

УДК 548.312.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. М. ЛОБАНОВА, член-корреспондент АН СССР и. М. ГЕЛЬФАНД,
С. Л. ГИНЗБУРГ, М. Г. НЕЙГАУЗ, Л. А. НОВАКОВСКАЯ, Г. В. ГУРСКАЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПАРАОКСИАЦЕТОФЕНОНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ

Исследование структуры кристаллов параоксиацетофенона предпринято нами вслед за расшифровкой структуры бензофенона (^{1, 2}). Оба кристалла принадлежат к классу ароматических кетонов с пространственной группой $P2_12_1$ и имеют нецентросимметричное строение молекулы. При этом бензофенон — известный пьезоэлектрик, а кристаллы параоксиацетофенона заметных пьезосвойств не обнаруживают.

Экспериментальная часть. Кристаллы параоксиацетофенона — вытянутые призмы желтоватого цвета, устойчивые на воздухе.

Размеры элементарной ячейки кристаллов определены по рентгенограммам вращения и кфорограммам и оказались равными: $a = 9,48$ Å, $b = 22,51$ Å, $c = 6,07$ Å. На развертках слоевых линий $hk0$, $0kl$, $h0l$ обнаружены систематические погасания типа $h00$, $0k0$, $00l$ с нечетными h , k , l , что однозначно указывало на пространственную группу $P2_12_1$.

Плотность кристаллов определена методом флотации в смеси бромбензол ($d = 1,499$ г/см³) — ксилол ($d = 0,861$ г/см³) и составляет 1,26 г/см³. Согласно этой плотности число молекул в элементарной ячейке равно 8, т. е. вдвое больше кратности общего положения группы $P2_12_1$. Это свидетельствует о том, что молекулы в кристалле занимают две правильные системы точек. Наличие в молекуле параоксиацетофенона карбоксильной и гидроксильной групп указывает на возможность существования ассоциатов в структуре за счет водородных связей.

Трехмерный набор интенсивностей от кристалла получен эквинаклонным методом Вайссенберга на медном излучении. Сняты развертки 6 слоевых линий ($l = 0 \div 5$). Интенсивности 750 отражений оценены визуально по маркам почернения. После введения факторов поляризационного и Лорентца квадраты модулей структурных амплитуд были приведены сначала к общей и затем к абсолютной шкале по методу Вильсона. Одновременно было определено значение изотропного температурного фактора: $B = 4,0$ Å².

Определение модели структуры. Для нахождения модели структуры использовался метод нелокального поиска минимума функции многих переменных — метод «оврагов» (³). Этим методом расшифрован ряд структур молекулярных кристаллов. Во всех расшифрованных ранее структурах на независимую часть ячейки приходилась одна молекула.

Задача поиска структуры параоксиацетофенона представляла определенный методический интерес, обусловленный наличием двух симметрически независимых систем молекул в элементарной ячейке кристалла. Число основных параметров минимизируемой функции в этом случае возрастает вдвое, так как переменными поиска являются уже два набора координат центров молекул и два набора эйлеровых углов. Вращение групп $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ вокруг алифатических связей $\text{C}-\text{C}$ обеих молекул определя-



лось дополнительными параметрами v_1 и v_2 . Общее число параметров минимизируемой функции составило 14.

Модель молекулы для поиска минимума R -функции была задана со стандартными длинами связей и значениями валентных углов в бензольном кольце и кетонной группе (рис. 1).

В поиске использовались функции:

$$\tilde{R} = \sum_{hkl} (|F_{hkl}|^{\text{эксп}} - |F_{hkl}|^{\text{теор}})^2$$

и

$$D = \begin{cases} \sum_{ij} (r_{ij} - (r_i + r_j))^4 & \text{при } r_{ij} < r_i + r_j, \\ 0 & \text{при } r_{ij} \geq r_i + r_j, \end{cases}$$

где r_i и r_j — межмолекулярные радиусы атомов, а r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами разных молекул.

В отличие от изложенного в (3), в ходе поиска структуры параоксиацетофенона из каждой точки «отхода» сначала производился локальный спуск методом наименьших квадратов функции $D(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, v_1, v_2)$ до тех пор, пока D не становилась меньше некоторой заданной константы (например, 1,0). Функция D рассчитывалась с учетом атомов водорода в бензольных кольцах. Затем минимизировалась функция $G = \tilde{R} + aD$, где a — некоторый множитель (обычно $a = 1$).

Поиск по 50 самым сильным отражениям, составляющим 50% общей суммы интенсивностей, дал несколько точек, низких по R -фактору (18—22%). Однако при увеличении числа рефлексов до 130 R -фактор в них возрастал до 30%. Подробно была исследована самая низкая точка, ко-

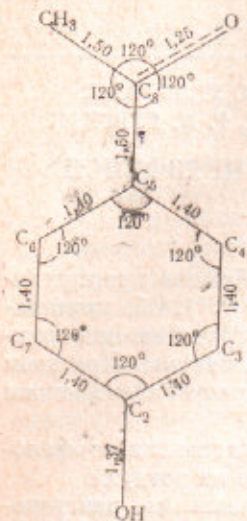


Рис. 1. Модель молекулы для поиска

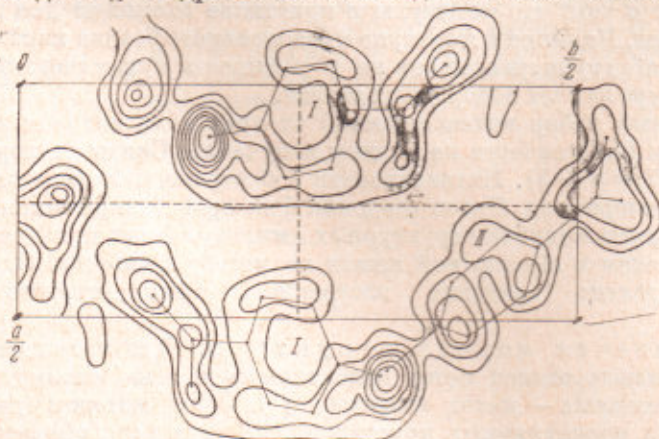


Рис. 2. Проекция электронной плотности $\rho(x, y)$ структуры в ложном минимуме

торая на 200 рефлексах (80% общей суммы интенсивностей) дала R -фактор 28%. В эту точку «овраг» приводил дважды, казалось, что она является решением структуры.

По координатам этой точки была построена проекция электронной плотности на плоскость $[x, y]$ (рис. 2). Синтез содержал лишь один невысокий «ложный» пик, соотношение высот пиков частично не соответствовало соотношению атомных номеров, входящих в молекулу атомов. В трехмерном же синтезе наряду с заданными пиками появилось несколько «лишних» пиков высотой в $1/3$ от основных, а R -фактор составлял 50%. Минимальное значе-

ние R -фактора при уточнении методом наименьших квадратов по $F_{\text{нлс}}$ составляло 37%.

Затем был рассмотрен синтез $\rho(x, y)$ (рис. 3), рассчитанный по данным функции минимализации, построенной графическим методом для проекции структуры вдоль оси c . Сравнение этого синтеза с приведенным на рис. 2 показало, что часть пиков на синтезах расположена в одной и той же области — в области молекулы II. Этот факт, а также относительно низкое значение $R_{\text{нлс}}$ -фактора свидетельствовали о том, что положение части атомов, а именно атомов молекулы II, определено верно.

Дальнейший поиск структуры методом «оврагов», проведенный с закрепленным положением молекулы II, привел к точке, которая на 220 рефлексах имела $R_{\text{нлс}}$ -фактор 25%. Структура в этой точке отличалась от рассмотренной ранее поворотом молекулы I приблизительно на 180° вокруг оси, перпендикулярной плоскости молекулы, и некоторым сдвигом ее вдоль длинной оси. Положение молекулы II, как и ожидалось, не отличалось фактически от найденного ранее (см. рис. 2, 4). Координаты атомов предварительной модели приведены в табл. 1. По приведенным координатам этой точки был построен трехмерный синтез электронной плотности $\rho(x, y, z)$. Синтез не содержал уже лишних пиков, и было правильным распределение их высот.

Как и предполагалось, в основе строения кристалла лежит насыщенная система водородных связей ОН...О между молекулами «разного сорта». Эти связи (длиной 2,60 Å) объединяют молекулы в зигзагообразные цепочки вдоль оси b . Отдельные цепочки, в свою очередь, компактно упаковываются в трехмерный каркас и связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса.

При расчете этой структуры были проведены различные методические исследования. Очевидно, что время расчета структуры методом «оврагов» сокращается, если удастся уменьшить область поиска минимума или удастся выбрать функцию с возможно меньшим числом локальных минимумов. Так, если молекула имеет почти симметричную геометрическую форму (например, почти ось симметрии), то целесообразнее вести расчет для молекулы симметричной формы.

В модели молекулы параоксиацетофенона можно заменить группу СН₃ на атом О, соответственно изменив при этом длину валентной связи С—С. При такой замене R -фактор, сосчитанный по 200 рефлексам, практически не изменится.

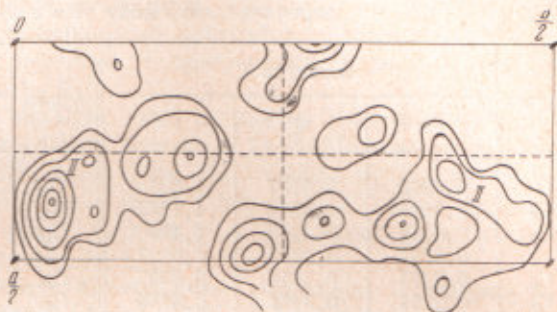


Рис. 3. Синтез Фурье $\rho(x, y)$ по данным функции минимализации

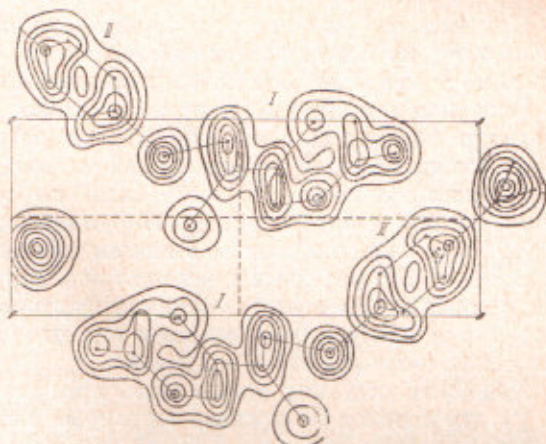


Рис. 4. Проекция электронной плотности на плоскость $[x, y]$ в истинном минимуме

При анализе уже расшифрованной структуры параоксиацетофенона выяснилось, что для расчета можно было принять упрощенную геометрическую модель молекулы из 12 атомов (см. рис. 1). В этой модели из молекулы выброшены группы CH_3 и атом O_{10} , а атом C_8 заменен на атом O . R -фактор, сосчитанный на 200 рефлексах по такой модели, в точке минимума оказался равным 30%. Из изложенного следует, что весь расчет предварительной модели структуры можно было провести для описанной выше упрощенной геометрической модели, дополнительно исследуя все локальные минимумы R -фактора меньше 35% на 200 рефлексах.

Таблица 1

Относительные координаты атомов предварительной модели структуры параоксиацетофенона (без атомов водорода)

Атомы	Молекула I			Атомы	Молекула II		
	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
O_1	0,3385	0,4107	1,3270	O_{11}	0,1404	0,8326	0,6626
C_2	0,3514	0,3682	1,1667	C_{12}	0,2399	0,8765	0,6507
C_3	0,4535	0,3236	1,1866	C_{13}	0,3240	0,8893	0,8343
C_4	0,4667	0,2802	1,0227	C_{14}	0,4259	0,9342	0,8221
C_5	0,3777	0,2814	0,8387	C_{15}	0,4437	0,9663	0,6265
C_6	0,2756	0,3261	0,8188	C_{16}	0,3595	0,9535	0,4430
C_7	0,2624	0,3694	0,9825	C_{17}	0,2576	0,9087	0,4552
C_8	0,3918	0,2350	0,6631	C_{18}	0,5528	1,0144	0,6135
C_9	0,5207	0,1963	0,6552	C_{19}	0,5848	1,0435	0,3967
O_{10}	0,2964	0,2284	0,5234	O_{20}	0,6171	1,0303	0,7829

Отметим, что расчет структуры параоксиацетофенона проводился с увеличенными на 0,1 Å ван-дер-ваальсовыми радиусами; так вычисленная функция D имеет меньше локальных минимумов.

Основная трудность поиска сложных молекулярных органических структур вызвана тем, что они состоят из атомов с одной и той же или очень близкой низкой рассеивающей способностью, и к тому же составляющие кристаллы молекулы часто сами по себе достаточно симметричны. При этом для отбора структур R -функция становится недостаточно рельефной. Как уже отмечалось, в нашем случае R -фактор при поиске составлял 28% по 200 рефлексам для неверной структуры и 24% — для правильной. Относительно низкие значения факторов расходимости для неверных структур такого рода обусловлены тем, что часть атомов в них оказывается неизбежно определенной правильно.

Подобная ситуация встретилась при определении структуры l -пролина (*), где переход от ложного минимума к истинному потребовал переноса молекулы вдоль оси a на 0,25. Число низких ложных минимумов возрастает с усложнением структуры.

Авторы искренне благодарны Б. К. Вайнштейну, Ш. А. Губерману и Ю. Г. Федорову за интересные обсуждения и Э. М. Смелянской и В. Д. Яковлевой за помощь в расчетах.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Б. Вул, Г. М. Лобанова, Кристаллография, 12, в. 3, 411 (1967). ² Г. М. Лобанова, Кристаллография, 13, в. 6, 984 (1968). ³ И. М. Гельфанд, Е. Б. Вул и др., Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа, «Наука», 1966. ⁴ Р. Л. Каюшина, Б. К. Вайнштейн, Кристаллография, 10, в. 6, 833 (1965).