

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПАРАМАГНЕТИКЕ $C_{13}H_{17}N_2O_2$

А.А.Шевырев, Л.А.Мурадян, В.И.Симонов

По рентгеновским дифракционным данным от монокристалла и распределению электронов в свободных атомах получена разностная карта, которая позволяет судить о положении валентных электронов в стабильном нитроксильном радикале $C_{13}H_{17}N_2O_2$

Стабильные нитроксильные радикалы – новый класс органических парамагнетиков – привлекают внимание особыми физическими и химическими свойствами [1, 2]. Недавно обнаружены и обследованы нелинейные оптические характеристики кристалла $C_{13}H_{17}N_2O_2$ [3]. Структурно-чувствительные свойства этих соединений определяются электронным строением радикалов и характером обменных взаимодействий, которые зависят от взаимного расположения парамагнитных центров в кристалле. Задача данной работы состоит в экспериментальном установлении распределения деформационной электронной плотности в монокристалле $C_{13}H_{17}N_2O_2$. Под деформационной плотностью понимается разность $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, где $\rho(\mathbf{r})$ – распределение электронной плотности в кристалле, $\sum \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ – сумма сферически симметричных плотностей свободных (невзаимодействующих) атомов структуры. При установлении в кристаллах деформационной плотности наиболее сложна процедура исключения влияния на $\delta\rho(\mathbf{r})$ анизотропии тепловых колебаний атомов. Для преодоления этого препятствия возможны два пути: 1) совместный анализ рентгеновского и нейтронного экспериментов, 2) параллельное использование полных и высокоугловых рентгеновских дифракционных данных [4]. Нами реализован второй из этих подходов.

Измерения интегральных интенсивностей дифракционных отражений проводились на образце сферической формы $r = 0,181(4)$ мм (Mo-излучение, графитовый монохроматор) до $(\sin\theta)\lambda^{-1} \leq 1,00 \text{ \AA}^{-1}$ в автоматическом дифрактометре ДАР-УМБ. После отбраковки дефектных отражений и рефлексов с $|F_{hkl}|_{\text{эксп}} < 3\sigma|F|$ образовался набор в 1220 экспериментальных $|F_{hkl}|$, из которых 404 рефлекса с $(\sin\theta)\lambda^{-1} > 0,57 \text{ \AA}^{-1}$ составили высокоугловой массив. Если рассеяние рентгеновских лучей внутренними $1s^2$ электронами атомов C, N и O составляет от полного в нулевой угол 33,3; 28,6; и 25,0%, то под углом $(\sin\theta)\lambda^{-1} = 0,55 \text{ \AA}^{-1}$ соответствующая доля возрастает до 98,3; 95,5; и 84,3%. Это обстоятельство дает возможность, используя высокоугловой массив, получить методом наименьших квадратов координаты и параметры анизотропного теплового движения атомов практически свободные от влияния асимметрии распределения валентных электронов. Кристаллографические характеристики соединения $C_{13}H_{17}N_2O_2$

составляют: $a = 7,584$ (8); $b = 9,500$ (13); $c = 18,127$ (94) Å, $\gamma = 76,15(10)^\circ$, группа симметрии Bb .

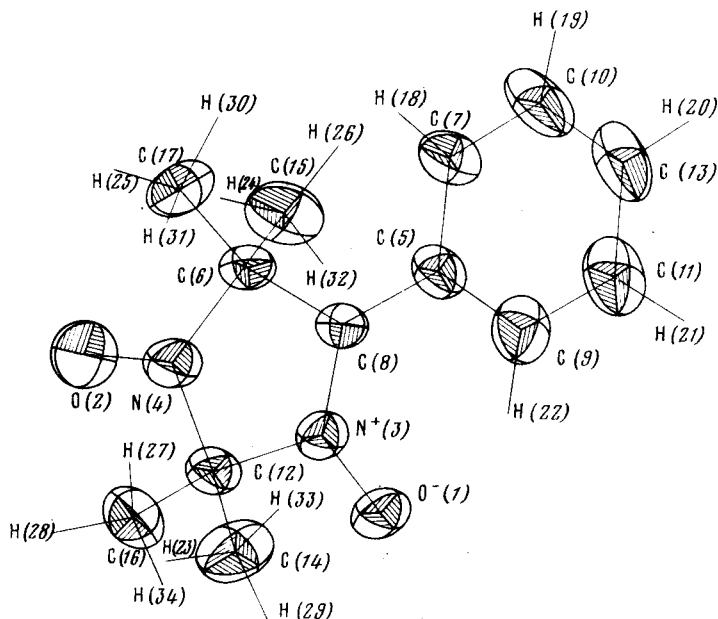


Рис.1. Строение стабильного нитроксильного радикала $C_{13}H_{17}N_2O_2$

Строение радикала $C_{13}H_{17}N_2O_2$ показано на рис.1. Для сохранения наглядности рисунка указательные поверхности тепловых колебаний атомов H заменены точками. Пятичленный гетероцикл, шестичленное фенильное кольцо и 2 атома O радикала лежат в одной плоскости. По две метильные группы CH_3 , присоединенные к атомам C (6) и C(12), располагаются выше и ниже этой плоскости. На рис.2 представлены сечения $\delta\rho(r)$ следующими плоскостями: а) наименее уклоняющейся от атомов O(1), O(2), N(3), N(4), C(5) – C(13); б) проходящей через атомы C(12), C(14), C(16); в) и г) содержащими связи O(2) – N(4); C(1) – N(3) и ортогональными плоскости радикала. Положительная деформационная электронная плотность выражена целыми однозарядными числами, причем единица отвечает 0,1 электрона в кубическом Å. В состав радикала входит фенильный цикл C_6H_5 . Известно, что он представляет собой правильный шестиугольник с полуторными связями C – C. Равные сгустки $\delta\rho(r)$ должны располагаться на серединах его шести связей. Разброс в положениях и высотах этих концентраций плотности служит объективным критерием точности полученного нами распределения. В пятичленном гетероцикле наибольший сгусток $\delta\rho(r)$ указывает на единственную в цикле двойную связь C(8) = N(3). Остальные связи C – C и C – N в этом кольце одинарные. Связи с атомами C метильных групп, которые не лежат в плоскости радикала показаны на рис.2, б.

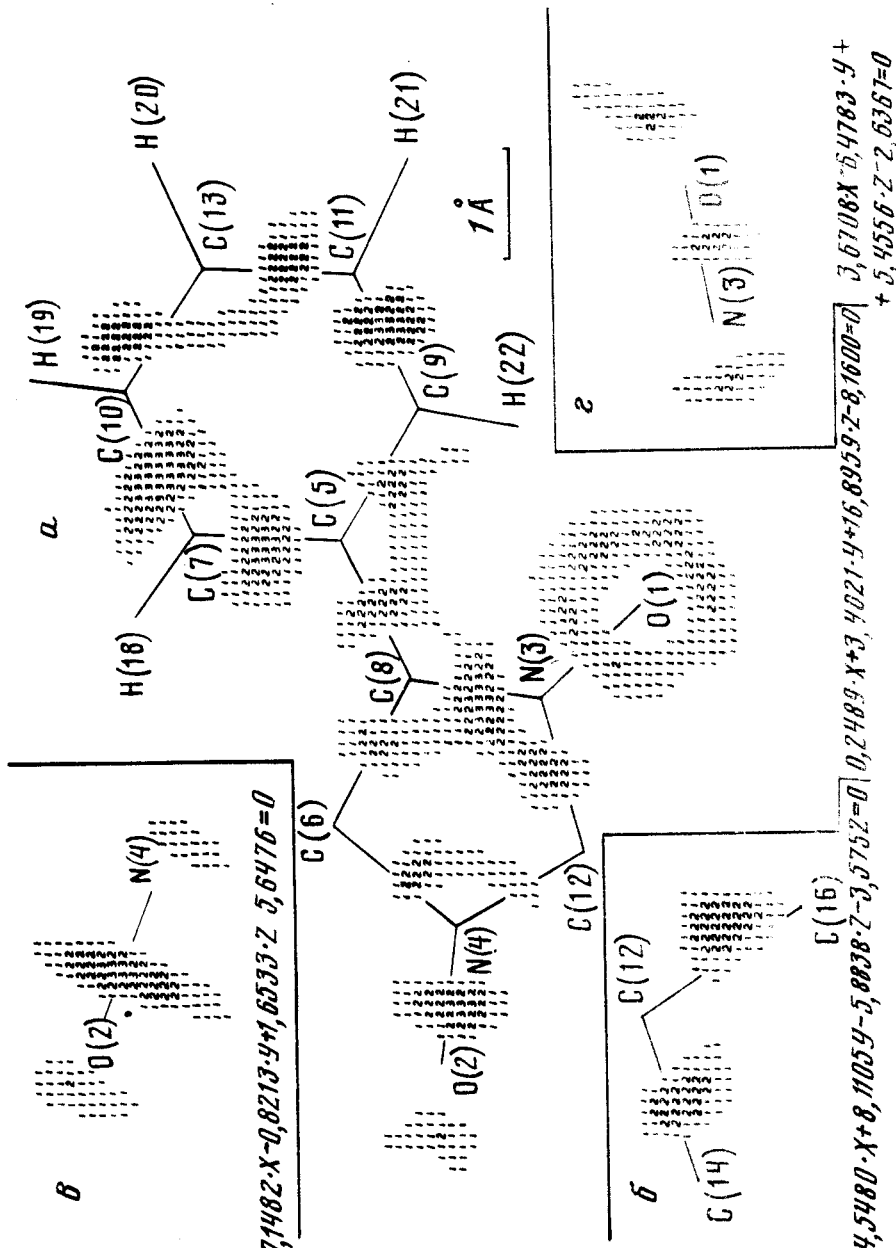


Рис.2. Сечения деформационной электронной плотности радикала $C_{13}H_{17}N_2O_2$. Уравнения плоскостей даны в кристаллографических координатах

Наибольший интерес представляют атомные группировки $>N^+(3) - O^-(1)$ и $>N(4) \rightleftharpoons O(2)$, каждая из которых показана на рис. 2 двумя сечениями. В первом фрагменте имеет место передача электрона от азота к кислороду, что и ведет к мощному ореолу $\delta\rho(\mathbf{r})$ у атома $O(1)$. Одна из концентраций плотности в этом ореоле указывает на связь $O(1) \dots N(22)$, которая замыкает дополнительный гексацикл $O(1), N(3), C(8), C(5), C(9), N(22)$ и обуславливает плоское строение своего радикала. Другие сгустки плотности в этом ореоле можно отнести к неподеленным электронным парам иона $O^-(1)$. Точность полученной карты $\delta\rho(\mathbf{r})$ не позволяет говорить о локализации этих пар более определенно. Иная картина деформационной плотности в окрестностях парамагнитного фрагмента $N(4) \rightleftharpoons O(2)$. Положительная плотность $\delta\rho(\mathbf{r})$ на этой связи несколько смещена от ее центра к электроотрицательному кислороду. За атомом $O(2)$ четко проявилось электронное облако, отвечающее неподдельной электронной паре. По существующим представлениям ответственный за парамагнетизм неспаренный электрон должен занимать ортогональную к плоскости радикала π -орбиталь и распределяется между атомами O и N . Рис. 2, *в* и 2, *г* позволяют сопоставить $\delta\rho(\mathbf{r})$ на связях $N(4) \rightleftharpoons O(2)$ и $N^+(3) - O^-(1)$ в ортогональных (рис. 2, *а*) плоскостях. Существенно большая мощность и протяженность концентрации плотности на связи $N(4) \rightleftharpoons O(2)$ по сравнению с $N^+(3) - O^-(1)$ указывает на область локализации неспаренного электрона парамагнитного фрагмента $N(4) \rightleftharpoons O(2)$. Гантели $N(4) - O(2)$, размноженные плоскостями симметрии скользящего отражения b , выстраиваются параллельно оси b кристалла в зигзагообразные цепочки с углом между соседними звеньями $38,1^\circ$ и расстояниями $N(4) \dots N(4)$; $O(2) \dots O(2)$ соответственно $5,304$ и $4,991 \text{ \AA}$. Кратчайшее расстояние между соседними цепочками определяется трансляцией $a = 7,584 \text{ \AA}$.

Авторы благодарят Б.К.Вайнштейна за инициативу в постановке исследования, Б.Л.Володарского, Г.С.Беликову, В.Д.Шигорина за синтез, выращивание и представление монокристаллов $C_{13}H_{17}N_2O_2$, А.Б.Товбиса за создание программы вычисления произвольных сечений $\rho(\mathbf{r})$ и М.А.Порай-Кошица за обсуждение результатов.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
17 мая 1979 г.

Литература

- [1] А.Л.Бучаченко. Вестник АН СССР, №7, 65, 1977.
- [2] Р.П.Шибяева. Журнал структурной химии, 16, 339, 1975.
- [3] Г.С.Беликова, Л.М.Дорожкин, В.Г.Остроумов, В.Д.Шигорин, Г.П.Шипуло. Тезисы докладов на XI Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике, часть 1, стр.177, Москва, 1978.
- [4] P.Becker. Phys. Scripta, 15, 119, 1977.