

И. А. ПРОКОПЬЕВА, В. Д. ГАЛЯМИНСКИХ, Г. А. АБАКУМОВ,
Р. О. МАТЕВОСЯН, А. К. ЧИРКОВ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 4 I 1972)

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что кристаллические комплексы пикрилгидразинон с аминами сохраняют свои параметры в растворах. На основании этого нам представилось возможным свойства иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксониперидин-1-оксида (I), кристаллизованного из различных углеводородов, рассматривать не как явление клатратизации, как это предполагалось в работе ⁽²⁾, а как явление полиморфизма данного радикала, вызванное различными условиями кристаллообразования. Для выявления этого вопроса нами были получены предполагаемые клатраты иминоксильного радикала путем кристаллизации его из гексана, гептана, октана и нонана. Некоторые параметры полученных продуктов приведены в табл. 1, из данных которой видно, что радикал, кристаллизованный из гексана, не меняет температуры плавления по сравнению с исходным, при кристаллизации же из гептана, октана и нонана изменяется

Таблица 1
Некоторые параметры радикала I, полученного из различных растворителей

Растворитель	Т. пл., °C	Цвет и форма кристаллов	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
Бензол	36	Темно-оранжевые иголки	—	—	—	—	—	—
Гексан	46	Темно-оранжевые иголки	63,87	9,72	8,24	63,56	9,41	8,24
Гептан	48	Оранжевые иголки	63,36	9,68	8,40	63,56	9,41	8,24
Октан	52	Желто-оранжевые иголки	63,18	9,65	8,31	63,56	9,41	8,24
Нонан	54	Светло-оранжевые иголки	63,77	9,79	7,95	63,56	9,41	8,24

окраска радикала и его температура плавления. Казалось бы, наличие факт клатратизации соединений I с приведенными выше растворителями ⁽²⁾. Однако после вакуумной сушки ($P_{\text{ост}} = 1-3$ мм рт. ст.) в течение 20—25 час. полученные продукты имели те же самые температуры плавления, что и исходные, не подвергнутые воздействию вакуума, и данные элементарного анализа этих соединений указывают на отсутствие включения растворителя в решетку радикала (см. табл. 1). Учитывая, что возможные различия в составе из-за небольшого числа молекул включенного растворителя могут быть за пределами чувствительности аналитического метода, были предприняты дальнейшие исследования, направленные на выявление причины изменения температуры плавления рассматриваемых образцов радикала в зависимости от природы растворителя. С этой целью были определены кристаллографические параметры образцов радикала I, кристаллизованных из гексана, гептана, октана и нонана рентгенографическими методами.

Рентгенограммы исследованных образцов получены по методу порошка в стандартной рентгеновской камере РКУ-114 М на характеристичном

CuK_α -излучении. Рентгенограммы отличаются высокой удельной плотностью линий в области малых углов отражений и отсутствием линий в области углов обратных отражений. В табл. 2 приводятся значения брэгговских углов и относительных интенсивностей отражений, определенных по максимумам кривых фотометрирования рентгенограмм. Кривые фотометрирования, полученные на скоростном микрофотометре G_1V_1 фирмы «Карл Цейс, Йена», приведены на рис. 1. На полиморфный характер образцов иминоксила I указывают и теплоты растворения последних в бензоле (определены с точностью 1—1,5%).

Радикал с т. пл. (°C)	36	48	52	54
Теплота растворения, ккал/мол	+4,5	+4,0	+3,6	+3,5

Из приведенных рентгенографических и термохимических данных следует, что при кристаллизации радикала I из гексана, гептана, октана и нонана образуется не четыре структуры, а всего три. Образцы, полученные из октана и нонана, практически не отличаются друг от друга не только температурой плавления, но и теплотами растворения и параметрами решетки. Известно, что клатраты существуют только в кристаллическом состоянии. При растворении их в растворителе, не образующем соединений типа клатратных, выделяют исходный продукт. Кристаллизуя же из гексана радикал, выделенный из гептана, октана и нонана, мы получили соединения с температурами плавления исходных радикалов. Следовательно, различия в свойствах иминоксильного радикала, наблюдаемые при выделении его из углеводородов, связаны с наличием различных структур радикала. Одновременно с этим показано, что при растворении радикала определенной структуры в гексане до концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ мол/л выделяемый радикал имеет температуру плавления исходного образца. Таким образом, процесс растворения полиморфных структур вещества — это не разрушение монокристалла до мономолекулярного состояния, а разрушение до системы вполне геометрически регулируемой и близкой по составу и строению к кристаллическому состоянию.

Гексан для полиморфных структур радикала I можно рассматривать как пассивный растворитель. Такие же растворители, как диоксан, спирт, вода, бензол приводят к нивелированию полиморфных структур, поэтому их можно рассматривать как активные к этим структурам.

В работе (1) отмечалось существование зависимости физических и физико-химических свойств от полиморфизма для аминных комплексов гидразина. Поэтому представляло интерес проанализировать различные спектры поглощения для полиморфных структур иминоксильного радикала. Были сняты спектры поглощения в видимой и у.-ф. областях для гексановых растворов радикала, и.к. спектры для кристаллических образцов и их растворов и спектры э.п.р. Практически не наблюдается зависимости между полиморфизмом радикала и его спектрами поглощения в видимой и у.-ф. областях. В случае спектров э.п.р. для образца, полученного из гексана, интенсивность кривой поглощения была почти в 1,5 раза меньше,

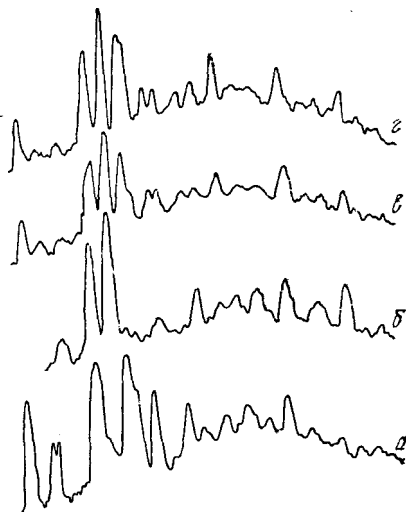


Рис. 1. Кривые фотометрирования дебаеграмм образцов иминоксильного радикала. а, б, в, г — модификации с температурами плавления 48°, 36°, 52°, 54° C соответственно

Таблица 2

Углы (G , град) и сравнительные интенсивности отражений *

№ линии на рентгенограмме	Т. пл. 36°		Т. пл. 48°		Т. пл. 52°		Т. пл. 54°	
	G	I	G	I	G	I	G	I
1	6,72	22	5,68	92	5,69	37	5,70	41
2	7,49	80	6,30	58	6,69	13	6,70	17
3	7,94	100	6,45	50	7,53	70	7,55	70
4	8,36	8	7,55	100	7,94	100	7,97	100
5	8,62	5	7,84	28	8,38	82	8,37	77
6	9,28	9	8,34	92	9,05	25	9,07	32
7	10,28	31	8,59	66	9,30	23	9,28	26
8	11,32	14	9,04	70	9,87	17	9,92	14
9	11,89	20	9,58	9	10,27	22	10,32	12
10	12,64	33	9,90	41	10,87	42	10,88	32
11	13,50	17	10,34	13	11,43	14	11,43	12
12	14,17	35	10,97	18	11,80	13	11,78	10
13	14,70	7	11,50	22	12,59	32	12,66	37
14	15,10	12	12,01	12	13,25	8	13,31	11
15	16,13	16	12,54	39	13,53	12	13,60	14
16	16,71	26	13,14	12	14,16	24	14,18	27
17	18,70	30	13,90	13	14,60	10	14,65	12

* Величины углов отражений определены с точностью $\pm 0,5\%$.

чем для образцов, выделенных из гептана, октана и нонана. Как показано выше, нивелирования полиморфных структур радикала в гексане не происходит. Очевидно, что существует определенная селективность в зависимости физических и физико-химических свойств от полиморфизма радикала как в кристаллическом состоянии, так и в растворах, и изучение этой зависимости является весьма сложной и самостоятельной проблемой.

Уральский научный центр
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
27 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. О. Матевосян, В. Н. Панкратов, С. И. Алямовский, ДАН, 196, 1182 (1971). ² Э. Г. Розанцев, Теоретич. и эксп. хим., в. 2, 286 (1966).