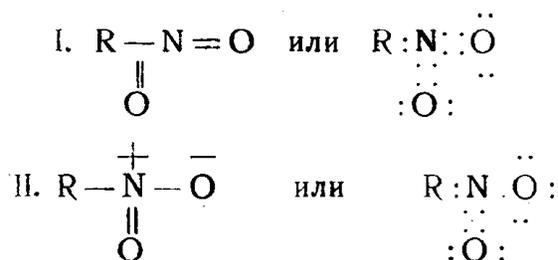
6.  $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$  (фиг. 37). Цвет тёмножёлтый (чайный). Максимум при отношении 50:50.
7.  $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  (фиг. 38). Цвет краснооранжевый. Максимум при отношении 50:50.
8.  $m\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (фиг. 39). Цвет оранжевый. Максимумы при отношениях 60:40 и 40:60 с незначительным ослаблением окраски при 50:50.
9.  $m\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (фиг. 40). Цвет оранжево-красный. Максимум при отношении 50:50.
10.  $m\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$  (фиг. 41). Цвет оранжевый. Максимум при отношении 50:50.
11.  $m\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$  (фиг. 42). Цвет тёмнокрасный. Максимум при отношении 50:50.
12.  $m\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  (фиг. 43). Цвет тёмнокрасный. Максимум при отношении 50:50.
13.  $m\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$  (фиг. 44). Цвет тёмнокрасный при большом максимуме окраски, отвечающем отношению 50:50, и более светлый при малом максимуме при отношении 30:70.
14.  $m\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$  (фиг. 45). Цвет тёмнокрасный с наибольшей интенсивностью при отношении 90:10.

В опытах с диметиланилином было произведено сравнение интенсивностей окраски максимально окрашенных систем с разными нитросоединениями. Отношение интенсивностей окраски комплексов с нитробензолом,  $\alpha$  нитронафталином, метадинитробензолом получилось равным 1:2,5:30.

## V. Обсуждение результатов

### 1. Механизм образования комплексов нитросоединений

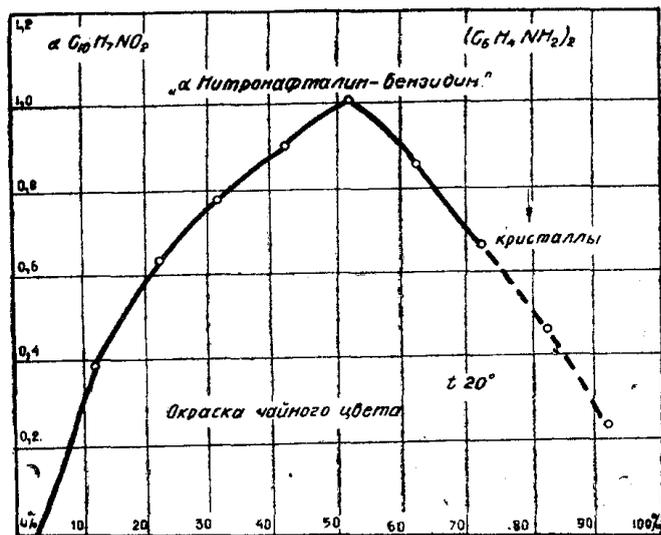
Основной задачей настоящей работы было выяснение электронного типа химической активности нитрогруппы при различных реакциях комплексообразования. Согласно требованиям квантовой механики азот не может иметь пять ковалентных связей. Следовательно, обычно принимаемая для нитросоединений формула I не может быть правильной. Она должна быть заменена формулой II с четырёхковалентным положительным атомом азота:



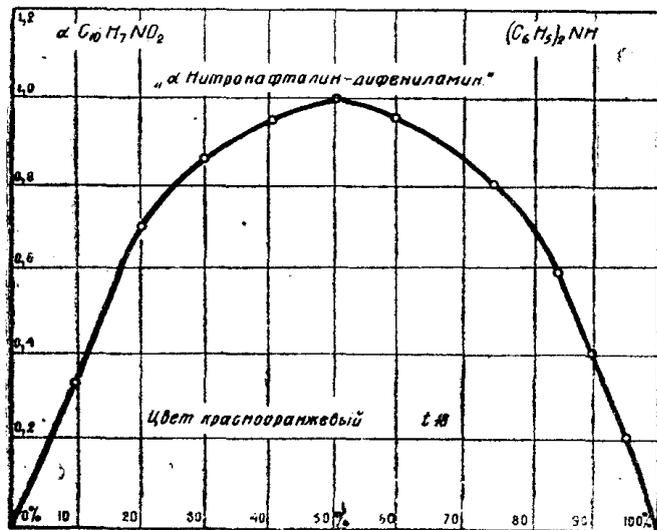
Парахор нитросоединений тоже говорит за вторую формулу, с полярной связью.

Полярность нитрогруппы подтверждается и значительной величиной дипольных моментов нитросоединений.

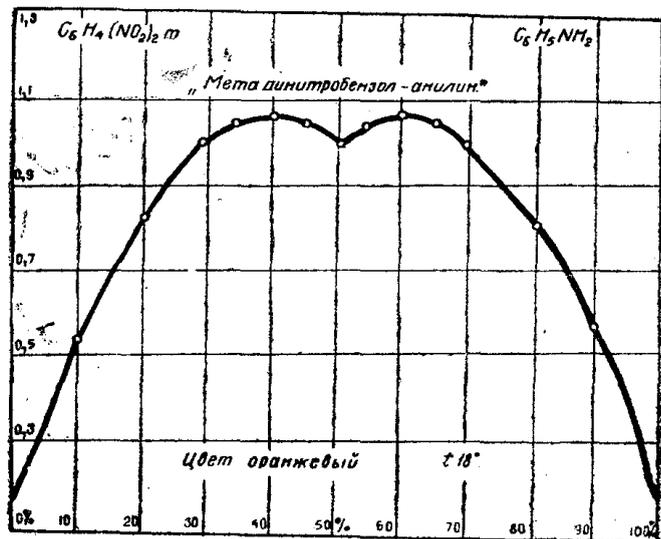
Таким образом, у атома азота должен быть сосредоточен положительный заряд, у атома кислорода—отрицательный. В зависимости от природы действующего реагента нитрогруппа может проявить электронодонорную или электроноакцепторную реакционную способность. На ее активность должны, конечно, влиять и другие атомы, входящие в молекулу нитросоединения.



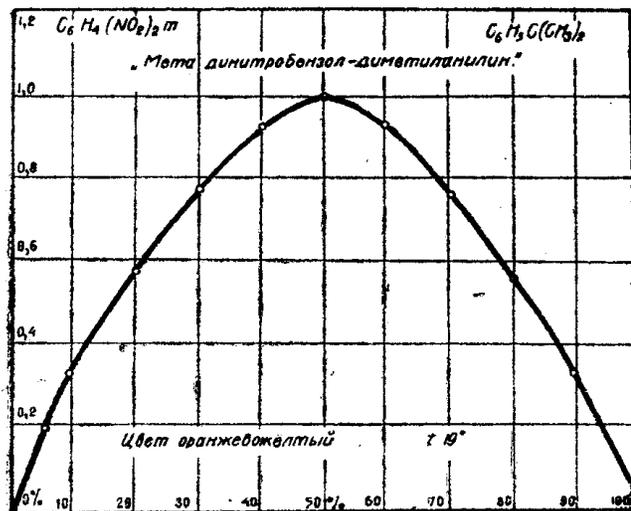
Фиг. 37



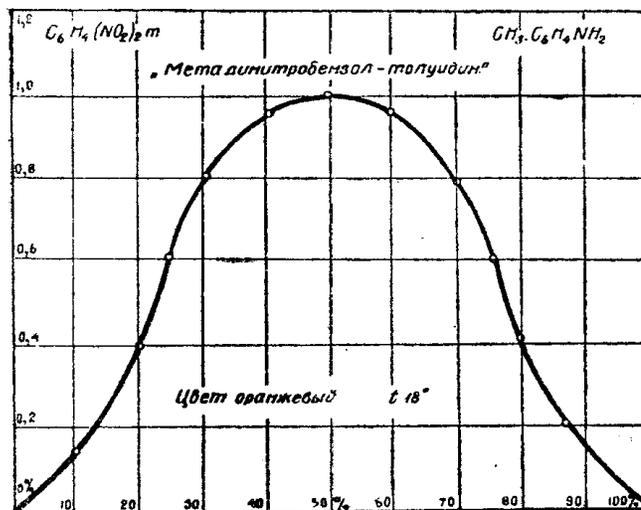
Фиг. 38



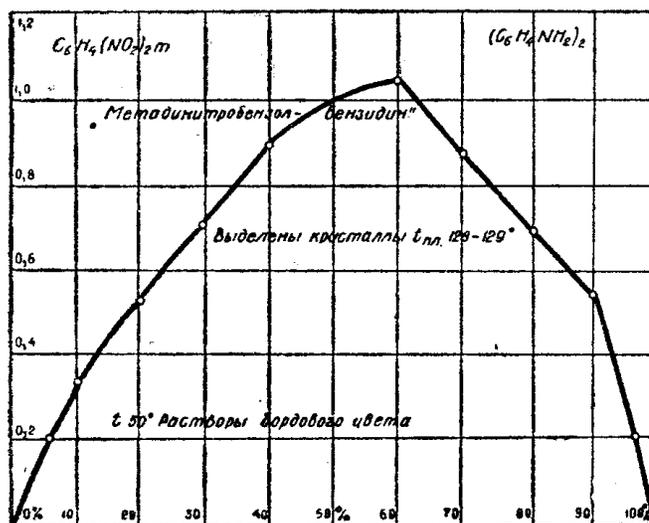
Фиг. 39



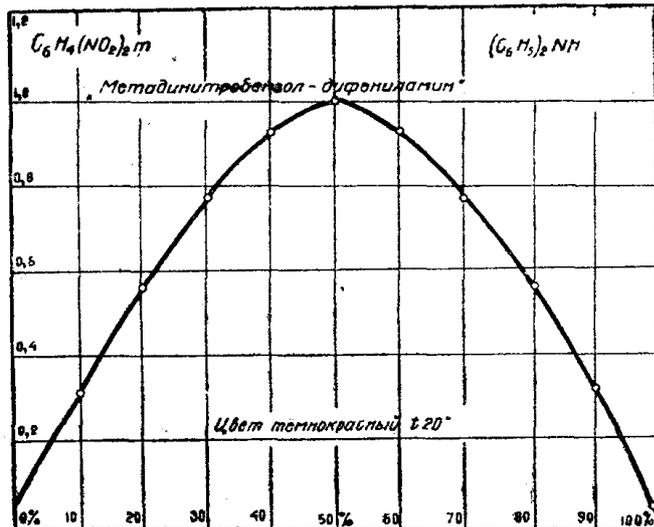
Фиг. 40



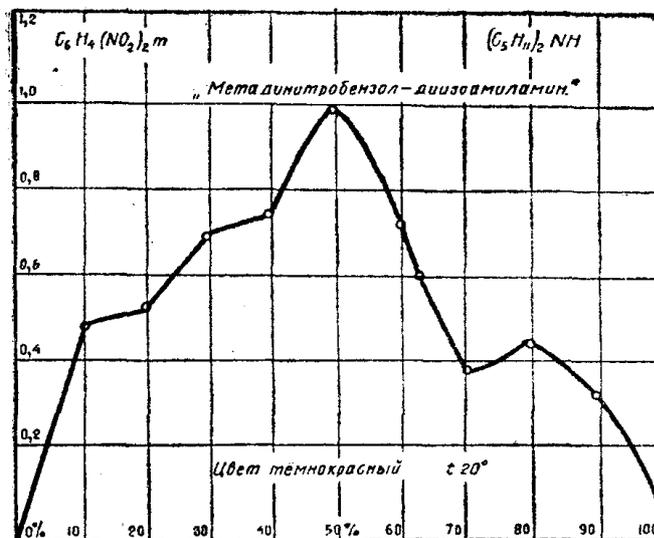
Фиг. 41



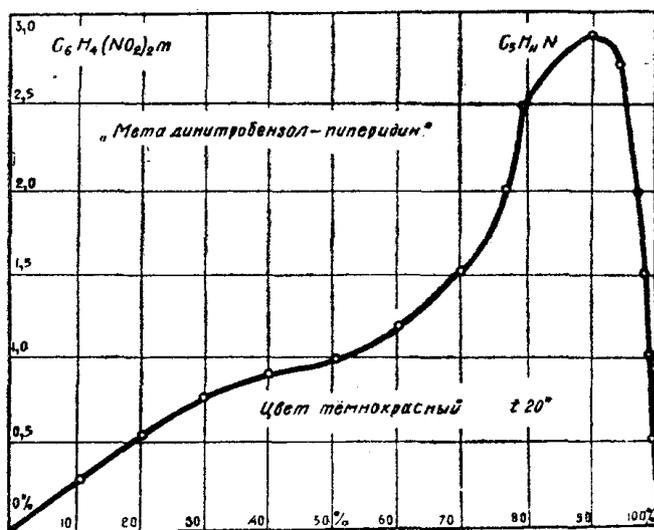
Фиг. 42



Фиг. 43



Фиг. 44



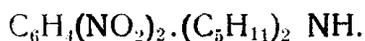
Фиг. 45

Из реагентов, с которыми нитросоединения могут давать комплексы-соли металлов, как LiI, AlCl<sub>3</sub> и др., функционируют главным образом как электроноакцепторы. Сюда же относятся сильные минеральные кислоты, и, повидимому, также карбоновые кислоты.

Образование комплексов с аминами должно идти, вероятнее всего, за счет положительного азота нитрогруппы и необобщенной пары электронов аминного азота:



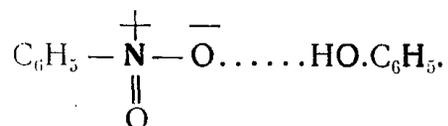
Однако при аминах ароматических менее вероятно, но не исключена возможность другого типа комплексообразования, тоже за счет возможных в молекуле амина положительных полюсов. Поэтому важно было изучить системы, в состав которых входят амины предельного ряда или насыщенные гетероциклы, например, пиперидин. Так как в нашем распоряжении были только трудно замерзающие амины этого типа, то для определения способности к комплексообразованию мы использовали здесь главным образом не термический анализ, а колориметрический метод. Метадинитробензол с диизоамилами дал, действительно, темнокрасный раствор (в бензоле) с максимумом окраски, отвечающим эквимолекулярному составу



С пиперидином наблюдалось очень интенсивное окрашивание, но с максимумом при составе, не соответствующем определенному стехиометрическому отношению. Максимум сильно сдвинут в сторону динитробензола (не менее 90% последнего). Повидимому, это связано с тем, что у пиперидина, который из всех аминов обладает наиболее сильными основными свойствами, поле отрицательного заряда атома азота имеет наибольшую интенсивность и может притянуть значительное число молекул нитросоединения. То, что появление окраски одинаково наблюдается у аминов различных рядов, указывает на одинаковый механизм комплексообразования.

Двойственный характер реакционной способности могут проявлять фенолы. С одной стороны, они имеют ясно выраженные кислотные свойства благодаря наличию подвижного водорода гидроксильной группы. С другой стороны, кислородный атом имеет неподеленные электронные пары, которые должны создавать отрицательное поле. Отрицательные заряды возникают и на углеродах бензольного кольца в орто- и параположениях к гидроксилу.

Так как у фенолов всё-таки преобладают кислотные свойства, то можно было думать, что в образовании комплексов с нитросоединениями участвует водород гидроксильной группы:

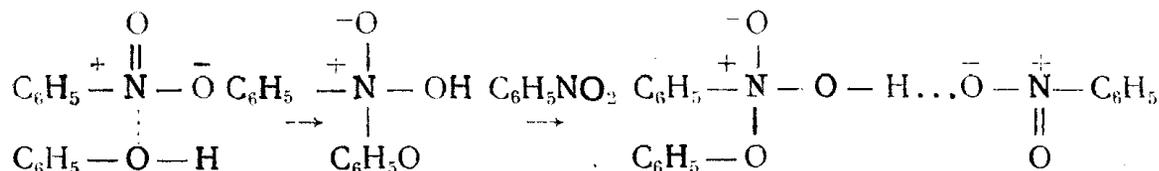


Однако в таком случае становится непонятным состав комплексных соединений. В системах, содержащих нитросоединения и фенолы, метод термического анализа чаще всего не давал положительного результата; мононитросоединения с одноатомными фенолами почти всегда давали

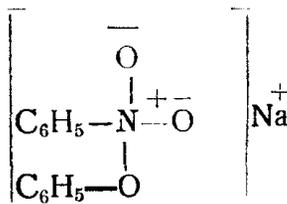
только эвтектики. Более чувствительный электрохимический метод указывал на существование комплексных соединений типа



На одну молекулу фенола приходится две молекулы нитросоединения. Между тем в кислотных комплексах одна молекула нитросоединения присоединяет одну или две молекулы кислоты. Повидимому, механизм комплексообразования с кислотами и фенолами различен. Состав комплексов нитросоединений с фенолами хорошо объясняется, если допустить, что фенол здесь проявляет электронодонорную функцию, действуя парой электронов кислородного атома; дальше происходит переход гидроксильного водорода к кислороду нитрогруппы, затем образовавшаяся кислота присоединяет вторую нитрогруппу за счёт образования водородной связи с её кислородом:



Для проверки такого предположения мы решили получить комплекс нитробензола с фенолятом натрия. Фенолят, в сильной степени диссоциирующий на ионы, должен кислородом своего аниона ещё легче присоединяться к азоту нитрогруппы. Однако образующийся комплекс



уже не должен реагировать со второй молекулой нитросоединения.

Мы растворили 2,3 г металлического натрия в спирте, прибавили 9,4 г фенола (1 г.мол на 1 г.атом натрия) и 12,3 г нитробензола, т. е. 2 г.мол на 1 г.мол фенола. Затем отогнали в вакууме спирт и избыток нитробензола. Оставшееся в колбе сухое твёрдое вещество оранжевого цвета (дальнейшая отгонка вела к обесцвечиванию) было проанализировано на нитробензол и натрий. 3,294 г комплекса растворили в воде, причём окраска исчезла, и извлекли эфиром. После отгонки эфира осталось 1,500 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Водно-щёлочной раствор подкислили соляной кислотой, снова извлекли эфиром для удаления фенола, выпарили досуха и слегка прокалили оставшийся хлористый натрий, которого оказалось 0,878 г, что соответствует 0,345 г натрия.

Для	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	вычислено:
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \dots \dots$	Na 9,62%
Найдено	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \dots \dots$	Na 10,48%
	46%	

Результаты анализа довольно близко подходят к комплексу состава 1:1, т. е. вторая молекула нитробензола здесь уже не присоединилась.

С изложенным представлением о механизме реакции согласуется и окраска комплекса фенолята с нитробензолом, сходная с окраской аминных комплексов. Свободные фенолы с нитросоединениями не давали заметного окрашивания, очевидно, потому, что отрицательное поле фенольного кислорода слабо и притяжение его к положительному полюсу нит-

рогруппы не может вызвать такого изменения в движении электронов, какое вызывается более сильным полем аминного азота. В фенолят-ионе отрицательное поле достигает большей интенсивности, и образование комплекса с азотом нитрогруппы здесь сильнее влияет на движение электронов.

Комплексообразование нитросоединений с углеводородами пока ещё слишком мало изучено, чтобы можно было сказать что-нибудь определённое о механизме реакции.

Существенным недостатком имеющегося экспериментального материала по этому вопросу является то, что почти все комплексы данного типа получены с пикриновой кислотой, а она представляет одновременно нитросоединение с тремя нитрогруппами и сильную кислоту. Поэтому нельзя без дополнительных исследований решить, какая часть молекулы пикриновой кислоты вступает в реакцию в каждом конкретном случае.

## 2. Сравнение методов исследования

Классическим методом физико-химического анализа, хорошо разработанным и дающим надежные результаты, является термический анализ. Однако этот метод при изучении систем, образующих весьма нестойкие комплексные соединения, часто оказывается недостаточно чувствительным. Он даёт нечёткие, а иногда и отрицательные результаты в тех случаях, когда образующееся соединение не может выдержать температуры, до которой приходится нагревать смесь.

Как показали наши многочисленные опыты, более чувствителен электрохимический метод Б. В. Тронева и Л. П. Кулева. Таким путём удалось обнаружить комплексные соединения во многих системах, для которых термический анализ указывал только на эвтектические смеси. Сюда относится большая часть систем, составленных из нитросоединений с карбоновыми кислотами и фенолами.

Очень полезным дополнением явился колориметрический анализ. Нитросоединения с аминами при термическом анализе у нас почти всегда так же давали эвтектики, но во всех случаях давали заметную окраску.

Что касается определения состава комплексных соединений, то уже прежние работы нашей лаборатории позволили сделать вывод, что в общем термический анализ и электрохимический метод приводят к совпадающим результатам в тех случаях, когда оба эти метода указывают на образование комплексных соединений. Образование комплексов, доступных прямому выделению, тоже хорошо отмечается при электрохимическом исследовании. То же надо сказать и о колориметрическом методе.

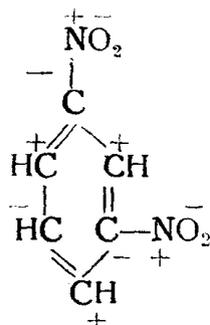
Впрочем, наблюдались и исключения из общего правила. Так, диаграмма плавкости системы нитронафталин—бензойная кислота дала максимум температуры плавления при 70 молекулярных процентах нитросоединения, а электрохимический метод никогда не указывал на такой состав комплексов нитросоединений с кислотами.

Кроме определения электронного типа химической активности нитросоединений и других веществ, вступающих с ними в реакцию комплексообразования, нас интересовал вопрос о влиянии на реакционную способность непосредственно изучаемой функциональной группы состава и строения всей молекулы. Об этом влиянии можно судить как по данным физико-химического анализа, так и по результатам прямых определений устойчивости комплексных соединений.

Резкие максимумы на диаграммах плавкости и на кривых э.д.с. указывают на значительную энергию химического взаимодействия. Сравнивая в этом отношении различные нитросоединения, можно сказать, что две

нитрогруппы в метаположении взаимно усиливают свою электроноакцепторную активность и ослабляют электронодонорную.

Электронная схема делает это понятным:



Положительный заряд азотного атома каждой нитрогруппы усиливается положительным азотом второй нитрогруппы и ослабляется кислородом, но азот находится ближе и действует сильнее. Отрицательный заряд кислорода, напротив, ослабляется азотом и усиливается кислородом и опять благодаря разнице в расстояниях влияние азота сильнее. Отсюда метадинитробензол по сравнению с нитробензолом должен иметь повышенную электроноакцепторную активность и пониженную электронодонорную. Ещё сильнее это влияние должно быть выражено у 1, 3, 5—тринитробензола (может быть поэтому последний способен давать красное окрашивание со щёлочью?).

Этот вывод подтверждается целым рядом разнообразных определений. В опытах с тройными комплексами хорошие результаты давали только тринитросоединения. При термическом анализе смесей с фенолами именно метадинитробензол дал заметный максимум с  $\alpha$ -нафтолом и два максимума с резорцином, но эвтектику—с бензойной кислотой, тогда как у нитронафталина с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  наблюдался максимум температуры плавления. Именно  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  образует стойкий комплекс с бензидином. Он же даёт переломы на кривых плавкости с анилином, диметиланилином, пиперидином. За метадинитробензолом по способности образовывать комплексы с аминами следовал  $\alpha$ -нитронафталин. Паранитротолуол, у которого под влиянием метильной группы должна быть особенно ослаблена электроноакцепторная и усилена электронодонорная функция, со всеми аминами дал только эвтектики. Нитробензол в этом отношении мало изучен из-за экспериментальных трудностей (жидкость).

Определение э.д.с. в смесях нитросоединений с кислотами, где нитросоединения проявляют электронодонорную активность, показало более слабое взаимодействие при  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ , чем при  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

По интенсивности окраски при колориметрическом анализе тоже можно иногда судить о силе влияния состава и строения молекулы на активность нитрогруппы. Очень четкие результаты в этом смысле дало сравнение нитробензола, нитронафталина и динитробензола в опытах с диметиланилином. Но при сравнении разных аминов здесь получается очень запутанная картина. Анилин с динитробензолом дал окраску не очень тёмную (оранжевую), значительно светлее, чем диизоамиламин и пиперидин, которые имеют сильные основные свойства. Однако тёмнокрасная окраска получилась и при очень слабом основном дифениламин.

Хорошим средством определения электронодонорной или электроноакцепторной активности должно служить измерение упругости пара. Для этих измерений должны быть выбраны системы, компоненты которых резко отличаются друг от друга по летучести. Такие определения успешно применялись в химии неорганических комплексных соединений, напри-

мер, при исследовании кристаллогидратов и кристаллоаммиакатов. Нами пока проделано несколько рекогносцировочных определений.

В один эксикатор помещали чашечки с тремя кристаллическими нитросоединениями: паранитротолуолом,  $\alpha$ -нитронафталином и метадинитробензолом; на дно эксикатора насыпался паратолуидин, более летучий, чем взятые нитросоединения. Каждому нитросоединению должна соответствовать определённая упругость пара толуидина, соответствующая устойчивости образуемого этим нитросоединением комплекса. Если разница в активности нитросоединений велика, то сначала должно насыщаться амином одно из них, потом другое, наконец, третье, так как упругость пара амина, которая устанавливается над более активным нитросоединением, недостаточна для образования комплексов менее активными соединениями. За ходом процесса здесь удобно следить по появлению окраски.

Опыт показал, что первым начинал окрашиваться динитробензол. Когда его окраска достигала значительной интенсивности (вероятно, поверхностный слой кристаллов был насыщен), начинали краснеть кристаллы нитронафталина, и в последнюю очередь окрашивался нитротолуол. Достоинством метода является то, что здесь не нужен растворитель; следовательно, можно наблюдать образование и даже осуществлять синтез таких комплексных соединений, которые разлагаются любым растворителем.

Даже при упрощённой методике исследования, не дающей точной количественной характеристики устойчивости комплексов, можно составить ряды активностей комплексообразователей одного типа по отношению к одному и тому же комплексообразователю другого типа. Применение метода ограничено конечно определёнными условиями. В частности необходимо, чтобы возникающие комплексные соединения не были слишком прочными. Окраска облегчает наблюдение за комплексообразованием, но за ходом реакции можно следить и по увеличению веса.

При применении данного метода может быть использована и реакция вытеснения одного комплексообразователя другим из уже готового комплексного соединения.

## ВЫВОДЫ

1. Для выяснения механизма реакций органической химии и для изучения взаимного влияния атомов в молекулах очень важно определить тип химической активности (реакционноспособности) различных функциональных групп в органических соединениях. Электронная химия различает три типа реакционноспособности: электронодонорный, электроноакцепторный и атомно-радикальный. При исследовании с этой точки зрения соединений с первыми двумя типами активности лучше всего использовать реакции комплексообразования, не сопровождающиеся более глубоким изменением молекул.

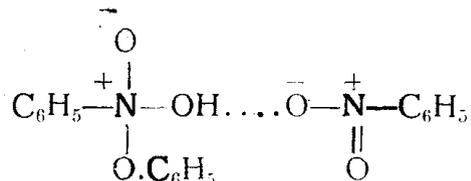
2. Согласно положениям квантовой физики азот нитрогруппы может иметь ковалентную двойную связь только с одним кислородным атомом. Вторая азотно-кислородная связь должна быть полуполярной. Следовательно, нитрогруппа должна иметь два активных центра—положительный (азот) и отрицательный (кислород) и должна проявлять и электроноакцепторную и электронодонорную активность.

3. Авторами изучены системы, в состав которых из нитросоединений входили нитробензол, паранитротолуол,  $\alpha$ -нитронафталин и метадинитробензол; вторыми компонентами были карбоновые кислоты, фенолы и амины. Эти системы исследованы методами термического и колориметрического анализа.

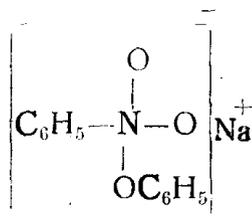
4. Как показывают литературные данные об образуемых нитросоединениями комплексах и результаты сделанных авторами опытов, аромати-

ческие нитросоединения действительно проявляют двойственную активность: электронодонорную и электроноакцепторную. Электронодонорная реакционная способность проявляется при комплексообразовании с кислотами, электроноакцепторная—с аминами. Новым является вывод, что при реакции с фенолами нитросоединения функционируют не как электронодоноры, а как электроноакцепторы. Этим объясняется разница в составе комплексов, образуемых нитросоединениями с кислотами и фенолами.

Для комплекса нитробензола с фенолом предложена структурная формула



Правильность этой формулы подтверждается тем, что фенолят натрия присоединяет только одну молекулу нитробензола, давая соединение вероятного строения



5. Из применявшихся в работе методов исследования термический анализ оказался менее чувствительным. Более чувствительны колориметрический анализ и электрохимический метод Б. В. Тронова и Л. П. Кулева.

В тех случаях, когда термический анализ всё-таки указывает на наличие химического взаимодействия между компонентами системы, выводы о составе образующихся соединений по большей части совпадали с тем, что дают электрохимические и колориметрические измерения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Доклад комиссии Академии наук СССР „Состояние теории химического строения в органической химии“, 1951.
2. Меншуткин Б. Н. О соединениях хлористого алюминия с нитрованными бензольными углеводородами и их замещёнными, журн. Русск. Хим. об-ва, 42, стр. 59, 1909.
3. Резолюция совещания по теории химического строения в органической химии. Изв. Академии наук СССР, отделение химических наук, № 5, стр. 652—654, 1951. То же в журналах „Успехи химии“, „Журнал общей химии“, „Журнал физической химии“.
4. Ремик А. Электронные представления в органической химии, стр. 293, 1950.
5. Тронов Б. В. О реакциях разрыва и образования двойных связей, Изв. Томск. техн. ин-та, т. 45, № 3, стр. 1—8, 1924.
6. Тронов Б. В. и Григорьева А. П. Нитрование нитробензола азотной кислотой в различных условиях, труды Сиб. физико-технического ин-та, т. 1, № 4, стр. 7—13, 1932.
7. Тронов Б. В., Дьяконова Л. Н. и Зонова Е. А. Комплексы ароматических полинитросоединений с неопределёнными соединениями и некоторыми солями, журн. Русск. Хим. об-ва 59, 333—345, 1927.
8. Тронов Б. В. и Кулев Л. П. Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей, Изв. ТПИ 64, 3—89, 1948.
9. Тронов Б. В. и Стребков Г. И. Активность галоидов в галоидозамещённых простых эфирах, ЖРХО 61, 2389, 1929.
10. Шостаковский М. Ф. Доклады Академии Наук СССР, 16, 124, 1943.
11. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4-e Auflage, Band V.
12. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 4-e Auflage, Band VI.
13. Cherbuliez, Chem. Zbl. 1923 I/II 1941.
14. Ostromislenski J. Ber. Deutsch Chem. gesellschaft 44, 268—273, 1911.
15. Pfeiffer P. Organische Molekülverbindungen, 1922.