

УДК 547.556.8 : 542.943 : 546.819-31

ХИМИЯ

И. Б. ДОНСКИХ, О. Б. ДОНСКИХ, А. А. ДАВЫДОВ,
Б. П. МАНАННИКОВ, Р. О. МАТЕВОСЯН, А. К. ЧИРКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ РАДИКАЛОВ ОТ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ИСХОДНОГО ГИДРАЗИНА

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 18 X 1972)

Известно, что в реакции комплексообразования гидразинов с аминами имеется определенная зависимость физико-химических свойств соединения как в твердом состоянии, так и в растворе от параметров решетки кристаллического образца (¹). Если предположить, что отмеченное явление

носит общий характер, то можно ожидать и наличие такой связи в реакции окисления гидразинов.

Целью настоящего сообщения было изучение зависимости свойств радикалов от структурных особенностей исходного гидразина в кристаллическом состоянии. Объектом исследования был взят N-карбазил-N-2,4,6-тринитро-5-хлорфениламин (I), полиморфные образцы которого были получены его кристаллизацией из спирта (Ia) и диметилформамида со спиртом (Iб). Методика получения гидразина (I) приведена в (²).

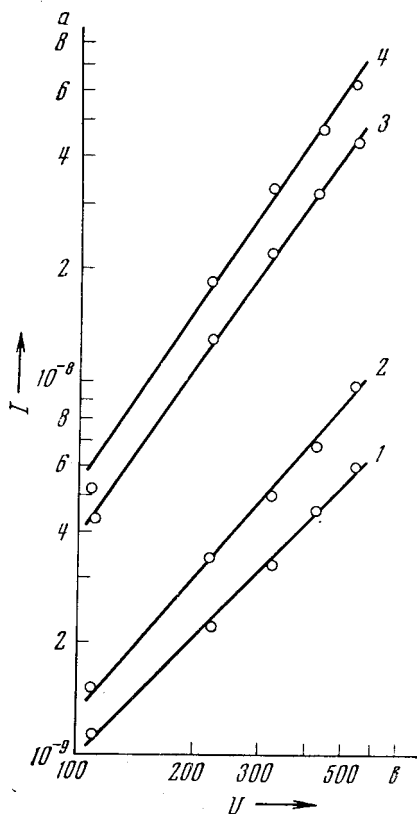
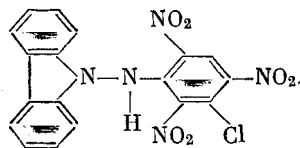


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики бензовых растворов гидразинов и радикалов, $C = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $t = 24 \pm \pm 0,1^\circ \text{C}$. 1 — Iб, 2 — Ia, 3 — IIб, 4 — IIа



Рентгенографическое исследование монокристаллов Ia, Ib показало идентичность кристаллографических параметров ($a = 9,14 \text{ \AA}$; $b = 14,19 \text{ \AA}$; $c = 16,59 \text{ \AA}$; $\beta = 124^\circ 30'$; $P2_1/K$), однако разная интенсивность рефлексов кфорограмм этих образцов (табл. 1) дает основание считать, что строение гидразинов Ia и Ib в кристаллическом состоянии разное. На различие структур этих соединений указывает и определение теплот их растворения в диоксане, а также различные вольт-

амперные характеристики бензовых растворов Ia и Ib (табл. 1, рис. 1).

Изучение вольт-амперных характеристик растворов полиморфных образцов гидразина I дает основание сделать вывод, что строение этих растворов разное, исходя из чего можно ожидать и различие свойств радикалов, полученных из различных модификаций гидразина I.

Для получения радикалов во всех случаях растворы гидразинов с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ мол/л встряхивались с 20-кратным избытком двуокиси свинца в течение 2 час. а затем выделялись из растворов действием пятикратного количества гептана. Как показал эксперимент, радикалы IIa, IIб, полученные в одних и тех же условиях из Ia и Ib в хлороформе, отличаются друг от друга физико-химическими свойствами.

В радиоспектроскопии известно, что один и тот же радикал, в зависимости от строения кристаллической решетки, обладает разным парамагнитным поглощением. Изучение парамагнитной восприимчивости IIa, IIб в твердом состоянии и в растворе показало различие в интенсивностях парамагнитного поглощения этих радикалов (рис. 2А). Если учесть, что единственным переменным при получении радикалов были макромолекулярные структуры исходных гидразинов, то можно сделать вывод о прямой связи между свойствами радикалов и полиморфизмом исходного гидразина. Такое явление зависимости свойств продукта реакции от особенностей макромолекулярного строения исходного вещества было нами названо «наследственностью». Различие кристаллических структур IIa и IIб как в твердом состоянии, так и в растворе подтверждается не только сравнением сигналов э.п.р., но и различием теплот растворения и вольт-амперных характеристик бензольных растворов исследуемых радикалов (рис. 1):

	Ia	Iб	IIa	IIб	IIIa	IIIб	IVa	IVб
Теплота растворения, ккал/моль $\pm 0,03$	-1,52	-1,30	-1,03	-0,83	-1,52	-1,52	-1,00	-1,00

Рентгенографическое исследование этих радикалов привело к аналогичным, как и для Ia, Ib, результатам.

Все изложенное дает основание сделать следующие выводы: свойства радикалов находятся в генетической связи с особенностями полиморфных структур исходного гидразина как в твердом состоянии, так и в растворе. Такая связь возможна только в том случае, если в растворе гидразины сохраняют принципиальные особенности строения твердой фазы, аналогично тому, как это было показано в работе (1).

Изучая влияние различных растворителей на свойства полиморфных образцов исследуемых соединений, мы столкнулись с тем фактом, что одни растворители нивелируют различие в свойствах этих образцов, а другие оставляют их неизменными. Исходя из этого растворители были условно

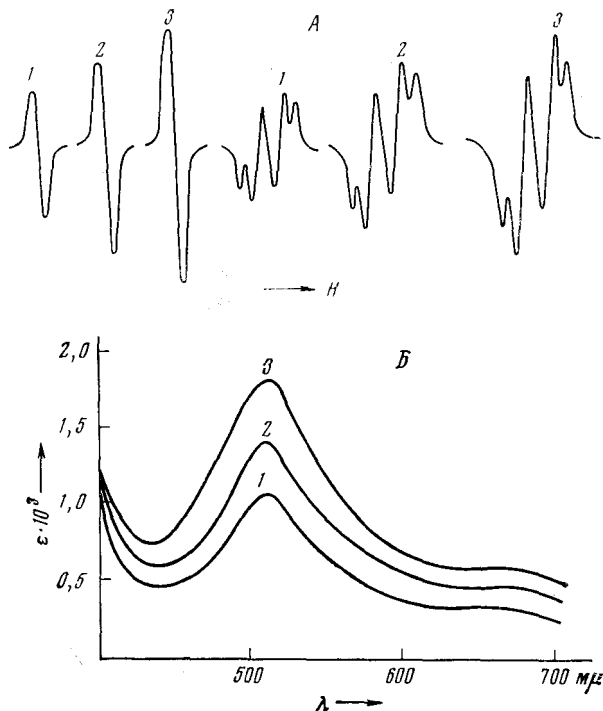


Рис. 2. Спектры э.п.р. (А) радикалов в твердом состоянии и растворов радикалов в хлороформе и электронные спектры поглощения (Б) растворов радикалов в CHCl_3 , $C = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л. 1 — IIa, IVa, IVб; 2 — IIб; 3 — Va, Vб

разделены на активные и пассивные. Как для гидразинов Ia и Ib, так и для радикалов IIa, IIb таким «пассивным» растворителем является хлороформ, «активным» же растворителем для Ia, Ib оказался дихлорэтан. Полученные из него образцы IIIa и IIIb имеют при одинаковых значениях кристаллографических параметров и равные интенсивности рефлексов кфорограмм, а также одинаковые теплоты растворения в диоксане (табл. 1). Радикалы IVa, IVb, полученные из хлороформных растворов

Таблица 1
Интенсивности рефлексов кфорограмм

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> _{Ia}	<i>I</i> _{Ib}
0	1	0	160	180
1	1	0	180	40
2	1	0	20	150
3	1	0	35	20
4	1	0	45	9

IIIa и IIIb, имеют одну и ту же интенсивность парамагнитного поглощения в твердом состоянии и в растворе (рис. 2).

Об условности деления растворителей на активные и пассивные говорит тот факт, что если дихлорэтан является активным по отношению к гидразинам Ia и Ib, то он же оказывается пассивным для радикалов IIa, IIb. Спектры э.п.р. этих радикалов в дихлорэтано и хлороформе практически одинаковы. В то же время окисление Ia и Ib в дихлорэтано приводит к получению радикалов Va, Vb, которые имеют одинаковые свойства (рис. 2).

Исследование радикалов методом электронной спектроскопии (рис. 2Б) также указывает на то, что и окраска вещества, по-видимому, является функцией строения фазы.

Институт химии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
25 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Панкратов, Р. О. Матевосян, С. И. Алямовский, ДАН, 196, № 2, 356 (1971). ² Л. И. Сташков, Р. О. Матевосян, ЖОХ, 1, в. 12, 1087 (1965).