

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ *n*-ПИКРИЛТОЛУИДИНА В РАСТВОРАХ

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

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 25 III 1977

В работах [1,2] была исследована зависимость свойств растворов пикрилированных гидразинов и гидразилов различного строения от структурных особенностей полиморфных модификаций данных соединений в кристаллическом состоянии.

Для более детального изучения данной зависимости объектом исследований был выбран представитель другого класса органических соединений—*n*-пикрилтолуидин (I).

Полиморфные образцы I получали взаимодействием кипящих растворов в спирте (концентрированных) *n*-толуидина и тринитроанизола с последующим медленным охлаждением реакционной массы (I₁), реакцией разбавленных растворов тех же компонентов и быстрым охлаждением реакционной массы (I₂). Получение *n*-пикрилтолуидина в бензоле, дихлорэтано или диоксано приводит к образованию полиморфного образца (I₃). Рентгенографические и термохимические исследования полученных продуктов I₁—I₃ показали, что образцы *n*-пикрилтолуидина являются полиморфными (табл.).

Таблица
Рентгенографические и термохимические параметры соединений I₁—I₃

Соединение	Т. пл., °C	О раст. в диоксане, ккал/моль	Кристаллографические параметры, Å				Цвет кристаллов
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β простая группа	
I ₁	171	+2,40	12,9	17,8	6,01	103°30, <i>P</i> ₁₁ <i>C</i>	красный
I ₂	164	+2,45	14,9	16,2	6,01	114°30, .	оранжевый
I ₃	161	+5,60	—	—	—	— —	желтый

Для определения различий в свойствах растворов I₁—I₃ была исследована электропроводность бензольных растворов полиморфных образцов, вольт-амперные характеристики которых приведены на рис. 1. Температурная зависимость электропроводности (рис. 2) показывает существенное отличие энергии активации проводимости исследуемых по-

лиморфных образцов I, что также свидетельствует о значительном различии свойств растворов изученных образцов.

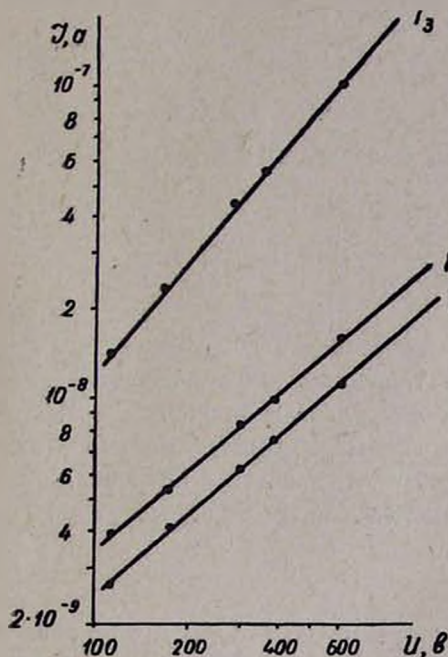


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики бензольных растворов л-пикрилолуидинов I_1 — I_3 .

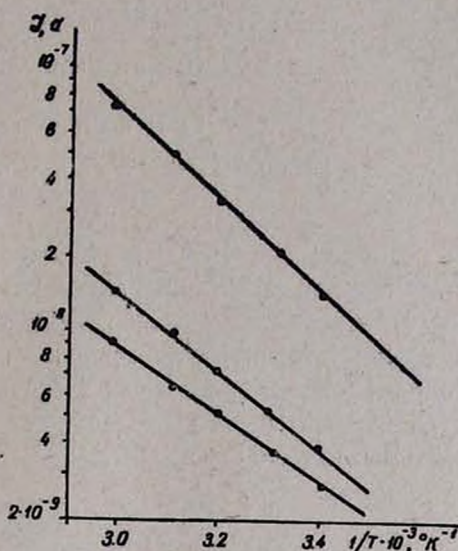


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости бензольных растворов л-пикрилолуидинов I_1 — I_3 .

На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что процесс растворения исследованных соединений I_1 — I_3 приводит к образованию не молекулярного раствора, а раствора с геометрически регулируемой структурой.

Экспериментальная часть

Все исследованные образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. 20 час. По данным элементного анализа, соединения I_1 — I_3 были аналитически чистыми.

Электропроводность бензольных растворов исследованных соединений измеряли на установке и при условиях, приведенных в работе [1]. Определение теплот растворения образцов проводили аналогично [1]. Дебаеграммы порошков снимали в камере РКД-57 с медным излучением.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Донских, И. Б. Донских, Б. П. Мананников, А. А. Давыдов, Р. О. Матевосян, ДАН, 211, № 6, 1341 (1973).
2. В. Н. Панкратов, Р. О. Матевосян, С. И. Алямовский, ДАН, 196, № 2, 356 (1971).