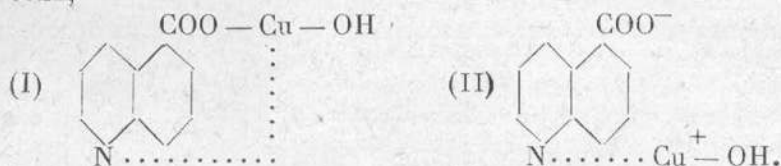


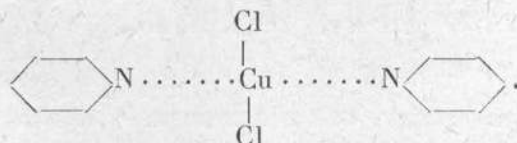
А. В. АБЛОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ ДИПОЛЬНЫЕ СОЛИ*

В 1881 г. Шлоссер и Скрауп [1] описали основную медную соль хинолин-5-карбоновой кислоты $(C_9H_6NCOO)CuOH \cdot 2H_2O$. Эта соль кристаллизуется в сине-фиолетовых иголочках, в безводном состоянии она темносинего цвета. Аномальный цвет этой соли указывает на то, что медь присоединена побочной валентностью к азоту. По стереохимическим соображениям для этой соли невозможно принять циклическую структуру (I); т. е. ее нельзя рассматривать, как обычную внутреннюю, комплексную соль;

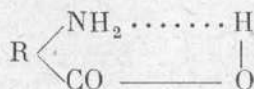


Как показали Чугаев и Сербин [2] в 1910 г. образование цикла во внутренних комплексных солях подчиняется тем же закономерностям, что и образование органических циклов, т. е. внутрикомплексные соли могут образоваться лишь в том случае, если цикл будет пяти- или шестиатомным. Удвоенная формула для этой соли (две наложенных одна на другую молекулы) также мало вероятна, ибо экспериментально доказано, что медная соль пиколиновой кислоты, а также и дипиридинат хлорной меди $CuCl_2 \cdot 2Py$ имеют копланарную конфигурацию, причем в последнем соединении циклы пиридина расположены почти точно в плоскости четырех ковалентностей меди [3]:



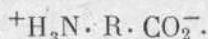
В 1937 г. [4] я предложил для основной медной соли хинолин-5-карбоновой кислоты дипольную формулу (II), аналогичную строению беттаинов.

Как известно, Лей [5,6] еще в 1909 г. обратил внимание на то, что аминокислоты необходимо рассматривать как внутрикомплексные соли водорода:



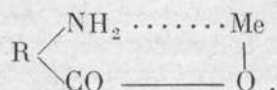
* Доложено третьему Советанию по химии комплексных соединений 16 ноября 1944 г. в Москве.

Бьеррум в 1923 г. [7] показал, что в водном растворе аминокислоты являются не нейтральными молекулами, а ионами, несущими одновременно и положительный и отрицательный заряды:

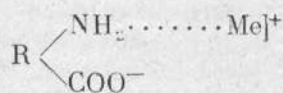


Пфейффер [8] в 1922 г. предложил такую дипольную структуру для бетаинов в твердом состоянии. Этот автор обратил внимание на то, что многие свойства бетаинов, как то: их высокая точка плавления, нелетучесть и т. д., не могут быть объяснены без допущения наличия электростатических сил между отдельными молекулами в кристаллах.

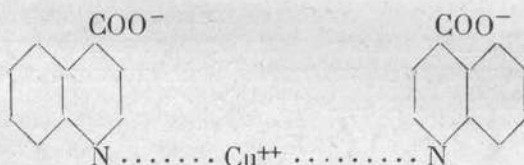
Лей [9] впервые в 1924 г. сделал вывод, что принятие подобных структур для аминокислот должно повести к частичному изменению принятых формул строения для внутрикомплексных солей. Единственная возможная формула для типичных солей этого рода (например, гликоколята меди), будет



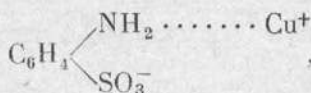
В частности, явления изомерии говорят за принятие этой циклической формулы. Все же можно было бы предположить для некоторых комплексных солей структуру



аналогичную структуре аминокислот. Это были бы гетерополярные соли, диссоциированные внутри молекулы. Согласно Лейю, медная соль хинолин-4-карбоновой (цинхониновой) кислоты, которая имеет аномальную сине-фиолетовую окраску, должна быть формулирована подобным образом:



В 1936 г. Пфейффер [10] развил свои идеи относительно строения бетаинов и пришел к выводу, что для медных солей аминокислотсульфоновых кислот (орто-, мета- и пара-) надо принять дипольную структуру



аналогичную бетаинам, почему он и назвал их бетаиноподобными комплексными солями. В частности, сульфоновые кислоты некоторых ароматических диаминов (например, 1,8-нафтилендиамина) образуют очень красивые соли аномального цвета, принадлежащие к этому ряду.

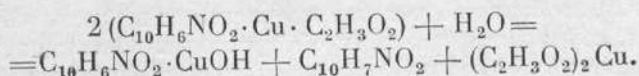
Разобценность положительных и отрицательных зарядов в комплексных солях была строго доказана в работах о платогликоколятах А. А. Гринбергом. Особенно четко мысль о разобценности зарядов в комплексе

развита в работе А. А. Гринберга и Л. М. Волштейна, опубликованной в 1937 г. [11].

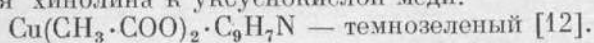
Для обоснования предложенной дипольной формулы для основной медной соли хинолин-5-карбоновой кислоты я не мог предпринять физико-химического изучения по причине ее нерастворимости в воде и в других сольвентах. Оставалось изучить более подробно соль и приготовить аналоги ее.

При смешивании водных растворов хинолин-5 карбоната аммония и уксуснокислой меди образуется вначале объемистый голубоватый осадок нейтральной медной соли хинолин-5-карбоновой кислоты. Однако эта соль нестойка в том растворе, где она образовалась. Если рН этого раствора больше 5, то нейтральная соль переходит постепенно в основную фиолетовую соль. Напротив, в концентрированных растворах уксуснокислой меди при $\text{pH} \leq 5$ имеет место образование зеленого кристаллического вещества, которое является смешанной солью кислот уксусной и хинолин-5-карбоновой, отвечающей формуле $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CO}_2)\text{Cu} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

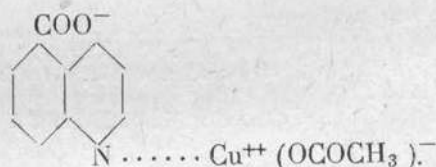
Последняя соль в присутствии чистой воды или в среде, рН которой больше 5, превращается в фиолетовую основную соль по уравнению:



Зеленый цвет этой смешанной соли подобен цвету продукта присоединения хинолина к уксуснокислой меди:

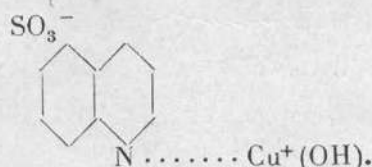


Смешанную соль кислот уксусной и хинолин-5-карбоновой следует рассматривать так же, как дипольную соль, и приписать ей структуру



Окольным путем, нагревая до 150° дипиридинат медной соли хинолин-5-карбоновой кислоты $[\text{CuPy}_2](\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{COO})_2$, удается получить нейтральную медную соль $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{COO})_2$, которая представляет собой порошок обычного для медных солей зеленого цвета. Водю она разлагается на свободную кислоту и основную фиолетовую медную соль.

Мною были подвергнуты изучению также медные соли трех изомерных хинолин-сульфоновых кислот (сульфогруппы в положениях 5, соответственно 6 и 8). Основная медная соль хинолин-6-сульфоновой кислоты $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} - \text{SO}_3 - \text{Cu}(\text{OH}) \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в темнозеленых призмах. Ее следует рассматривать также как комплексную дипольную соль и приписать ей структуру:



Нейтральная соль этой кислоты $(\text{C}_9\text{H}_6\text{N} - \text{SO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет обычный для медных солей светлозеленый цвет.

Согласно Пфейфферу [8, 13], аминокислоты и бетаины, т. е. дипольные соединения, в кристаллическом состоянии должны иметь молекулярную решетку в том смысле, что каждая точка решетки занята одной молекулой аминокислоты или бетаина. Но так как эти молекулы являются в то же время диполями, несущими на двух концах противоположные электрические заряды, то между соседними молекулами должны проявляться сильные электростатические силы, что сообщает этим кристаллам свойства ионной структуры, например, нелетучесть.

Действительно, изучение кристаллической решетки гликоколя, произведенное, в частности, Китайгородским [14] и Альбрехтом и Кори [15], подтвердило это предположение Пфейффера. Кристалл гликоколя состоит из непрерывной цепи диполей, причем положительный конец одного диполя притягивает отрицательный конец другого.

Подобную же структуру должны иметь и кристаллы комплексных дипольных солей. Характерной чертой этих солей является то, что между заряженными частями: $-\text{COO}^-$ (соответственно $-\text{SO}_3^-$) и $\text{Cu}(\text{OH})^+$ существует химическая связь, но эти две группы принадлежат различным химическим молекулам.

Дипольные комплексные соли заслуживают более детального изучения. Во-первых, необходимо расширить число их представителей и выяснить факторы, обуславливающие их образование. Очевидно, что не все кислоты, образующие бетаины, способны давать дипольные комплексные соли, как это доказано на примере трех хинолинсульфоновых кислот. Во-вторых, необходимо подтвердить это предполагаемое их строение. Здесь, мне кажется, единственная помощь может прийти со стороны структурного рентгеновского анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Schlosser A. u. Skraup Z. Monatsh. f. Chem., **2**, 518 (1881).
- Чугаев Л. и Сербин Е. С. г., **151**, 1361 (1910).
- Cox E. G., Sharratt E., Wardlaw W., Webster K. C. J. Chem. Soc. (London), **129** (1936).
- Ablov A. Bull. Soc. Chim. France, V, **4**, 1220 (1937).
- Ley H. Ber., **42**, 359 (1909).
- Ley H. Ber. **48**, 83 (1915).
- Vjerrum N. Z. physik. Chem., **104**, 147 (1923).
- Pfeiffer P. Ber., **44**, 1762 (1922).
- Ley H. Ber., **57**, 1707 (1924).
- Pfeiffer P. Z. anorg. allg. Chem., **230**, 97 (1936).
- Гринберг А. А. и Волштейн Л. М. Изв. АН. СССР, сер. хим., **1** (1937).
- Vorsbach E. Ber., **23**, 435 (1890).
- Вернер А. Новые воззрения в области неорган. химии. Лг., 308 (1935).
- Kitaygorodsky A. Acta physicochim. URSS, **5**, 749 (1936).
- Albrecht A. a. Corey R. B. J. Am. Chem. Soc., **61**, 1087 (1939).