

УДК 547.546

## ПОЛИМОРФИЗМ 2,4,6-ТРИНИТРО-4'-ЙОДОДИФЕНИЛАМИНА

О.В. Михалев, И.В. Федянин\*, Б.Н. Тарасевич, И.Г. Ильина, К.П. Бутин

(кафедра органической химии; e-mail: mov@org.chem.msu.ru)

Найдены экспериментальные условия выделения четырех разноокрашенных полиморфных модификаций для автокомплекса пикрильного ряда – 2,4,6-тринитро-4'-йододифениламина. ИК-спектральным и рентгеноструктурным методами изучены закономерности внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полученных полиморфных модификациях, одна из которых нецентросимметрична.

Исследование явления полиморфизма имеет фундаментальное значение для понимания общих принципов строения органических соединений [1, 2]. Склонностью к полиморфизму обладают и органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ), так называемые автокомплексы, молекулы которых содержат одновременно донорный и акцепторный фрагменты, связанные между собой изолирующей мостиковой группой. При этом мостик может иметь разную длину, а также различную природу составляющих его атомов, от этого значительно зависят как степень конформационной подвижности молекулы в целом, так и степень реализации ВПЗ в разных кристаллических структурах или формах. Обычно нагревание менее устойчивой формы приводит к переходу ее в более устойчивую без видимых признаков плавления, далее эта форма переходит уже в жидкость [3–4]. Известно, например, что нитропроизводные дифениламина могут существовать в виде нескольких, имеющих различную окраску, полиморфных кристаллических модификаций. Так, 2,4,6-тринитро-4'-йододифениламин выделен в виде трех кристаллических модификаций: желтой (**1a**), оранжевой (**1b**) и розовой (**1c**), имеющих разные температуры плавления [5]. Установлено также, что эти формы отлича-

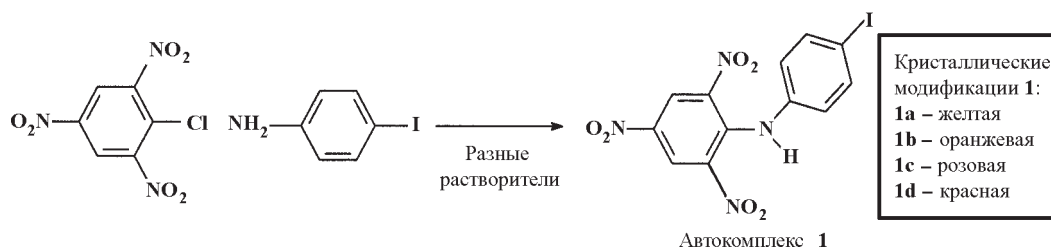
ются и типом кристаллической упаковки. Так, форма **1b** образует нецентросимметричные кристаллы, в которых образующие ее молекулы имеют одинаковую геометрию, в то время как кристаллы форм **1a** и **1c** образованы молекулами двух конфигураций. Однако авторы лишь кратко описывают условия взаимопревращения разных кристаллических форм, не приводя условий их получения. С нашей точки зрения, представляет интерес изучение условий выделения соединения **1** в той или иной кристаллической модификации и исследование каждой из них разными физико-химическими методами. Этой проблеме и посвящена настоящая работа.

## Экспериментальная часть

Автокомплекс **1** (схема) получали посредством реакции нуклеофильного замещения хлора в пикрилхлориде под действием *para*-йоданилина.

В качестве растворителей применяли смеси ацетона с водой (в отношении 10:1), спирта с водой (в отношении 10:1) в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ацетона с уксусной кислотой (в отношении 10:1) или чистый  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Реакционную смесь нагревали до кипения в течение 10 мин, охлаждали, а выпавший кристаллический осадок отделяли фильтрованием. Во всех

Схема



Т а б л и ц а 1

## Полиморфные формы автокомплекса 1, их получение, обозначение и температуры плавления

Шифр осадка	Растворитель для кристаллизации, (температура, °С)	Состав осадка после перекристаллизации	Окраска после перекристаллизации	$T_{пл}$ , °С (наши данные)	$T_{пл}$ , °С [5]
<b>А</b>	Ацетон–вода 10:1	<b>1a</b> (главный) <b>1b</b> (минорный)	желтый	172–185* 187	185,5 181
<b>Б</b>	Ацетон–спирт 1:1 (50)	<b>1b</b> <b>1c</b> (1:1)	желто–розовый	187 190,5	181 191
<b>Б</b>	Спирт (70)	<b>1b</b> (плоские ленты)	оранжево–желтый	187	181
<b>Б</b>	MeCN	<b>1b</b> (иглы)	оранжево–желтый	187	181
<b>Б</b>	CHCl <sub>3</sub> –спирт 1:1 (50)	<b>1c</b> (главный) <b>1a</b> (минорный)	оранжево–розовый	190,5	191 185,5
<b>Б</b>	Толуол (100)	<b>1c</b> (главный) <b>1a</b> (минорный)	оранжевый	190,5 172–185*	191 185,5
<b>Б</b>	Толуол (0)	<b>1a</b> (иглы)	желтый	172–185*	185,5
<b>Б</b>	Спирт (0)	<b>1a</b> (плоские иглы)	желтый	172–185*	185,5
<b>В</b>	Ацетон–спирт 1:1	<b>1b</b> (плоские иглы)	оранжево–желтый	187	181
	Кристаллизация расплава	<b>1d</b> (кристаллическая масса)	красный	135–145*	–

\*Даны температурные интервалы для фазовых переходов.

выбранных для синтеза системах растворителей цвета выделяемых осадков были разными, и они, как правило, состояли из нескольких полиморфных модификаций. Из смеси ацетон–вода (10:1) выделяли желтый осадок **1a** с примесью **1b** (смесь **А**), из смеси спирт–вода (10:1) с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – оранжево-желтый осадок **1b** с примесью **1a** и **1c** (смесь **Б**), из ацетона с уксусной кислотой (10:1) – оранжевый осадок **1c** с примесью **1b** (смесь **В**), и, наконец, из ацетонитрила – оранжево-желтый осадок **1b**. Кристаллы, отличающиеся по цвету, были разделены механическим путем под лупой и использовались для дальнейших исследований. Выделенные смеси кристаллов были подвергнуты последующей перекристаллизации из разных растворителей, в том числе из смешанных при разных температурах. Эти результаты представлены в табл. 1. Перекристаллизованные образцы, также как и механически разделенные смеси кристаллических форм, были использованы для дальнейших исследований.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре с преобразованием Фурье “IR 200” (“Thermo Nicolet”). Пробы для регистрации готовили в виде таблеток с KBr в вазелиновом масле.

## Результаты и их обсуждение

По нашим наблюдениям в отличие от литературных данных [5] желтая форма **1a** не имеет четкой температуры плавления ( $T_{пл}$ ), а в интервале 172–185°C необратимо переходит в розовую форму, при этом до температуры 172°C никаких видимых изменений в цвете или структуре образца этой формы не наблюдается. Форма **1b** плавится при более высокой, чем это указано в литературе, температуре (табл. 1), при этом ее окраска выше 170°C постепенно углубляется вплоть до момента плавления. Форма **1c** – единственная, температура плавления которой практически совпадает с литературными данными и равна 190,5°C. Отметим, что эта форма **1c** обладает аномальными термомеханическими свойствами. Так, при температуре 135–145°C ее кристаллы претерпевают самопроизвольное растрескивание до состояния порошка.

Нами получена еще одна кристаллическая форма **1d** ярко-красного цвета, которая, как и желтая форма **1a**, претерпевает в твердом виде фазовый переход, но в другом температурном интервале – 135–145°C, превращаясь в розовую форму **1c**. Форма **1d** получается только при медленной кристаллизации стеклооб-

разного переохлажденного расплава в температурном интервале от 20 до 100°C. Суммируя, можно сказать, что формы **1(a-c)**, хотя и с оговорками, эквивалентны соответственно желтой, оранжевой и розовой формам, описанным в литературе [5], в то время как форма **1d** (красная) в литературе не известна.

Состав, строение и молекулярная структура рассматриваемых модификаций изучены с помощью ИК-спектроскопии и РСА. Так, в ИК-спектрах, измеренных в широком спектральном диапазоне 400 – 4000 см<sup>-1</sup>, наблюдаются валентные колебания N–H-, C–H-связей и нитрогрупп.

Валентные колебания N–H-связи, согласно литературным данным [6], обычно проявляющиеся в области 3350–3250 см<sup>-1</sup>, наблюдаются для всех форм, однако положение соответствующих максимумов поглощения различно, а в области валентных колебаний C–H-ароматических связей в разных формах проявляется разное число полос (табл. 2).

Данные рентгеноструктурного анализа (РСА), выполненные для трех форм **1(a-c)** (кристаллы формы **1d**, пригодные для РСА, пока получить не удалось), показали, что, хотя эти формы различны и представляют собой индивидуальные полиморфные модификации, тем не менее молекулярная геометрия в трех формах различается незначительно (рис. 1). В каждой из них соединение **1** имеет разные элементарные ячейки и несколько отличные конформационные

параметры (табл. 3). Как было показано в наших более ранних работах [7–9] на примере пикрильных производных с другими донорными фрагментами, для автокомплексов этого типа характерна конформация со значительным разворотом донорного и акцепторного фрагментов относительно мостикового атома азота. Связь N(1)–C(7) в отличие от связи N(1)–C(4) укорочена, что указывает на наличие некоторого сопряжения между атомом азота N(1) и акцепторным фрагментом. Все три нитрогруппы выведены из плоскости кольца акцептора на различные углы, при этом одна из *o*-нитрогрупп образует внутримолекулярную водородную связь (ВВС) с протоном мостика, в то время как другая *o*-нитрогруппа имеет укороченный контакт с донорным кольцом, т.е. эта *o*-нитрогруппа, несмотря на заметную непараллельность плоскости донорного фрагмента, пространственно с ним сближена, что дает возможность реализоваться ВПЗ по контактному типу. Наряду с этим *n*-нитрогруппа находится практически в плоскости акцепторного фрагмента, что способствует реализации переноса заряда лишь по цепи сопряжения.

Поскольку РСА из-за наличия в молекуле **1** атома йода не позволяет точно локализовать положение протона Н(1) и тем самым определить длину связи N(1) – Н(1), то это приводит к определенным трудностям в однозначной трактовке силы ВВС в разных

Таблица 2

Отнесение частот валентных колебаний некоторых групп в ИК-спектрах полиморфных форм **1** согласно [6]

Полосы	Желтая <b>1a</b>	Оранжевая <b>1b</b>	Розовая <b>1c</b>	Красная <b>1d</b>
Валентные NH	3264	3276	3306 3311	3327
Валентные CH (ароматические)	3089	3073	3065 3093	3063 3086 3110
Антисимметричные валентные NO <sub>2</sub>	1624 1591 1540 1518 1509 1481	1621 1589 1535 1518 1483	1620 1592 1550 1529 1510 1484	1616 1590 1536 1500 1436
Симметричные валентные NO <sub>2</sub>	1349 с 1337 сл 1293	1360 сл 1337 с 1288	1352 1330 сл 1308 1290	1351 1328 1292

Т а б л и ц а 3

## Основные кристаллографические параметры полиморфных модификаций 1 (а-с)

Параметры элементарной ячейки	Желтая, <b>1a</b>	Оранжевая, <b>1b</b>	Розовая, <b>1c</b>
Общая формула	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
<i>a</i> E	20,684(6)	5,133(1)	14,076(2)
<i>b</i> E	5,064(1)	12,102(1)	5,774(1)
<i>c</i> E	13,503(4)	22,457(3)	18,321(3)
β, град	99,771(6)	<i>a</i> = β = <i>c</i> = 90°	112,475(3)
<i>V</i> , см <sup>3</sup>	1394,0(7)	1395,1(4)	1375,9(4)
Плотность ( <i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup> )	2,049	2,048	2,076
Кристаллическая система	Моноклинная	Орторомбическая	Моноклинная
Пространственная группа симметрии	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Число молекул в элементарной ячейке, <i>Z</i>	4	4	4
<i>R</i> -фактор	0,0458	0,0433	0,0322
Угол ( <i>D/A</i> )	110,9	109,2	115,7
O(3) – N(1)	2,612	2,654	2,614

\*Расстояние N(1)–H(1) нормировано на идеальное рентгенографическое расстояние 0,96 .

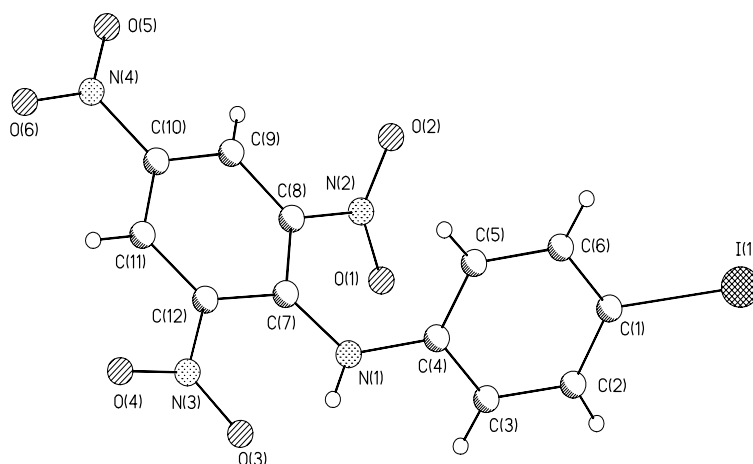


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов в молекуле автокомплекса 1 по данным РСА

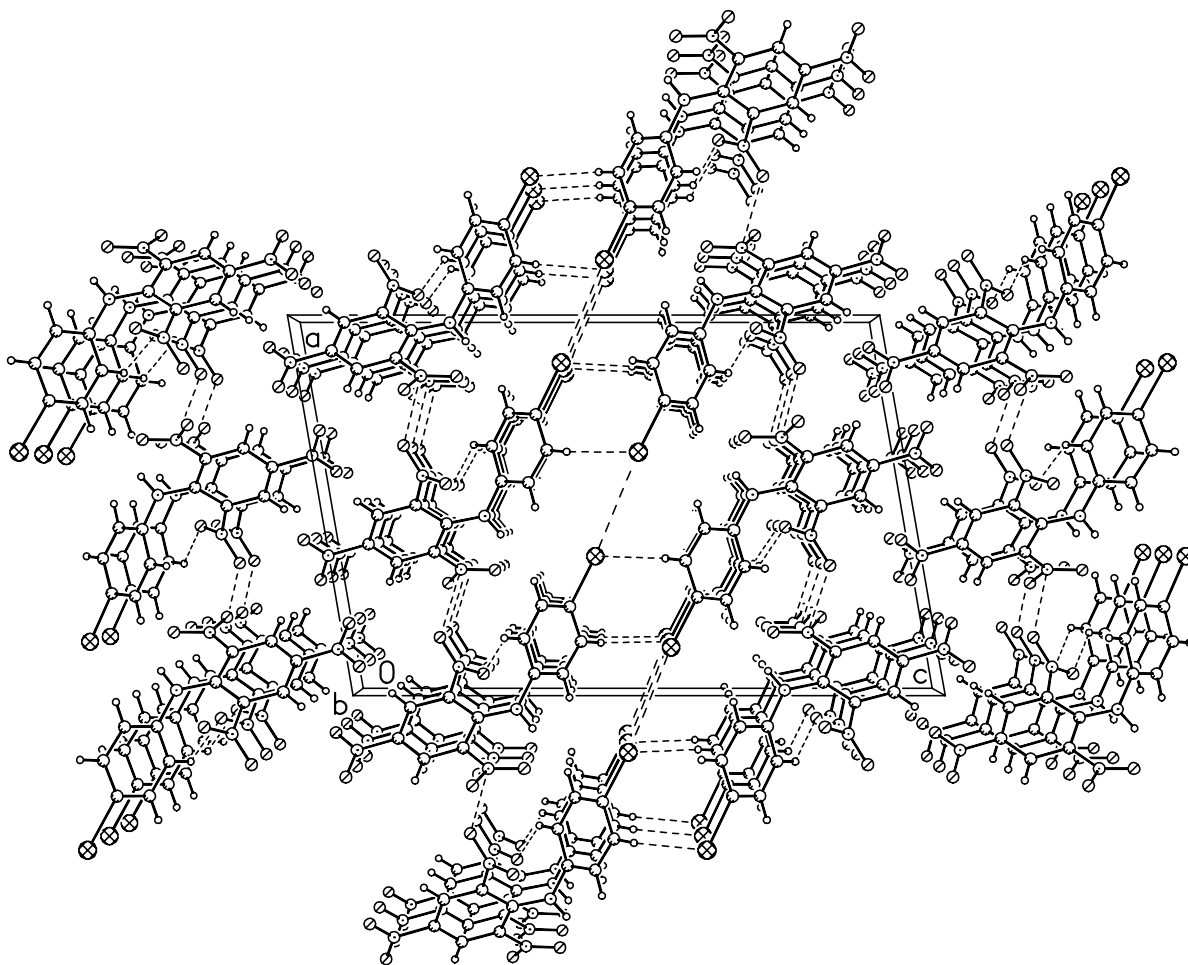


Рис. 2. Желтая форма **1a**. Общий вид мотива упаковки и содержимого элементарной ячейки (пунктиром обозначены наиболее значимые внутри- и межмолекулярные контакты)

формах автокомплекса **1**, если исходить только из данных этого метода.

Вместе с тем данные РСА показывают, что в изучаемых формах **1(a–d)** наряду с ВВС реализуется и различного типа межмолекулярные водородные связи, затрагивающие в том числе и мостиковый атом азота N(1). Не исключено, что данное взаимодействие может быть причиной сложного характера полос валентных колебаний NH- и CH-групп в ИК-спектрах. Например, в ИК-спектрах форм **1a** и **1b** наблюдаются достаточно интенсивные полосы валентных колебаний CH соответственно при 3089 и 3072  $\text{см}^{-1}$ . В ИК-спектре формы **1c** имеются две полосы (3064 и 3093  $\text{см}^{-1}$ ), а **1d** – три полосы более низкой интенсивности (3063, 3086 и 3110  $\text{см}^{-1}$ ). При этом следует отметить, что одна из полос в ИК-спектре **1d** (3063  $\text{см}^{-1}$ ) практически совпадает с полосой 3064  $\text{см}^{-1}$  формы **1c**, а полоса при 3086  $\text{см}^{-1}$  близка по положению максимума (3089  $\text{см}^{-1}$ ) к полосе CH-колебаний

формы **1a** и не очень сильно отличается от второй из CH-полос (при 3093  $\text{см}^{-1}$ ) формы **1c**.

Отмеченные ИК-спектральные различия могут быть обусловлены также возможностью образования смешанных димерных межмолекулярных структур разного типа, что согласуется с данными РСА (рис. 2–4). Результаты более подробного изучения этого вопроса и сравнительного исследования силы ВВС, реализуемой в разных формах данного автокомплекса, будут подробно изложены в следующем полном сообщении.

### Выводы

Совокупность полученных нами данных позволяет сделать вывод о том, что соединения, относящиеся к типу автокомплексов, способны к образованию нескольких, различающихся типом кристаллической упаковки структур, в каждой из которых молекулы отличаются не только конформационно, но и наличием

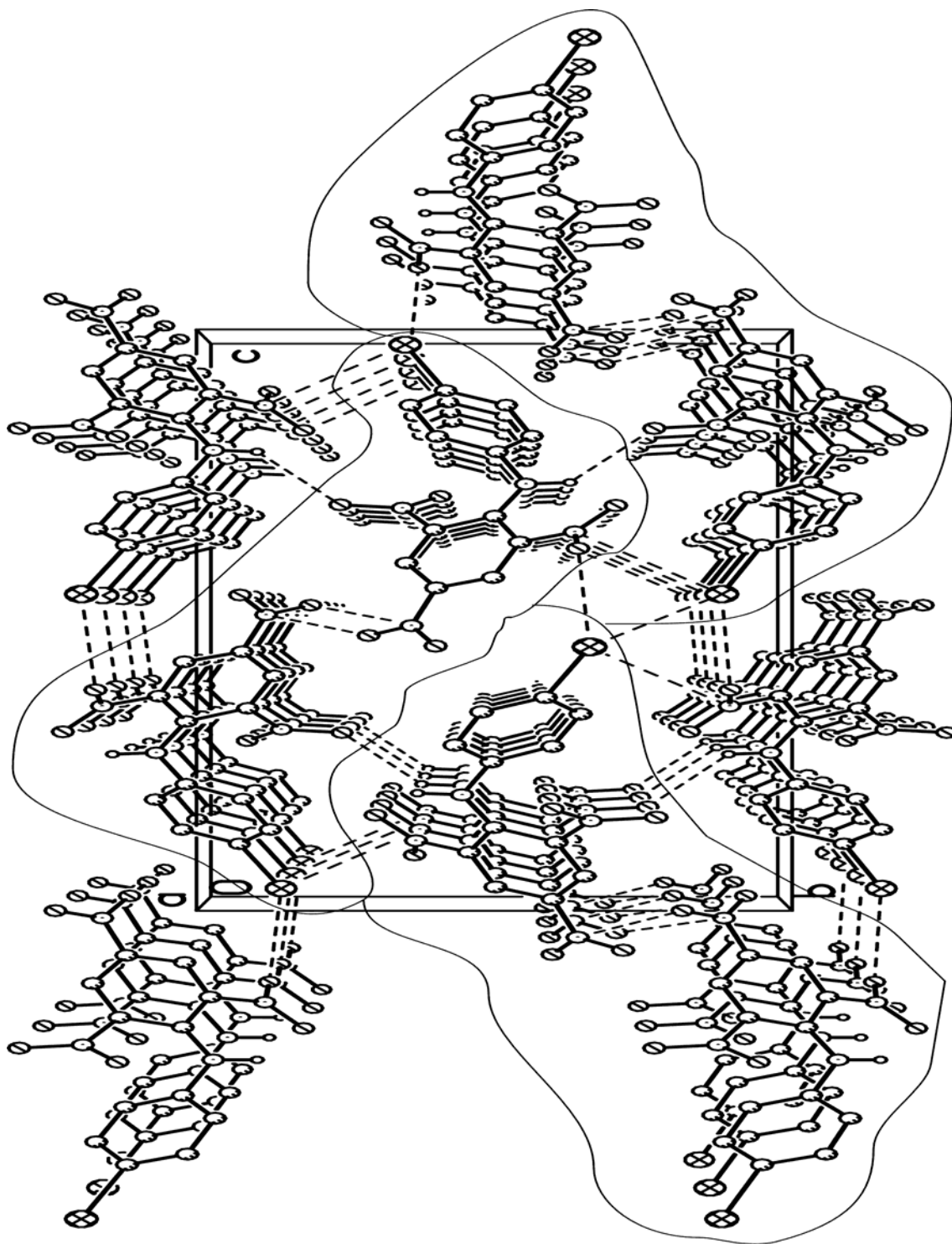


Рис. 3. Оранжевая форма **1b**. Общий вид мотива упаковки и содержимого элементарной ячейки (пунктиром обозначены наиболее значимые внутри- и межмолекулярные контакты)

определенного набора взаимодействий как внутри-, так межмолекулярных, совокупность которых в свою

очередь и стабилизирует в целом ту или иную кристаллическую форму данного соединения [10–11].

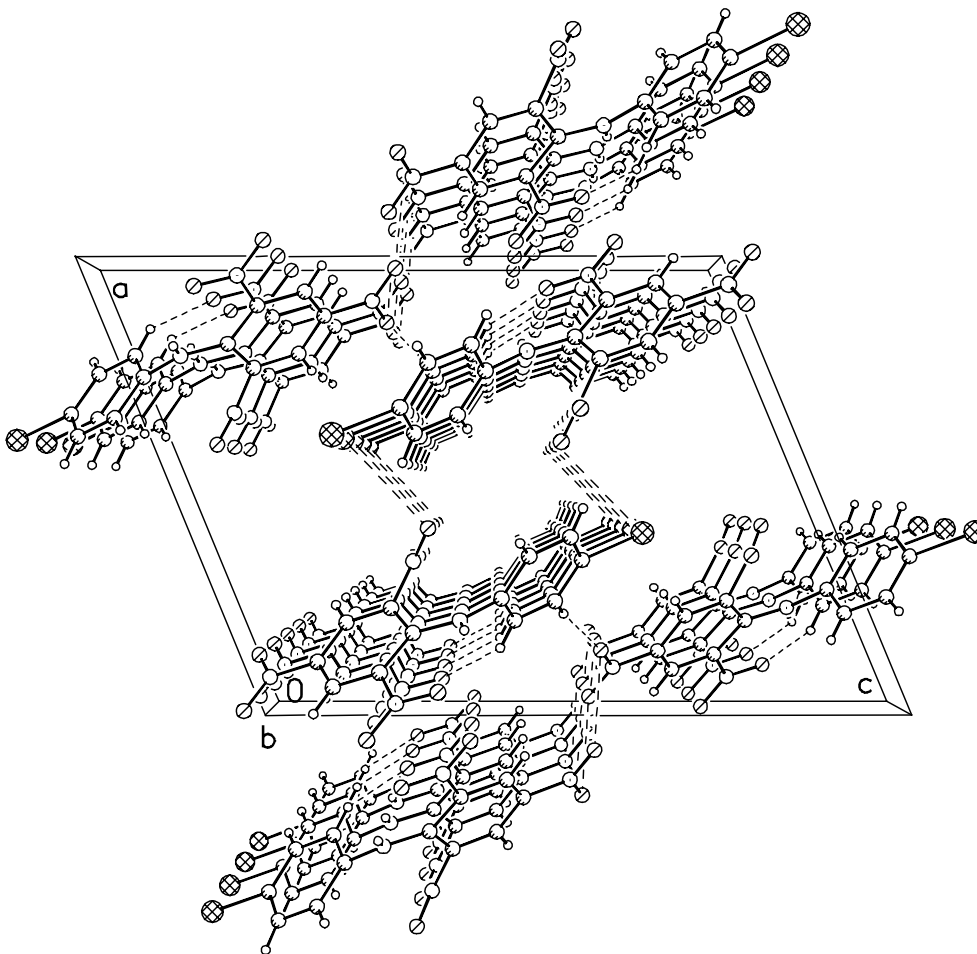


Рис. 4. Розовая форма 1с. Общий вид мотива упаковки и содержимого элементарной ячейки (пунктиром обозначены наиболее значимые внутри- и межмолекулярные контакты)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 04-03-32845.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонидов Н.Б. // РХЖ. 1997. **XLI**. № 5. С. 10.
2. Ouvrard C., Price S.L. // *Crystal Growth & Design*. 2004. **4**. P. 1120
3. Фрейманис Я.Ф. Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда. Рига, 1985.
4. Stephenson Yu.L., Mitchell G.A., Bunnell C.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. **122**. P. 585.
5. Grison P.E. // *Acta Cris.* 1949. **2**. N 6. P. 410.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 355, 421.
7. Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стрючков Ю.Т. и др. // *Кристаллография*. 1989. **34**. № 1. С. 87.
8. Гридунова Г.В., Петров В.Н., Стрючков Ю.Т. и др. // *Кристаллография*. 1990. **35**. № 1. С. 59.
9. Гридунова Г.В., Петров В.Н., Стрючков Ю.Т. и др. // *Кристаллография*. 1990. **35**. № 1. С. 54.
10. Чехлов А.Н. // *ЖСХ*. 2005. **46**. С. 521.
11. Чехлов А.Н. // *ЖСХ*. 2005. **46**. С. 585.

Поступила в редакцию 03.10.06

## POLYMORPHISM OF 2,4,6-TRINITRO-4'-IODODIPHENYLAMINE

O.V. Mikhalev, I.V. Fedyanin, B.N. Tarasevich, I.G. Plyina, **K.P. Butin**

(Division of Organic Chemistry)

The experimental conditions of preparation for four differently coloured polymorphic modifications of the autocomplex of picrylic type – 2,4,6-trinitro-4'-iododiphenylamine have been found. Intra- and intermolecular interactions in polymorphic modifications were investigated by means of IR-spectroscopic and X-ray methods. One modification – orange is noncentrosymmetric.