

УДК 54-12

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Р. П. ШИБАЕВА, А. Е. ШВЕЦ, Л. О. АТОВЯН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
1:1 ДИБЕНЗОЛХРОМА С 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНОМ,
 $[(C_6H_6)_2Cr]^+C_{12}H_8N_4^-$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 28 XII 1970)

Соли стабильного анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) относятся к числу лучших из известных к настоящему времени электропроводящих органических соединений. Область проводимости в этих солях очень велика (от 10^{-12} до 10^3 ом $^{-1}$ · см $^{-1}$ при комнатной температуре). Проводимость такого рода соединений непосредственно связана с их кристаллической структурой ($^{1-5}$).

Нами проводится систематическое рентгеноструктурное исследование двух классов соединений на основе ТЦХМ: комплексов ТЦХМ с парамагнитными катионами аренхромовых производных и комплексов ТЦХМ с легко поляризующимися молекулами органических красителей. Ранее были опубликованы структуры простой и комплексной солей ТЦХМ с дитодуохромом ($^6, ^7$): $[(C_6H_5CH_3)_2Cr]^+ \cdot TЦХМ^-$ (I) и $[(C_6H_5CH_3)_2Cr]^+ \cdot TЦХМ^- \cdot TЦХМ^0$ (II). В данном сообщении мы приводим результаты рентгеноструктурного исследования простой соли дибензолхрома с ТЦХМ — $[(C_6H_6)_2Cr]^+ \cdot TЦХМ^-$ (III).

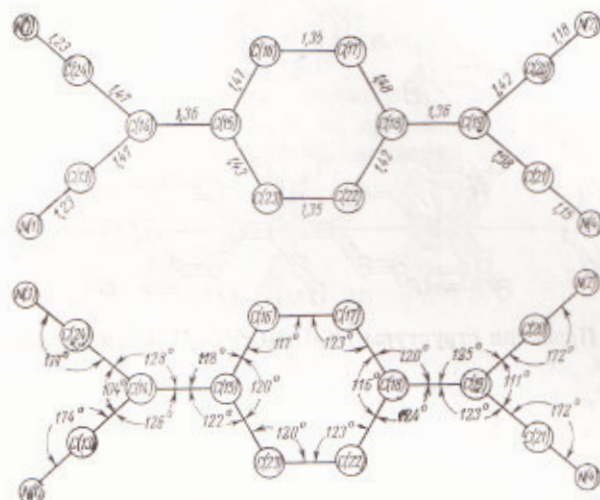
Основные кристаллографические данные для III: $a = 13,52 \pm 0,05$ Å; $b = 22,43 \pm 0,09$ Å; $c = 13,62 \pm 0,05$ Å; $\beta = 109,7 \pm 0,5^\circ$; $V = 3890$ Å 3 ; пр. гр. $I 2/c$; $C_{24}H_{16}N_4Cr$; $F(000) = 1696$; $M = 412,4$; $d_{\text{выч}} = 1,42$ г/см 3 ; $\mu = 52,1$ см $^{-1}$; $N = 8$.

Экспериментальный рентгенографический материал получен на Си-излучении и представляет набор эквинанклонных вайсенбергограмм $hk0$ — $hk8$ и okl — $2kl$, всего 1300 независимых ненулевых отражений. Интенсивности оценены визуально по рентгенограммам, снятым с кратными экспозициями. Были введены поправки на размер пятна по формулам (8). Упаковка молекул в кристалле была найдена из анализа трехмерной функции Патерсона с последующим построением ряда синтезов электронной плотности. Структура уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном приближении сначала с $w_{hkl} = 1$ для всех отражений, затем с использованием весовой схемы (9): $w_{hkl} = F^2 / \bar{F}^2$ для $F < \bar{F}$ и $w_{hkl} = \bar{F}^2 / F^2$ для $F \geq \bar{F}$ до $R = 0,14$.

Заключительные координаты атомов, изотропные температурные поправки и высоты максимумов электронной плотности приведены в табл. 1. Точность в определении $B_j \pm 0,01$ Å 2 для атомов Cr и $\pm 0,1$ Å 2 для остальных. Ошибки в длинах связей и валентных углах, вычисленные из вероятных погрешностей, выданных при уточнении структуры методом наименьших квадратов, оцениваются средними значениями: $\Delta r = \pm 0,02$ Å и $\Delta \alpha = \pm 1^\circ 30'$. Межатомные расстояния и валентные углы в молекуле ТЦХМ $^-$ приведены на рис. 1.

Два катиона дибензолхрома имеют призматическую конфигурацию с $(Cr - C)_{\text{ср}} = 2,17 - 2,18$ Å; длины связей в бензольных кольцах $C_{\text{ср}} - C_{\text{ср}}$ изменяются в пределах 1,42 — 1,48 Å.

Проекция структуры III на плоскость (001) приведена на рис. 2. Характерным для структуры III является то, что в ней (в отличие от структур I и II) нет изолированных стопок из молекул ТЦХМ. Две молекулы ТЦХМ, связанные друг с другом осью симметрии второго порядка, плоскости которых параллельны ей и образуют с направлением [001] угол 77° , находятся на межплоскостном расстоянии 3,28 Å. Перекрытие этих молекул ТЦХМ аналогично перекрытию двух соседних молекул ТЦХМ в стопке в структуре I⁽⁶⁾. Такой характер структуры III и объясняет худшую (по сравнению с I и II) проводимость — $\rho = 1,6 \cdot 10^7$ ом·см^(10, 6, 7).



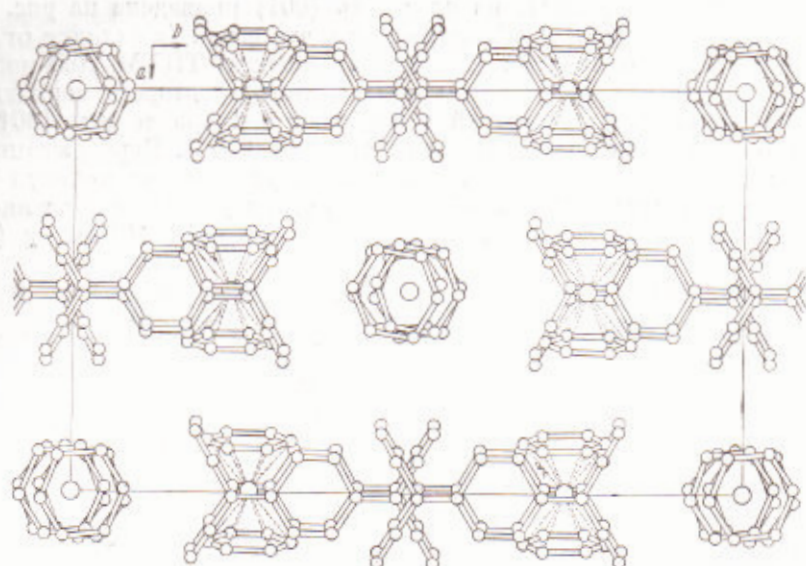


Рис. 2. Проекция структуры $[(C_6H_6)_2Cr]^+C_{12}H_4N_4^-$ на плоскость (001)

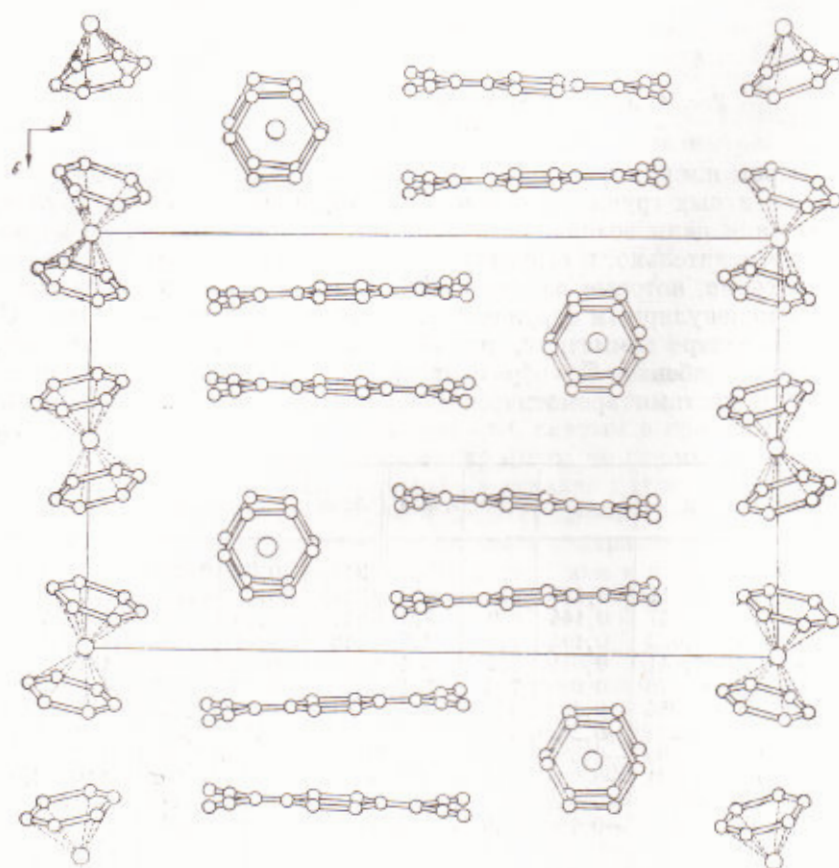


Рис. 3. Чередование молекул вдоль направления c в структуре $[(C_6H_6)_2Cr]^+C_{12}H_4N_4^-$

Плоскости двух ароматических колец двух соседних катионов в этой стопке наклонены друг к другу под углом 22° , в результате чего создаются два укороченных межмолекулярных контакта СН-групп длиной 3,12 и 3,30 Å (что меньше толщины ароматических колец 3,40 Å).

Катионы дибензол- C_{11}^+ формируют стопку, идущую вдоль *a*. Расстояние между плоскостями ароматических колец внутри этих катионов 3,26 Å, между плоскостями ароматических колец двух соседних катионов 3,46 Å, причем все плоскости ароматических колец в этой стопке параллельны друг другу.

Характер чередования молекул вдоль *c* можно видеть, если выделить один слой структуры, параллельной плоскости (*bc*), что представлено на рис. 3.

Авторы выражают глубокую признательность Э. Б. Ягубскому, И. Ф. Щеголеву и М. Л. Хидекелю за предоставление кристаллов и постоянный интерес к работе, а также благодарят Г. М. Михайлову за помощь при оформлении работы.

Поступило
16 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. W. Hanson, Acta crystallogr., 19, 610 (1965); B24, 768 (1968). ² C. J. Fritchie, Acta crystallogr., 20, 892 (1966). ³ C. J. Fritchie, P. Arthur, Acta crystallogr., 21, 139 (1966). ⁴ P. Goldstein, K. Seff, K. N. Trueblood, Acta crystallogr., B24, 778 (1968). ⁵ H. Kobayashi, Y. Ohashi, F. Marumo, Y. Saito, Acta crystallogr., B26, 459 (1970). ⁶ R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, L. P. Rozenberg, Chem. Commun., № 12, 649 (1969). ⁷ R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, M. N. Orfanova, Chem. Commun., № 24, 1494 (1969). ⁸ D. C. Phillips, Acta crystallogr., 7, 746 (1954); 9, 819 (1956). ⁹ E. W. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 63, 1737 (1941). ¹⁰ Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2124. ¹¹ A. V. Zvaryikina, Yu. S. Karimov et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, 10, (1970).