

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

О. И. ЛЕВИНА, Е. Н. КУРКУТОВА, В. В. ИЛЮХИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $C_{13}H_{13}N_2J$

Объекты нашего исследования — неограниченные обломки желтых монокристаллов иглочатого габитуса — любезно предоставлены нам А. К. Шейнкманом ⁽¹⁾. В моноклинной ячейке ($a=11,50$; $b=14,86$; $c=8,07$ Å; $\gamma=109^\circ 36'$ при плотности $1,67$ г/см³) содержится $Z=4$ формульных единиц $C_{13}H_{13}N_2J$. Федоровская группа $P2_1/b$ определяется однозначно по систематическим погасаниям.

Экспериментальный материал составили ~880 независимых ненулевых отражений $0kl-5kl$, $hk0-hk1$, $h0l$ (рентгенгонометр Вейсенберга, MoK_α -излучение), интенсивности которых были оценены визуально (четырекратно) по шкале марок почернения с шаром $2''$.

Структура $C_{13}H_{13}N_2J$ определена из анализа трехмерной функции Патерсона и синтезов электронной плотности. Уточнение методом наименьших квадратов проводили по всем ненулевым hkl (в изотропном приближении) до $R_{hkl}=0,11$ при $B_{hkl}=3,7$ Å².

Заключительные координаты атомов, значения длин связей и валентных углов сведены в табл. 1—3.

Для структурного мотива кристалла $C_{13}H_{13}N_2J$ характерна плотная упаковка сферических анионов J^- и крупных катионов $[C_{13}H_{13}N_2]^+$ (рис. 1). Последние содержат замещенные пиридиновое и бензольное циклы, соединенные ($-N=CH-$)-группой.

В пиридиновом кольце расстояния $C-C=1,40-1,42$ Å близки к значению $1,42$ Å, принятому для пиридина ⁽²⁾. Связи $N-C$ в гетерокольце составляют $1,37$ и $1,39$ Å. Наличие связей, соединяющих пиридиновый цикл с метилбензольным, вызывает увеличение внутрициклического угла с вершиной у атома N_1 до $123,8^\circ$, тогда как угол при C_1 уменьшался до $116,0^\circ$ против идеального 120° . Длины связей $N_1-N_2=1,48$; $N_2-C_6=1,30$; $C_6-C_7=1,56$ Å удовлетворительно согласуются с аналогичными литературными данными.

В метилбензольном кольце лишь одно межатомное расстояние $C_8-C_9=1,45$ Å заметно отклоняется от стандартного значения $1,40$ Å.

Таблица 1

Координаты * и индивидуальные температурные факторы базисных атомов структуры $C_{13}H_{13}N_2J$

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{Å}^2$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{Å}^2$
J	0,374(1)	0,172(1)	0,160(1)	3,67	C ₆	0,783(3)	0,307(4)	0,061(4)	2,31
N ₁	0,757(4)	0,450(2)	0,090(3)	3,35	C ₇	0,849(4)	0,237(1)	0,123(4)	1,97
N ₂	0,834(5)	0,391(3)	0,126(1)	3,22	C ₈	0,971(2)	0,264(2)	0,183(1)	5,47
C ₁	0,821(3)	0,539(4)	0,029(2)	3,61	C ₉	0,027(3)	0,190(1)	0,186(1)	3,65
C ₂	0,756(2)	0,605(1)	0,022(1)	5,54	C ₁₀	0,953(1)	0,096(2)	0,150(1)	4,54
C ₃	0,650(2)	0,591(1)	0,116(3)	4,42	C ₁₁	0,853(2)	0,080(1)	0,041(2)	2,16
C ₄	0,588(1)	0,499(1)	0,182(3)	4,27	C ₁₂	0,797(1)	0,150(1)	0,034(3)	4,31
C ₅	0,650(3)	0,430(2)	0,185(3)	2,00	C ₁₃	0,680(3)	0,119(1)	-0,075(4)	4,62

Примечание. В скобках приводятся стандартные отклонения.

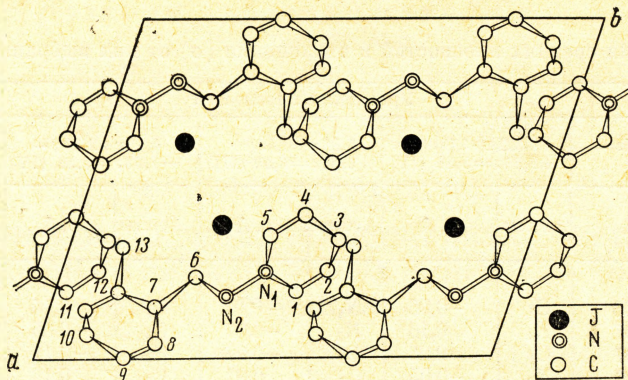


Рис. 1. Проекция структуры $C_{13}H_{13}N_2J$ на плоскость xy

Углы в цикле изменяются от $116,1$ до $120^\circ,6$. Длина связи между метильной группой и бензольным кольцом совпадает со значением $1,54 \text{ \AA}$ ($C_{sp^3}-C_{sp^2}$ -гибридизация).

Оба цикла (пиридиновый и метилбензольный) лишь примерно плоские и некомпланарны между собой. Плоские фрагменты катиона $[C_{13}H_{13}N_2]^+$ можно описать системой уравнений (табл. 4), анализ которых показывает, что пиридиновое кольцо (I) несколько отклоняется от планарности в сторону конформации кресла, а бензольный цикл (IV) принимает конформацию ванны. Двугранный угол между плоскостями пиридинового и метил-

Таблица 2

Длины связей в катионе $[C_{13}H_{13}N_2]^+$

Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$
N_1-C_1	1,37	C_6-C_7	1,56
N_1-C_5	1,39	C_7-C_8	1,41
N_1-N_2	1,48	C_8-C_9	1,45
N_2-C_6	1,30	C_9-C_{10}	1,39
C_1-C_2	1,42	$C_{10}-C_{11}$	1,40
C_2-C_3	1,40	$C_{11}-C_{12}$	1,40
C_3-C_4	1,42	$C_{12}-C_7$	1,42
C_4-C_5	1,42	$C_{12}-C_{13}$	1,54

Таблица 3

Валентные углы в катионе $[C_{13}H_{13}N_2]^+$

Угол	ω	Угол	ω
$N_1-C_1-C_2$	$116^\circ,0$	$C_6-C_7-C_8$	$125^\circ,3$
$C_1-C_2-C_3$	$120^\circ,7$	$C_6-C_7-C_{12}$	$106^\circ,6$
$C_2-C_3-C_4$	$118^\circ,7$	$C_{12}-C_7-C_8$	$120^\circ,6$
$C_3-C_4-C_5$	$119^\circ,1$	$C_7-C_8-C_9$	$116^\circ,1$
$C_4-C_5-N_1$	$117^\circ,2$	$C_8-C_9-C_{10}$	$118^\circ,2$
$C_5-N_1-C_1$	$123^\circ,8$	$C_9-C_{10}-C_{11}$	$119^\circ,7$
$C_5-N_1-N_2$	$115^\circ,6$	$C_{10}-C_{11}-C_{12}$	$117^\circ,6$
$C_1-N_1-N_2$	$113^\circ,8$	$C_{11}-C_{12}-C_{13}$	$112^\circ,2$
$N_1-N_2-C_6$	$109^\circ,2$	$C_7-C_{12}-C_{13}$	$128^\circ,6$
$N_2-C_6-C_7$	$110^\circ,3$	$C_{11}-C_{12}-C_7$	$119^\circ,2$

Таблица 4

Уравнения средних плоскостей и отклонения (σ) от них выбранных атомов

Уравнения плоскостей									
$4,49x+3,0y+6,86z=$ $=5,44$ (I)		$3,2x+4,8y+$ $+6,88z=5,38$ (II)		$5,86x+0,49y+$ $+6,54z=4,59$ (III)		$4,43x+2,33y-$ $-7,03z=3,58$ (IV)		$5,14x+3,51y-$ $-6,42z=4,4$ (V)	
АТОМЫ	σ , Å	АТОМЫ	σ , Å	АТОМЫ	σ , Å	АТОМЫ	σ , Å	АТОМЫ	σ , Å
N ₁	0,06	C ₅	-0,06	N ₁	0,07	C ₇	0,14	C ₁₁	0
C ₁	-0,07	N ₁	0,16	N ₂	-0,07	C ₈	-0,05	C ₁₂	0
C ₂	0,07	C ₁	-0,06	C ₆	-0,07	C ₉	-0,11	C ₇	0
C ₃	-0,06	N ₂	-0,05	C ₇	0,07	C ₁₀	0,18	C ₁₃	0
C ₄	0					C ₁₁	-0,10		
C ₅	0					C ₁₂	-0,06		

бензольного циклов составляет 61° , что свидетельствует о сильном взаимодействии между электронными облаками данных колец.

Владимирский педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступило
24 II 1976

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Кост, Н. В. Баранова и др., Хим.-фарм. журн., № 4, 6 (1971). ² А. J. de Gee, J. W. Verhoeven et al., Tetrahedron Letters, v. 25, 3407 (1969).