

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИСТОЙ И ХЛОРНОЙ МЕДИ С БЕНЗОНИТРИЛОМ

О. А. ВАРТАПЕТЯН и О. А. ЧАЛТЫҚЯН*

Спектр поглощения бензонитрила меняется в присутствии солей меди: Cu(I) и Cu(II) .

Была обнаружена полоса поглощения, характерная для Cu(II) в области длин волн $\lambda = 470\text{--}480$ м.мк. Она может быть отнесена к образованию комплекса $\text{CuCl}_2\text{--}$ бензонитрил.

В химии полимеров большое место отводится несовершенным комплексам, как инициаторам или катализаторам полимеризации. Например, комплекс ацетонитрила с хлористым цинком $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NCCH}_3$ (образуя свободные радикалы) инициирует полимеризацию нитрила [1]. В работе, выполненной недавно [2], приведены результаты изучения комплекса двухвалентного палладия с бензонитрилом: $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ как катализатора при эмульсионной полимеризации виниловых производных (стирол, метилметакрилат и т. д.). Как известно, хлористая медь применяется в качестве катализатора при димеризации ацетилена [3].

С целью нахождения новых катализаторов нам показалось интересным рассмотреть возможности образования комплексов между нитрильной группой и солями одно- и двухвалентной меди.

По имеющимся у нас сведениям, координационному соединению ацетонитрила с нитратом Cu(I) ; $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}]^0$, которое выделяется в кристаллическом виде, посвящена только одна работа [4]. Это соединение в воздухе быстро разрушается в результате окисления Cu(I) . Согласно Моргану [4], хлористая медь также соединяется с ацетонитрилом, образуя соединение $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, неустойчивое на воздухе.

В настоящей работе спектрофотометрически изучено взаимодействие бензонитрила с солями меди (I). Обнаружено, что лишь в случае двухвалентной меди образуется устойчивое соединение.

Экспериментальная часть

Бензонитрил получен дегидратацией бензамида при помощи пятиоксида фосфора; вещество очищалось тремя последовательными пере-

* В экспериментальной работе принимала участие Дж. К. Саакян.

гонками в вакууме в присутствии небольшого количества агента дегидратации (например, P_2O_5). Чистый продукт получается в бесцветном виде, с коэффициентом преломления для желтой линии натрия, равным 1,528 при 21°C.

Хлористая медь получалась восстановлением хлорной меди ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) при нагревании с концентрированной HCl в присутствии медного порошка. Полученный продукт промывался двухпроцентной уксусной кислотой до полного обесцвечивания промывающей жидкости, затем безводным спиртом и эфиром. Полученный белый порошок медленно зеленеет при соприкосновении с воздухом, если в нем содержится незначительное количество воды.

Хлорная медь, использованная в настоящей работе, была абсолютно свободна от воды. (Соль, содержащая воду, не растворяется в бензонитриле). В виде коричневого порошка хлорная медь была получена дегидратацией дугидрата нагреванием в струе газообразного HCl , при 140—150°C.

Изучение растворов хлористой и хлорной меди в бензонитриле производилось спектрофотометрически в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Использовался электронный спектрофотометр СФ-4.

Растворы $Cu(I)$ (концентрация насыщения $\approx 0,2$ М $Cu(I)$), на воздухе медленно желтеют. Добавление восстановителя (медный порошок) обесцвечивает их, но через некоторое время растворы снова желтеют*.

Фотометрическое исследование производилось в атмосфере азота для исключения окисления $Cu(I)$. Растворы готовились в закрытом пространстве в атмосфере циркулирующего чистого азота и вливались в цилиндрические кюветы (с подвижными кварцевыми пластинками), которые герметически закрывались. Толщина кювета 1 см.

Хлорная медь растворяется в бензонитриле с большим трудом, и полученные растворы имеют золотистую окраску, которая со временем не меняется. В этом случае вышеупомянутые предосторожности не нужны. Для спектрофотометрических исследований использованы кюветы, имеющие форму параллелепипеда с расстоянием между кварцевыми стенками в 1 см.

Спектр поглощения раствора хлористой меди в бензонитриле. Кривые оптической плотности D , в зависимости от длины волны λ , приведены на рисунках 1, 2 и 3, соответственно для концентраций $Cu(I)$ 0,05 М, 0,1 М и 0,2 М.

Для установления изменений спектра во времени измерения поглощений повторялись через каждый час (кривые I, II, III, рис. 1, 2, 3). В растворе с концентрацией 0,2 М (которая соответствует насыщению) в течение измерений медленно образовывался осадок белых кристаллов однохлористой меди, что не дало возможности

* С течением времени эти растворы чернеют и становятся вязкими. Возможно, это явление связано с тримеризацией нитрила в присутствии $Cu(I)$.

проследить изменение спектра во времени. На каждом рисунке показана также кривая поглощения чистого бензонитрила.

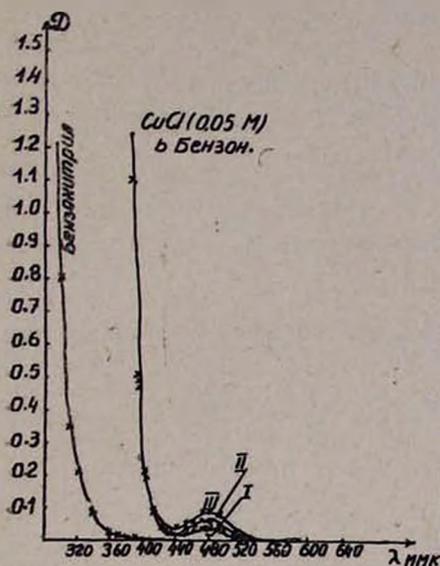


Рис. 1.

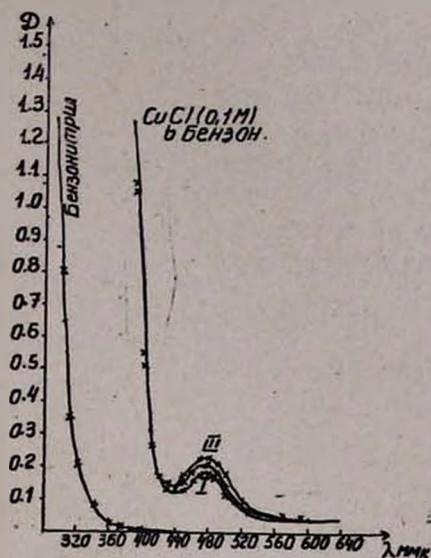


Рис. 2.

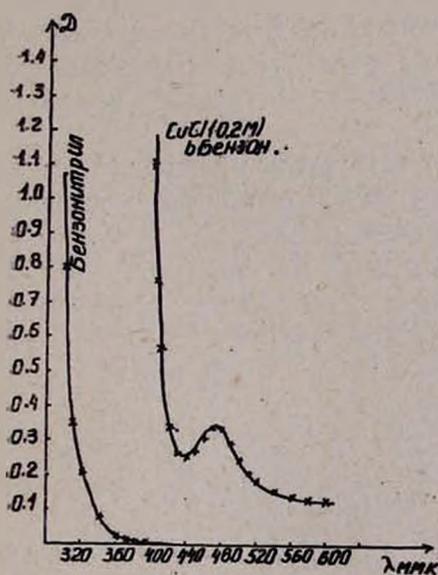


Рис. 3.

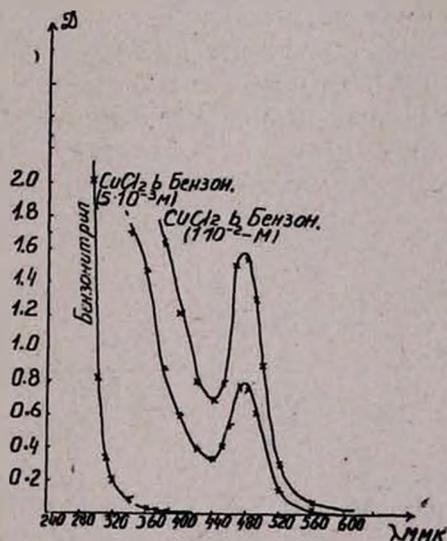


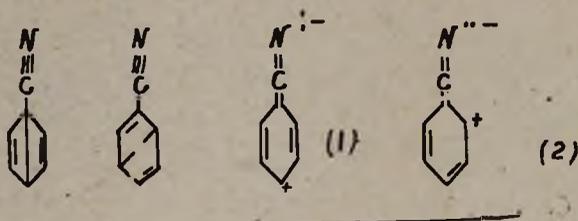
Рис. 4.

Спектр поглощения раствора хлорной меди в бензонитриле. Кривые оптической плотности D , в зависимости от длины волны λ , приведены на рисунке 4, соответственно для концентраций 0,005 М и 0,01 М $Cu(II)$. С течением времени спектры не меняются.

На всех кривых, приведенных в работе, можно заметить наличие одной полосы поглощения между $\lambda = 470$ мкм и 480 мкм. В случае Cu(I) оптическая плотность в максимуме поглощения увеличивается с течением времени, вероятно, в результате окисления одновалентной меди в двухвалентную (рис. 1 и 2). Максимум кривых на рисунке 4 (Cu(II)) выражен намного ярче и не меняется по величине (во времени).

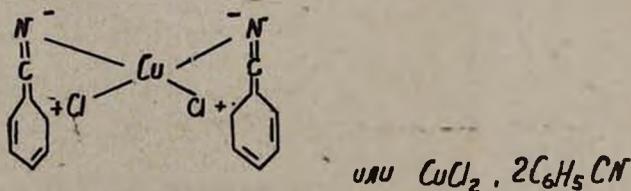
Модификация спектра поглощения бензонитрила и наличие в области 470—480 мкм полосы сильного поглощения в присутствии Cu(II) может происходить из-за образования определенного соединения бензонитрила и хлорной меди.

Для бензонитрила: $\text{NC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ принимают следующие резонансные формулы Полинга [5].



Свободные парные электроны атома азота (донор) захватываются ионами меди (акцептор), и образованная связь довольно стабильна для осуществления характеристического электронного перехода в области 470—480 мкм (видимый спектр).

Принимая, что донор-азот несет отрицательный заряд (формула (2)), а медь — положительный двухвалентный ион, можно написать формулу комплексного соединения в виде



согласно четырехкоординационной связи меди и аналогично комплексному соединению палладия (II) [6]: $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

Обсуждение результатов

В наших условиях соединение одновалентной меди с бензонитрилом невозможно было изучить, т. к. мы не смогли избежать окисления Cu(I) в Cu(II).

Соединение бензонитрила и хлорной меди было идентифицировано при помощи явно выраженной полосы поглощения в области 470—480 мкм.

Полагаем, что комплексное соединение имеет состав: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Поскольку полоса поглощения в области 470—480 мкм является специфической для бензонитрила с Cu(II) , то это может иметь аналитическое применение. Аналогичный эксперимент, проделанный нами в ацетонитриле, показал, что в этом случае раствор поглощает в видимой и ультрафиолетовой областях спектра без максимума поглощения.

Вероятно, сопряжение ароматического ядра с нитрильной связью облегчает смещение электронов в сторону акцептора, и это вызывает характерную для соединения бензонитрила с CuCl_2 полосу поглощения, которая отсутствует в случае ацетонитрила.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 31 I 1966:

ՄԻԱՎԱԼԵՆՏ ԵՎ ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԲՆԵՋՈՆԻՏՐԻԼԻ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱՅՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Օ. Հ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նիտրիլները և Cu(I) և Cu(II) -ի կոմպլեքսները շատ քիչ են ուսումնասիրված: Կլանման սպեկտրաֆոտոմետրիայի միջոցով մեզ հաջողվել է հայտնաբերել Cu(II) -ի քլորիդի և բենզոնիտրիլի մի կոմպլեքս միացություն, որի կլանման առավելագույնը գտնվում է $\lambda = 470-480$ մմլ ալիքային երկարություն տիրույթում:

Սպեկտրաֆոտոմետրիկ չափման միջոցով բենզոնիտրիլի մեջ հնարավոր է հայտնաբերել մինչև $1/2$ մգ Cu(II)/լ :

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Исаков, Э. В. Звонкова, ДАН СССР, 145, 801 (1962).
2. R. S. Berger, E. A. Youngman, J. Pol. Sci., 2, 357 (1964).
3. О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948).
4. Н. Н. Morgan, J. Chem. Soc., 23, 2901 (1923).
5. B. Pullman, A. Pullman, Les théories électroniques de la Chimie Organique, Masson et Cie, Paris, 1952.
6. M. S. Karasch, R. S. Seyler, Franck R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 60, 882 (1938).