

УДК 548.737

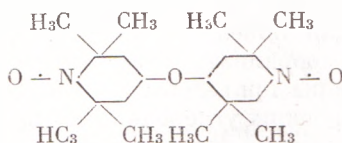
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Д. АРУТЮНЯН, Р. П. ШИБАЕВА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ
СТРУКТУРЫ СВОБОДНОГО ИМИНОКСИЛЬНОГО БИРАДИКАЛА
1,4-БИС-(2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-1-ОКСИЛ-
4-ОКСИ-4-ПИПЕРИДИЛ)-БУТАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 IX 1973)

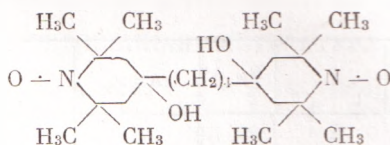
Э. Г. Розанцевым с сотрудниками (¹⁻³) был синтезирован ряд иминоксильных бирадикалов типа:



и исследованы их спектры э.п.р. в растворе. Наличие спин-спиновой об-
мена приводит к тому, что в спектрах э.п.р. бирадикалов появляются до-
полнительные линии между компонентами триплетного спектра, свойст-
венного соответствующим моноимноксилам. Характер обменных взаи-
модействий зависит от типа мостика Q , связывающего два свободноради-
кальных фрагмента в бирадикале (^{2, 3}).

Мы проводим рентгеноструктурное исследование иминоксильных би-
радикалов указанного типа. Знание кристаллической структуры биради-
калов важно для понимания механизма обменных взаимодействий в твер-
дых парамагнетиках и, прежде всего, оно позволяет разделить межмоле-
кулярные и внутримолекулярные вклады в величину этих взаимодействий.

В данной работе приведены результаты рентгеноструктурного исследо-
вания кристаллов иминоксильного бирадикала



Основные кристаллографические данные:

$a=16,203\pm0,004$ Å	$C_{22}H_{42}N_2O_4$
$b=12,998\pm0,025$ Å	$F(000)=440$
$c=6,096\pm0,001$ Å	M 398,59
$\beta=106^\circ26'\pm3'$	$d_{\text{выч}}=1,08$ г/см ³
$V=1231,4$ Å ³	$\mu(\text{CuK}\alpha)=5,9$ см ⁻¹
Простр. группа $P2_1/a$	$Z=2$

Параметры элементарной ячейки уточнены на дифрактометре ДРОН-1. Экспериментальный рентгенографический материал получен на $\text{CuK}\alpha$ -излучении (β -фильтр) в дифрактометре ДАР-УМ производства СКБ Института кристаллографии АН СССР с кристалла, установленного вдоль на-
правления [001]. Было зафиксировано 1694 отражения с $I\geq 2\sigma$. Поправка на поглощение не вводилась.

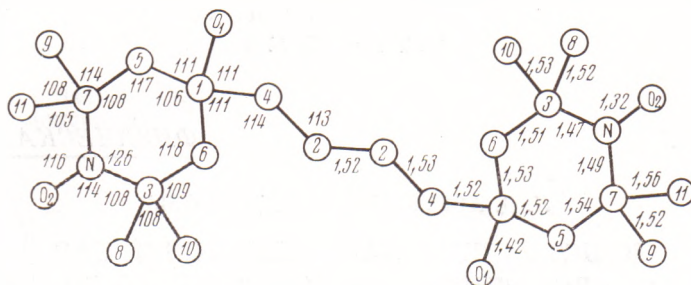


Рис. 1. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (в градусах) в молекуле бирадикала

Структура определена прямым методом ⁽⁴⁾ и уточнена методом наименьших квадратов (м.н.к.) в изотропном приближении с использованием весовых схем типа ⁽⁵⁾, затем типа ⁽⁶⁾. Атомы водорода были найдены из разностного синтеза. Они включены в расчет с изотропными температурными поправками соответствующих атомов углерода и был проведен еще один расчет м.н.к. для тяжелых атомов. Структура уточнена до $R=0,11$. Заключительные координаты атомов и их изотропные индивидуальные тепловые параметры приведены в табл. 1 (атомам водорода присвоены номера соответствующих углеродных атомов).

Длины связей и валентные углы в молекуле бирадикала даны на рис. 1. Рассчитанная точность в определении длин связей и валентных углов составляет $\Delta r = \pm 0,01$ Å и $\Delta \alpha = \pm 0,6^\circ$, однако разброс в этих значениях для химически эквивалентных величин почти в два раза больше. Длина связи N—O, равная 1,32 Å, близка к значениям, найденным в других иминоксильных радикалах ⁽⁷⁻¹¹⁾. Конфигурация связей вокруг атома N не плоская, атом N выходит из плоскости атомов CCO на 0,15 Å, и связь N—O образует с плоскостью атомов CCN угол 19° . (В иминоксильном бирадикале ⁽¹²⁾ этот угол равен $\sim 18^\circ$, в тетрарадикале ⁽¹¹⁾ — $20-21^\circ$.) Шестичленный гетероцикл имеет конформацию кресла.

На рис. 2 приведена проекция структуры бирадикала вдоль направления [001]. Молекулы расположены в центрах симметрии и связаны между собой водородными связями O—H...O длиной 2,83 Å. Угол $\angle COO$ равен 99° и $\angle ONO$ — 153° .

Таблица 1

АТОМ	X	Y	Z	$B_j, \text{Å}^2$	АТОМ	X	Y	Z	$B_j, \text{Å}^2$
O(1)	0,3527	0,1216	0,0017	3,5	H(4)	0,354	0,022	0,366	3,6
O(2)	0,2585	0,4549	0,0019	6,8	H(5)	0,232	0,140	0,204	2,8
N	0,2897	0,3656	0,0880	4,4	H(5)	0,278	0,212	0,408	2,8
C(1)	0,3585	0,1618	0,2226	2,6	H(6)	0,468	0,235	0,231	3,1
C(2)	0,4856	0,0440	0,4163	2,7	H(6)	0,420	0,286	0,416	3,1
C(3)	0,3813	0,3502	0,1037	3,2	H(8)	0,449	0,344	-0,135	4,9
C(4)	0,3956	0,0828	0,4078	3,4	H(8)	0,370	0,2 5	-0,213	4,9
C(5)	0,2710	0,1952	0,2431	2,7	H(8)	0,359	0,4 6	-0,239	4,9
C(6)	0,4146	0,2586	0,2564	2,9	H(9)	0,217	0,227	-0,225	5,7
C(7)	0,2256	0,2837	0,0863	3,4	H(9)	0,167	0,312	-0,310	5,7
C(8)	0,3901	0,3388	-0,1385	4,7	H(9)	0,125	0,211	-0,164	5,7
C(9)	0,1830	0,2515	-0,1591	5,7	H(10)	0,467	0,430	0,243	6,2
C(10)	0,4295	0,4466	0,2114	6,3	H(10)	0,425	0,468	0,373	6,2
C(11)	0,1563	0,3346	0,1853	5,3	H(10)	0,419	0,522	0,113	6,2
H(OH)	0,310	0,062	-0,053	3,7	H(11)	0,184	0,363	0,306	5,7
H(2)	0,531	0,100	0,439	4,0	H(11)	0,129	0,286	0,162	5,7
H(2)	0,472	0,011	0,285	4,0	H(11)	0,114	0,387	0,067	5,7
H(4)	0,401	0,111	0,546	3,6					

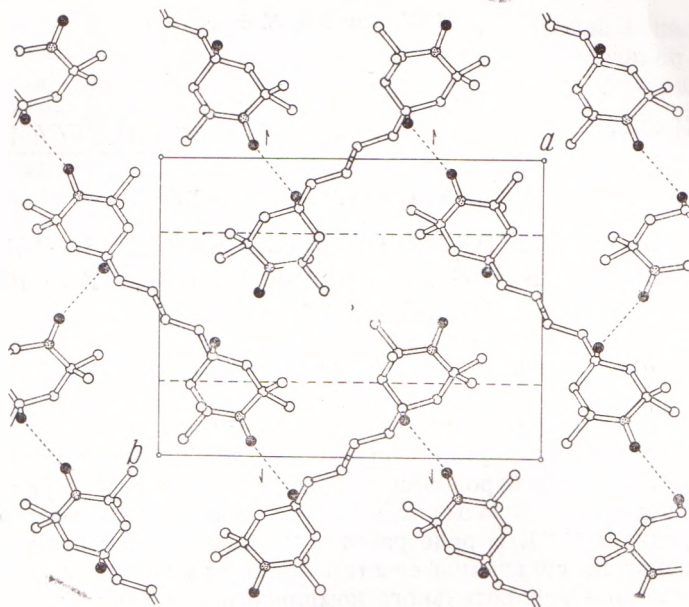


Рис. 2. Проекция структуры вдоль направления c

Атомы азота внутри молекулы находятся на расстоянии 11,93 Å, что значительно больше соответствующих межмолекулярных расстояний — 6,65 и 8,03 Å. Это говорит о том, что обменные взаимодействия в кристалле данного бирадикала могут иметь только межмолекулярный характер. Все расчеты были произведены по программам Р-70, разработанным в Отделении ИХФ АН СССР.

Авторы благодарят А. Б. Шапиро и Э. Г. Розанцева за предоставление монокристаллов, В. И. Пономарева, Н. К. Русияна и Л. П. Розенберга за помощь при получении экспериментальных данных и Л. О. Атовмяна, В. Б. Стрюкова за постоянный интерес и внимание к работе.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
12 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Г. Розанцев, Теор. и эксп. хим., т. 2, в. 3, 415 (1936).
- ² Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, М., 1970.
- ³ А. Б. Шапиро, М. Г. Гольдфельд, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 960.
- ⁴ В. И. Андрианов, Э. Ш. Сафина, Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, т. 12, 1052 (1971).
- ⁵ E. W. Hughes, J. Am. Chem. Soc., v. 63, 1737 (1941).
- ⁶ D. W. J. Cruickshank, Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis, Glasgow, 1961.
- ⁷ J. Layzerowicz-Bonnetau, Acta crystallogr., v. B24, 196 (1968); L. J. Berliner, Acta crystallogr., v. B26, 1198 (1970).
- ⁸ A. Capiomont, B. Chion, J. Layzerowicz, Acta crystallogr., v. B27, 322 (1971).
- ⁹ D. H. Hawley, G. Ferguson, J. M. Robertson, J. Chem. Soc. B, 1968, 1255.
- ¹⁰ Р. И. Шibaева, Л. О. Атовмян и др., ЖСХ, т. 13, 841 (1972).
- ¹¹ Р. И. Шibaева, Л. О. Атовмян и др., ДАН, т. 210, 873 (1973).
- ¹² A. Capiomont, Acta crystallogr., v. B28, 2298 (1972).