

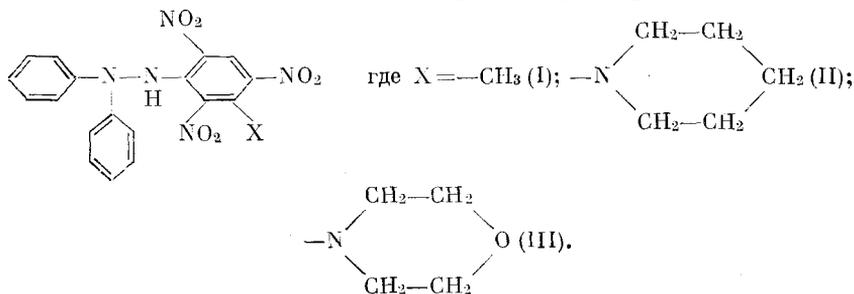
Р. О. МАТЕВОСЯН, А. Г. МУРАДЯН, А. К. ЧИРКОВ

**О КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ α , α -ДИФЕНИЛ-
 β -2,4,6-ТРИНИТРО-5-МЕТИЛФЕНИЛГИДРАЗИНА
В РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 7 VI 1971)

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что комплексы пентафторфенил-фенилпикрил-гидразина с амином при растворении в органических растворителях сохраняют параметры кристаллической решетки полиморфных структур твердофазного состояния. В связи с этим представляло интерес исследование зависимости реакционной способности гидразинов от их структуры в растворе при образовании комплексов с амином типа к.п.з.

В качестве объектов исследования были выбраны производные α , α -дифенил- β -2,4,6-тринитрофенил гидразина (ДФПГ), содержащие в пикрильном остатке заместители электронодонорного характера.



Синтез этих соединений описан ранее ^(2, 3). При пропускании газообразного аммиака через растворы этих гидразинов, аналогично результатам работы ⁽⁴⁾, в случае гидразинов II, III образуются кристаллические комплексы почти черного цвета, состав которых по данным анализов соответствует 1Г : 1NH₃. Что касается гидразина I, то он ведет себя несколько иначе. В бензоле даже при длительном пропускании аммиака (2 часа) видимых изменений в растворе не наблюдается. В ацетоне, дихлорэтаноле и этаноле происходит углубление окраски без выделения кристаллического осадка. Можно было предположить, что ацетон, этанол и дихлорэтан катализируют процесс комплексообразования, а бензол нет. Однако кристаллический гидразин I, содержащий бензол 1 : 1 (Ia), в отличие от гидразина, не содержащего растворитель, при пропускании газообразного аммиака быстро образует комплекс черного цвета. Этот факт уже исключает каталитическую роль растворителя.

Если же рассматривать растворы гидразина I в используемых растворителях как системы, в которых гидразин имеет структуру, близкую к кристаллическому состоянию, то отсутствие комплексообразования в бензоле следует оценивать как результат сохранения в растворе первоначальной структуры твердофазного состояния, а образование комплексов гидразина I в ацетоне, спирте и дихлорэтаноле можно связать с перестройкой первоначальной нереакционной структуры кристаллического состояния в реакционноспособную структуру под влиянием упомянутых растворителей. В та-

ком случае, по-видимому, можно было надеяться получить такую структуру гидразина I в бензоле (путем растворения различных полиморфных структур гидразина I), которая оказалась бы реакционноспособной в реакции комплексообразования с аммиаком в бензоле.

Для этого были взяты кристаллический гидразин, не содержащий растворитель (I), гидразин, содержащий бензол 1 : 1 (Ia), гидразин, содержащий диметилформамид (Iб), гидразин, полученный разложением аммиачного комплекса под вакуумом (Iв) и гидразин Iв, кристаллизованный из диметилформамида (Iг). Из этих 5 образцов в кристаллическом состоянии только I не образует комплекса с аммиаком, остальные же при пропускании аммиака скоростью 10 л/час в течение 5—7 мин. образуют комплексы состава $1Г : 1NH_3$. Однако при растворении этих пяти образцов гидразина в бензоле ($1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л) только гидразин Iг образует комплекс с аммиаком при концентрации 10^{-2} мол/л того же состава. Тот же образец при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л не дает комплекса даже при длительном пропускании аммиака.

Если учесть тот факт, что гидразин I в бензольных растворах, содержащих диметилформамид в каталитических количествах, не образует комплекса с аммиаком, то есть основание полагать, что при кристаллизации Iв из диметилформамида образуется изморфная структура гидразина (Iг), способная в бензоле образовывать комплекс с аммиаком, но не при любой концентрации. Исходя из полученных данных, можно предположить, что комплексообразование гидразина I связано с особенностью строения этого вещества в растворе. Иначе говоря, при концентрации бензольного раствора $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л структура гидразина I является реакционноспособной, а при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л она иная, и в силу этого обстоятельства не реакционноспособна.

Для проверки высказанного предположения использовались растворы гидразина Iв. Оказалось, что этот гидразин с аммиаком не образует комплексов и при концентрациях бензольного раствора $3 \cdot 10^{-1}$ мол/л, скорости пропускания 10 л/час, и при разбавлении $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Раствор же, полученный концентрированием разбавленного бензольного раствора гидразина Iв под вакуумом без нагрева от $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л до исходной концентрации $3 \cdot 10^{-1}$ мол/л, оказался реакционноспособным. При пропускании аммиака через этот раствор со скоростью 10 л/час в течение 15 мин. образуется кристаллический комплекс почти черного цвета с 98% выходом состава $1Г : 1NH_3$. Таким образом, растворы одинаковой концентрации одного и того же продукта в зависимости от пути получения самого раствора оказались совершенно различными по реакционной способности.

На основании полученных данных, можно заключить, что не только при растворении комплексов гидразинов I, но и для чистых гидразинов имеет место либо изменение, либо сохранение структуры кристаллического состояния. Вместе с тем есть основания считать, что реакционная способность гидразинов в реакции комплексообразования с аммиаком задается не только особенностями молекулярного строения вещества, но и кристаллографической структурой вещества в растворе.

Работы в этом направлении продолжаются.

Институт химии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
2 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. О. Матевосян, В. Н. Панкратов, С. И. Алямовский, ДАН, 196, № 2 (1971). ² Л. И. Сташков, Р. О. Матевосян, Журн. орг. хим., 1, в. 3, 556 (1965). ³ Л. И. Сташков, Р. О. Матевосян, ЖОХ, 34, в. 12, 4057 (1964).