

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Т. Л. ХОЦЯНОВА, А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и Ю. Т. СТРУЧКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАИОДЭТИЛЕНА C_2J_4

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 3 IV 1952)

Кристаллическая структура тетраиодэтилена $J_2C = CJ_2$ была исследована с целью тщательного определения межмолекулярных расстояний $J - - - J$ и выяснения роли пространственных затруднений в определении конфигурации и упаковки молекул.

Съемка кристаллов проведена на медном и молибденовом излучении методами фотографирования обратной решетки и качания. Интенсивности отражений определены при помощи шкал почернений по шести рентгенограммам камеры фотографирования обратной решетки: $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$, $h4l$ и $hk0$.

Основные параметры кристаллов таковы: $a = 15,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 4,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 13,00 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ \pm 1^\circ$, $V = 826 \pm 6 \text{ \AA}^3$, $z = 4 (3,80)$, $\rho = 3,98 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{выч}} = 153 \text{ см}^{-1} (\text{МоК}\alpha)$.

Пространственная группа симметрии $P2_1/c (C_2^5h)$.

Всего зарегистрировано 1028 отражений измеримой интенсивности, кроме того 96 отражений с малыми h и l попали в мертвую область.

При переводе значений интенсивностей отражений в структурные факторы учитывался только угловой фактор.

Для приведения к единому масштабу интенсивностей отражений всех рентгенограмм и последующего перехода к абсолютной шкале мы воспользовались методом среднего, а именно: при достаточно

большом числе отражений имеем $k\overline{F}_{\text{изм}}^2 = \sum_{i=1}^N f_i^2$, где $k = F_{\text{абс}}^2 / F_{\text{изм}}^2$ — коэффициент пересчета в абсолютные единицы.

Таким образом, \overline{F}^2 зависит только от $\sin \vartheta$. Поэтому для значений \overline{F}^2 разных рентгенограмм, относящихся к одному и тому же интервалу $\sin \vartheta$, имеем

$$\overline{F}_{h0l}^2 = k'_1 \overline{F}_{h1l}^2 = k'_2 \overline{F}_{h2l}^2 = \dots = \text{const.}$$

Здесь k'_1, k'_2, \dots — коэффициенты перехода к единому произвольному масштабу, находимые методом наименьших квадратов. Аппроксимируя f -кривые формулой А. И. Китайгородского (1) $f_i = \frac{3\pi}{8} Z_i e^{-\alpha s}$, получаем

$$\sum_{i=1}^N f_i^2 = \left(\frac{3\pi}{8}\right)^2 e^{-2\alpha s} \sum_{i=1}^N Z_i^2 = k\overline{F}_{\text{изм}}^2.$$

Решая совместно пары таких уравнений для разных интервалов по $\sin \vartheta$, находим одновременно α и k .

Координаты x и z четырех симметрически независимых атомов иода были найдены построением проекций двумерных рядов межатомных векторов и электронной плотности на плоскость ac .

При расшифровке F_{h0l}^2 -ряда использовался метод инвертирования максимумов в псевдоцентрах симметрии $(2, 3)$. Координаты x_j, z_j из последнего варианта F_{h0l} -ряда (ряд содержал 125 членов, отличных от нуля) приведены в табл. 1.

Из-за малого числа отражений типа $hk0$ координаты y не смогли быть определены построением F_{hk0}^2 -ряда. Значения y_j были найдены по трехмерному F_{hkl}^2 -ряду, содержащему 1028 независимых членов.

Недостаточно высокая точность определения y_j (см. табл. 1) объясняется отсутствием значительного числа членов ряда с малыми h и l (мертвая область) и равенством некоторых симметрически независимых межатомных векторов.

Для подтверждения и уточнения полученных результатов определение y_j было проведено алгебраическим способом, основанным на методе наименьших квадратов и заключающимся в минимализации функции $\sum_{j=1}^4 (F_{изм} - F_{выч})^2$. Для нашего случая, когда (при учете только атомов иода)

$$\hat{F}_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{f_j} = 4 \sum_{i=1}^4 \cos 2\pi (hx_i + lz_i) \cos 2\pi ky_i \text{ при } k + l = 2n;$$

$$\hat{F}_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{f_j} = -4 \sum_{i=1}^4 \sin 2\pi (hx_i + lz_i) \sin 2\pi ky_i \text{ при } k + l \neq 2n,$$

это сводится к минимализации суммы

$$\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \dots + \varphi_n^2,$$

где

$$\varphi_1(t, u, v, w) = \hat{F}_{изм}^{(1)} - (a_1 t + b_1 u + c_1 v + d_1 w), \quad (1)$$

$$\dots$$

$$\varphi_n(t, u, v, w) = \hat{F}_{изм}^{(n)} - (a_n t + b_n u + c_n v + d_n w),$$

$$t = \cos 2\pi ky_1, \quad t = \sin 2\pi ky_1,$$

$$u = \cos 2\pi ky_2, \quad \text{или} \quad u = \sin 2\pi ky_2,$$

$$v = \cos 2\pi ky_3, \quad v = \sin 2\pi ky_3,$$

$$w = \cos 2\pi ky_4, \quad w = \sin 2\pi ky_4.$$

Указанная минимализация дает систему уравнений:

$$t\Sigma a^2 + u\Sigma ab + v\Sigma ac + w\Sigma ad = \Sigma a\hat{F}_{изм},$$

$$t\Sigma ab + u\Sigma b^2 + v\Sigma bc + w\Sigma bd = \Sigma b\hat{F}_{изм},$$

$$t\Sigma ac + u\Sigma bc + v\Sigma c^2 + w\Sigma cd = \Sigma c\hat{F}_{изм},$$

$$t\Sigma ad + u\Sigma bd + v\Sigma cd + w\Sigma d^2 = \Sigma d\hat{F}_{изм}.$$

Координаты y_j , найденные при использовании примерно 300 уравнений (1), также приведены в табл. 1.

Атомы углерода не были обнаружены ни при построении двумерных рядов, ни трехмерным рядом межатомных векторов. Однако, зная расположение атомов иода, мы могли однозначно выбрать молекулу.

Согласно теоретическим представлениям и опытным данным, молекула тетраиодэтилена должна быть плоским прямоугольником, близким к квадрату.

В нашем случае все комбинации из четырех соседних атомов иода, кроме двух, привели к некомпланарным искаженным молекулам с сильно различающимися внутримолекулярными расстояниями $J - - J$. Единственно возможный вариант таков: в ячейке имеется две centrosимметричных кристаллографически независимых молекулы, центры которых совпадают с центрами инверсии $0^{1/2}0$ и $1/200$.

Заключительной стадией исследования явилось построение трехмерного ряда электронной плотности $\rho(xyz)$ (ряд содержал 1174 членов, из них 96 рассчитанных).

Таблица 1

Атом	x			y		z	
	F_{hol} -ряд	F_{hkl} -ряд	F_{hkl}^2 -ряд	алгебраический метод	F_{hkl} -ряд	F_{hol} -ряд	F_{hkl} -ряд
J_1	0,086	0,087 ₄	0,25	0,25	0,267 ₁	-0,121	-0,119 ₆
J_2	0,152	0,156 ₅	0,61	0,55	0,585 ₄	0,153	0,151 ₂
J_3	0,408	0,411 ₅	0,26	0,28	0,272 ₅	0,315	0,313 ₁
J_4	0,346	0,342 ₁	-0,12	-0,125	-0,126 ₈	0,028	0,029 ₁

Функция $\rho(xyz)$ рассчитывалась для областей ячейки, соответствующих обеим симметрически независимым молекулам. Целью этой части работы было обнаружение атомов углерода и предельное уточнение координат атомов иода. К сожалению, максимумов, соответствующих атомам углерода, обнаружить не удалось. Последнее обстоятельство при том соотношении атомных номеров и числа легких и тяжелых атомов, какое имеется в нашем случае, не является неожиданным.

Координаты максимумов, соответствующих атомам иода, были определены интерполяцией, основанной на способе наименьших квадратов и аппроксимации $\rho(xyz)$ вблизи максимума уравнением второй степени.

Найденные окончательно значения координат даны в табл. 1.

Высота максимумов J трехмерного ряда колеблется в пределах 102—111 эл/Å³, двумерного — от 56 до 69 эл/Å², что согласуется с рассчитанными значениями.

Ошибка в определении электронной плотности: $\Delta\rho = 3 - 4$ эл/Å³ (трехмерный ряд) и $\Delta\sigma = 5 - 6$ эл/Å² (двумерный ряд). Ошибка определения межатомных расстояний составляет $\pm 0,02$ Å.

Расположение атомов иода в проекции ac дано на рис. 1, упаковка молекул в слое $0uz$ показана на рис. 2.

В элементарной ячейке находятся две кристаллографически независимые молекулы А и В (занимающие, соответственно, центры симметрии

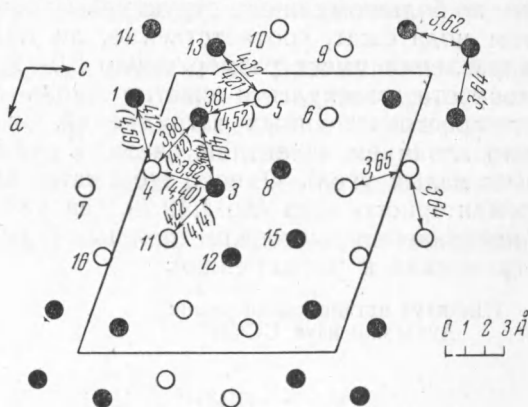


Рис. 1. Проекция ac . Указаны расстояния $J - - J$ в Å (в скобках даны расстояния до молекул, выводимых трансляцией по b). Черными кружками обозначены атомы молекул с центрами при $y = 1/2$, белыми — с центрами при $y = 0$

$0^{1/2}0$ и $1/200$), которые геометрически совершенно тождественны: они имеют конфигурацию квадрата со стороной $3,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Вероятные значения длины связи $C - J$ ($2,15 \text{ \AA}$) и валентного угла $J - C - J$ (115°) были рассчитаны в предположении обычной длины двойной связи $C = C$ ($1,34 \text{ \AA}$)*. Отклонение валентных углов от 120° , повидимому, является результатом уравнивания внутримолекулярных расстояний $J - \dots - J$. Интересно, что значительные пространственные затруднения ($4,00 - 3,64 = 0,36 \text{ \AA}$) не нарушают копланарности молекулы.

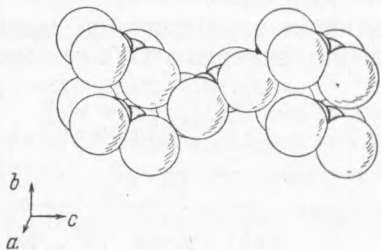


Рис. 2. Упаковка молекул в слое $0uz$

Структура оставлена из независимых плотных слоев $0uz$ и $1/2uz$ симметрии $2_1/c$.

Наклон к плоскости ac : для молекул A $27,5^\circ$, для B 28° . Межмолекулярные расстояния $J - \dots - J$ в слое $0uz$ равны $3,81, 4,21, 4,32$ и $4,52 \text{ \AA}$; в слое $1/2uz$ $3,92, 4,14, 4,22$ и $4,40 \text{ \AA}$; между слоями $3,88, 4,01, 4,12, 4,12, 4,59$ и $4,84 \text{ \AA}$.

Плотность упаковки в обоих слоях практически одинакова, структура в целом является весьма плотной (коэффициент упаковки $k \cong 0,79$).

Большое разнообразие межмолекулярных расстояний $J - \dots - J$ указывает на зависимость размера атома иода от направления, т. е. на непостоянство межмолекулярного радиуса. В направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, размер атома иода равен примерно $2,25 \text{ \AA}$, т. е. атом иода в этом направлении заметно растянут (по сравнению со средним значением межмолекулярного радиуса $2,05 \text{ \AA}$, найденным по большому числу структур). Вдоль диагонали и стороны квадрата атом иода сжат, соответственно, до $1,82$ и $1,85 \text{ \AA}$, а в промежуточном направлении имеет размер около $2,0 - 2,1 \text{ \AA}$. Расширение по нормали к плоскости молекулы и сжатие вдоль стороны квадрата есть результат пространственных затруднений. Сжатие вдоль диагонали обусловлено влиянием валентной связи $C - J$ (образующей с этим направлением малый угол). Однако это сжатие не столь сильно, как в структуре элементарного иода (до $1,42 \text{ \AA}$), так как пространственные затруднения в направлении диагонали должны оказывать противоположное влияние (стремление к расширению).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, М. — Л., 1950, стр. 516. ² А. И. Китайгородский, ЖЭТФ, 21, 717 (1951). ³ В. В. Санадзе и Г. С. Жданов, ДАН, 73, 111 (1951). ⁴ H. de Lazlo, Nature, 135, 474 (1935).

* Согласно электронографическим данным (4), длина связи $C - J$ в молекуле тетраидэтилена составляет $2,10 \text{ \AA}$.