

О МЕТОДАХ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. В. ТРОНОВ и В. Б. СОКОЛОВИЧ

Комплексные соединения, как правило, отличаются от валентных соединений меньшей устойчивостью. Это сказывается и на методах их получения и исследования. Достаточно стойкие комплексы, например, ряд комплексов хингидронового типа, многие пикраты и др. могут быть приготовлены обычными методами, например, осаждением из растворов, выпариванием растворов, сплавлением составных частей с последующей кристаллизацией из подходящего растворителя.

Однако при исследовании большого числа комплексообразующих систем органической химии приходится довольствоваться обнаружением комплексообразования с помощью того или иного приема физико-химического анализа, причем не всегда удается даже точно определить состав образующихся комплексов.

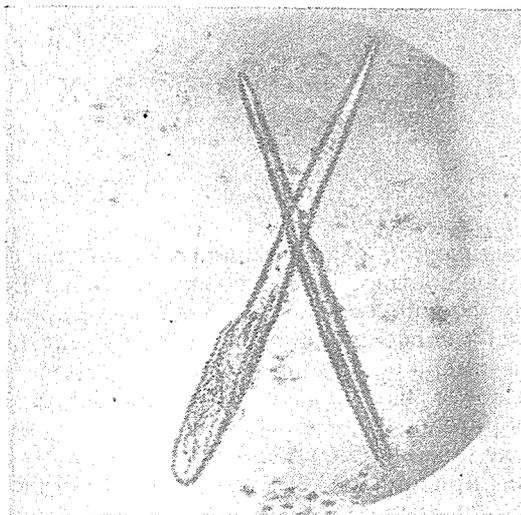
Мы решили использовать для получения нестойких комплексных соединений разницу в упругости пара летучей основной части комплекса над чистым веществом и комплексом. В химии неорганических комплексных соединений, например, кристаллогидратов и кристаллоаммиакатов различных солей, известно, что каждому кристаллогидрату или кристаллоаммиакату соответствует определенная упругость пара, воды или аммиака, конечно, меньшая, чем упругость насыщенного пара чистых H_2O или NH_3 при той же температуре. Это ведет к тому, что кристаллогидрат или кристаллоаммиакат можно получить путем поглощения паров воды или аммиака соответствующей солью.

То же замечено нами при исследовании комплексов хинона с различными органическими соединениями.

При стоянии хинона и другого вещества в одном эксикаторе или другом закрытом сосуде кристаллы второго вещества, если оно способно к взаимодействию с хиноном, часто прямо превращались в кристаллы комплекса, обычно в наших опытах, ярко окрашенные. Изменение внешнего вида твердого органического вещества сопровождалось постепенным увеличением его веса.

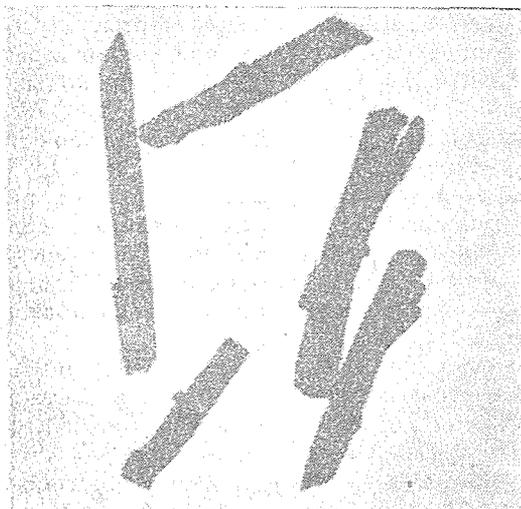
Мы использовали этот метод для обнаружения и синтеза комплексных соединений, применив его ко многим системам, в состав которых вместе с хиноном входили углеводороды, фенолы, кислоты и др. В большей части исследованных систем хинон был значительно более летуч, чем другое вещество. В таких случаях иногда происходило простое превращение этого вещества в комплекс при сохранении общей формы кристаллов. Как показали микроснимки, это наблюдалось, например, у пирокатехина и резорцина. На фиг. 1 представлены кристаллы резорцина до реакции; на фиг. 2—кристаллы резорцина в начальной стадии реакции. В других случаях кристаллы менее летучего вещества сначала обрастали мелкими кристалликами комплекса (при пирогаллоле и α -нафтоле). На фиг. 3 представлен кристалл пирогаллола до реакции; на фиг. 4—кристалл пирогаллола в началь-

ной стадии реакции. В системах с мета-крезолом и ортобромфенолом наблюдалось образование комплексного соединения на поверхности кристаллов хинона. Синтез комплекса считался законченным, когда вес лодочки, в которой шла реакция, переставал изменяться.



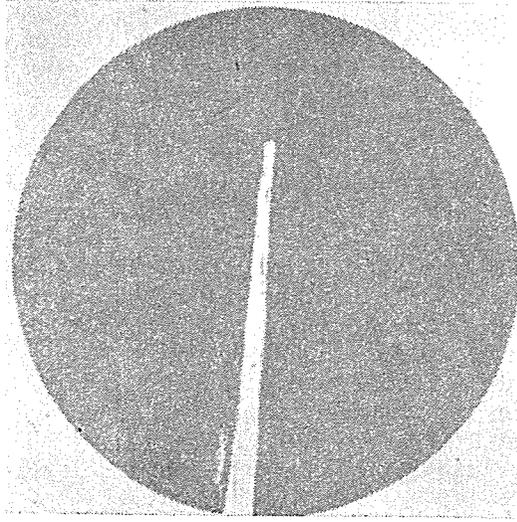
Фиг. 1

В целях усовершенствования методики синтеза (ускорения синтеза, получения чистых, не содержащих избыточного количества хинона продуктов) была собрана установка по схеме (фиг. 5).

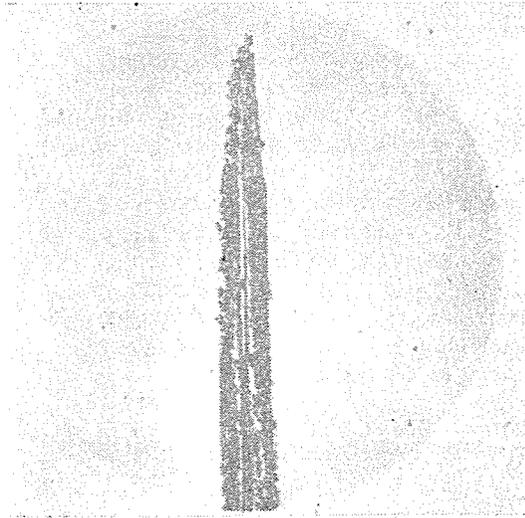


Фиг. 2

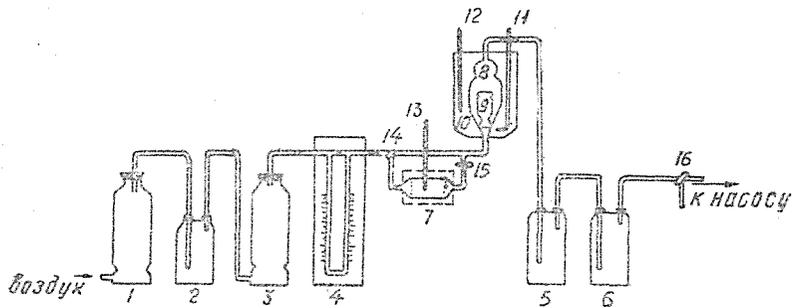
Основные части установки: 1—колонка, наполненная ватой, для очистки воздуха от пыли; 2—промывная склянка со щелочью для поглощения из воздуха CO_2 ; 3—колонка с CaCl_2 для просушивания воздуха; 4—реометр;



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

5—промывная склянка с KJ и HCl для поглощения избытка хинона; 6—буферная склянка; 7—камера для хинона, окруженная асбестовым кожухом с отверстием для термометра 13; 8—реакционная камера, снабженная пришлифованной крышкой с отводной трубкой; 9—реакционный стаканчик с сетчатым дном, пришлифованный к стенкам камеры; 10—термостат, снабженный мешалкой 11 и термометром 12; 14 и 16—трехходовые краны; 15—зажим.

Принцип действия установки заключается в том, что воздух, который с помощью водоструйного насоса просасывается с определенной скоростью через систему поглотительных склянок, проходя над поверхностью подогретого хинона, захватывает его пары и уносит их в реакционный стаканчик, наполненный вторым твердым компонентом. Дно стаканчика сетчатое, и воздух с парами хинона проходит через всю массу вещества снизу вверх. По окончании синтеза через реакционный стаканчик пропускается чистый воздух, с целью удаления непрореагировавшего хинона. Синтез считался законченным, когда вес вещества, содержащегося в реакционном стаканчике, устанавливался постоянным.

Использование описанной установки ограничивается, однако, применением в качестве вторых компонентов нелетучих веществ.

Некоторые соединения давали с хиноном по два комплекса, различающихся по цвету. В таких системах сначала появлялась одна окраска, затем другая. Например, на поверхности кристаллов пара-хлорфенола сначала появились желтовато-оранжевые иголки состава 1 хинон + 1 фенол, которые перешли дальше в темные коричнево-красные кристаллы состава 1 хинон + 2 фенола.

Состав комплексов определялся по увеличению веса нелетучего вещества, по содержанию хинона (иодометрически) и по содержанию галогена (где был галоген). Некоторые из комплексов с галогенозамещенными фенолами оказались настолько неустойчивыми, что их кристаллы быстро теряли хинон на воздухе.

В табл. 1 приведены результаты, полученные с фенолами.

Для тех фенолов, комплексы которых с хиноном уже описаны в литературе, мы получили результаты, совпадающие с данными других авторов. В нескольких случаях получены новые комплексные соединения, которые не удалось не только приготовить, но и обнаружить другими методами, например, по нашим опытам, методом термического анализа.

Описываем эти комплексы подробнее.

Комплекс хинона с трихлорфенолом

Комплекс, синтезированный по нашему методу, представляет тонкие мягкие игольчатые кристаллы оранжевого цвета. При температуре $43,5^\circ$ комплекс плавится в густожелтую жидкость. Хорошо растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, спирте, эфире, ацетоне. Водой разлагается. Со щелочью дает коричневое окрашивание.

Комплексную природу синтезированного соединения подтверждают:

- 1) легкое разложение на компоненты,
- 2) вытеснение трихлорфенола фенолом, с образованием фенохинона, при стоянии в эксикаторе с фенолом.

Определение хинона производилось по методу, основанному на восстановлении в гидрохинон иодатым водородом и оттитрованием выделившегося иода тиосульфатом [2; 3]. Галоген определяли по методу Степанова. Результаты анализа соответствуют формуле $C_6H_4O_2 \cdot 4C_6H_2Cl_3OH$.

Содержание хинона вычислено $12,02\%$, найдено $11,98\%$.

Содержание хлора вычислено $47,45\%$, найдено $46,88\%$.

Таблица 1

№ пп	Первый компонент	Второй компонент	Внешний вид комплекса	Состав комплекса	Т° пл. комплекса
1	Хинон	Фенол	Яркие гранатово-красные иглы	1:2	71°
2	Хинон	<i>p</i> -хлорфенол	Желтовато-оранжевые иглы	1:1	85°
3	Хинон	<i>p</i> -хлорфенол	Темные коричнево-красные иглы	1:2	72°
4	Хинон	<i>m</i> -бромфенол	Красновато-розовые иглы	1:1	77°
5	Хинон	<i>m</i> -бромфенол	Темнокоричневые иглы	1:2	62°
6	Хинон	трихлорфенол	Оранжевые тонкие иглы	1:4	43,5°
7	Хинон	трибромфенол	Желтые мелкие иголки	1:4	85°
8	Хинон	гидрохинон	Темнозеленые мелкие иголки	1:1	171°
9	Хинон	резорцин	Темновинные с зеленоватым отблеском иголки	1:1	90° (с раз.)
10	Хинон	пирокатехин	Темнокрасные с зеленым отблеском иголки	1:2	90° (с раз.)
11	Хинон	пирогаллол	Черные иголки	3:4	78°
12	Хинон	флороглюцин	Кирпично-красные кристаллики	3:2	103°
13	Хинон	<i>p</i> -крезол	Гранатово-красные иглы	1:2	62°
14	Хинон	<i>o</i> -крезол	Гранатово-красные пластинки почти квадратные	1:2	64°
15	Хинон	<i>m</i> -крезол	Гранатово-красные продолговатые пластиночки	1:2	33°
16	Хинон	дибромкрезол	Оранжево-желтые мягкие иголки	1:2	39°
17	Хинон	α -нафтол	Темнокоричневые кристаллы	1:2	120° (с раз.)
18	Хинон	β -нафтол	Коричневые кристаллы	1:2	82°

Комплекс хинона с трибромфенолом

Комплекс имеет вид мелких желтых игольчатых кристаллов. Плавится без разложения при 85°. Кристаллы легко обесцвечиваются на воздухе, превращаясь в трибромфенол. Легко растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, спирте, эфире, ацетоне. Разлагается водой.

Комплексная природа соединения подтверждается разложением на хинон и трибромфенол и переходом в фенохинон при действии паров фенола. Анализ указывает на состав $C_6H_4O_2 \cdot 4C_6H_2Br_3O$.

Содержание хинона вычислено 7,55%, найдено 7,55%.

Содержание брома вычислено 67,02%, найдено 66,75%.

Комплекс хинона с 1, 2, 4-дибромкрезолом

Оранжево-желтые мягкие иголки с т. пл. 39°. Растворяется с желтым окрашиванием в тех же растворителях. Разлагается водой. На воздухе легко разлагается на компоненты. С парами фенола переходит в фенохинон.

Анализ привел к формуле $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_2Br_2OH$.

Содержание хинона вычислено 16,89%, найдено 17,01%.

Содержание брома вычислено 24,93%, найдено 25,57%.

Комплекс хинона с мета-крезолом

Гранатово-красные продолговатые пластиночки с т. пл. 39°. На воздухе комплекс возгоняется без разложения. Растворяется с желтовато-зеленым окрашиванием в бензоле, ксилоле, спирте, эфире, ацетоне. В хлороформе показывает сильную зеленую флуоресценцию. Определение хинона привело к формуле $C_6H_4O_2 \cdot 2CH_3C_6H_4OH$. Содержание хинона вычислено 33,33%, найдено 33,48%.

Отрицательный результат в наших опытах дали: дибензил, нафталин, антрацен, фенантрен, аценафтен, бензил, бензойная и салициловая кислоты, дибензилсульфид, метадинитробензол, три изомерных нитрофенола, 2,4-динитрофенол, α -нитронафталин, азобензол. Из этих соединений для фенантрена и аценафтена комплексообразование с хиноном доказано термическим и колориметрическим методами, для дибензилсульфида—термическим анализом и для антрацена—колориметрическим [1]. Реакции кристаллов этих четырех соединений, вероятно, препятствуют особенностям кристаллической структуры.

Кинетическое исследование

Для ряда изученных нами соединений было проведено определение скорости реакции с парами хинона. В этих опытах были взяты только фенолы, не обладающие заметной летучестью при обыкновенной температуре.

Скорость реакции определялась по прибыли веса фенола. Опыты продолжались до 48 суток при средней температуре 13°, с колебаниями от 10 до 15°. Для всех взятых веществ измерения проведены в одинаковых условиях.

Результаты даны в таблице 2.

Таблица 2

Продолжит. реакции в сутках	Выход комплекса с хиноном в %						
	α -нафтол	β -нафтол	пирокатехин	резорцин	гидрохинон	пирогаллол	флороглюцин
3	17,63	11,20	8,02	5,20	5,19	12,40	0,42
6	35,40	30,00	18,79	10,36	9,90	24,29	0,89
8	48,28	38,72	25,18	12,15	12,18	29,84	0,96
10	60,54	47,83	31,18	12,32	12,42	33,82	1,32
15	72,80	65,52	36,68	12,49	12,57	37,80	1,50
20	94,83	75,00	49,71	12,57	12,65	40,45	1,70
23	99,62	93,89	58,47	12,57	12,65	43,64	1,80
25	100,00	97,57	59,68	13,15	12,89	46,29	1,80
27		100,00	64,03	13,15	12,89	50,27	1,80
30			69,78	14,08	12,89	57,29	1,80
32			73,74	14,08	12,89	61,14	1,80
34			77,83	14,08	12,89	62,07	1,80
38			83,07	14,20	12,89	63,00	1,98
41			87,80	15,25	13,36	69,50	1,98
44			93,55	15,67	13,36	74,14	1,98
46			97,76	15,92	13,36	76,59	2,39
48			100,00			78,43	

Как показывает таблица, из семи перечисленных фенолов наибольшей реакционной способностью по отношению к хинону обладает α -нафтол, затем следуют в порядке убывания активности β -нафтол, пирокатехин, пирогаллол, резорцин, гидрохинон, флороглюцин. За 25 суток, в течение которых α -нафтол успел прореагировать на 100%, другие перечисленные здесь фенолы прореагировали на 97%, 60%, 46%, 13%, 12,9%, 1,8%.

При остальных фенолах, благодаря их большей летучести, точных определений не удалось провести. Однако приблизительные наблюдения все-таки были сделаны. У пара-крезола и несколько менее активного C_6H_5OH превращение в комплекс заканчивалось приблизительно за 6 суток. Дальше следовали пара-хлорфенол, дибромкрезол, трибромфенол, трихлорфенол (время превращения около 10 суток).

Интересно, что между реакционной способностью фенолов по отношению к хинону и способностью их к электролитической диссоциации не замечается параллелизма. Наиболее активными оказались фенол и пара-крезол, обладающие более слабыми кислотными свойствами. Константа диссоциации фенола $K_{25}^{\circ} = 1.3 \cdot 10^{-10}$. Трихлорфенол имеет $K_{25}^{\circ} = 3,76 \cdot 10^{-8}$, а в реакцию комплексообразования с хиноном вступает значительно труднее фенола и легко вытесняется последним из комплекса. Нитрофенолы совсем не реагировали с хиноном.

Если сопоставить эти факты, то приходится считать возможным, что фенолы реагируют с хиноном не гидроксильным водородом, а кислородным атомом, т. е. проявляют электродонорную активность, а хинон функционирует, как акцептор, вероятно, углеродом карбонильной группы. Впрочем, в других случаях, например, при взаимодействии хинона с пикриновой кислотой, возможно и комплексообразование по другому типу, за счет водорода гидроксила и карбонильного кислорода, так как пикриновая кислота принадлежит к сильнейшим кислотам.

Заметим еще, что в наших опытах на скорость комплексообразования большое влияние оказывали внешние условия, специфические для реакций между твердыми веществами и газами. Комплексообразование в несколько раз ускорялось при тонком измельчении вещества, особенно с механическим перемешиванием в ходе процесса. Сильно влияло выкачивание воздуха. Выше уже говорилось о значении кристаллической структуры. В кристалле мы имеем не отдельные молекулы, а большую совокупность молекул, определенным образом связанных друг с другом, что неизбежно должно сказаться на химических свойствах.

Выводы

1. При исследовании комплексообразующих систем в органической химии большую пользу приносит метод, основанный на реакции паров летучего вещества с кристаллами нелетучего. Этот метод дает возможность синтезировать даже такие комплексные соединения, которые не могут быть получены другими способами, а иногда не могут быть даже обнаружены физико-химическим анализом.

2. Особенно удобен предлагаемый метод при изучении систем, в которых комплексообразование приводит к изменению окраски.

3. Недостатком метода является то, что возможность комплексообразования здесь зависит не только от состава и строения взятых веществ, но и от строения кристаллов. Это ведет иногда к тому, что вещества, способные к взаимодействию друг с другом в растворе, в данных условиях не вступают в реакцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколович В. Б. Термический анализ и колориметрическое исследование комплексообразующих систем, содержащих хинон. Изв. ТПИ, т. 77, стр. 164, 1953.
2. Valeur. Über die volumetrische Bestimmung der chinonderivate des Benzols. Chem. Zbl. II, s. 906, 1 99.
3. Vaubel. Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen. Berlin 102 Bd II, s. 24).