

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ С ФЕНОЛАМИ И КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Н. Д. СТРЕЛЬНИКОВА

Данная работа представляет часть проводимого коллективом кафедры органической химии Томского политехнического института исследования, которое имеет своей целью определить тип реакционной способности органических соединений различных классов и выяснить влияние на реакционную способность молекулы различных атомов и атомных групп.

Основной задачей работы было выяснение электронного типа химической активности (реакционной способности) амидогруппы при различных реакциях комплексообразования.

Как известно, электронная химия различает три типа реакционной способности функциональных групп: атомно-радикальный, электронодонорный и электроноакцепторный. Тип химической активности исследуемого вещества можно определить и физическими и химическими методами [1].

Исследование типа реакционной способности амидогруппы производилось химическим методом, именно путем изучения комплексообразующих реакций соединений, содержащих в своем составе амидогруппу с фенолами, карбоновыми кислотами и некоторыми другими органическими соединениями.

Подбор второго компонента для исследуемых бинарных систем производится с учетом требуемой в данном случае реакционной способности вещества. В качестве стандартных электроноакцепторов брали различные карбоновые кислоты, электронодонорами являлись амины, и веществами со смешанной функцией у нас применялись фенолы или нитросоединения.

В литературе есть многочисленные указания на образование ацетамидом молекулярных соединений с галогеноводородами [2], с карбоновыми кислотами [3], минеральными галогенидами [3], фенолами [2]. Бензамид также образует комплексные соединения с перечисленными выше веществами. Аналогично ведет себя при реакциях комплексообразования ацетанилид [3]. Карбамид соединяется с кислотами, фенолами, особенно много известно комплексов карбамида с минеральными солями, причем интересно, что молекула карбамида, несмотря на наличие двух групп NH_2 , занимает в этих соединениях одно координационное место.

Просматривая литературный материал, мы обратили внимание на односторонний характер всех имеющихся данных. Известны комплексы амидов с электроноакцепторными реагентами (кислоты, минеральные галогениды и другие соли металлов) или с реагентами смешанного типа, которые часто проявляют также электроноакцепторные свойства (фенолы). Отсюда можно было бы думать, что у амидов, во всяком случае, должна сильно преобладать электронодонорная реакционная способность, т. е. они должны быть по преимуществу основаниями. С другой стороны, мы знаем, что карбонил сильно ослабляет основные свойства аминогруппы и повышает подвижность водородных атомов при азоте, т. е. усиливает кислотные свойства.

Большой интерес представляло поэтому изучение реакций комплексообразования амидов с более разнообразными соединениями, в том числе с веществами, проявляющими электронодонорную функцию.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части настоящей работы исследовались двойные системы, в состав которых входили амиды: ацетамид, ацетанилид, бензамид, карбамид.

Вторыми компонентами были фенол, резорцин, α -нафтол, β -нафтол или карбоновые кислоты, чаще всего бензойная, реже коричная, изовалерьяновая, стеариновая.

Бензамид готовился из хлористого бензоила и углекислого аммония, многократно промывался холодной водой при сильном охлаждении и перекристаллизовывался из спиртовых растворов до получения продукта с постоянной температурой плавления в 128° .

Ацетамид был получен из уксуснокислого аммония (ледяной уксусной кислоты и углекислого аммония). Перекристаллизация проводилась из смеси бензола с этиловым эфиром (10:3); применялось охлаждение льдом, быстрое отсасывание кристаллов, многократное промывание чистым эфиром. После третьей кристаллизации ацетамид имел точку плавления -82° .

О

Ацетанилид $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{—NHC}_6\text{H}_5$ получался из свежеперегнанного анилина и ледяной уксусной кислоты, по обычной рецептуре обеспечивался небольшим количеством животного угля. Кристаллы ацетанилида промывались холодной водой, сушились в эксикаторе над хлористым кальцием. Белые блестящие пластинки ацетанилида, без запаха, имели температуру плавления 114° . Испытания ацетанилида на чистоту дали следующие результаты: водный раствор имел нейтральную реакцию, проба на органические вещества, в частности на ацеттолуидид, была отрицательной.

Карбамид был взят в готовом виде. После двукратной перекристаллизации из амилового спирта были получены белые призмы карбамида с температурой плавления 132° .

Очистка фенола производилась перегонкой. Чистота фенола контролировалась не только стандартной устойчивой температурой плавления, но и величиной э.д.с. в вольтах, получаемой в приборе Б. В. Тронова и Л. П. Кулева [5] при испытании бензольного раствора фенола с электродами из платины и натрия.

Очистка остальных веществ производилась главным образом путем многократной перекристаллизации из различных выбранных растворителей. Чистота продуктов контролировалась по температуре плавления или кипения. Например, для изовалерьяновой кислоты критерием чистоты служила температура кипения в 177° , для бензойной кислоты, дважды перекристаллизованной из спирта, температура плавления в 121° и кипения в $248\text{—}249^\circ$.

Жирные блестящие белые листочки стеариновой кислоты были достаточно химически чисты, имели резкую температуру плавления и в очистке не нуждались.

Исследование проводилось методами физико-химического анализа, так как большинство обнаруживаемых в этом разделе молекулярных соединений не обладают той степенью прочности, которая позволила бы выделить эти соединения в чистом виде.

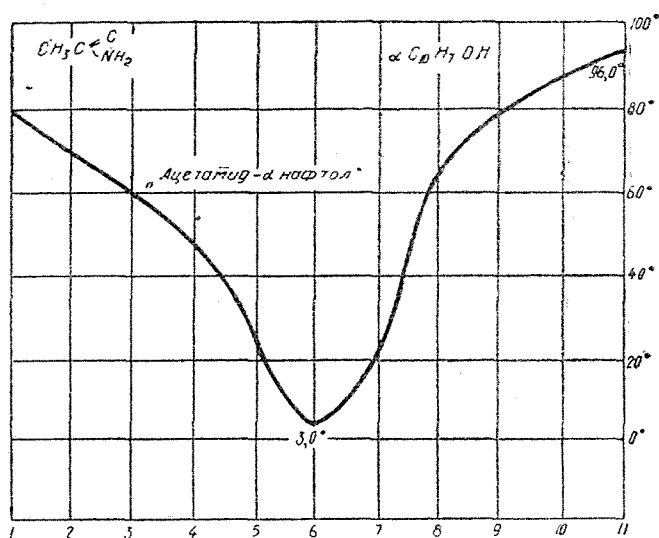
Физико-химический анализ указывает на наличие комплексообразования, на состав получаемых молекулярных соединений, а также и на сте-

пень их прочности, а следовательно, и возможность их получения и выделения в чистом виде.

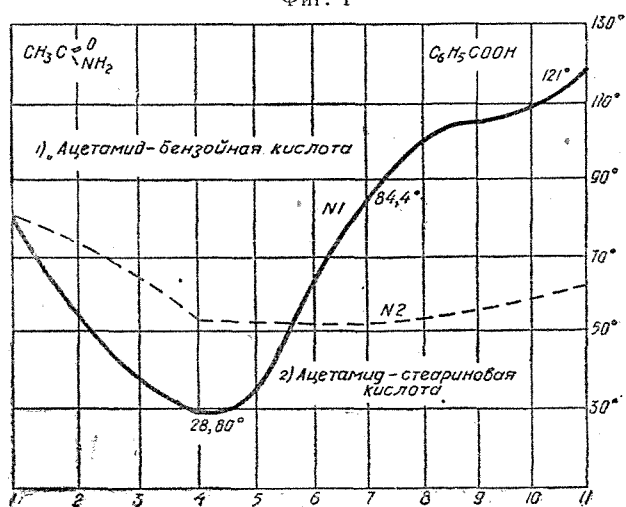
Физико-химический анализ „дает возможность обнаружить протекающие в данной системе качественные изменения свойств, в зависимости от количественных изменений состава системы“ [6]. Из многочисленных методов физико-химического анализа в данной работе были применены два: измерение методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева величины электродвижущей силы, возникающей при реакции органических комплексных соединений с металлами, и классический метод плавкости (термический анализ).

Результаты термического анализа

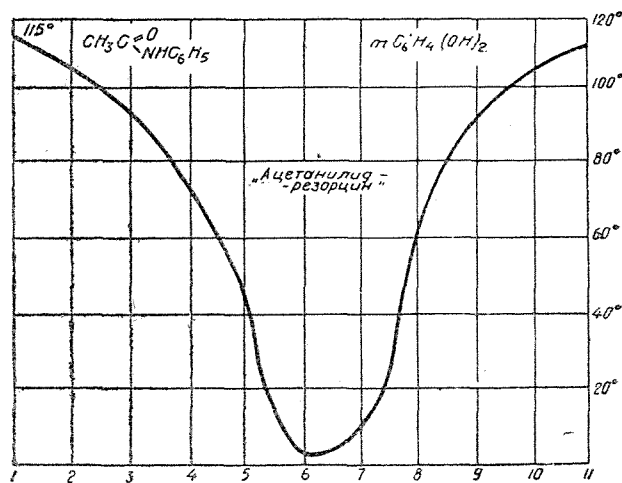
- 1) Ацетамид — α -нафтол. Фиг. 1. Эвтектика при 3°C.
- 2) Ацетамид — бензойная кислота. Фиг. 2. Эвтектика 28,8°.
- 3) Ацетамид — стеариновая кислота. Фиг. 2. Отсутствие химизма между компонентами.
- 4) Ацетанилид — резорцин. Фиг. 3. Эвтектика.
- 5) Ацетанилид — бензойная кислота. Фиг. 4. Эвтектика 73,0°.
- 6) Ацетанилид — дифениламин. Фиг. 5. Эвтектика 47,8°.
- 7) Ацетанилид — пара нитротолуол. Фиг. 6. Эвтектика.
- 8) Ацетанилид — α -нитронафталин. Фиг. 6. Эвтектика 38,4°.
- 9) Бензамид — фенол. Фиг. 7. Эвтектика 8,2°.
- 10) Бензамид — резорцин. Фиг. 8. Максимум при соотношении компонентов 1:1 с резкой температурой плавления в 86,4° и двумя эвтектиками в 80,8° и 71,0°.
- 11) Бензамид — α -нафтол. Фиг. 9. Эвтектика 57,5°.
- 12) Бензамид — β -нафтол. Фиг. 9. Эвтектика более глубокая, чем с α -нафтолом, несмотря на более высокие температуры плавления составляющих компонентов.
- 13) Бензамид — бензойная кислота. Фиг. 10. Эвтектика 79,8°.
- 14) Бензамид — коричная кислота. Фиг. 10. Эвтектика 71,0°.
- 15) Бензамид — α -нафтиламин. Фиг. 11. Неглубокая эвтектика в 41,6°.
- 16) Бензамид — дифениламин. Фиг. 11. Эвтектика 49,4°.
- 17) Бензамид — пара нитротолуол. Фиг. 11. Эвтектика 45,0°.
- 18) Карбамид — фенол. Фиг. 12. Маловыраженный максимум и эвтектики. Максимум при соотношении компонентов $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.
- 19) Карбамид — резорцин. Фиг. 13. Максимум хорошо выражен, имеет соотношение компонентов при 50% состава. Формула молекулярного соединения: $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ мета. Температура максимума 103,2°, первой эвтектики 91,2°, второй 87,0°.
- 20) Карбамид — α -нафтол. Фиг. 14. Эвтектика, смещенная в сторону α -нафтола.
- 21) Карбамид — β -нафтол. Фиг. 14. Невысокий максимум с температурой 104,4°.
- 22—24) Карбамид с нафтиламином, дифениламином, паранитротолуолом давал при испытании две несмешивающиеся между собой жидкости, замерзающие и плавящиеся каждая при характерной для себя температуре, например, карбамид при 133°.



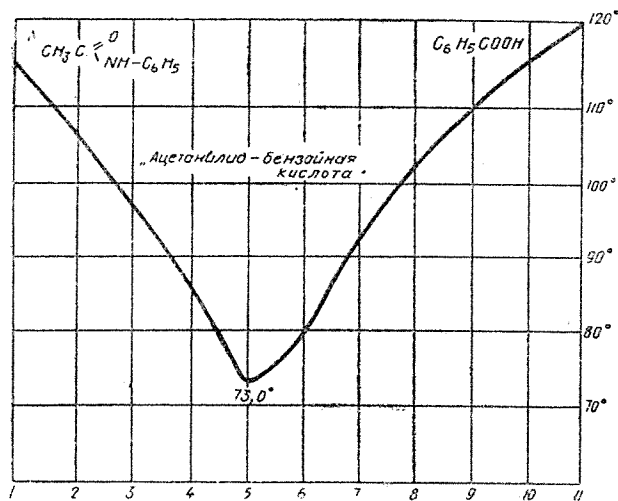
Фиг. 1



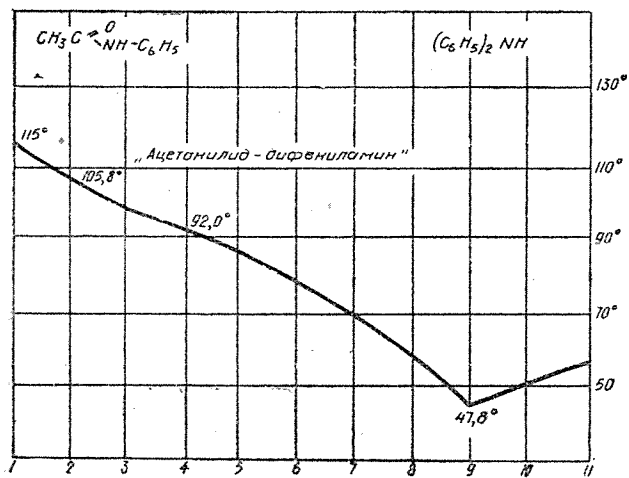
Фиг. 2



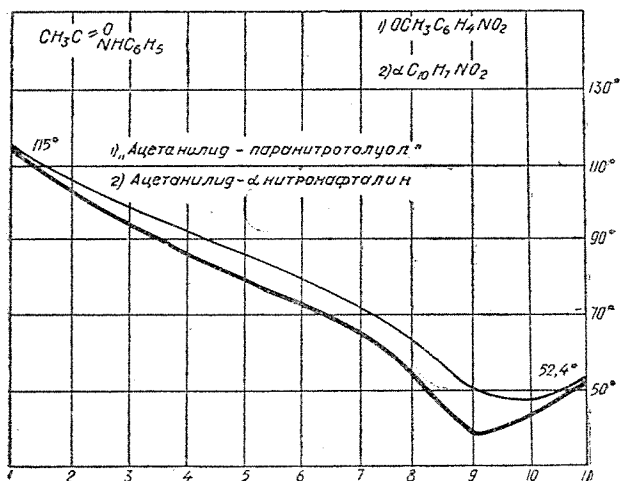
Фиг. 3



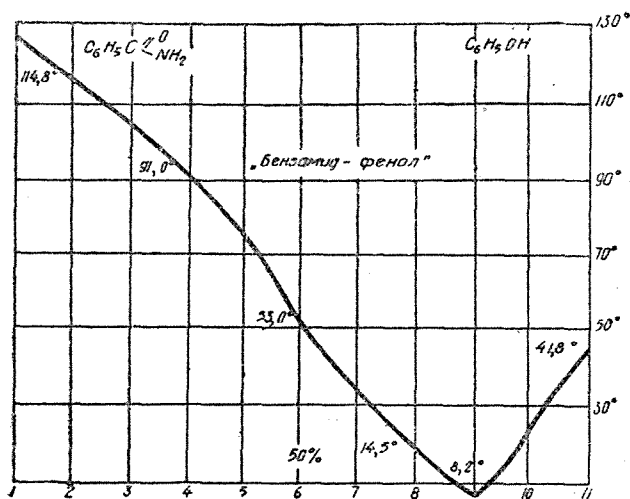
Фиг. 4



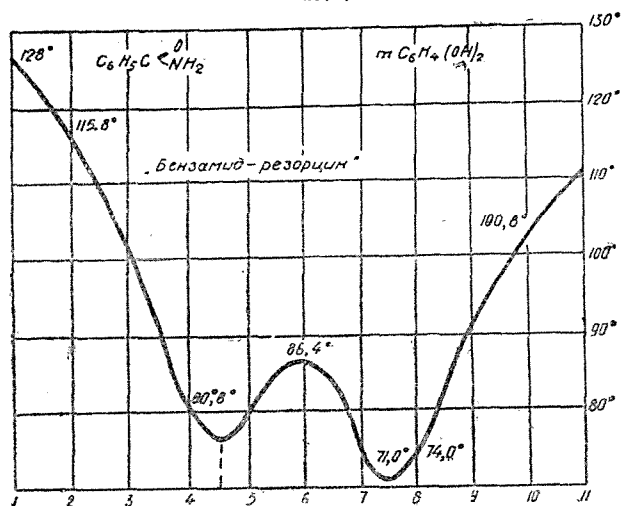
Фиг. 5



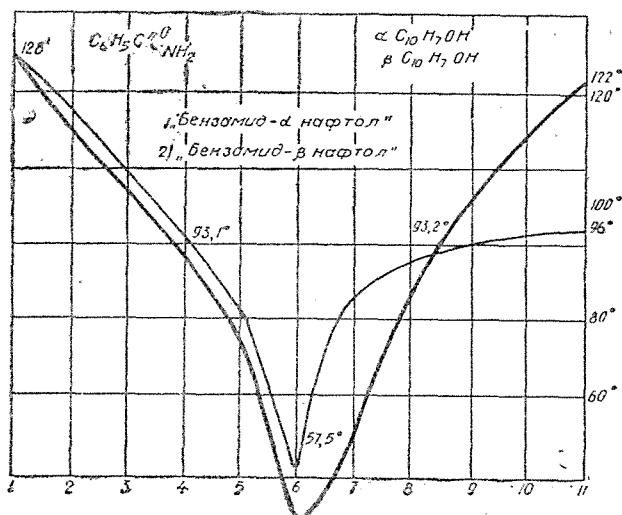
Фиг. 6



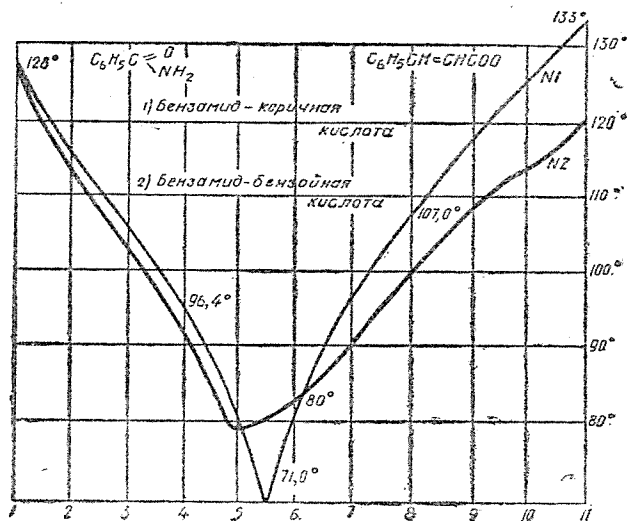
Фиг. 7



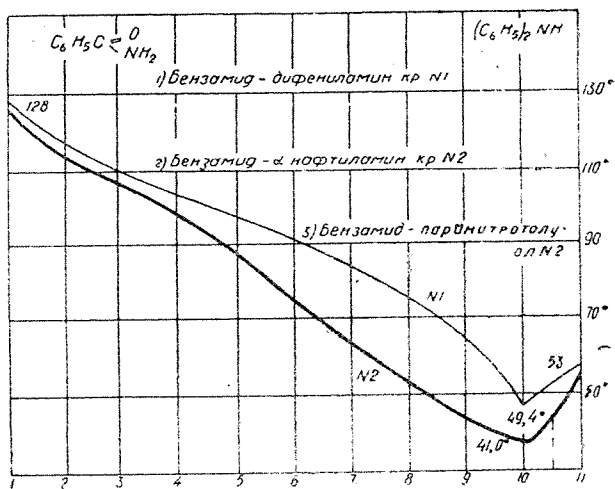
Фиг. 8



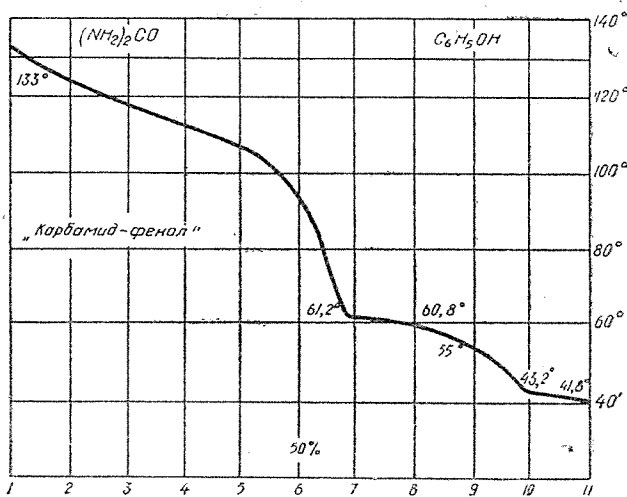
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

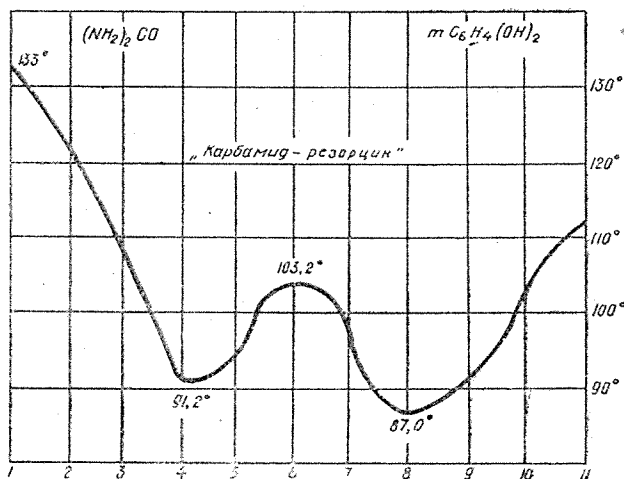


Фиг. 12

Результаты измерения э.д.с. по методу Б. В. Тронова и Л. П. Кулева

1) Бензамид — бензойная кислота. Максимум в 900 мв при соотноше-

нии компонентов: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ при величине э.д.с. исходных веществ, близкой к нулю.

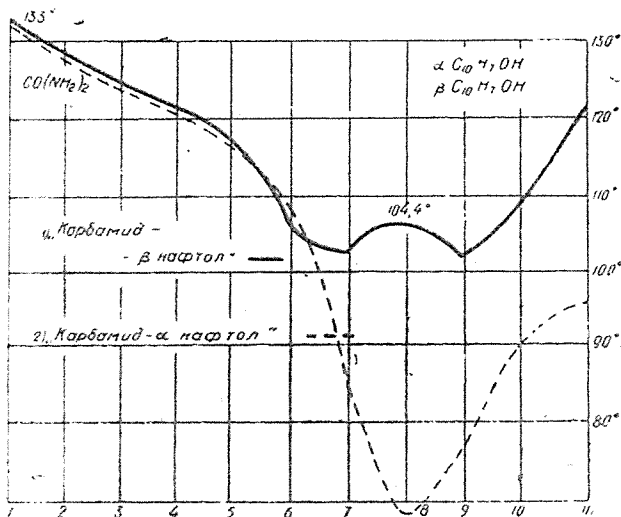


Фиг. 13

2) Бензамид — изоамиловый спирт. Максимум в 1340 мв при молеку-

лярном соотношении компонентов $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

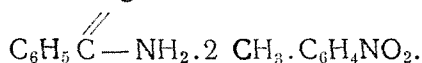
3) Бензамид — бензонитрил. Максимум в области молекулярного соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ с небольшой величиной э.д.с. в 2,84 мв,



Фиг. 14

меньшей, чем у одного из компонентов системы бензонитрила, равной 4,698 мв.

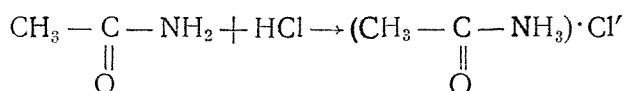
- 4) Бензамид — пиридин. Максимум состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{—NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.
 5) Бензамид — ортонитротолуол. Максимум, соответствующий составу



Обсуждение результатов

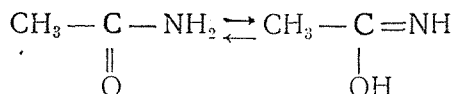
Даем некоторые предположения об электронном типе химической активности амидогруппы при различных реакциях комплексообразования. Теоретически у амидов можно ожидать смешанного типа комплексообразования. С одной стороны, у них есть трехвалентный азот, который должен проявлять, хотя и в слабой степени, электронодонорные свойства.

Известно, что амиды образуют соли с сильными кислотами, например



Эти соли непрочны, они легко подвергаются гидролизу. С другой стороны, амиды образуют металлические производные за счет водородов амидогруппы, т. е. проявляют слабокислотный характер.

Возможно, что в некоторых случаях кислотные свойства их усиливаются благодаря таутомерии:



Результаты наших опытов подтверждают сказанное. При термическом анализе ацетамид с бензойной кислотой (фиг. 2) дал слабый изгиб кривой плавкости, указывающий на слабое химическое взаимодействие. При более слабой стеариновой кислоте химизма уже нет (фиг. 2, кривая).

Простые эвтектики с бензойной кислотой дали ацетанилид (фиг. 4, кривая) и бензамид (фиг. 10), которые и должны иметь более слабый основной характер. Эвтектика получилась также в системе бензамид коричная кислота (фиг. 10).

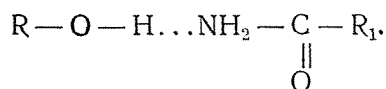
Опыты с аминами— α -нафтиламином и дифениламином не дали указаний на химическое взаимодействие, но этот факт не указывает на полное отсутствие кислотных свойств у амидов, так как взятые амины представляли собой слабые основания (фиг. 11).

Из систем, содержащих амиды и фенолы, дали положительный результат следующие сочетания:

бензамид—резорцин—резкий максимум при составе 1:1 (фиг. 8); карбамид—резорцин (фиг. 13)—соединение того же состава $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, карбамид— β -нафтол с составом, отвечающим $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ (фиг. 14); карбамид—фенол (фиг. 12)—перегиб кривой при том же соотношении компонентов.

Фенолы являются комплексообразователями смешанного типа, но с некоторым преобладанием кислотных свойств. Кроме того, более кислотный амид-ацетанилид дает с резорцином эвтектику (фиг. 3), а более основной карбамид образует определенное химическое соединение; в опытах с карбамидом (фиг. 12) фенол дает лишь перегиб кривой плавкости, а при

более кислотном по свойствам резорцине получился на диаграмме плавкости заметный максимум (фиг. 13). Перечисленные факты указывают на то, что в комплексных соединениях амидов с фенолами амиды проявляют электронодонорную функцию, а фенолы — электроноакцепторную за счет образования водородной связи



Эвтектики получились и с нитросоединениями нитронафталином и нитротолуолом пара. Очевидно, в этих случаях комплексообразование выражено исключительно слабо.

Электростимуляционный метод Б. В. Тронова и Л. П. Кулева, отличающийся большой чувствительностью, дал положительные результаты при всех изученных этим методом органических системах.

Бензамид с бензойной кислотой дали резкий максимум электродвижу-

щей силы при составе компонентов $C_6H_5COOH \cdot 2C_6H_5C \equiv NH_2$. Высокий устойчивый максимум э.д.с. получился и с пиридином в сочетании 1:1. Бензамид проявил также химическое взаимодействие с изоамиловым спиртом, бензонитрилом, нитротолуолом орто, но о механизме комплексообразования с этими соединениями, о прочности устойчивости получаемых соединений пока ничего нельзя сказать, так как все они могут быть в комплексообразующих реакциях органической химии и электронодонорами и электроноакцепторами.

Выводы

1. Изучены двойные системы, в состав которых входили ацетамид, ацетанилид, бензамид, карбамид с фенолами или карбоновыми кислотами. Для сравнения брались иногда и другие комплексообразователи.

2. Взятые системы исследовались двумя методами физико-химического анализа: термическим анализом и электрохимическим методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева. Электрохимический метод, как наблюдалось и ранее, показал значительно большую чувствительность.

3. В ряде систем обнаружено химическое взаимодействие. При этом из сопоставления полученных результатов видно, что амиды имеют смешанный тип реакционной способности. При комплексообразовании с фенолами и карбоновыми кислотами они проявляют электронодонорные свойства, но по отношению к аминам они должны вести себя, как электроноакцепторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. Комплексы нитросоединений с другими органическими веществами. Изв. Томского политехн. ин-та, том 71, стр. 63—99, 1952.
2. Меншуткин Б. Н. Указатель двойных органических систем, исследованных термическим анализом. Изв. ИФХА, в. 2, 473, 1921.
3. Pfeiffer P. *Organische Molekülverbindungen* Stuttgart, 1922.
4. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, 1951.
5. Тронов Б. В. и Кулев Л. П. Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. Томского политехн. ин-та, т. 64, стр. 3—87, 1948.
6. Курнаков Н. С. акад. Введение в физико-химический анализ, 1936.