

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. С. ЖДАНОВ и И. Г. ИСМАИЛЗАДЕ

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
НЕКОТОРЫХ ТЕТРААРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ,  
ОЛОВА И СВИНЦА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 VII 1949)

Задачей работы являлось выяснение кристаллохимических закономерностей в мало изученной области металлоорганических соединений. Эти соединения дают возможность варьировать в широких пределах размеры и симметрию молекул и исследовать вопрос о связи между симметрией молекулы и симметрией образованного ими молекулярного кристалла. Определение структуры молекулярного кристалла приводит вместе с тем к решению важного вопроса о строении молекул. В некоторых случаях возможно ожидать воздействия межмолекулярных сил в кристалле на валентные углы или внутримолекулярные расстояния. Из-за малой величины междумолекулярного взаимодействия в сравнении с обычными химическими силами, обуславливающими прочность связей в молекуле, деформирующее влияние поля кристалла на структуру молекулы должно быть незначительным. Исследование этих эффектов в кристаллах металлоорганических соединений также являлось предметом данной работы.

Были изучены два ряда соединений типа  $MeR_4$ :

- 1)  $Sn(C_6H_5)_4$ ,  $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ ,  $Sn(C_6H_5OCH_3)_4$ ,  $Sn(C_6H_4OC_2H_5)_4$ ;
- 2)  $Si(C_6H_5)_4$ ,  $Sn(C_6H_5)_4$ ,  $Pb(C_6H_5)_4$ .

В первом ряду увеличиваются размеры молекул за счет присоединения к ароматическим кольцам в пара-положениях радикалов  $CH_3$ ,  $OCH_3$  и  $OCH_2H_5$ .  $Sn(C_6H_4OCH_3)_4$  и  $Sn(C_6H_4OC_2H_5)_4$  впервые были получены Т. В. Талалаевой и К. А. Кочешковым<sup>(1)</sup>. В ряду тетрафенильных соединений, обладающих изоморфизмом<sup>(2)</sup>, изменяется атомный вес металла.

Для всех указанных выше кристаллов нами были определены сингонии, лауэвские классы, элементарные ячейки и пространственные группы (табл. 1). Все исследованные соединения, кроме  $Sn(C_6H_4OC_2H_5)_4$ , обладают тетрагональной сингонией, что связано с наличием оси симметрии 4-го порядка в тетраарильных молекулах. Следовательно, один из главных элементов симметрии молекулы проявляется в симметрии кристалла. По мере увеличения размеров органических групп, присоединенных к центральному атому, симметрия кристалла постепенно понижается, и для наиболее сложной молекулы наблюдается переход к моноклинной сингонии. Это изменение типа кристаллической структуры, аналогичное морфотропному превращению, связанное с полной потерей кристаллом элементов симметрии молекулы, обусловлено тем, что в моноклинной решетке возможна более плотная упаковка сложных тетраэдрических молекул  $Sn(C_6H_4OC_2H_5)_4$ , чем

в тетрагональной решетке. Понижение симметрии кристалла окупается выигрышем в энергии кристаллической решетки благодаря более плотной упаковке.

Т а б л и ц а 1

Сингония	Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
	Т е т р а г о н а л ь н а я					М о н о к л и н н а я
Лауэвский класс	D <sub>4h</sub>			C <sub>4h</sub>		C <sub>2h</sub>
a в Å . . . . .	11,30	11,85	12,05	13,45	14,30	19,80
b в Å . . . . .	11,30	11,85	12,05	13,45	14,30	13,90
c в Å . . . . .	7,05	6,65	6,55	6,35	6,50	β = 123°30
Число молекул в элемент. ячейке . . . . .	2			2		4
Пространствен- ная группа	D <sub>2d</sub> <sup>4</sup> = P4̄ <sub>2</sub> <sub>1</sub> c			S <sub>4</sub> <sup>2</sup> = I4̄		C <sub>2h</sub> <sup>2</sup> = P2 <sub>1</sub> /a

Расшифровка структур кристаллов производилась в предположении: 1) правильной тетраэдрической симметрии молекул, 2) жесткости внутримолекулярных расстояний. В таком случае структура тетрагональных кристаллов определяется двумя параметрами: угол поворота φ молекул около тетрагональной оси и углом поворота ψ фенильных колец с присоединенными группами около линии связи Me — C. В свободной тетраэдрической молекуле внутримолекулярные стерические факторы не накладывают никаких ограничений на значение угла ψ.

При определении и уточнении параметров φ и ψ использовались три независимых метода: 1) анализ интенсивности рефлексов типа *hk0* при *h + k = 2n*, 2) геометрический анализ и 3) построение рядов электронной плотности в проекции на (001). Структурная амплитуда *F(hk0)* при *h + k = 2n* имеет вид:

$$F(hk0) = 2f_{\text{Me}} + F_c(hk0),$$

где *f<sub>Me</sub>* — функция атомного рассеяния металла, *F<sub>c</sub>(hk0)* — доля структурной амплитуды, обусловленная рассеянием остальных легких атомов (рассеяние атомами водорода не учитывалось).

Для тетрафенильных соединений был использован метод изоморфных замещений, что позволило определить знаки структурных амплитуд легких атомов для рефлексов типа *hh0*. Из этих данных были получены вероятные значения углов φ и ψ, определены знаки структурных амплитуд *F(hk0)* и построены двумерные ряды электронной

плотности:  $\rho(x, y) = \sum_0^N \sum_0^K F(hk0) \cos 2n(hx + ky)$  для тетрафенильных

соединений кремния, олова и свинца. На полученных проекциях обнаружены максимумы, отвечающие как атомам металла, так и всем 6 независимым атомам углерода фенильного кольца. Значения параметров φ и ψ, найденные из проекций (табл. 2), оказались в хорошем согласии с ранее найденными значениями.

Указана ошибочность результатов как Джорджа (2), согласно которому для тетрафенильных кристаллов Si, Sn и Pb φ = 45°, т. е.

Таблица 2

	$\varphi^\circ$	$\psi^\circ$
Si (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	$8 \pm 1$	$-37 \pm 2$
Sn (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	$8 \pm 1$	$-42 \pm 2$
Pb (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	$5,5 \pm 1$	$-50 \pm 2$

проекция линии связей Me—C направлены под углом в  $45^\circ$  к осям  $x$  и  $y$ , так и Джакомельбо<sup>(3)</sup>, который для Pb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> нашел  $\varphi = 0$ . Оба исследователя оставили неопределенными значения  $\psi$ . В действительности проекции линий связей Me—C образуют с осями координат углы, заметно отличающиеся от нуля. По мере увеличения массы

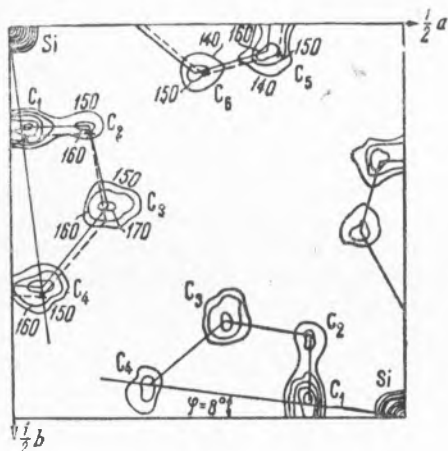


Рис. 1. Пунктиром указано положение Ph-группы при  $\eta_0 = 35^\circ 16'$

центрального атома угол  $\varphi$  слегка уменьшается, а угол  $\psi$  поворота фенильных групп возрастает.

На проекциях электронной плотности кристаллов с тяжелыми атомами Sn и особенно Pb обнаружены возмущения (особенно в положении ближайших к ним атомов углерода), вызванные присутствием тяжелых атомов и связанные с искажениями, присущими в этих случаях методу рядов Фурье. Искажения в положении углеродных атомов не заметны на проекции электронной плотности тетрафенилкремния (рис. 1), однако здесь обнаруживается систематическое смещение фенильного кольца в целом в направлении к центральному атому. На рис. 1 пунктиром обведен шестиугольник, отвечающий теоретическому расчету, в предположении правильного тетраэдрического угла связи C—Si—C =  $109^\circ 28'$ . Наблюдаемый эффект можно истолковать либо как укорочение длины связи Si—C, принятой нами  $1,94 \text{ \AA}$ , на  $0,18 \text{ \AA}$ , т. е. до величины  $1,76 \text{ \AA}$ , либо как отклонение углов связей C—Si—C от значения  $109^\circ 28'$  до значений  $104$  и  $113^\circ$ , что означает изменение валентных углов на  $4$ — $5^\circ$ . Непосредственное определение длины связи Si—C, например, с помощью проекции (100) невозможно из-за малой длины оси  $c$  кристалла и связанного с этим наложения атомов при проектировании по  $[100]$ . Укорочение связи Si—C до  $1,76 \text{ \AA}$  означало бы уменьшение ковалентного радиуса кремния до  $1,0 \text{ \AA}$ , что весьма мало вероятно. Поэтому наблюдаемый эффект мы истолковываем как изменение валентных углов.

Структура  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$  расшифрована прямым построением проекции электронной плотности  $\rho(x, y)$ , так как из-за наличия тяжелых атомов олова знаки всех структурных амплитуд  $F(h\bar{k}0)$  оказались положительными. На полученной проекции (рис. 2) хорошо видны

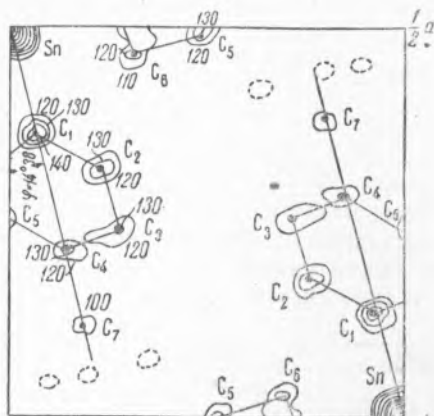


Рис. 2

все атомы углерода. По этой проекции были определены параметры  $\varphi = 14,5^\circ \pm 1^\circ$  и  $\psi = 42^\circ \pm 2^\circ$ . Геометрический анализ расстояний между соседними метильными группами исключает возможность вращения этих групп около линий связи С—С. На проекции электронной плотности обнаружены сгущения, которые можно приписать атомам водорода метильных групп.

Для моноклинного  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  четыре атома олова занимают общее положение в группе  $\text{C}_{2n}^5$ . Из двух  $F^2$  рядов, отвечающих двум проекциям паттерсоновской функции  $P(x, y)$  и  $P(x, z)$ , были определены координаты атомов олова (0,069; 0,202; 0,030). Центры ближайших молекул находятся на расстоянии 6,35 Å.

Кристаллы всех исследованных соединений синтезированы и получены старшими научными сотрудниками М. М. Надь и Т. В. Талалаевой в лаборатории синтеза и строения металлоорганических соединений проф. К. А. Кочешкова; пользуемся случаем выразить им свою глубокую благодарность.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
23 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков, ЖОХ, 12, 403 (1942). <sup>2</sup> W. H. George, Proc. Roy. Soc. (London), A., 113, 585 (1927). <sup>3</sup> G. Giacomelbo, Gazz. chim. Ital., 68, 422 (1938).