

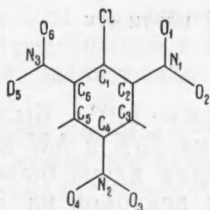
ХИМИЯ

Г. А. ГОЛЬДЕР, Г. С. ЖДАНОВ и М. М. УМАНСКИЙ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СТРУКТУРЫ ПИКРИЛХЛОРИДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VII 1953)

Важной задачей для развития теории химического строения и исследования природы химической связи является получение точных опытных данных об атомной структуре вещества (межатомных расстояниях, валентных углах и т. п.). С этой целью нами проводятся рентгеноструктурные исследования кристаллических органических соединений, в первую очередь галоидо- и нитропроизводных ароматических соединений. Точные структурные данные дают ценный материал для выяснения вопросов взаимного влияния атомов и групп, присоединенных к бензольным ядрам. Исследования структуры кристалла пикрилхлорида



было предпринято с целью выяснения строения молекулы пикрилхлорида и получения характеристики связей нитрогрупп с кольцом в зависимости от положения нитрогруппы по отношению к атому хлора. Геометрический анализ положения атомов в свободной молекуле показывает, что при компланарном расположении двух нитрогрупп, находящихся в орто-положениях по отношению к атому хлора, межатомные расстояния хлор — кислород 2,5 Å значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Это исключает возможность компланарного расположения этих нитрогрупп. Внутримолекулярные пространственные затруднения приводят к необходимости значительного поворота орто-нитрогрупп по отношению к кольцу. Возможный интервал углов поворота лежит в пределах от 55 до 90°. Положение пара-нитрогруппы в молекуле не ограничено соседними атомами и угол ориентации мог бы меняться в пределах от 0 до 90°.

Синтез и получение кристаллов пикрилхлорида выполнены В. П. Глушковой. Светлозолотистые кристаллы пикрилхлорида имеют пластинчатую вытянутую форму, т. пл. 80°. Мы подтвердили результаты А. И. Китайгородского ⁽¹⁾ по определению элементарной ячейки пик-

рилхлорида ($a = 11,08$; $b = 6,83$; $c = 14,68$ Å; $\beta = 124^\circ 10'$), но выбрали ячейку с осями в соответствии с идеей однозначной установки Б. Н. Делоне⁽²⁾. Найденная в результате преобразования по этому алгоритму ячейка пикрилхлорида характеризуется следующими данными: $a = 11,10$; $b = 6,83$; $c = 12,62$ Å; $\beta = 102^\circ 30'$. Законы отражений приводят к пространственной группе $C_{2h}^5 = P2_1/a$. В элементарной ячейке содержатся 4 молекулы, все атомы которых занимают 4-кратные положения. Структура характеризуется 48 параметрами (без атомов водорода). Для измерения интенсивности отражения были использованы рентген-гонометрические развертки неискаженные плоскости обратной решетки, полученные в камере КФОР на излучении меди, при вращении кристалла

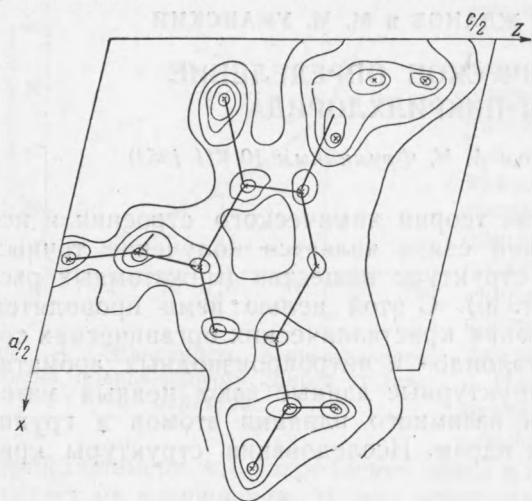


Рис. 1. Проекция электронной плотности на плоскость (010)

вокруг осей [010], [001] и [100]. Основная работа по определению структуры выполнена по проекции вдоль короткой оси (оси b) кристалла. Для повышения разрешающей способности ряда электронной плотности при исследовании структуры пикрилхлорида была использована методика низкотемпературной рентгеносъемки, разработанная в нашей лаборатории, что имело существенное значение ввиду сравнительно быстрого затухания интенсивностей с возрастанием угла отражения, наблюдавшегося на рентгенограммах, снятых при комнатной температуре. На рентгенограммах пик-

рилхлорида, полученных при -110° , было обнаружено повышение числа отражений типа $h0l$ на 45% и hkl на 80%.

Положение тяжелых атомов хлора было найдено с помощью проекций функций межатомных векторов на 3 координатные плоскости; координата x уточнена линейным сечением трехмерного F^2 -ряда. При фиксировании атома хлора положение молекулы в ячейке можно определить с помощью трех угловых параметров: φ , Ψ и η (φ — угол между проекцией оси молекулы $Cl-C_1-C_4-N_2$ и осью x ; Ψ — угол между осью молекулы и плоскостью (010); η — угол поворота бензольного кольца относительно оси молекулы). Ориентация нитрогрупп определяется, кроме того, тремя параметрами χ_I , χ_{II} и χ_{III} (углами поворота нитрогрупп относительно плоскости бензольного кольца). Предварительное определение угловых параметров производилось с помощью графиков структурных амплитуд, построенных для групп отражений с небольшими индексами — сильных: 002, 200, 202 и 003 и слабых или структурно погашенных: 001, 400 и 203. Первоначально было принято $\chi_I = \chi_{III} = 55^\circ$; $\chi_{II} = 0$. При вычислении структурных амплитуд учитывалась средняя температурная поправка $e^{-B(\sin \theta/\lambda)^2}$, где $B = 3,6$ Å⁻², как это было использовано нами для других аналогичных соединений⁽³⁾. Из 3 найденных отсюда параметров при дальнейшем уточнении существенно изменился лишь параметр Ψ . Дальнейшее уточнение угловых параметров и координат атомов было произведено из проекции электронной плотности на плоскость (010), на которой

наблюдалось разрешение большинства атомов молекулы (рис. 1). Положение атома хлора сместилось на 0,03 Å. Значительно, на 0,2 Å, сместились проекции атомов бензольного кольца вследствие изменения Ψ на 6° по сравнению с предварительным определением. Еще больше изменились координаты проекции атомов кислорода в орто-нитрогруппах вследствие того, что на проекции значения углов χ_I и χ_{III} оказались лежащими в области $80 - 90^\circ$, т. е. значительно больше, чем было принято первоначально. Отклонению углов χ_I и χ_{III} от 55° , ожидавшегося для свободной молекулы пикрилхлорида (из условий межмолекулярного контакта атома кислорода нитрогруппы с атомом хлора) может объясняться межмолекулярным взаимодействием соседних молекул в кристалле пикрилхлорида. Непосредственно из проекции был найден угол φ ; углы Ψ и η найдены из уменьшения расстояний $C_1 - C_4$ и $C_2 - C_8$ в бензольном кольце ($\varphi = 75^\circ$, $\Psi = 24^\circ$, $\eta = 40^\circ$).


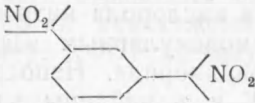

С помощью этих угловых параметров были вычислены основные интересовавшие нас межатомные расстояния. Длины связей $C - C$ в бензольном кольце лежат в пределах $1,37 - 1,41$ Å, отклонения от расстояния $C - C = 1,39$ Å в бензоле на $\pm 0,02$ Å находятся в пределах погрешности. Длина связи $C_1 - C_1 = 1,71$ Å оказывается укороченной по сравнению с суммой ковалентных радиусов. Аналогичный эффект укорочения этой связи наблюдался нами в молекуле трихлорбензонитрила⁽³⁾, в которой длины трех связей лежали в пределах $1,70 - 1,72$ Å. При присоединении атомов галоидов к бензольному кольцу наблюдается значительный эффект укорочения длин связей по сравнению с длинами связей этих атомов с алифатическим атомом углерода. Это говорит о дополнительном взаимодействии присоединения атомов с π -электронами кольца.

Интересные результаты дает измерение длин связей $C - N$ для нитрогрупп в молекуле пикрилхлорида. Из сумм ковалентных радиусов длина связей $C - N = 1,51$ Å. Определение длин связей для орто-нитрогрупп приводит к расстоянию $1,46$ Å. Для пара-нитрогруппы найдено $C - N = 1,38$ Å, т. е. значительно более короткое расстояние.

Величина укорочения этой связи $C - N \sim 0,13$ Å. Полученные при исследовании строения молекулы пикрилхлорида результаты показывают различную длину связи углерод—азот для пара- и орто-нитрогрупп. Для орто-нитрогрупп длина связей в пределах ошибок измерения совпадает с суммой ковалентных радиусов, для пара-нитрогруппы наблюдается укорочение. Эти результаты показывают зависимость длины связи $C - N$ от угла поворота нитрогрупп относительно плоскости кольца. Орто-нитрогруппы, ориентированные перпендикулярно или почти перпендикулярно к кольцу, связаны с кольцом сигма-связями, вследствие чего расстояние для них близко к сумме одинарных ковалентных радиусов углерода и азота. Для пара-нитрогруппы, расположенной в плоскости бензольного кольца, дополнительно к сигма-связям осуществляется взаимодействие π -электронов, что объясняет большую энергетическую выгодность компланарного расположения присоединенных нитрогрупп и сопровождается укорочением длины связи $C - N$. Эффект укорочения этой связи при компланарном расположении нитрогруппы является одним из непосредственных указаний на взаимодействие π -электронов и зависимость этого взаимодействия от угла ориентации, что объясняется направленностью областей распределения π -электронов.

Компланарное расположение нитро-групп и укорочение длины связи углерод—азот до $1,35$ Å было установлено в ранее исследованном 1,5-динитронафталине⁽⁴⁾. Имеющиеся литературные данные по меж-

атомным расстояниям связей присоединенных нитрогрупп весьма скудны, как видно из следующей сводки

Соединение	Длина связи С — N, Å (в нитрогруппе)
Пара-динитробензол 	1,41 (6); 1,48 (7)
Мета-динитробензол 	1,54 (8); 1,46, 1,39 (9)
Пара-нитроанилин 	1,39 (10)

Для пара-нитроанилина получено укорочение в соответствии с ожидаемым эффектом. Для пара- и мета-динитробензолов структурные данные ненадежны, так как расходятся результаты не только разных, но одного и того же автора для одной и той же молекулы.

Выводы. Исследование строения молекулы пикрилхлорида установило различие углов ориентации пара- и орто-нитрогрупп и зависимость длины связи углерод — азот от угла ориентации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
2 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 278 (1948). ² Б. Н. Делоне, Н. Падуров, А. Александров, Математические основы структурного анализа кристаллов. Л—М., 1934. ³ Г. А. Гольдер, Г. С. Жданов, М. М. Уманский, ЖФХ, 26, 1434 (1952). ⁴ Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов, М. М. Уманский, ЖФХ, 22, 1153 (1948). ⁵ F. J. Llewellyn, J. Chem. Soc., 884 (1917). ⁶ S. A. Abrahams, Acta Crystall., 3, 194 (1950). ⁷ E. M. Archer, Proc. Roy. Soc., 188, 51 (1946). ⁸ N. Gregory, E. N. Lassetre, J. Am. Chem. Soc., 69, 102 (1947). ⁹ S. C. Abrahams, J. M. Robertson, Acta Crystall., 1, 525 (1948).