

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

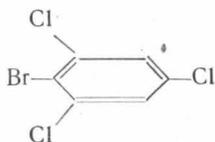
№ 2—1959

Ю. Т. СТРУЧКОВ, С. Л. СОЛЕНОВА-СИДОРОВА

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2, 4, 6-ТРИХЛОРБРОМБЕНЗОЛА

### Введение

Рентгеноструктурное исследование 2,4,6-трихлорбромбензола



было предпринято с целью установления реальной конформации этой молекулы, так как из-за существенных пространственных затруднений можно было ожидать заметного отклонения от идеальной копланарной модели с валентными углами по  $120^\circ$ . Действительно внутримолекулярные расстояния  $\text{Br}-\text{Cl}$  и  $\text{Cl}-\text{H}$ , равные для идеальной молекулы соответственно 3,17 и 2,84 Å, сокращены по сравнению с суммами межмолекулярных радиусов (3,75 и 2,97 Å). Общая сумма сокращений по молекуле составляет 1,68 Å.

Кристаллы данного соединения, полученные из раствора в этиловом спирте, представляют собой толстые светло-желтые иглы. Они относятся к тетрагонально-скаленоэдрическому виду симметрии: главная зона (ось иглы — ось  $c$ ) образована гранями тетрагональных призм  $\{110\}$  (более развитые) и  $\{100\}$ ; грани головок несовершенны. Рентгенографическое исследование кристаллов проводилось на медном и молибденовом излучении методами качания и фотографирования обратной решетки. Основные константы элементарной ячейки таковы:

$$a = b = 14,28 \pm 0,10 \text{ \AA}$$

$$c = 3,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$V = 814 \text{ \AA}^3$$

$$\text{молекулярный вес } M = 260,4$$

$$\text{рентгеновская плотность } \rho_p = 1,32$$

$$\text{число молекул в ячейке } n = 4$$

Систематические погасания отражений типа  $h00$  при  $h \neq 2n$ ,  $0k0$  при  $k \neq 2n$  и  $hh0$  при  $h+k \neq 2n$  однозначно определяют пространственную группу  $D_{2d}^3 = P\bar{4}2_1m$ . Кратности 4 в этой пространственной

группе отвечают частные положения 4(e) на плоскостях симметрии и 4(d) на инверсионных осях  $\bar{4}$ . Второе из этих положений отвергается по геометрическим соображениям: в положении 4(d) линия Вг — С<sub>1</sub> — С<sub>4</sub> — С<sub>4</sub> должна совпадать с осью  $\bar{4}$ ; в то же время длина молекулы в этом направлении, равная сумме длин связей С — Вг и С — С<sub>1</sub> и диаметра бензольного ядра, то есть  $1,85 + 1,70 + 2,80 = 6,35 \text{ \AA}$ , значительно превосходит период  $c = 3,99 \text{ \AA}$ , что невозможно. Кроме того, при занятии частного положения 4(d) должны возникать специальные погасания отражений типа  $hkl$  при  $h + k \neq 2n$ , что опровергается опытом. Итак, молекулы располагаются на плоскостях симметрии, причем атомы Вг<sub>1</sub>, С<sub>1</sub>, С<sub>4</sub> и С<sub>4</sub> находятся в частном положении 4(e), а атомы С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>, С<sub>5</sub>, С<sub>6</sub>, С<sub>2</sub>, С<sub>6</sub>, Н<sub>3</sub> и Н<sub>5</sub> — в общем положении 8(f).

### Проекция структуры на грань $ab$

Ячейка 2,4,6-трихлорбромбензола очень плоская, поэтому для определения координат атомов мы прибегли к расчету проекций межатомной функции и электронной плотности на грань  $ab$ . Интенсивности отражений типа  $hk0$  были оценены визуально посредством марок почернения по рентгенограммам камеры фотографирования обратной решетки КФОР, снятым на Мо-излучении с экспозициями 10 и 75 часов для расширения диапазона измеримых почернений.

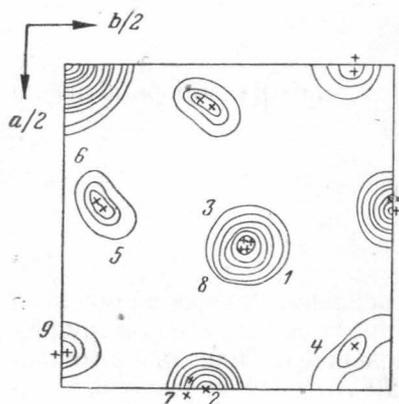


Рис. 1. Проекция межатомной функции на грань  $ab$

Число независимых отражений равно 83; из них 59 имеют измеримую интенсивность, а остальные слишком слабы. Пересчет интенсивностей в структурные факторы произведен с учетом только факторов Лоренца и поляризационного.

Первая стадия расшифровки структуры состояла в расчете проекции межатомной функции  $P(xy)$ , относящейся к плоской группе  $C_{4v}^1 A$ .

Симметрически независимой является  $1/8$  проекции, однако практически удобнее рассчитывать значения  $P(xy)$  для  $1/4$  элементарной ячейки проекции  $a/2, b/2$ . Эта область содержит две независимые части, связанные диагональной линией симметрии  $m(xx)$ . Результат расчета проводившегося по обычной формуле

$$P(xy) = \sum_{h, k=0}^m \sum_{m} F_{hk0}^2 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky,$$

иллюстрируется рис. 1 (ребро ячейки разбивалось на 48 частей).

Наибольшую высоту имеют максимумы Вг — Вг и Вг — С<sub>1</sub>, которые должны быть выявлены отчетливее других. Независимая область проекции межатомной функции должна содержать следующие максимумы этого типа (максимумы Вг — С<sub>1</sub> двух сортов, так как атом С<sub>2</sub> находится в общем, а атом С<sub>4</sub> в частном положении):

I. Максимумы Br — Br

- |                |                      |
|----------------|----------------------|
| 1. $Z_{Br}^2$  | $2x_{Br}, 2x_{Br}$   |
| 2. $2Z_{Br}^2$ | $1/2, 1/2 + 2x_{Br}$ |

II. Максимумы Br — Cl<sub>4</sub> (частное положение)

- |                    |  |
|--------------------|--|
| 3. $2Z_{Br}Z_{Cl}$ | $x_{Br} - x_{Cl_4}, x_{Br} - x_{Cl_4}$             |
| 4. $2Z_{Br}Z_{Cl}$ | $x_{Br} + x_{Cl_4}, x_{Br} + x_{Cl_4}$             |
| 5. $2Z_{Br}Z_{Cl}$ | $1/2 + x_{Br} + x_{Cl_4}, 1/2 + x_{Br} - x_{Cl_4}$ |

III. Максимумы Br — Cl<sub>2</sub> (общее положение)

- |                    |  |
|--------------------|--|
| 6. $2Z_{Br}Z_{Cl}$ | $x_{Br} - x_{Cl_2}, 1/2 - x_{Br} - y_{Cl_2}$ |
| 7. $2Z_{Br}Z_{Cl}$ | $x_{Br} + x_{Cl_2}, 1/2 - x_{Br} + y_{Cl_2}$ |
| 8. $2Z_{Br}Z_{Cl}$ | $x_{Br} - y_{Cl_2}, 1/2 - x_{Br} + x_{Cl_2}$ |
| 9. $2Z_{Br}Z_{Cl}$ | $x_{Br} + y_{Cl_2}, 1/2 - x_{Br} - x_{Cl_2}$ |

Однако, согласно рис. 1, число разрешенных максимумов значительно меньше числа векторов Br — Br и Br — Cl, что указывает на слияние части максимумов друг с другом. Мы начали расшифровку  $F_{hk0}^2$ -ряда с отнесения максимумов, расположенных на диагонали; их должно быть три: 1, 3 и 4; однако в ряде выявлено только два. Наибольший диагональный максимум был принят за максимум Br — Br типа 1, что было подтверждено наличием максимума типа 2, также занимающего частное положение. Тем самым был локализован атом брома. Второй диагональный максимум был принят за максимум Br — Cl типа 4. Справедливость этого выбора была доказана тем, что рассчитанные в этом предположении положения векторов 3 и 5 совпали с максимумами ряда. Таким образом был локализован атом Cl<sub>4</sub>, занимающий частное положение. Дальнейшую расшифровку ряда с целью локализации атома Cl<sub>2</sub> мы сочли нецелесообразной, так как из-за слияния максимумов не приходилось ожидать достаточной точности определения координат атомов хлора. На рис. 1 крестиками указаны положения максимумов Br — Br и Br — Cl, рассчитанные по окончательным значениям координат. Видно, что все они хорошо совпадают с максимумами ряда (нумерация на рис. 1 дана в соответствии с текстом).

Точные значения координат максимумов типа 1, 3 и 4 были определены интерполяцией, причем межатомная функция вблизи максимума аппроксимировалась показательной функцией вида

$$P(xy) = P_{\max} \exp[-(Ax^2 + By^2 + Cxy + Dx + Ey + F)],$$

где  $P_{\max}$  — значение функции в максимуме. Для локализации каждого максимума использовалось по 9 значений  $P(xy)$ , расположенных по квадрату. Этим путем были найдены следующие значения координат:

	x	y
Br	0,360	0,140
Cl <sub>4</sub>	0,081	0,420

Для определения координат атомов углерода и Cl<sub>2</sub> мы прибегли к геометрическому анализу, приняв для молекулы идеальную копла-

парную модель с идеальными валентными углами  $120^\circ$  и следующими длинами связей:  $C-C = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $C-Cl = 1,70 \text{ \AA}$ ,  $C-Br = 1,85 \text{ \AA}$ . Расстояние  $Br-Cl_4$  в такой модели составляет  $6,35 \text{ \AA}$ , а расстояние  $Br-Cl_4$  в проекции  $ab$  равно  $5,66 \text{ \AA}$ . Отсюда находим угол  $\varphi$  наклона молекулы к плоскости проекции за счет поворота вокруг оси, перпендикулярной линии  $Br-Cl_4$ :  $\cos \varphi = 5,66/6,35 = 0,891$ . Наклонив модель под этим углом и совместив проекции атомов  $Br$  и  $Cl_4$  с их опытными положениями, получаем значения координат симметрически независимых атомов, приведенные в табл. 1.

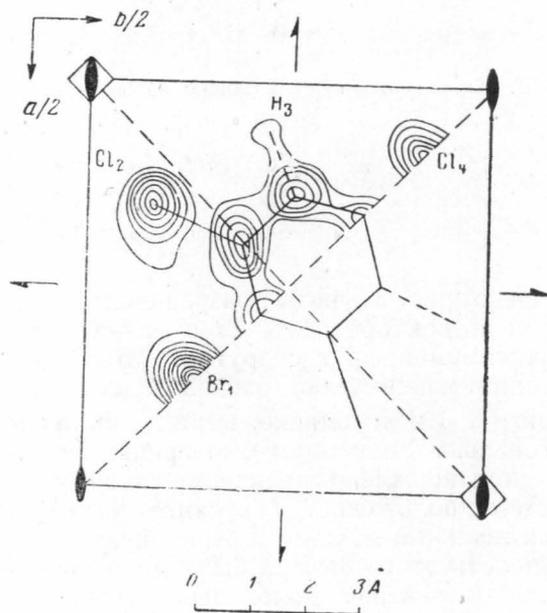


Рис. 2. Проекция электронной плотности на грань  $ab$ . Электронная плотность дана в относительных единицах. Контурные линии для  $Cl$  и  $Br$  проведены вдвое реже, чем для  $C$

Для уточнения координат необходимо было рассчитать проекцию электронной плотности. Знаки структурных амплитуд определялись с учетом всех атомов, кроме водорода, однако для упрощения расчета все атомные кривые принимались подобными. Формула структурной амплитуды в нашем случае имеет вид:

$$F_{h k 0} = \begin{cases} 4 \sum f_i (\cos 2\pi h x \cos 2\pi k y + \cos 2\pi k x \cos 2\pi h y) & h + k = 2n \\ 4 \sum_i f_i (-\sin 2\pi h x \sin 2\pi k y + \sin 2\pi k x \sin 2\pi h y) & h + k = 2n + 1 \end{cases}$$

Расчет ряда электронной плотности проводился по формуле

$$\rho(x, y) = \sum_{h, k=0}^m \sum_{h+k=2n}^m (F_{h k 0} \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y - F_{h k 0} \sin 2\pi h x \sin 2\pi k y),$$

причем ребро элементарной ячейки разбивалось на 60 частей. Соответствующая карта электронной плотности для независимой области ячейки дана на рис. 2.

Благодаря ряду удалось отчетливо выявить все атомы и даже „отросток“ электронной плотности в том положении, где должен находиться атом водорода. Впрочем, реальность этой детали распределения электронной плотности весьма сомнительна, так как точность определения самой электронной плотности (не координат максимумов) не очень велика, что видно из различия высот максимумов атомов одного сорта.

Точные значения координат максимумов были определены интерполяцией, как это описывалось выше для  $F_{hk_0}^2$ -ряда. Эти значения приведены в табл. 1 и хорошо совпадают с координатами, использованными при расчете структурных амплитуд. Перерасчет нескольких структурных амплитуд для далеких отражений по этим новым координатам показал, что ни одна из них не изменила знака. Поэтому данное первое приближение проекции электронной плотности является и окончательным. Дальнейшее уточнение координат было бы возможно путем введения поправки на обрыв, а главное путем перехода к трехмерному ряду.

Таблица 1

Координаты атомов\*

Атом	x			y			z	
	$F_{hk_0}^2$ -ряд и геометрический анализ	$F_{hk_0}$ - ряд	Å	$F_{hk_0}^2$ -ряд и геометрический анализ	$F_{hk_0}$ - ряд	Å	относи- тельные	Å
C <sub>1</sub>	0,279	0,2771	3,96	0,221	0,2230	3,19	0,038	0,15
C <sub>2</sub>	0,188	0,1954	2,79	0,189	0,1907	2,73	0,193	0,77
C <sub>3</sub>	0,125	0,1299	1,86	0,251	0,2566	3,67	0,308	1,23
C <sub>4</sub>	0,156	0,1558	2,23	0,345	0,3442	4,92	0,436	1,74
H <sub>1</sub>	0,360	0,3609	5,16	0,140	0,1391	1,99	-0,145	-0,58
Cl <sub>2</sub>	0,153	0,1478	2,11	0,080	0,0834	1,19	0,253	1,01
Cl <sub>4</sub>	0,081	0,0829	1,18	0,420	0,4171	5,96	0,647	2,58
H <sub>3</sub>			0,78			3,61		1,18
центр бензоль- ного ядра			3,12			4,03		0,98

\* Координаты атома водорода и координаты z всех атомов найдены геометрическим анализом (см. ниже).

### Определение координат z геометрическим анализом

Для определения координат z по проекциям межатомной функции и электронной плотности на грань ac была получена развертка соответствующей нулевой слоевой линии. Однако из-за крайне неблагоприятной формы кристалла (сильно вытянутые иглы) и элементарной ячейки (большая сплюснутость по оси c) эта рентгенограмма

имеет крайне низкое качество и малое число пятен, так что оценка интенсивностей была признана нецелесообразной и не производилась. Поэтому пришлось обратиться к геометрическому анализу, описанному ниже.

Поскольку в молекулах с пространственными затруднениями сжатия межмолекулярных сфер „мешающих“ друг другу атомов неизбежно приводят к искажениям валентных углов [1, 2], при геометрическом анализе угловые константы не задавались. С другой стороны, мы с достаточной надежностью могли использовать общепринятые

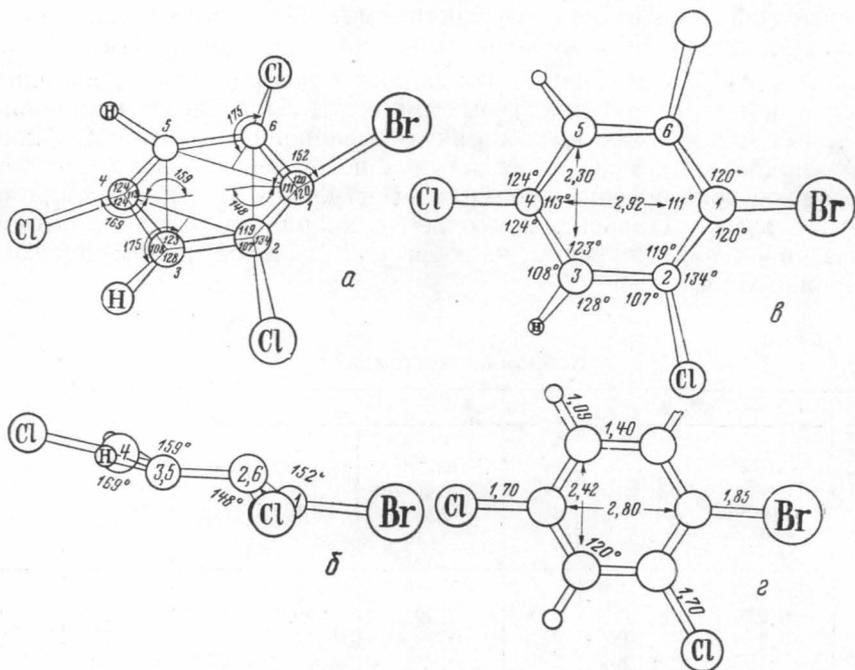


Рис. 3. Конфигурация молекулы 2,4,6-трихлорбромбензола: *a* — перспективный вид; *б* — вид в направлении, перпендикулярном плоскости симметрии; *в* — вид вдоль оси *c*; 2 — идеальная копланарная модель молекулы

литературные значения длин связей, так как пространственные затруднения не способны изменить их, то есть растянуть или сжать связь. Используемые нами значения таковы: C — Br = 1,85 Å, C — Cl = 1,70 Å, C — C = 1,40 Å (бензольное ядро), C — H = 1,09 Å. Зная проекции связей на грань *ab* и их длину, можно рассчитать их вертикальные компоненты, то есть координаты *z* всех атомов (кроме водорода) по отношению к *C*<sub>1</sub>. Координата *z* находится таким способом с точностью до знака. Мы выбирали знаки таким образом, чтобы отклонения молекулы от копланарности были минимальными (см. ниже). Для одного из атомов, например *C*<sub>2</sub>, знак координаты *z* может быть выбран произвольно (выбор положительного направления оси *c*).

Таким образом, была „сконструирована“ молекула с единственным предположением — сохранить стандартные длины связей (можно показать, что изменение их на 0,03 Å не влияет на выводы в отношении конфигурации молекулы).

Вторая стадия геометрического анализа — определение координаты  $z$  атома  $C_1$  на основании расчета межмолекулярных расстояний. Варьируя  $z_{C_1}$ , мы перемещаем молекулу вдоль оси  $c$  и изменяем межмолекулярные расстояния до тех пор, пока не исчезнут все сокращения и большинство контактов не будет осуществляться на обычных расстояниях. Разумеется, этот метод не вполне объективен, поскольку межмолекулярные радиусы не являются строгими константами, а колеблются в пределах  $0,1 \text{ \AA}$ . С той же точностью определены и координаты  $z$ , однако эта неоднозначность не отражается на выводах о конфигурации молекулы, представляющих наибольший интерес.

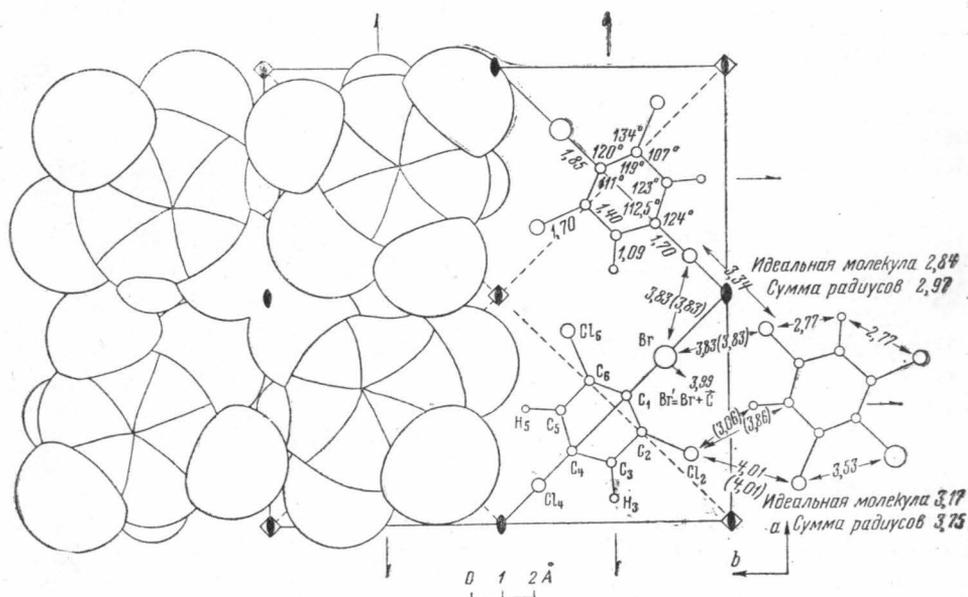


Рис. 4. Проекция структуры 2, 4, 6-трихлорбромбензола на грань  $ab$ . Слева показана упаковка молекул, ограниченных межмолекулярными радиусами

Как показывает проекция структуры на грань  $ab$  (рис. 4), касания имеются: между молекулами, связанными осями  $2_1$ ,  $\bar{4}$  (или, что то же, осями  $2_1$ ,  $\bar{4}$  с последующей трансляцией  $c$  и молекулами, связанными трансляцией  $c$ . Касания между молекулами, связанными плоскостями скольжения, отсутствуют. Точно так же непригодны для определения  $z$ -координат касания типов 1 и 3, ибо соответствующие межмолекулярные расстояния не зависят от  $z$ . Итак, для геометрического анализа подходят только расстояния между молекулами, связанными осью  $\bar{4}$  (именно ей, а не входящей в нее осью  $2_1$ ) или осью  $\bar{4}$  с последующей трансляцией по оси  $c$  (эти расстояния обозначим соответственно через  $D$  и  $D'$ ; на рис. 4 первые указаны без скобок, вторые — в скобках).

Задаваясь различными значениями  $z_{C_1}$ , а следовательно, и других атомов, мы установили, что допустимые межмолекулярные расстояния получаются при  $z_{C_1} \approx 0$ . Зависимость от  $z_{C_1}$  межмолекулярных расстояний, отвечающих касаниям или близким к ним, иллюстрируется табл. 2.

Если принять табличные значения межмолекулярных радиусов  $R_{Br} = 1,95$ ;  $R_{Cl} = 1,80$ ;  $R_C = 1,80$  и  $R_H = 1,17 \text{ \AA}$ , то соответствующие

Таблица 2

$z_{C_1}$ (Å)	Br --- Cl <sub>4</sub>		Cl <sub>2</sub> --- H <sub>3</sub>		Cl <sub>2</sub> --- C <sub>3</sub>		Cl <sub>2</sub> — Cl <sub>2</sub>	
	$D^*$	$D'$	$D$	$D'$	$D$	$D'$	$D$	$D'$
-0,1	3,60	4,11	3,00	3,37	3,85	>4	3,80	>4
0	3,68	3,99	3,11	3,24	3,94	4,00	3,88	>4
0,1	3,78	3,88	3,24	3,12	4,04	3,90	3,97	>4
0,2	3,89	3,78	3,37	3,00	>4	3,81	>4	3,95
0,3	4,00	3,68	3,51	2,89	>4	3,72	>4	3,86

\* Расстояния  $D$  и  $D'$  даны в ангстремах Å.

межмолекулярные расстояния не могут быть меньше следующих пределов: Br --- Cl = 3,75 Å; Cl --- H = 2,97 Å; Cl --- C = 3,60 Å; Cl --- Cl = 3,60 Å.

Табл. 2 показывает, что расстояние Br --- Cl<sub>4</sub> и Cl<sub>2</sub> --- H<sub>3</sub> допускают изменение  $z_{C_1}$  соответственно в пределах: от 0,1 до 0,2 и от -0,1 до +0,2 Å.

Ограничения, накладываемые другими касаниями, менее жесткие. Мы приняли, что  $z_{C_1} = 0,15$  Å, и рассчитали с помощью найденных ранее «внутримолекулярных» координат  $z$ -координаты всех остальных атомов (кроме водорода). Эти координаты приведены в табл. 1 и использованы для расчета межмолекулярных расстояний.

Таким образом, проекция электронной плотности на грань  $ab$  и геометрический анализ, проведенный в единственном и достаточно надежном предположении сохранить в данной структуре обычные длины связей, позволили полностью определить кристаллическую структуру трихлорбромбензола. Точность результатов не очень высока и может быть оценена в  $\pm 0,05$  Å, однако, несмотря на это, все основные выводы относительно конфигурации молекулы и характера упаковки мало чувствительны к такой ошибке в координатах и сохраняют свою силу.

### Конфигурация молекулы и характер упаковки

Найденная в данной работе конфигурация молекулы показана на рис. 3.

Эта конфигурация оказалась в значительной мере неожиданной, причем ее своеобразие может быть удовлетворительно истолковано при учете пространственных затруднений.

В идеальной плоской молекуле 2,4,6-трихлорбромбензола с нормальными валентными углами и обычными длинами связей расстояния между заместителями (к ним мы относим и атомы водорода) оказываются сокращенными.

Стремление к уменьшению этих сжатий должно приводить к искажениям идеальной конфигурации, причем мыслимы четыре вида искажений. Во-первых, расстояния Br<sub>1</sub> --- Cl<sub>2</sub> и Br<sub>1</sub> --- Cl<sub>6</sub> можно увеличить, «отгибая» связи C—Cl от атома Br в плоскости бензольного ядра, то есть увеличивая валентные углы C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>. Однако это искажение не может быть очень большим, так как оно приводит к дальнейшему сокращению расстояний Cl<sub>2</sub> --- H<sub>3</sub> и Cl<sub>6</sub> --- H<sub>5</sub>. Во-вторых, вывод заместителей из плоскости бензольного ядра в разные стороны

(то есть отгибание связей в плоскостях, перпендикулярных бензольному ядру) также уменьшает пространственные затруднения. Следует сказать, что чисто пространственные препятствия этому искажению отсутствуют (в отличие от искажений первого вида). В-третьих, деформация самого бензольного ядра мыслима при сохранении им копланарности. Если представить, что в вершинах бензольного ядра имеются шарниры (стороны-связи сохраняют постоянную длину), и растянуть его в направлении  $C_1 \dots C_4$ , то расстояния  $Bg_1 \dots Cl_2$  и  $Cl_4 \dots H_3$  должны увеличиться, а расстояние  $Cl_2 \dots H_3$  не изменится, то есть пространственные затруднения в целом уменьшатся. Этому искажению должно препятствовать сближение валентно-несвязанных атомов бензольного ядра  $C_2$  и  $C_6$ , а также  $C_3$  и  $C_5$ . В-четвертых, можно нарушить копланарность бензольного ядра. Препятствием к такому искажению будет нарушение сопряжения в бензольном ядре, однако, как показывает расчет М. Е. Дяткиной [3], при относительно небольших нарушениях копланарности энергии сопряжения изменяются мало, так что они вполне допустимы.

В действительности стремление к уменьшению пространственных затруднений приводит ко всем четырем видам искажений, причем весьма заметно искажаются как внешние (по отношению к бензольному ядру), так и внутренние валентные углы. Так, стремление  $Cl_2$  «отодвинуться» от  $Bg_1$  искажает угол  $C_1C_2Cl_2$  до  $134^\circ$  и угол  $C_3C_2Cl_2$  до  $107^\circ$ . Бензольное ядро несколько вытягивается в направлении диагонали  $C_1 \dots C_4$  (2,92 вместо 2,80 Å) и сжимается в поперечном направлении (2,30 вместо 2,42 Å). Это сопровождается искажением внутренних валентных углов:  $C_2C_1C_6$  и  $C_3C_4C_5$  уменьшаются до  $112^\circ \pm 1^\circ$ , а углы  $C_1C_2C_3$ ,  $C_2C_3C_4$ ;  $C_1C_6C_5$  и  $C_6C_5C_4$  практически не изменяются. Кроме того, бензольное ядро теряет копланарность, приобретая трансoidную форму, причем все шесть внешних валентностей имеют квазиэкваториальное направление.

Как уже говорилось выше, координаты  $z$  по отношению к одному из атомов могут быть найдены с точностью до знака. Мы подбирали знаки так, чтобы нарушение копланарности было минимально, что и привело к описываемой трансoidной конфигурации ядра с квазиэкваториальной направленностью валентностей. Искажение бензольного ядра отчетливо видно и на карте электронной плотности (рис. 2).

Полный анализ конфигурации молекулы и пространственных затруднений невозможен без учета атомов водорода. Мы рассчитали их положения, исходя из следующих условий:

длина связи  $C-H$  равна 1,09 Å, расстояния  $Cl_2 \dots H_3$  и  $Cl_4 \dots H_3$  одинаковы, связь  $C_3-H_3$  образует с плоскостью  $C_2C_3C_4$  угол в  $4^\circ,5$ , связь  $C-H$  имеет квазиэкваториальную ориентацию.

Найденные таким способом координаты атома  $H_3$  приведены в табл. 1 и использованы для расчета межмолекулярных расстояний.

Внешние валентности не лежат в плоскостях, проведенных через три ближайших атома углерода, а образуют с ними следующие углы: связь  $C_1-Bg_1$  с плоскостью  $C_2C_1C_6$   $28^\circ$ , связь  $C_2-Cl_2$  с плоскостью  $C_1C_2C_3$   $4^\circ,5$ , связь  $C_4-Cl_4$  с плоскостью  $C_3C_4C_5$   $10^\circ,5$ . Существенное отклонение от идеального направления связи  $C_4-Cl_4$  с первого взгляда кажется странным, ибо атом  $Cl_4$  мало влияет на пространственные затруднения в идеальной молекуле, так как расстояния типа  $Cl_4 \dots H_3$  составляют в ней 2,84 Å, то есть сокращены только на 0,13 Å. Не следует, однако, забывать, что атом  $Cl_2$ , стремясь удалиться от атома  $Bg_1$ , сближается с атомом  $H_3$ , который в свою очередь, стремясь не умень-

шать слишком сильно расстояния до  $Cl_2$ , отклоняется в сторону  $Cl_4$ . Аналогичное «давление» на атом  $Cl_4$  с другой стороны молекулы оказывает атом  $H_5$ . В результате атом  $Cl_4$  «выталкивается» атомами  $H_3$  и  $H_5$  из плоскости  $C_3C_4C_5$ . Здесь мы сталкиваемся с тенденцией к равномерному распределению пространственных затруднений в молекуле. Действительно, в идеальной модели наиболее существенны пространственные затруднения  $Bg_1 \dots Cl_2$  (сокращение на  $3,75 - 3,17 = 0,58 \text{ \AA}$ ), тогда как препятствия между атомами  $Cl_2$  и  $H_3$ , а также  $Cl_4$  и  $H_3$  невелики (сокращение на  $2,97 - 2,84 = 0,13 \text{ \AA}$ ). В реальной молекуле пространственные затруднения первого типа уменьшаются (сокращение на  $3,75 - 3,53 = 0,22 \text{ \AA}$ ), а второго типа увеличиваются (сокращение на  $2,97 - 2,77 = 0,20 \text{ \AA}$ ). Если характеризовать стерическую напряженность молекулы в целом суммой сокращений, то получается следующий результат:

	сумма сокращений
идеальная модель . . . . .	$0,58 \times 2 + 0,13 \times 4 = 1,68 \text{ \AA}$
реальная молекула . . . . .	$0,22 \times 2 + 0,20 \times 4 = 1,24 \text{ \AA}$

Как и следовало ожидать, в реальной молекуле пространственные затруднения не только распределяются более равномерно, но и уменьшаются в целом. Однако это происходит за счет существенных искажений валентных углов, и в частности нарушения копланарности, причем не только связей ядро-заместитель, но и копланарности самого ядра.

Наиболее необычным проявлением пространственных затруднений является именно нарушение копланарности. Этот эффект требует дальнейшего подробного исследования на ряде примеров. К сожалению, литературные данные по этому вопросу очень скудны, а *орто*-производные бензола с пространственными затруднениями изучены крайне слабо и недостаточно точно.

Так, например, электронографическое исследование гексахлор- и гексабромбензола, а также *о*-дихлор- и *о*-дибромбензола показывает, что в первых двух молекулах связи  $C-X$  выведены из плоскости бензольного ядра на  $\sim 12^\circ$ , а во втором — на  $\sim 18^\circ$  [4]. В молекуле 1,2,3,5-тетрабромбензола связи  $C-Bg$  выведены из плоскости ядра на  $15^\circ$ , а связи  $C_1-Bg_1$  и  $C_3-Bg_3$  отогнуты в сторону незамещенных положений [4]. В молекуле дурола или 1,2,4,5-тетраметилбензола метильные группы расходятся в плоскости ядра с искажением внешних валентных углов на  $3^\circ$  [5], тогда как молекула гексаметилбензола оказывается копланарной [6], так что пространственные затруднения как будто не компенсируются искажениями валентных углов. Однако все эти данные мало надежны, ибо электронографическое исследование паров дает лишь расстояния между тяжелыми атомами, так что трактовка искажений валентных углов не является объективной. Рентгеноструктурное исследование дуrolа и гексаметилбензола, проведенное по одной проекции, также не может претендовать на высокую точность. Общий вывод, к которому мы можем прийти в настоящее время, состоит в том, что пространственные затруднения в молекулах *орто*-замещенных производных бензола могут повлечь существенные искажения валентных углов и нарушения копланарности молекулы. Однако какой-либо количественный (хотя бы и чисто эмпирический) анализ этих эффектов деформации пока невозможен из-за крайней ограниченности экспериментального материала.

## Упаковка молекул в кристалле

Молекула окружена 12 соседними молекулами (рис. 4), из них  $\bar{2}$  выводятся осями  $\bar{2}$ ,  $\bar{2}$  выводятся трансляцией  $c$ , 4 выводятся осями  $\bar{4}$ , 4 выводятся осями  $\bar{4}$  с последующим действием трансляции  $c$ . Со всеми этими молекулами она имеет касания, так что молекулярное координационное число равно также 12. Кратчайшие межмолекулярные расстояния, по-видимому, отвечающие контактам, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Атомы	Расстояние, Å	Симметрическая связь молекул	Число контактов
$\text{Br}_1 \text{ --- } \text{Br}'_1$	3,99	трансляция $c$	2
$\text{Cl}_4 \text{ --- } \text{Cl}'_4$	3,34	ось $\bar{2}$	1
$\text{Br}_1 \text{ --- } \text{Cl}'_4$	3,83	ось $\bar{4}$	2
$\text{Br}_1 \text{ --- } \text{Cl}'_4$	3,83	ось $\bar{4}$ + трансляция $c$	2
$\text{Cl}_{2,6} \text{ --- } \text{Cl}'_{2,6}$	4,01	ось $\bar{4}$	2
$\text{Cl}_{2,6} \text{ --- } \text{Cl}'_{2,6}$	4,01	ось $\bar{4}$ + трансляция $c$	2
$\text{Cl}_{2,6} \text{ --- } \text{H}'_{3,5}$	3,06	ось $\bar{4}$ + трансляция $c$	2
$\text{Cl}_{2,6} \text{ --- } \text{C}'_{3,5}$	3,86	ось $\bar{4}$ + трансляция $c$	2

Эти межмолекулярные расстояния приводят к следующим значениям межмолекулярных радиусов:

Br	Cl	C	H
2,00 (касание $\text{Br --- Br}'$ )	2,01 (касание $\text{Cl}_2 \text{ --- } \text{Cl}'_2$ )	1,86 (касание $\text{C}_3 \text{ --- } \text{Cl}'_2$ )	1,17 Å (касание $\text{H}_3 \text{ --- } \text{Cl}'_2$ )
1,82 (касание $\text{Br --- Cl}'$ )	1,83 (касание $\text{Cl}_4 \text{ --- } \text{Br}'$ )		
-----	1,89 (касание $\text{Cl}_2 \text{ --- } \text{H}'_3$ )		
среднее 1,91 ± 0,09 Å	2,06 (касание $\text{Cl}_2 \text{ --- } \text{C}'_3$ )		
	1,67 (касание $\text{Cl}_4 \text{ --- } \text{Cl}'_4$ )		
	-----		
	среднее 1,89 ± 0,11 Å		

Довольно большой разброс найденных значений может быть истолкован, как результат существенного отклонения электронной оболочки атомов от сферической формы. Такие отклонения неоднократно отмечались и раньше, например для йодоформа [7], тетраiodэтилена [8], парафиновых углеводородов и ряда других кристаллических структур [9]. Обычно межмолекулярная сфера атома оказывается сжатой в направлении химической связи и «выпяченной» в перпендикулярных направлениях. В нашем случае это проявляется в уменьшенных значениях радиусов Br и Cl в касаниях  $\text{Br --- Cl}'_4$  и  $\text{Cl}_4 \text{ --- } \text{Cl}'_4$ , так как эти межатомные векторы близки к направлениям связей C—Br и C—Cl, а также в увеличенном значении радиуса Br в касании  $\text{Br --- Br}'$ , где

межатомный вектор практически перпендикулярен связи С—Вг. Более того, отклонения от сферичности должны быть особенно значительными из-за дополнительной деформации электронных оболочек пространственными затруднениями.

Структура имеет обычную и достаточно высокую плотность упаковки:  $k=0,74$  при использовании табличных значений межмолекулярных радиусов, упоминавшихся выше. Если принять средние значения межмолекулярных радиусов, найденные для данной структуры, то коэффициент упаковки возрастает до 0,76. Собственный объем молекулы ( $150 \text{ \AA}^3$ ), необходимый для расчета  $k$ , был найден для идеальной модели, построенной из шаровых сегментов. Однако он практически не изменяется при переходе к реальной конформации.

В ряду 2,4,6-трихлоргалоидбензолов изоморфизм отсутствует: кристаллы 1,2,4,6-тетрахлорбензола моноклинные с удвоенным числом молекул в ячейке, 2,4,6-трихлорбромбензола — тетрагональные, 2,4,6-трихлорйодбензола — моноклинные. Напротив, во многих других случаях замена одного галоида другим часто не изменяет симметрии и общего характера структуры.

### Выводы

1. Определены параметры ячейки и пространственная группа 2,4,6-трихлорбромбензола.

2. По проекциям межатомной функции и электронной плотности на грань  $ab$  найдены  $x$  и  $y$  для всех атомов, кроме водорода. Значения  $z$  определены геометрическим анализом.

3. Установлено, что реальная конформация молекулы существенно отличается от идеальной за счет искажений валентных углов. Аналогичные искажения должны наблюдаться также и в молекулах других полигалоидбензолов.

4. Рассмотрена упаковка молекул в кристалле, определены межмолекулярные радиусы и коэффициент упаковки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. Изд-во АН СССР, М., 1955.
2. Steric effects in Organic Chemistry. Edited by Melvin S. Newman. N. Y., 1956.
3. Дяткина М. Е. Труды совещания по новым ароматическим системам. Изд-во АН СССР, М., 1958.
4. Bastiansen O., Hassel O. Acta chem. scand., 1, 489, 1947.
5. Robertson J. M. Proc. Roy. Soc. A, 142, 659, 1933.
6. Lonsdale K. Proc. Roy. Soc. A, 123, 494, 1929.
7. Хоцянова Т. Л., Китайгородский А. И., Стручков Ю. Т. ЖФХ, 26, 1330, 1953.
8. Хоцянова Т. Л., Китайгородский А. И., Стручков Ю. Т. ЖФХ, 27, 647, 1954.
9. Robertson J. M. Organic Crystals and Molecules. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.

Поступила в редакцию  
16.6 1958 г.

Кафедра  
кристаллографии и кристаллохимии,  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР