

УДК 547.556.541.127.8

ХИМИЯ

Г. А. ЕГИАЗАРЯН, Л. А. ПЕТРОВ, Л. А. ПЕРЕЛЯЕВА,
В. Д. ГАЛЯМИНСКИХ, Б. П. МАННАНИКОВ, А. К. ЧИРКОВ, Р. О. МАТЕВОСЯН

**О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ *n*-ПИКРИЛТОЛУИДИНА
И α -(БЕНЗТИАЗОЛИЛ-2)- α -ФЕНИЛ- β -ПИКРИЛГИДРАЗИНА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваяевым 20 III 1972)

Пикрилгидразины типа ДФПГ с газообразными аммиаком или триметиламином как в кристаллическом состоянии, так и в растворах образуют кристаллические комплексы с переносом заряда (к.п.з.) почти черного цвета ⁽¹⁾. Естественно было полагать, что комплексообразование в пикрилгидразинах протекает по акцепторной пикрильной группе этих соединений. Однако отсутствие реакции комплексообразования *n*-пикрилтолуидина (I) и α -(бензтиазолил-2)- α -фенил- β -пикрилгидразина (II) с аммиаком, третичными аминами указывает на то, что этот процесс не носит строго селективного характера и, возможно, реализуется в зависимости от строения кристаллической решетки акцепторной составляющей реакции комплексообразования.

Для выяснения этого вопроса была предпринята попытка получения полиморфных форм соединений I и II. Последние не удалось получить кристаллизацией вышеупомянутых соединений из различных растворителей. Однако в процессе синтеза в зависимости от условий проведения реакции (растворитель, температурный режим, концентрация реагентов) образуются различные формы соединений I и II. Взаимодействием кипящих концентрированных спиртных растворов *n*-толуидина или α -(бензтиазолил-2)- α -фенилгидразина ⁽²⁾ с тринитроанизолом и последующим медленным охлаждением реакционной массы получали пикрилтолуидин (Ia) или пикрилгидразин (IIa). Проведение реакции с разбавленными растворами реагентов и быстрое охлаждение реакционной массы приводят к образованию пикрилтолуидина модификации Ib или пикрилгидразина модификации IIб. Если же пикрирование *n*-толуидина проводили в бензоле, дихлорэтано или диоксано, то выделяли пикрилтолуидин в форме Iv.

Таблица 1

Соединение	Т. пл., °С	Цвет кристаллов	Найдено, %			Вычислено, %			H в диоксане, ккал/моль
			C	H	N	C	H	N	
Ia	171	Красный	48,91	3,31	17,41	49,05	3,14	17,61	+2,40
Iб	164	Оранжевый	49,26	3,48	17,51	49,05	3,14	17,61	+2,45
Iв	161	Желтый	48,98	3,25	17,80	49,05	3,14	17,61	+5,60
IIa	222	»	50,15	2,43	18,33	50,40	2,60	18,58	-6,0
IIб	176	Оранжевый	50,56	2,84	18,42	50,40	2,60	18,58	-0,2

Рентгенографические и термохимические исследования полученных продуктов Ia, Ib, Iв и IIa, IIб показали (рис. 1, табл. 1), что перечисленные формы соединений I, II различны по строению кристаллической решетки и теплотам растворения в диоксане (II). Учитывая, что элементарный состав Ia, Ib, Iв и IIa, IIб практически не отличается от элементарного состава соответственно пикрилтолуидина и α -(бензтиазолил-2)- α -

Фенил-β-пикрилгидразина, можно рассматриваемые соединения Ia, Ib, Iv и IIa, IIб считать полиморфными.

Естественно было полагать, что полиморфизм соединений I и II является функцией среды, из которой идет кристаллизация. Если процесс растворения кристаллического образца в том или ином растворителе завершается образованием раствора, в основе которого лежит сольватированная молекула растворенного вещества, то энергетическое состояние сольватированной молекулы задает параметры кристаллической фазы.

Однако, в случае соединений I и II не удается осуществить взаимных переходов форм Ia и Ib в Iv и IIa в IIб путем кристаллизации продуктов из растворителей, используемых при синтезе указанных соединений. Такой переход оказался возможным лишь в случае форм Ia, Ib. Медленным охлаждением концентрированных спиртовых растворов соединения I образуется форма Ia, при быстром охлаждении менее концентрированных растворов — форма Ib.

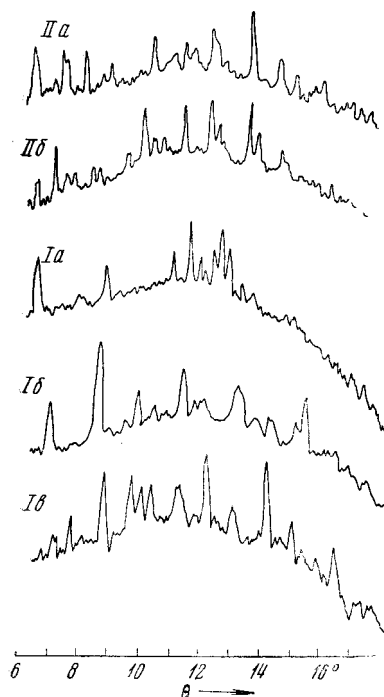


Рис. 1. Микрофотограммы дебаеграмм, полученных на характеристическом медном излучении

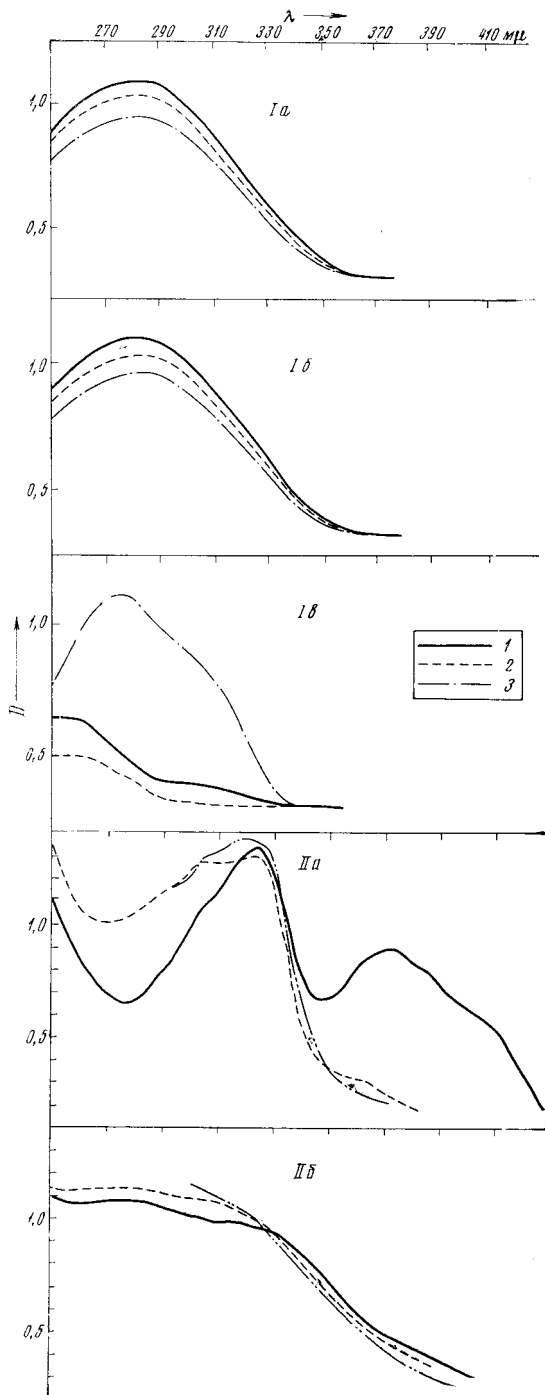


Рис. 2. Спектры поглощения. 1 — в спирте, 2 -- в бензоле, 3 — в дихлорэтане

На основании полученных данных можно полагать, что процесс растворения исследуемых соединений завершается образованием не молекулярного раствора, а геометрически регулируемой структуры растворенного вещества, принципиально близкой к структуре кристаллического соединения. Полиморфные модификации соединения I не образуют комплексов с аммиаком, третичными аминами. Соединение II взаимодействует с аминами, образуя комплексы, лишь в форме IIб. Это подтверждает предположение о зависимости комплексообразующей способности исследуемых соединений от их микромолекулярной структуры в растворах и кристаллическом состоянии.

Различная окраска полиморфных соединений Ia, Ib, полученных из спирта при различных режимах кристаллизации, и стабильность исследуемых образцов соединений I, II в растворах послужили поводом для исследования их электронных спектров поглощения в бензоле, спирте, дихлорэтаноле. Для этой цели использовали спектрофотометр марки Spekkord UV VIS. Концентрация растворов полиморфных пикрилтолуидинов Ia, Ib, Iv составляла $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л, полиморфных пикрилгидразинов (IIa, IIб) $5 \cdot 10^{-5}$ мол/л. Из рис. 2 следует, что модификации Iv и IIa, в отличие от других, проявляют явный сольватохромный эффект. Поэтому есть основания в нашем случае рассматривать явление сольватохромии как функцию полиморфизма.

Для выяснения возможного влияния водородной связи относительно «кислого» водородного атома пикриламиновой группы на свойства рассматриваемых полиморфных соединений в растворах были исследованы их и.к. спектры (табл. 2). Спектры снимались на спектрофотометре UR-20, образцы готовились на вазелиновом масле.

Оказалось, что характеристичные частоты поглощения валентных колебаний NH-групп соединения Ib, не проявляющего сольватохромного эффекта, и Iv, обладающего сольватохромией, составляют практически одну и ту же величину $3240-3250 \text{ см}^{-1}$. В то же время, для соединения

Т а б л и ц а 2

Частоты максимумов полос в и.к. спектрах полиморфных соединений
(ν , см^{-1})

Соединение	NH	Асим. NO_2	Сим. NO_2	N — $\text{C}_{аром}$
Ia	3322 сл.	1555 о. с.	Дублет 1358 с. 1337 с.	1280 о. с.
Iб	3250 сл.	1530—1520 о. с.	Дублет 1360 с. 1337 с.	1280 о. с.
Iв	3240 сл.	1530—1520 о. с.	Дублет 1363 с. 1323 с.	1285 с.
IIa	3345 сл. — ср.	1540 с.	Дублет 1340 с. 1320 с.	1298 — плечо
IIб	3234 сл.	1540—1522 о. с.	1337 о. с.	1305 с. 1280 с.

Ia, так же, как и Ib, не проявляющего сольватохромного эффекта, характеристичная частота поглощения NH сдвинута в коротковолновую область (3322 см^{-1}). Аналогичная картина имеет место и в случае бензтиазольных аналогов ДФПГ (IIa и IIб). Так, продукт IIa, обладающий сольватохромией, имеет характеристическую частоту поглощения NH-группы 3345 см^{-1} , т. е. в той же области, что и соединение Ia, не проявляющее сольватохромного эффекта. Анализ и.к. спектров исследуемых полиморф-

ных соединений не позволяет связывать их свойства с возможностью образований водородных связей. По-видимому, в образовании макромолекулярной структуры исследуемых полиморфных соединений в кристаллическом состоянии в растворах водородная связь пикриламинной группы не играет сколько-нибудь заметной роли.

Институт химии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
25 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. О. Матевосян, В. Н. Панкратов, С. И. Алямовский, ДАН, 196, № 2, 356 (1974). ² Л. А. Петров, Р. О. Матевосян, В. Д. Галяминских, Журн. орг. хим., 1, 1679 (1965).