

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ  
 $\alpha, \alpha$ -ДИФЕНИЛ- $\beta$ -2,4,6-ТРИНИТРО-5-МЕТИЛФЕНИЛГИДРАЗИНА  
 И СООТВЕТСТВУЮЩЕГО РАДИКАЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ  
 СОСТОЯНИИ И РАСТВОРАХ

И. Б. ДОНСКИХ, О. Б. ДОНСКИХ, Б. П. МАНАННИКОВ и Р. О. МАТЕВОСЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 25 III 1977

В работах [1, 2] было показано, что физико-химические свойства полиморфных образцов тризамещенных гидразинов и гидразилов зависят от особенностей строения этих соединений в кристаллическом состоянии и растворах. В продолжение этих работ предпринято изучение свойств полиморфных модификаций  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -2,4,6-тринитро-5-метилфенилгидразина (I) и  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -2,4,6-тринитро-5-метилфенилгидразида (II), содержащих у  $\alpha$ -атома азота вместо гетероциклического остатка фенильное кольцо. Как известно, кристаллизация органических соединений из различных растворителей является одним из наиболее простых и удобных методов получения полиморфных образцов. Мы использовали данный метод для получения полиморфных модификаций I. Кристаллизацией этого гидразина из смеси диметилформамида со спиртом в соотношении 1:5 был получен образец I<sub>1</sub>, из смеси дихлорэтана с циклогексаном (1:5)—I<sub>2</sub>, из смеси CCl<sub>4</sub> с циклогексаном (1:5)—I<sub>3</sub>. Теплоты растворения образцов I<sub>1</sub> и I<sub>2</sub> в бензоле оказались одинаковыми—4,4, а I<sub>3</sub>—5,1 ккал/моль. Эти данные дают основание предполагать, что образцы I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> имеют одинаковую кристаллическую решетку. Однако изучение электропроводности бензольных растворов I<sub>1</sub>—I<sub>3</sub> (рис. 1) позволяет считать, что эти образцы являются полиморфными. Кроме того, теплоты растворения радикалов II<sub>1</sub>—II<sub>3</sub>, полученных окислением I<sub>1</sub>—I<sub>3</sub> в ацетоне и выделенных в строго одинаковых условиях [2], существенно отличаются друг от друга. Теплота растворения II<sub>1</sub>—1,7, II<sub>2</sub>—2,6, II<sub>3</sub>—2,1 ккал/моль.

Различные спектры радиочастотного поглощения кристаллических радикалов II<sub>1</sub>—II<sub>3</sub> (рис. 2) дополнительно свидетельствует о полиморфизме данных образцов. Различие кристаллических структур радикалов II<sub>1</sub>—II<sub>3</sub> подтверждается и изучением электропроводности бензольных растворов этих соединений (рис. 3). Полученные результаты дают основание предположить, что явление полиморфизма присуще не только кристаллическому состоянию вещества, но и его растворам.

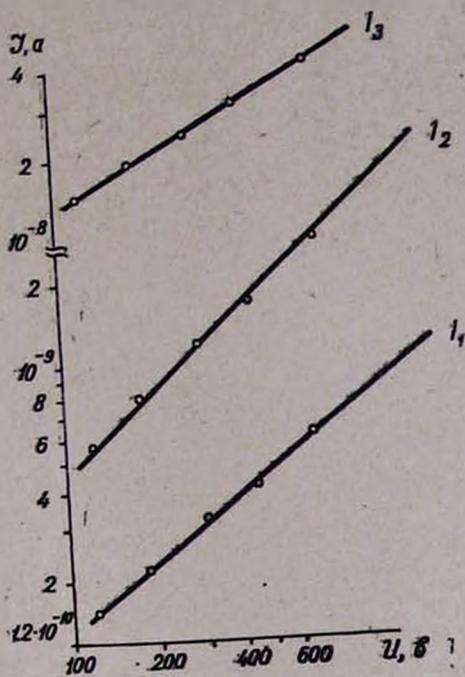


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики бензольных растворов гидразинов  $I_1$ — $I_3$ .

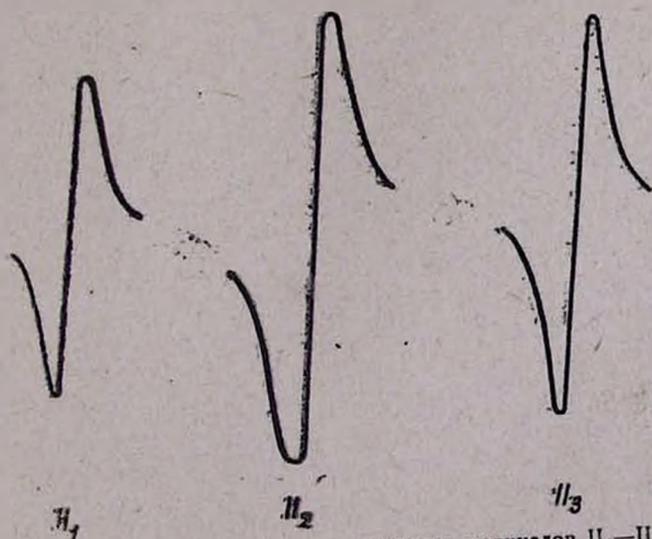


Рис. 2. Спектры ЭПР кристаллических радикалов  $II_1$ — $II_3$ .

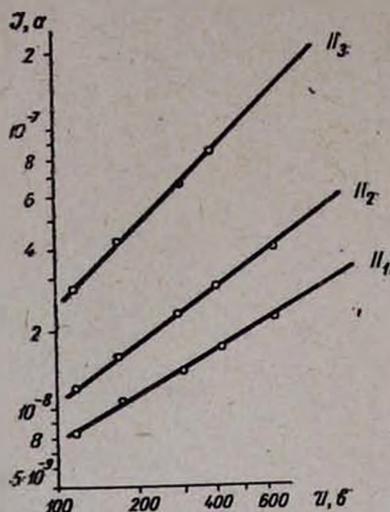


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики бензольных растворов радикалов II<sub>1</sub>—II<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

Синтез соединений I, II проводили по методикам [2, 3]. Все исследованные образцы, по данным элементного анализа, были аналитически чистыми.

Электропроводность бензольных растворов исследованных соединений измеряли на установке и при условиях, приведенных в [1].

Определение теплоты растворения образцов проводили в микрокалориметре Кальве при условиях, описанных в [2].

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре. Для съемок спектров ЭПР применяли растворы радикалов с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Донских, И. Б. Донских, Б. П. Мананников, А. А. Давыдов, Р. О. Матевосян, ДАН, 211, 1341 (1973).
2. И. Б. Донских, О. Б. Донских, А. А. Давыдов, Б. П. Мананников, Р. О. Матевосян, А. К. Чирков, ДАН, 210, 104 (1973).
3. Л. И. Сташков, Р. О. Матевосян, ЖОХ, 34, (96), 4057 (1964).