

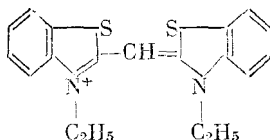
Г. П. СЛАКЯН, Р. Н. ШИБАЕВА, Л. О. АТОВМЯН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1:1
КОМПЛЕКСА 3,3-ДИЭТИЛТИАЦИАНИНА
С 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНОМ ($C_{19}H_{19}N_2S_2$) $^+$ ($C_{12}H_4N_4$)

(Представлено академиком Н. В. Беловым 31 III 1972)

Электрическая проводимость комплексов стабильного анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ $^-$) с органическими красителями варьируется в широких пределах от 10^{-12} до 10^{-1} ом $^{-1}$ · см $^{-1}$ (1 , 2). Проводимость всех молекулярных комплексов на основе ТЦХМ непосредственно связана с их кристаллической структурой (3). Авторы работы (2) высказывают мнение, что электрическая проводимость комплексов ТЦХМ с цианиновыми красителями возрастает с увеличением поляризуемости катиона. Однако при рассмотрении такого рода комплексов трудно разделить влияние поляризуемости и стерических факторов на электрическую проводимость без знания молекулярной структуры самого красителя в комплексе.

Нами проводится рентгеноструктурное исследование ряда простых и сложных солей ТЦХМ с различными органическими красителями. В данном сообщении приводится структура 1:1 комплекса 3,3-диэтилтиацианина



с ТЦХМ*.

Основные кристаллографические данные: $a = 7,634 \pm 0,006$ Å, $b = 12,635 \pm 0,008$ Å, $c = 14,675 \pm 0,006$ Å, $\alpha = 99^\circ 18' \pm 10'$, $\beta = 101^\circ 45' \pm 10'$, $\gamma = 92^\circ 57' \pm 10'$, $V = 1363$ Å 3 , $C_{34}N_6H_{23}S_2$ $F(000) = 566$, $M = 543,7$, $d_{\text{расч}} = 1,33$ г/см 3 , μ (CuK α) = 19,7 см $^{-1}$, $Z = 2$, пр. гр. $P \bar{1}$.

Таблица 1

Статистические средние и распределение нормализованных $|E_{hkl}|$

	$\bar{I}$	I	эксп.		$\bar{I}$	I	эксп.
$\langle E^2 \rangle$	1,000	1,000	1,038	$ E > 1,4$	0,162	0,141	0,152
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736	1,003	$ E > 1,6$	0,110	0,078	0,100
$ E $	0,798	0,886	0,817	$ E > 1,8$	0,072	0,039	0,065
$ E > 1$	0,320	0,363	0,300	$ E > 2$	0,050	0,018	0,047
$ E > 1,2$	0,230	0,237	0,218	$ E > 3$	0,003	0,0001	0,010

Экспериментальный рентгенографический материал получен на Си-излучении и представляет набор эквинантных вайсенбергограмм $0kl$ — $7kl$. Каждая ненулевая слоевая регистрировалась на одну и ту же пленку одновременно с нулевой слоевой, по которой в дальнейшем все развертки были приведены к общей шкале. Снимались только растянутые реф-

* Комплекс синтезировал Э. Б. Ягубским, физические свойства этого комплекса изучены И. Ф. Щеголевым с сотрудниками.

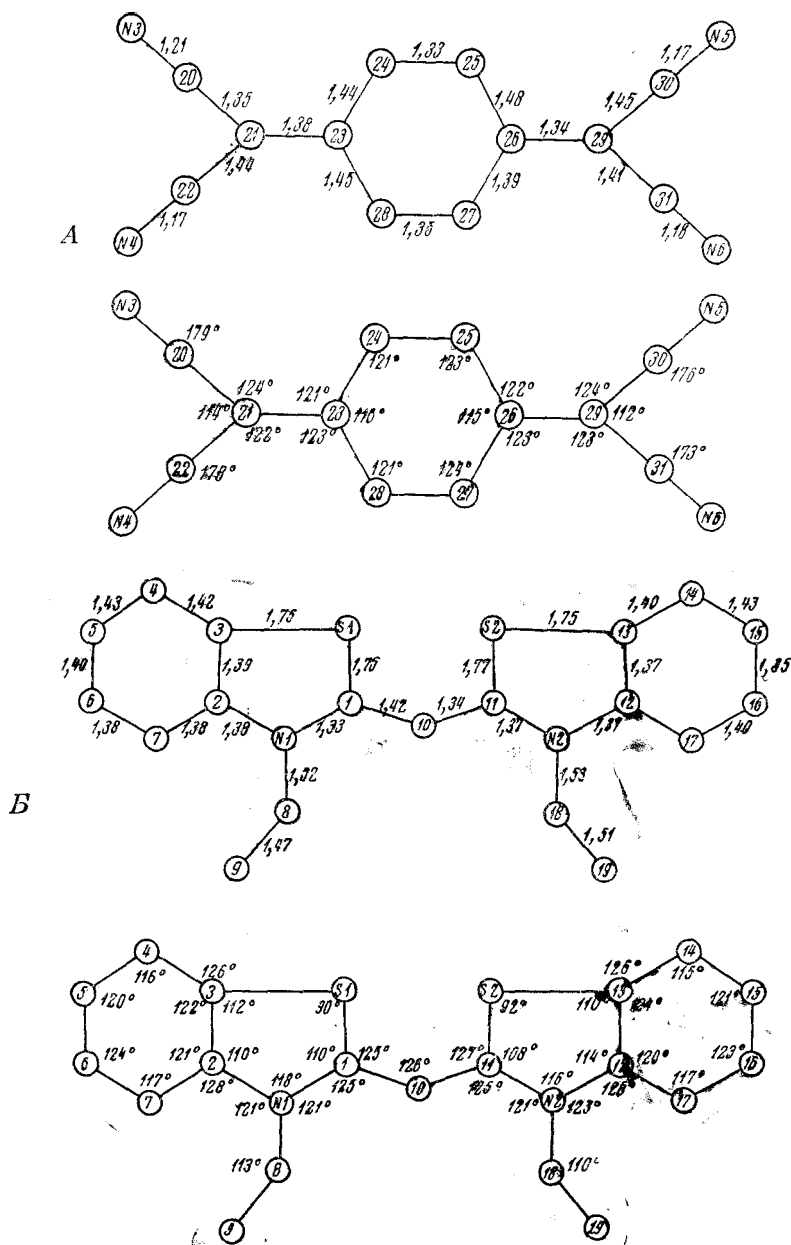


Рис. 1. Длины связей и валентные углы в молекулах ТЦХМ⁺ (А) и 3,3-диэтилтиацанина (Б)

лексы. поэтому экспериментальный материал был получен съемкой кристалла дважды с разворотом на 90°, так как в случае триклинной сингонии все поле рефлексов на пленке является независимым. Всего зафиксировано 3267 независимых ненулевых рефлексов. Интенсивности оценены визуально. Были введены поправки на размер пятна по формулам ⁽⁴⁾. (Параметры элементарной ячейки уточнены на дифрактометре ДРОН-1.)

Структура определена прямым методом ⁽⁵⁾. В табл. 1 приведены статистические средние и распределение нормализованных амплитуд E_{hkl} . Со-

поставление экспериментальных величин с теоретическими значениями для центросимметричной и нецентросимметричной группы (^{6, 7}) однозначно говорит в пользу пространственной группы $P\bar{1}$.

Для счета знаков было отобрано 465 $|E_{hkl}| \geq 1,5$, из которых составлено 1615 $|TRP| \geq 11$. Сначала были посчитаны знаки при задании $3k + 6a_i$ опорных отражений. Из 64 ($= 2^6$) вариантов четко выделился один лучший вариант знаков. Затем знаки были посчитаны при задании $3k + 7a_i$ опорных отражений (128 вариантов). Хороший вариант, выделившийся в первом случае, подтвердился и здесь (вариант I), но кроме него выделился еще один (II). Варианты знаков I и II имели соответственно показатели (⁵) $n = 390$; $R = 0,981$; $\nu = 28$ и $n = 398$; $R = 0,984$; $\nu = 26$. Априори нельзя было отдать предпочтение какому-либо из них. Попытка сосчитать знаки с несколько другими $7a_i$ опорными отражениями не внесла ясности, так как выделялся опять только один I вариант знаков. Поэтому были вычислены два E -синтеза, соответствующие двум лучшим вариантам знаков: E_I и E_{II} . Модель структуры дал синтез E_{II} , из него были локализованы все 39 атомов. (В синтезе E_I можно было распознать фрагменты молекул, но они располагались близко к центру симметрии $0 \frac{1}{2} 0$).

Структура уточнена методом наименьших квадратов до $R = 0,15$. Анализ знаков рефлексов после уточнения структуры показал, что из 408 рефлексов, знаки которых были определены в начале (398 + 10 опорных), три сменили знак.

В табл. 2 приведены координаты атомов, изотропные индивидуальные тепловые параметры и высоты максимумов электронной плотности.

Длины связей и валентные углы в молекулах ТЦХМ⁻ и красителя приводятся на рис. 1. Точность в определении длин связей и валентных углов составляет: $\Delta r = \pm 0,03 \text{ \AA}$ и $\Delta \alpha = \pm 1,5^\circ - 2^\circ$.

Молекула 3,3-диэтилтиацианина (если исключить метильные группы) приблизительно плоская, угол между плоскостями, проведенными через атомы сопряженных циклов, составляет $\sim 4^\circ$. Метильные группы располо-

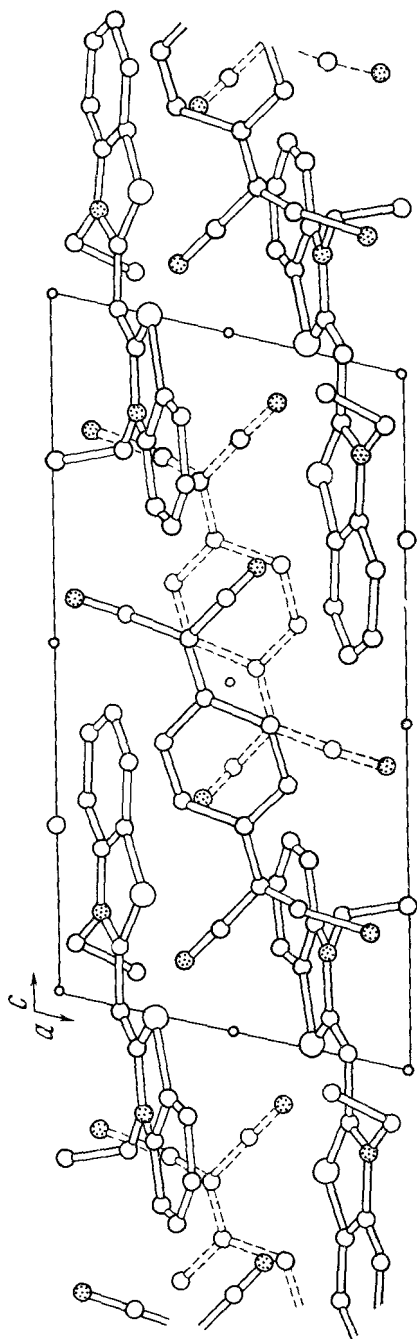


Рис. 3. Проекция структуры вдоль $[010]$

Координаты атомов, изотропные индивидуальные тепловые параметры и высоты максимумов электронной плотности

Атомы	x	y	z	$B_j, \text{\AA}^2$	$\rho_{\text{эл}}/\text{\AA}^3$	Атомы	x	y	z	$B_j, \text{\AA}^2$	$\rho_{\text{эл}}/\text{\AA}^3$
S(1)	0,715	0,426	0,004	4,50	22,3	C(19)	0,786	0,891	-0,079	8,2	4,3
S(2)	0,758	0,509	-0,172	4,93	20,8	C(20)	0,745	0,970	0,201	5,4	5,7
C(1)	0,771	0,562	0,054	4,4	5,8	C(21)	0,580	0,953	0,220	5,0	6,4
C(2)	0,725	0,490	0,184	5,0	6,2	C(22)	0,457	0,881	0,145	5,7	5,4
C(3)	0,689	0,398	0,114	5,3	6,3	C(23)	0,532	0,998	0,302	4,9	6,6
C(4)	0,635	0,296	0,133	5,8	5,8	C(24)	0,657	1,070	0,375	4,3	6,3
C(5)	0,626	0,294	0,229	6,7	4,9	C(25)	0,607	1,119	0,457	4,5	6,5
C(6)	0,663	0,388	0,296	6,1	5,0	C(26)	0,423	1,104	0,467	4,7	6,6
C(7)	0,713	0,487	0,276	5,7	5,5	C(27)	0,306	1,033	0,396	4,4	6,2
C(8)	0,805	0,691	0,204	6,7	4,8	C(28)	0,351	0,982	0,317	5,0	6,5
C(9)	0,998	0,722	0,239	8,3	3,8	C(29)	0,375	1,155	0,545	4,0	6,6
C(10)	0,821	0,643	0,004	4,7	6,2	C(30)	0,490	1,235	0,617	5,2	5,7
C(11)	0,823	0,629	-0,088	5,7	6,1	C(31)	0,200	1,142	0,561	5,6	6,0
C(12)	0,869	0,677	-0,228	5,1	5,5	N(1)	0,766	0,579	0,145	4,8	7,4
C(13)	0,808	0,572	-0,264	5,2	5,5	N(2)	0,877	0,708	-0,133	5,3	7,2
C(14)	0,792	0,523	-0,358	6,3	5,0	N(3)	0,893	0,985	0,185	7,0	5,5
C(15)	0,837	0,593	-0,419	7,3	4,3	N(4)	0,358	0,824	0,083	7,2	5,4
C(16)	0,897	0,697	-0,385	6,7	4,3	N(5)	0,576	1,303	0,675	6,7	5,6
C(17)	0,910	0,745	-0,290	6,2	4,8	N(6)	0,050	1,141	0,570	7,0	6,0
C(18)	0,942	0,822	-0,079	6,0	5,0						

жены по разные стороны от плоскости молекулы, атом C(19) выходит из плоскости на расстояние $-1,27 \text{ \AA}$, атом C(19) на расстояние $+1,41 \text{ \AA}$.

Межатомное расстояние S—S в молекуле красителя равно $3,02 \text{ \AA}$.

В структуре ион-радикальной соли ТЦХМ⁻ с 3,3-диэтилтиацианином, так же и в структуре $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$ ТЦХМ⁻ (8), отсутствуют изолированные бесконечные стопки из молекул ТЦХМ⁻, а есть дискретные пары анион-радикалов со средним межплоскостным расстоянием $3,23 \text{ \AA}$ и перекрытием по типу, представленному

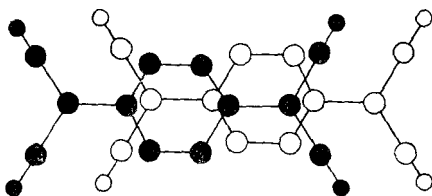


Рис. 3. Перекрытие двух молекул ТЦХМ⁻ в паре

на рис. 3. Таким характером структуры, по-видимому, и объясняется плохая электрическая проводимость этого комплекса, удельное сопротивление ρ для него составляет $9 \cdot 10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Молекулы красителя образуют стопку, приблизительно параллельную направлению а (рис. 2), среднее межплоскостное расстояние между молекулами катиона в стопке равно $3,65\text{--}3,68 \text{ \AA}$.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность Э. Б. Ягубскому, И. Ф. Щеголеву и М. Л. Хидекелю за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов, а также В. И. Пономареву за помощь при уточнении параметров на дифрактометре.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московск. обл.

Поступило
31 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель и др. ЖОХ, 38, 992 (1968). ² В. Н. Klanderman, D. C. Hoesterey, J. Chem. Phys., 51, 377 (1969). ³ Р. П. Шибеева, Л. О. Атовмян, ЖСХ, 13, № 3 (1972). ⁴ D. C. Phillips, Acta crystallogr., 7, 746 (1954). ⁵ В. И. Андриянов, Б. Л. Тарнопольский, Р. П. Шибеева, ЖСХ, 10, 116 (1969). ⁶ J. Karle, H. Hauptman, Acta crystallogr., 11, 757 (1955). ⁷ F. Hanic, Acta crystallogr., 21, 332 (1966). ⁸ Р. П. Шибеева, А. Е. Швец, Л. О. Атовмян, ДАН, 199, 334 (1971).