

УДК 548.737

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

О. С. ФИЛИПЕНКО, В. И. ПОНОМАРЕВ, Л. О. АТОВМЯН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРИКЛИННОГО *n*-НИТРО-*n*'-МЕТИЛБЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 13 IV 1976)

В связи с поиском перспективных органических веществ для эффективного удвоения частоты лазерного излучения ранее сообщалось ⁽¹⁾, что в порошках *n*-нитро-*n*'-метилбензилиденанилина (НМБА) генерируется интенсивная вторая гармоника излучения неодимового лазера. В плане исследования генерации второй гармоники (г.в.г.) в кристаллах НМБА выполнен рентгеноструктурный анализ триклинных кристаллов, полученных перекристаллизацией из этилового спирта.

В триклинной ячейке: $a=12,561(7)$; $b=14,372(5)$; $c=7,108(5)$ Å; $\alpha=96^\circ 01'(03')$; $\beta=93^\circ 43'(03')$; $\gamma=72^\circ 39'(03')$; $V=1217$ Å³; $\rho_x=1,32$ г/см³ содержатся четыре молекулы C₁₄H₁₂N₂O₂; $\mu=7,43$ см⁻¹ (Cu K α). Кристаллы НМБА, из-за наблюдавшегося в них эффекта г.в.г. априори считались нецентросимметричными.

Таблица 1

Координаты неводородных атомов и их стандартные отклонения (в ед. 10⁻⁴)

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
O (1)	0,0915(2)	0,8485(2)	0,3918(4)	C (19)	0,7478(4)	0,1296(3)	0,1742(6)
(2)	0,0193(2)	0,7935(2)	0,2025(4)	(20)	0,6430(4)	0,1344(3)	0,2285(6)
(3)	0,9984(2)	0,2797(2)	0,7033(4)	(21)	0,5574(3)	0,2229(3)	0,2491(5)
(4)	0,8834(2)	0,3288(2)	0,8442(4)	(22)	0,8417(4)	0,0338(3)	0,1605(6)
N (5)	0,0686(2)	0,7833(2)	0,2882(4)	(23)	0,8244(3)	0,1715(3)	0,7574(6)
(6)	0,4992(2)	0,4018(2)	0,2360(4)	(24)	0,7211(4)	0,1564(3)	0,8328(6)
(7)	0,9077(3)	0,2663(2)	0,7683(5)	(25)	0,6400(4)	0,0671(3)	0,8197(5)
(8)	0,4817(3)	0,1200(2)	0,7565(4)	(26)	0,6647(4)	0,0056(3)	0,7290(5)
C (9)	0,1529(3)	0,6866(2)	0,2669(5)	(27)	0,7701(4)	0,0108(3)	0,6589(6)
(10)	0,2560(4)	0,6759(3)	0,3577(5)	(28)	0,8525(4)	0,1007(3)	0,6709(6)
(11)	0,3377(4)	0,5854(3)	0,3362(6)	(29)	0,5810(4)	0,1003(3)	0,7068(6)
(12)	0,3126(3)	0,5084(3)	0,2211(5)	(30)	0,4050(3)	0,2122(3)	0,7274(5)
(13)	0,2077(4)	0,5218(3)	0,1345(5)	(31)	0,2933(4)	0,2169(3)	0,7033(6)
(14)	0,1269(3)	0,6126(3)	0,1552(5)	(32)	0,2132(3)	0,3045(3)	0,6707(6)
(15)	0,3986(3)	0,4137(3)	0,1901(5)	(33)	0,2423(3)	0,3896(3)	0,6644(5)
(16)	0,5783(3)	0,3091(3)	0,2102(5)	(34)	0,3551(4)	0,3864(3)	0,6920(6)
(17)	0,6839(4)	0,3054(3)	0,1530(6)	(35)	0,4354(3)	0,2977(3)	0,7276(6)
(18)	0,7677(4)	0,2157(4)	0,1336(6)	(36)	0,1544(4)	0,4850(3)	0,6279(7)

Экспериментальный набор структурных амплитуд ($2120 |F|$) получен на Си-излучении в автоматическом дифрактометре ДАР-УМ ⁽²⁾. Аномальное $Z=4$ для группы $P1$ послужило толчком к поиску элементов сверхсимметрии ⁽³⁾. Так, отсутствие большей части рефлексов типа $hk0$ с $k=2n+1$ свидетельствовало о псевдоплоскости скольжения, а анализ трехмерной функции Патерсона подтвердил присутствие элементов псевдосимметрии: винтовой оси 2_1 и плоскости скользящего отражения. Координаты фрагмента молекулы были определены на основе анализа функции Патерсона. Координаты всех атомов были локализованы методом последовательных приближений $\rho(x, y, z)$ в рамках пространственной группы $P1$ с учетом

Анизотропные тепловые параметры и их стандартные отклонения (в ед. 10^{-4})

АТОМЫ	$B(11)$	$B(22)$	$B(33)$	$B(12)$	$B(23)$	$B(13)$
O (1)	102 (3)	50 (2)	376 (8)	-24 (4)	-38 (6)	26 (8)
(2)	81 (3)	63 (2)	466 (9)	11 (4)	8 (7)	-83 (8)
(3)	78 (3)	73 (2)	563 (9)	26 (4)	62 (7)	66 (8)
(4)	118 (3)	51 (2)	399 (9)	-24 (4)	88 (7)	-44 (8)
(5)	72 (2)	48 (2)	234 (8)	-12 (4)	16 (7)	51 (8)
(6)	71 (3)	42 (2)	186 (6)	-11 (3)	17 (6)	-10 (7)
(7)	82 (3)	49 (2)	281 (9)	-5 (4)	30 (7)	-40 (8)
(8)	71 (3)	51 (2)	193 (9)	-14 (4)	42 (7)	-3 (8)
(9)	59 (3)	40 (2)	149 (9)	-11 (4)	31 (8)	35 (9)
C (10)	75 (3)	46 (2)	175 (9)	-15 (5)	16 (8)	11 (9)
(11)	73 (3)	52 (3)	166 (10)	-18 (5)	13 (9)	-17 (10)
(12)	61 (2)	44 (2)	131 (9)	-19 (4)	25 (9)	6 (9)
(13)	71 (3)	47 (2)	160 (9)	-32 (5)	24 (8)	-6 (9)
(14)	66 (3)	48 (2)	173 (9)	-25 (5)	25 (8)	-7 (9)
(15)	75 (3)	39 (2)	145 (8)	-22 (5)	15 (8)	-16 (9)
(16)	67 (3)	49 (2)	132 (8)	-15 (5)	18 (8)	4 (9)
(17)	81 (4)	52 (3)	192 (9)	-26 (5)	40 (9)	32 (10)
(18)	68 (4)	72 (3)	188 (9)	-10 (6)	29 (9)	52 (10)
(19)	72 (3)	54 (3)	121 (9)	-7 (5)	01 (9)	-16 (10)
(20)	78 (4)	44 (2)	186 (9)	-24 (5)	22 (8)	-17 (10)
(21)	65 (3)	46 (2)	184 (9)	-27 (4)	31 (8)	-19 (9)
(22)	89 (4)	60 (3)	277 (10)	25 (6)	19 (9)	26 (11)
(23)	64 (3)	47 (2)	172 (8)	-19 (4)	12 (7)	-19 (9)
(24)	79 (3)	46 (2)	187 (9)	-41 (5)	41 (8)	2 (9)
(25)	65 (3)	57 (3)	175 (8)	-32 (5)	39 (8)	24 (9)
(26)	67 (3)	48 (2)	138 (8)	-12 (4)	21 (7)	24 (9)
(27)	75 (3)	50 (2)	200 (9)	-24 (5)	33 (8)	67 (9)
(28)	66 (3)	52 (3)	228 (10)	-25 (5)	00 (9)	42 (9)
(29)	77 (3)	54 (3)	174 (9)	-13 (5)	22 (8)	43 (9)
(30)	67 (3)	54 (3)	108 (7)	-13 (5)	25 (7)	9 (9)
(31)	71 (3)	60 (3)	200 (9)	-34 (5)	45 (9)	-7 (9)
(32)	64 (3)	68 (3)	194 (9)	-29 (5)	31 (9)	-5 (9)
(33)	73 (3)	59 (3)	113 (8)	2 (5)	-2 (8)	37 (9)
(34)	73 (4)	51 (3)	235 (10)	-14 (5)	16 (9)	57 (10)
(35)	71 (3)	53 (2)	204 (9)	-27 (5)	25 (8)	12 (9)
(36)	72 (4)	72 (3)	258 (10)	26 (5)	74 (9)	32 (10)

Примечание. $T = \exp\{-[B(11)H^2 + B(22)K^2 + B(33)L^2 + B(12)HK + B(23)KL + B(13)HL]\}$.

Таблица 3

Координаты атомов водорода и их стандартные отклонения (в ед. 10^{-4})

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
H (37)	0,098 (4)	0,476 (4)	0,642 (7)	H (49)	0,842 (3)	0,224 (3)	0,094 (5)
(38)	0,182 (4)	0,473 (3)	0,064 (5)	(50)	0,391 (3)	0,443 (2)	0,689 (5)
(39)	0,613 (4)	0,141 (3)	0,662 (6)	(51)	0,927 (3)	-0,109 (2)	0,621 (4)
(40)	0,372 (3)	0,363 (3)	0,132 (5)	(52)	0,478 (3)	0,228 (2)	0,310 (5)
(41)	0,515 (3)	0,295 (3)	0,749 (5)	(53)	0,707 (3)	-0,214 (3)	0,903 (5)
(42)	0,129 (4)	0,311 (3)	0,647 (7)	(54)	0,820 (3)	-0,003 (3)	0,227 (5)
(43)	0,264 (4)	0,157 (3)	0,725 (7)	(55)	0,791 (3)	0,043 (3)	0,589 (5)
(44)	0,694 (3)	0,372 (3)	0,128 (5)	(56)	0,559 (3)	-0,058 (3)	0,872 (5)
(45)	0,059 (3)	0,622 (2)	0,068 (5)	(57)	0,625 (3)	0,077 (3)	0,269 (4)
(46)	0,268 (5)	0,728 (4)	0,432 (7)	(58)	0,409 (3)	0,577 (3)	0,413 (5)
(47)	0,884 (3)	0,044 (3)	0,241 (5)	(59)	0,858 (3)	0,010 (3)	0,059 (5)
(48)	0,181 (3)	0,528 (3)	0,635 (5)	(60)	0,120 (3)	0,489 (3)	0,506 (5)

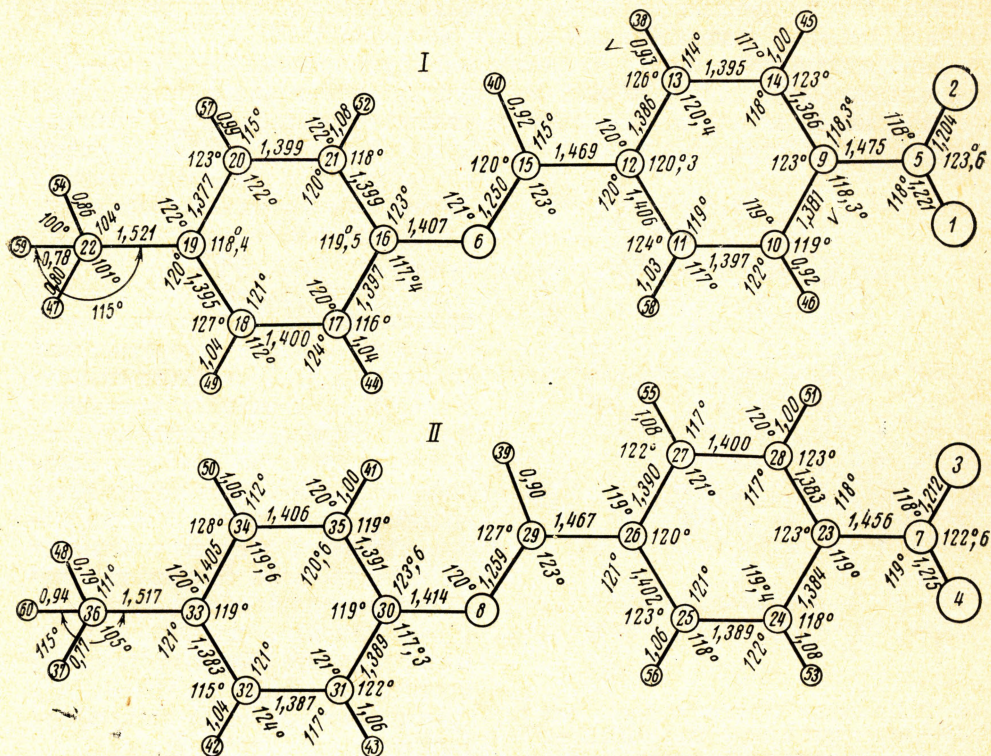


Рис. 1. Длины связей в Å и валентные углы в молекулах *p*-нитро-*p*'-метилбензилиденанилина. Стандартные отклонения в длинах связей для неводородных атомов составляют $\pm(0,005-0,01)$ Å, в углах $\pm(0,3-1)^\circ$, для связей C—H равны $\pm(0,03)$ Å, в углах C—C—H $(1-3)^\circ$

сверхсимметрии, что позволило локализовать все неводородные атомы. Уточнение методом наименьших квадратов в изотропном приближении по программам работы (4) закончилось при $R_{hkl}=15\%$, при этом оказалось, что найденная модель структуры centrosимметрична. Неводородные атомы уточнялись в полноматричном анизотропном приближении по программе (5) для обоих вариантов: $P1$ и $P\bar{1}$. На основании одинаковых R -факторов выбор был сделан в пользу centrosимметричного варианта $P\bar{1}$. Все атомы водорода удалось локализовать из разностных синтезов электронной плотности.

Заключительному $R=6,6\%$ в centrosимметричной ячейке соответствуют координаты неводородных атомов, приведенные в табл. 1, с анизотропными тепловыми множителями табл. 2 и координаты атомов водорода приведенные в табл. 3. Этот неожиданный результат рентгеноструктурного анализа не соответствовал эффекту г.в.г. на порошках триклинных кристаллов. Чтобы разрешить возникшее противоречие, были выращены достаточно крупные триклинные монокристаллы (диаметр ~ 3 мм), которые диагностировались рентгенографически, а затем проверяли на эффект г.в.г. Последнего на них обнаружено не было. По-видимому, за эффект г.в.г., наблюдавшийся на порошках мелких триклинных монокристаллов, ответственны следы ацентричных моноклинных кристаллов НМБА*, которые могут кристаллизоваться одновременно с триклиным из этанола.

Длины связей и валентные углы в двух кристаллографически независимых молекулах $C_{14}H_{12}N_2O_2$ (рис. 1) хорошо согласуются между собой

* Результаты рентгеноструктурного исследования моноклинной модификации будут опубликованы в журнале «Кристаллография».

(отклонения не превышают $(2-3)\sigma$) и сопоставимы с такими же величинами в молекуле *n*-метилбензаль-*n'*-нитроанилина (МНБА) ⁽⁶⁾.

Двугранные углы между азометиновой группировкой $C-CH=N-C$ и бензилиденовым ядром φ_a и этой же группировкой и анилиновым ядром φ_b для каждой молекулы существенно разные — см. табл. 4. Двугранные углы между собственно анилиновым и бензилиденовыми ядрами φ_v равны сумме углов φ_a и φ_b . В молекуле I между анилиновым и бензилиденовыми ядрами зафиксирован максимальный угол $\approx 90^\circ$.

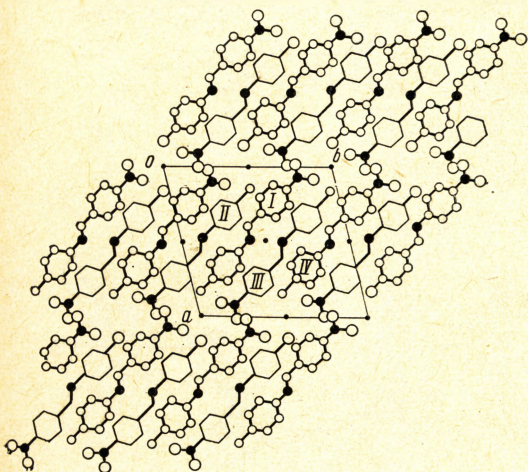


Рис. 2. Проекция структуры вдоль оси *c*. I, IV — молекулы одного слоя, II, III — молекулы другого слоя

молекул НМБА в структуре. Молекулы образуют своеобразную двуслойную упаковку: каждый слой полярен и образован параллельными молекулами (I и IV, II и III), связанными псевдоплоскостью скользящего отражения *b*, т. е. согласно ⁽⁹⁾ слои плотнейшие, типа $ta||[1]$. Слои, будучи связаны центром симметрии, компенсируют друг друга, накладываясь антипараллельно. Молекулы разных слоев (I и II) связаны винтовой псевдоосью 2_1 (см. координаты атомов 1 и 4, 2 и 3, 6 и 8 и т. д.). Появление элементов сверхсимметрии можно рассматривать как результат симметричного расположения молекул и

Величина двугранного угла в ароматических азометинах представляет большой теоретический интерес ^(7, 8). Достаточно сказать, что во многих работах, посвященных их строению, предполагается плоская структура молекул. Большие, свыше 50° , углы между плоскостями аминных ядер и остальной частью молекулы указывают на главную роль сопряжения неподеленной пары электронов азота с π -системой анилинового ядра. Интересно, что обмен местами заместителей НМБА и МНБА ⁽⁶⁾ практически не влияет на конформацию молекул (табл. 4).

Таблица 4

	φ_a	φ_b	φ_v
Молекула I	$13,5^\circ$	$76,8^\circ$	$90,3^\circ$
Молекула II	$5,1$	$53,2$	$58,2$
МНБА ⁽⁶⁾	$8,1$	$50,2$	

На рис. 2 показана упаковка молекул НМБА в структуре. Молекулы образуют своеобразную двуслойную упаковку: каждый слой полярен и образован параллельными молекулами (I и IV, II и III), связанными псевдоплоскостью скользящего отражения *b*, т. е. согласно ⁽⁹⁾ слои плотнейшие, типа $ta||[1]$. Слои, будучи связаны центром симметрии, компенсируют друг друга, накладываясь антипараллельно. Молекулы разных слоев (I и II) связаны винтовой псевдоосью 2_1 (см. координаты атомов 1 и 4, 2 и 3, 6 и 8 и т. д.). Появление элементов сверхсимметрии можно рассматривать как результат симметричного расположения молекул и

стремления кристалла к плотнейшей упаковке, так как локальная симметрия $2_1/b$ триклинной ячейки НМБА соответствует самой распространенной пространственной группе молекулярных кристаллов, которая лучше других удовлетворяет требованиям плотной упаковки ⁽¹⁰⁾.

Отделение института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
2 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло, Краткие сообщения по физике (ФИАН), № 11, 31 (1970).
- ² В. И. Пономарев, Л. О. Атовмян, А. И. Кадыков, Аппаратура и методы рентгеноструктурного анализа, т. 15, Ленинград, «Буревестник», 1974, стр. 14.
- ³ П. М. Зоркий, докт. дисс. МГУ, М., 1972.
- ⁴ В. И. Андрианов, З. Ш. Сафина, Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, т. 12, в. 6, 1052 (1971).
- ⁵ Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, в. 1, 75 (1973).
- ⁶ Н. В. Bürge, J. D. Dunitz, Helvetica Chim. acta, v. 53, 1747 (1970).
- ⁷ В. И. Минкин, Е. А. Медянцева, А. М. Симонов, ДАН, т. 149, № 6, 1347 (1963).
- ⁸ P. Skrabal, J. Steiger, S. H. Zollenger, Helv. chim. acta, v. 58, 800 (1975).
- ⁹ А. И. Кутайгородский, Органическая кристаллография, М., Изд. АН СССР, 1955.
- ¹⁰ А. И. Кутайгородский, Молекулярные кристаллы, М., «Наука», 1971.