

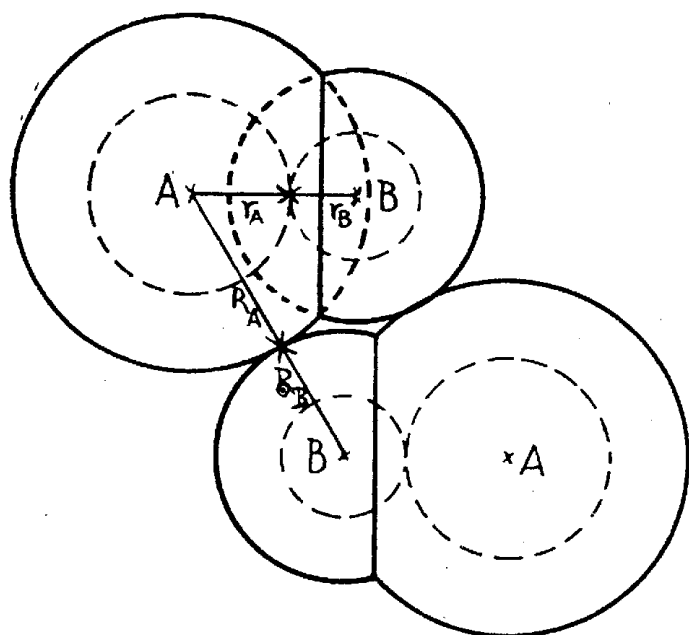
GEOMETRICKÁ ANALÝSA KRYSTALOVÉ STRUKTURY TETRA-M-TOLYLČÍNU A TETRA-M-TOLYLOLOVA

J. MALÝ, J. TEPLÝ

Vojenská technická akademie v Brně

V předešlé práci [1] jsme roentgenometricky zjistili, že tetra-meta-tolylcín a tetra-meta-tolylolovo krystalují ve čtverečné soustavě a rozměry základních hranolů obou sloučenin se vzájemně liší jen málo. Základní hranol má u tetra-meta-tolylolova rozměry $a = 17,36 \text{ \AA}$, $c = 8,33 \text{ \AA}$, základní hranol tetra-meta-tolylcínu pak rozměry $a = 17,23 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \text{ \AA}$. Prostorová grupa obou sloučenin je $C_{4h}^6 - I 4_1/a$.

Úkolem této práce bylo zjistit uspořádání molekul v základním hranolu, a to metodou geometrické analýsy.



Obr. 1. Dotyk dvou molekul sloučeniny AB v krystalu.

r_A, r_B ... kovalentní poloměry atomu A a B
 R_A, R_B ... mezimolekulární poloměry atomu A a B

Molekulu organické látky v krystalu lze si představit jako souhrn vzájemně se pronikajících koulí — atomů, kde středy na př. atomu A a B v jedné molekule (obr. 1) mají vzájemnou vzdálenost d danou součtem atomových (kovalentních) poloměrů r_A a r_B . Při tom poloměry těchto vzájemně se pronikajících koulí jsou dány mezimolekulárními, van der Waalsovými poloměry. Jádra atomů dvou sousedních molekul se mohou navzájem přiblížit na minimální vzdálenost D (obr. 1), jež je dána součtem mezimolekulárních van der Waalsových poloměrů R_A a R_B .

Do základního hranolu krystalu se organické molekuly ukládají tak, aby měly co nejvíce vzájemných dotyků a aby byly co nejvíce stěsnány. Současně je nutné, aby uložení molekul v základním hranolu vyhovovalo požadavkům souměrnosti prostorové grupy.

Těchto vlastností struktury krystalů organických látek se používá při geometrické analýze, při níž hledáme takové uložení molekul v základním hranolu, které těmto požadavkům co nejlépe vyhovuje. To znamená, že molekuly, jejichž přesnou strukturu a rozměry známe, mají v krystalu maximální počet vzájemných dotyků, nikde se jádra nejbližších atomů, patřících sousedním molekulám, nepřibližují na menší vzdálenost, než je součet jejich mezimolekulárních poloměrů R_1 a R_2 . Molekuly jsou při tom uloženy podle souměrnosti dané jejich prostorovou grupou.

Určení poloh molekul v základním hranolu

Pro geometrickou analýzu jsme přejali kovalentní poloměry r a mezimolekulové poloměry R uvedené v tab. I [2, 3].

Tabulka 1

	Sn	Pb	C _{arom}	C _{metyl}	H
r	1,40	1,45	0,70	0,77	0,30
R	2,20	2,26	1,72	1,80	1,17

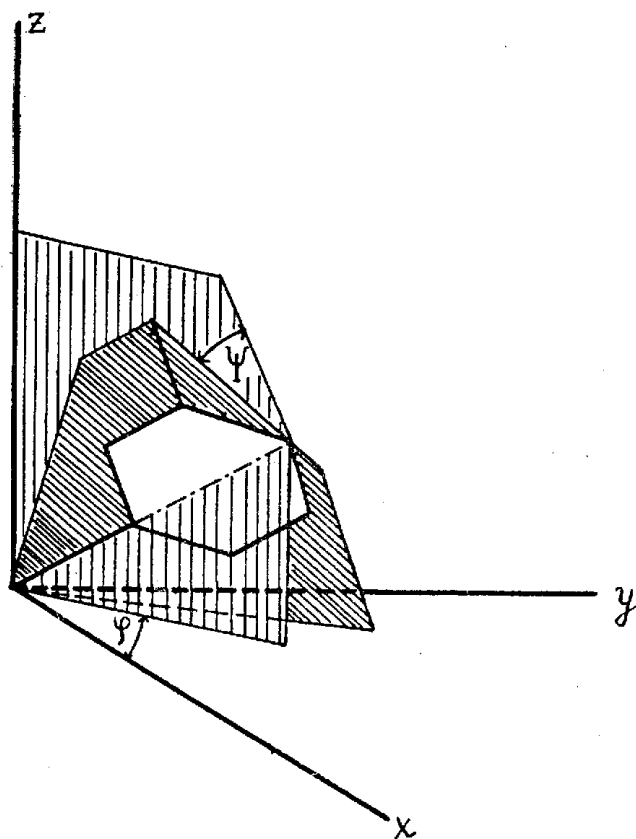
Zde r je kovalentní a R mezimolekulární poloměr atomů Sn , Pb , uhlíku vázaného v aromatickém cyklu C_{arom} , uhlíku metylového C_{metyl} a vodíku.

Dále jsme předpokládali, že vazby mezi kovem a uhlíkem svírají spolu tetraedrický úhel $\eta = 109^\circ 28'$. Pro určení polohy molekul jsme zvolili v základním hranolu souřadný systém x, y, z , kde osa x a y leží ve směrech obou hran a a osa z ve směru hrany c . Jelikož tetra-meta-tolylcín obsahuje v základním hranolu 4 molekuly vázané spolu prvky souměrnosti prostorové grupy $I 4_1/a$, bylo prvním úkolem naší práce umístit správně ústřední atomy kovu těchto čtyř molekul. V základním hranolu prostorové grupy $I 4_1/a$ mají čtyři souměrně sdružené body souřadnice:

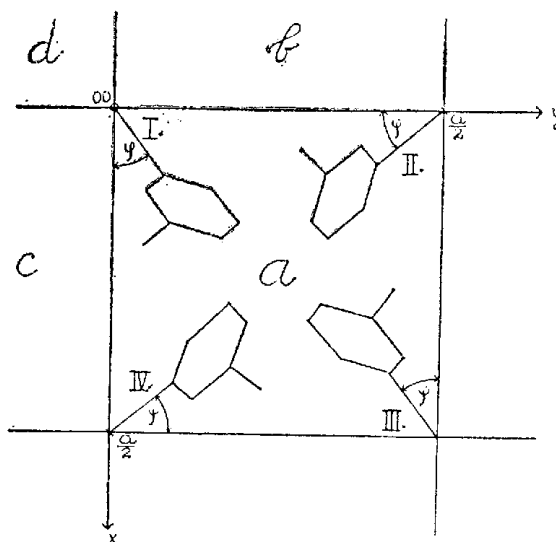
$$000, 0\frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4} \quad (7)$$

a proto jsme do nich umístili středy molekul, t. j. atomy kovů čtyř molekul. Molekulu jsme kolem ústředního atomu orientovali tak, aby přímka rovnoběžná s osou z ležela v rovině dvou vazeb mezi uhlíkem a kovem a půlila úhel η jimi sevřený. Tehdy souměrnost molekul souhlasí se souměrností grupy $I 4_1/a$ a operacemi souměrnosti, platnými v této grupě, lze ze souřadnic libovolného atomu uhlíku nebo vodíku získat souřadnice 16 sdružených atomů [7].

Takto umístěné molekuly však ještě nemají jednoznačně určenou polohu, protože mohou být různě otočeny kolem své osy rovnoběžné s osou z a dále jejich tolylová jádra mohou být různě otočena kolem osy, proložené valencí mezi kovem a uhlíkem. Abychom definovali otočení molckul kolem osy rovnoběžné se z , zvolili jsme úhel φ , který svírá rovina proložená valencí mezi kovem a uhlíkem a kolmá k rovině xy s osou x (obr. 2 a 3). K určení otočení tolylových jader jsme zvolili úhel ψ , který svírá rovina proložená atomy tolylového kruhu s rovinou procházející valencí mezi kovem a uhlíkem a kolmou na rovinu xy . V základní poloze je $\psi = 0^\circ$ a dvě metylové skupiny molekuly směřují nahoru ve směru osy z a druhé dvě dolů proti směru osy z (obr. 2).



Obr. 2. Úhlové souřadnice tolylového jádra φ a ψ .



Obr. 3. Označení čtvrtin základního hranolu a číslování molekul.

Hodnota úhlu ψ užívaného Ismailzadem a Ždanovem [4, 5] se od naší hodnoty liší o 90° .

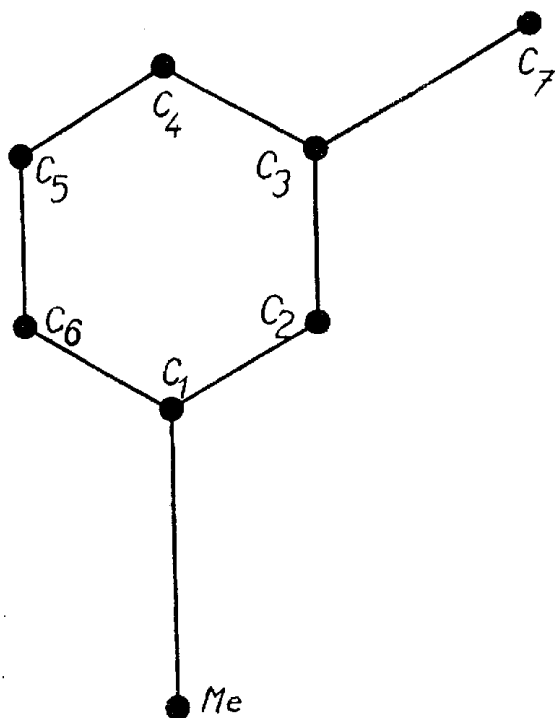
K jednoznačnému určení polohy molekul v základním hranolu stačí tedy určit geometrickou analysou úhly φ , a ψ , při kterých by byly dodrženy podmínky souměrnosti grupy a mezimolekulární vzdálenosti.

K analýze jsme zvolili jednu čtvrtinu základního hranolu, která má hrany $a/2$, $a/2$ a c (obr. 3). Označujeme ji písmenem a a přilehlé čtvrtiny základního hranolu písmeny b , c , d . V této čtvrtině označujeme jednotlivé molekuly ří-

skými číslicemi (obr. 3) a jednotlivé uhlíky resp. vodíky arabskými číslicemi způsobem, jak je ukázán na obr. 4.

Určení úhlu φ a ψ

U tetra-*m*-tolylníu při plynulém zvětšování úhlu φ od 0° do 90° ukazují se nejbližše položenými atomy H_{4Ia} a C_{4IIa} . Poněvadž to jsou atomy v para-



Obr. 4. Číslování atomu v tolylovém jádře.

polohách, nejsou jejich souřadnice závislé na úhlu ψ . Tyto atomy se dotýkají při úhlech $\varphi = 40^\circ$ a $\varphi = 60^\circ$ (obr. 5). Při úhlech φ větších než 40° a menších než 60° jsou oba atomy blíže, než to dovolují jejich mezimolekulární poloměry. Kromě toho úhel φ nemůže být menší než 24° , neboť při něm se dotýkají atomy C_{4Ia} a C_{4IVc} a při menším úhlu φ jsou již příliš blízko.

V dalších výpočtech jsme především počítali možnosti uložení molekul při úhlech $\varphi = 40^\circ$, 24° a 60° . Při těchto úhlech se molekuly již jednou vzájemně dotýkají a najde-li se pro některý z nich poloha tolylových jader daná úhlem ψ , při které budou všechny mezimolekulární vzdálenosti vyhovovat, pak tato poloha bude pravděpodobnější než při jiném φ , při kterém by již bylo o jeden dotek molekul méně.

Pro $\varphi = 60^\circ$ vyhovuje nejlépe poloha $\psi = 25^\circ$. Při tom jednotlivé mezimolekulární vzdálenosti jsou rovny nebo větší než dovolené až na vzdálenosti $C_{6Ia} - C_{5IIb}$ a $C_{5Ia} - C_{6IIb}$, které jsou $3,32 \text{ \AA}$, místo minimální vzdálenosti $3,44 \text{ \AA}$. Zvětšit vzdálenost těchto atomů lze pouze zmenšením úhlu ψ , což není dovoleno, neboť pak by byla vzdálenost orto-vodíků $H_{1Ia} - H_{1IIa}$ menší než

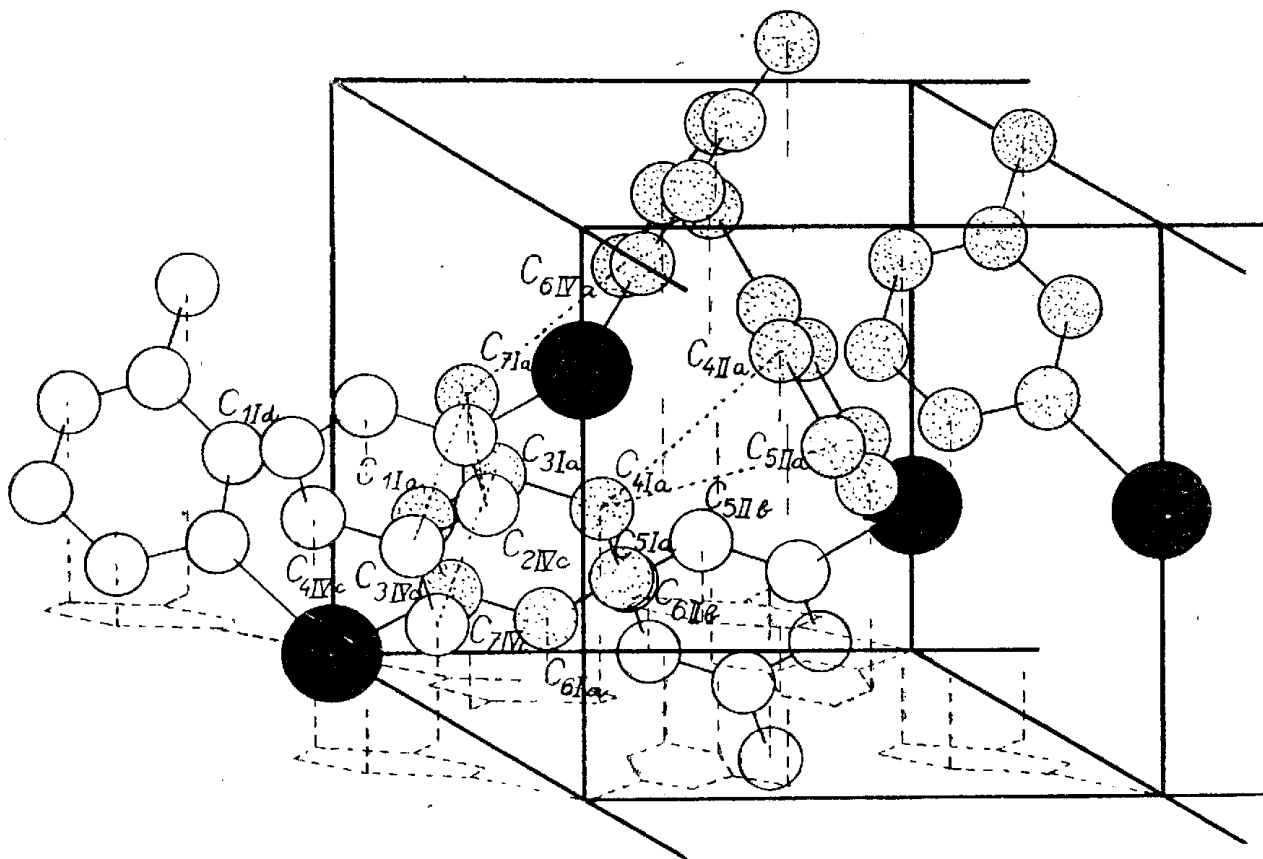
Tabulka 2

φ°	ψ°	vzdálenost v \AA	
		$C_{7Ia} - C_{4IVc}$	$C_{4Ia} - H_{5IIa}$
24	25	3,05	—
28	25	3,38	2,86
30	25	3,60	2,73
35	30	—	2,00
40	40	4,10	3,40

minimální 2,34 Å. Tím je dáno omezení volby úhlu ψ na hodnotu větší než je 25°. Zvětšení úhlu φ vede k dalšímu zmenšení vzdálenosti $C_{6Ia} - C_{5IIb}$ a $C_{5Ia} - C_{6IIb}$, avšak zmenšit úhel φ není možno pro vzdálenost $H_{4Ia} - C_{4IIa}$. Proto natočení molekuly pro $\varphi = 60^\circ$ při žádném ψ nevyhovuje.

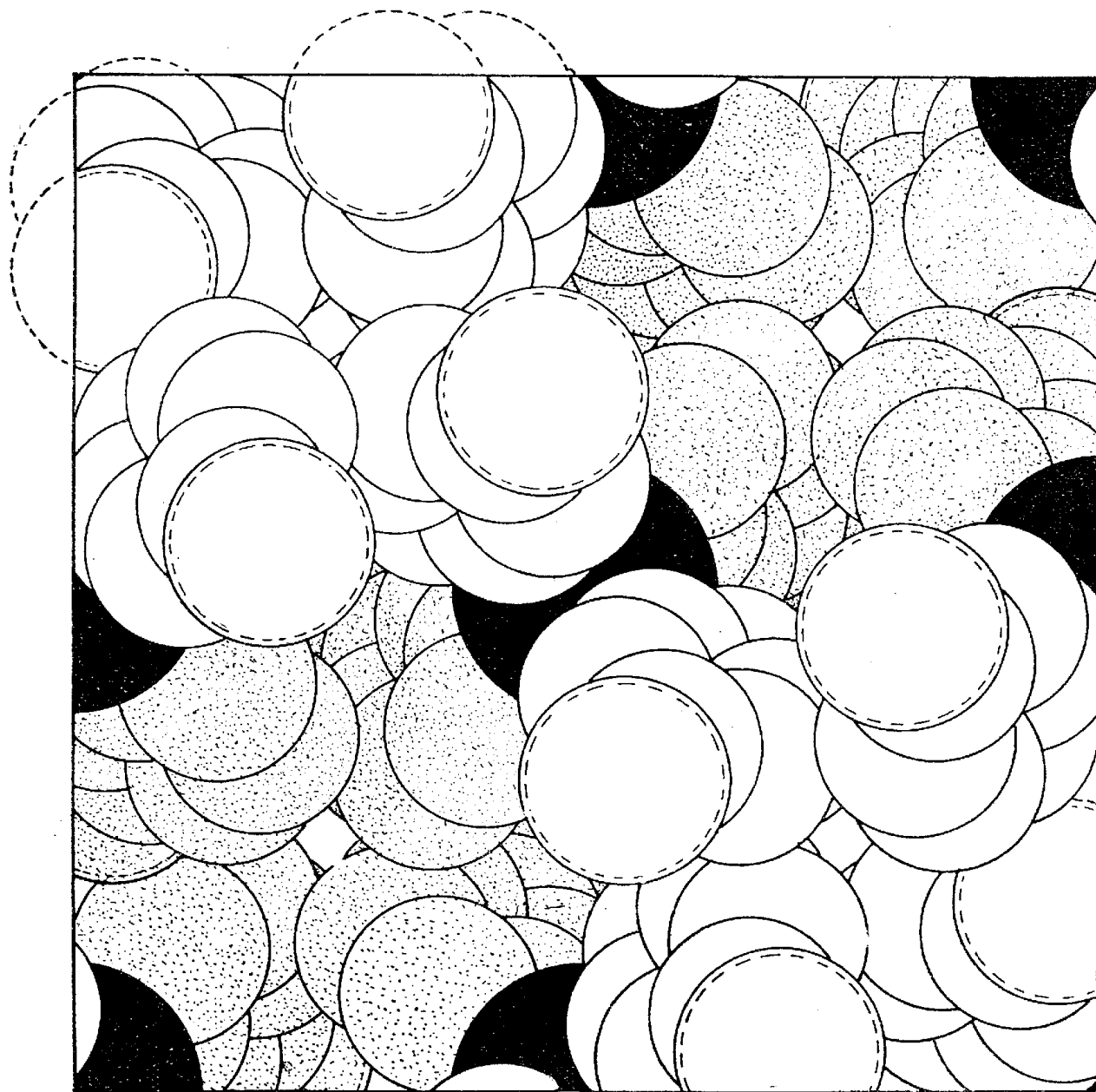
Tabulka 3

č.	vzdálenost	$Sn(C_6H_4CH_3)_4$	$Pb(C_6H_4CH_3)_4$
		$\varphi = 40^\circ, \psi = 40^\circ$	$\varphi = 40^\circ, \psi = 41^\circ$
1	$C_{7Ia} - C_{4IVc}$	4,10 Å	4,11 Å
2	$C_{7Ia} - C_{2IVc}$	3,70	3,67
3	$H_{4Ia} - H_{5IIa}$	2,61	2,62
4	$C_{7Ia} - H_{6IVA}$	3,00	3,00
5	$C_{7Ia} - C_{3IVc}$	3,56	3,54
6	$C_{3Ia} - C_{7IVc}$	3,56	3,54
7	$C_{4Ia} - C_{5IIa}$	3,54	3,55
8	$H_{4Ia} - C_{4IIa}$	2,88	2,89
9	$C_{4Ia} - H_{5IIa}$	3,40	3,41



Obr. 5. Levá horní čtvrtina základního hranolu. Černě jsou vyznačeny atomy ústředního kovu, tečkovaně atomy tolylového jádra, které směřují dovnitř čtvrtiny, bílé atomy tolylových jader, která jsou mimo hranol. Uhlíky, uvedené v tab. 3, nebo ty, na něž jsou vázány v tabulce uvedené vodíky, jsou označeny příslušnými symboly. Vodíky nejsou zakresleny. Tečkované spojnice znázorňují doteky molekul podle tab. 3.

Při zvolení $\varphi = 24^\circ$ je třeba volit úhel ψ co nejmenší, aby vzdálenost $C_{7Ia} - C_{4IVc}$ vyhovovala. Avšak při nejmenším možném úhlu $\psi = 25^\circ$ je ještě vzdálenost těchto atomů příliš malá — totiž 3,05 Å. Z tab. 2 je patrné, že s rostoucím úhlem φ roste sice vzdálenost $C_{7Ia} - C_{4IVc}$, avšak vzdálenost $C_{4Ia} - H_{5IIa}$ se zmenšuje pod dovolenou mez. Při zvětšování ψ naopak poslední vzdálenost roste. Jak ukazuje předposlední a poslední řádek tab. 2, leží zřejmě



Obr. 6. Uložení molekul v základním hranolu (pohled shora). Černě jsou označeny atomy ústředního kovu. Kruhy s čárkovanou vepsanou kružnicí jsou uhlíky metylové skupiny. Tečkované kruhy jsou uhlíky tolylových jader, směřujících dolů a prázdné kruhy odpovídají uhlíkům tolylových jader směřujících nahoru. Souřadnice z atomu kovu, postupujeme-li po obvodu čtverce ve směru ručiček hodinových počínaje levým horním rohem, jsou $0, \frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}$ a střední atom má souřadnici $z = \frac{1}{2}$. Atomy vodíku nejsou zakresleny.

φ v rozmezí 35° až 40° a ψ v rozmezí 30° — 40° . Nejvýhodnější uložení molekul, jak ukázal výpočet mezimolekulárních vzdáleností, jeví se při $\varphi = 40^\circ$ a $\psi = 40^\circ$, neboť potom všechny mezimolekulární vzdálenosti vyhovují.

Podobně jsme analysovali také tetra-meta-tolylovo, jehož základní hranol obsahuje rovněž 4 molekuly a liší se pouze o $0,07$ — $0,08$ Å v obou směrech, t. j. asi o tolik, kolik činí řádově rozdíl mezi kovalentními poloměry Pb a Sn. Proto úhly φ a ψ u obou krystalů se od sebe liší jen v malé míře.

Vzdálenosti nejbližších atomů sousedních molekul v obou krystalech pro $\varphi = 40^\circ$ a $\psi = 40^\circ$ resp. 41° , uvádí tab. 3.

Vzdálenosti číslo 2, 4, 5, 6 a 8 znamenají bezprostřední dotyk molekul, při čemž dotyk čís. 2 a 4 se uskutečňuje částečně přes metylový vodík. Dotyky jsou znázorněny v obr. 5.

Souřadnice jednotlivých uhlíků ve zlomcích délky hrany základního hranolu pro $\varphi = 40^\circ$ a $\psi = 40^\circ$ resp. 41° , jsou:

Tabulka 4

atom	Sn(C ₆ H ₄ CH ₃) ₄			Pb(C ₆ H ₄ CH ₃) ₄		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C ₁	0,079	0,066	0,152	0,080	0,068	0,156
C ₂	0,109	0,033	0,292	0,111	0,034	0,294
C ₃	0,160	0,076	0,390	0,162	0,077	0,391
C ₄	0,180	0,151	0,347	0,181	0,152	0,347
C ₅	0,150	0,184	0,206	0,151	0,186	0,211
C ₆	0,099	0,141	0,108	0,100	0,143	0,114
C ₇	0,193	0,039	0,545	0,195	0,039	0,544

Zde *x*, *y*, *z* jsou pravoúhlé souřadnice jednotlivých uhlíků tolylového jádra ležícího v kvadrantu a vázaného na I. molekulu tetra-meta-tolylsloučeniny. $\varphi = 40^\circ$ a u Sn(C₆H₄CH₃)₄ je $\psi = 40^\circ$, u Pb(C₆H₄CH₃)₄ je $\psi = 41^\circ$.

Srovnání intenzit odrazů

Odvozenou strukturu jsme ověřili srovnáním intenzit experimentálně naměřených odrazů s intenzitami vypočtenými ze strukturního faktoru grupy $I \cdot 4_1/a$.

Intenzita odraženého záření je přímo úměrná strukturnímu faktoru ($F_{h,k,l}$)², úhlovému faktoru *L* a četnosti odrazových ploch *n*:

$$I \sim n \cdot L \cdot |F_{hkl}|^2.$$

F_{hkl} je strukturní amplituda odraženého záření a je dána svými složkami *A* a *B* vztahem:

$$|F_{hkl}| = [\{\sum f_i A_i\}^2 + \{\sum f_i B_i\}^2]^{\frac{1}{2}},$$

kde f_i je atomový faktor jednotlivých atomů i v molekule. Složky strukturální amplitudy pro danou grupu $C_{4h}^6 - I 4_1/a$ mají tvar [6]:

$$A = G \cdot \cos \frac{2k+l}{8}; \quad B = G \cdot \sin \frac{2k+l}{8},$$

kde

$$G = 8 \cdot \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{4} \left[\cos 2\pi (hx + ky) \cos 2\pi \left(lz - \frac{2k+l}{8} \right) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi (hy - kx) \cos 2\pi \left(lz + \frac{2k+l}{8} \right) \right].$$

Z posledního vztahu pro G vyplývá, že při indexech hkl s podmínkou $2k+l = 4n+2$ je $G = 0$, když $x = 0, y = 0, z = 0$. To znamená, že na intenzitě odrazů s indexy hkl majících $2k+l = 4n+2$ se podílí pouze atomy uhlíku, neboť atom Pb nebo Sn má souřadnice 000 . Proto jsme především těchto odrazů použili k ověření intenzit (odraz 1, 2, 3, 4 v tab. 5) neboť se v nich nejlépe projevuje uložení uhlíkových atomů v mřížce. V jiných odrazech se především projevuje záření kovových atomů.

Intenzita vypočítaná se kvalitativně shoduje s intenzitou odhadnutou se snímkem, uveřejněném v předchozí práci [1], jak je patrné z tab. 5.

Dále jsme propočítali intenzitu čar, odpovídající souřadnicím nalezeným pro úhly $\varphi = 90^\circ$ a $\psi = 56^\circ$, neboť v této poloze rovněž mají molekuly dovo-

Tabulka 5

č.	odraz	odhadnutá intenzita	vypočtená intenzita	
			$m\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ $\varphi = 40^\circ, \psi = 40^\circ$	$m\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ $\varphi = 90^\circ, \psi = 56^\circ$
1	202	velmi slabá	25	189
2	402	stopa	8	407 ^a
3	$\left. \begin{matrix} 422 \\ 242 \end{matrix} \right\}$	slabá	$\left\{ \begin{matrix} 18 \\ 469 \end{matrix} \right.$	— —
4	$\left. \begin{matrix} 622 \\ 262 \end{matrix} \right\}$	stopa	$\left\{ \begin{matrix} 1,5 \\ 8,6 \end{matrix} \right.$	— —
5	200	velmi silná	22 200	2840
6	220	středně silná	—	2
7	$\left. \begin{matrix} 501 \\ 051 \end{matrix} \right\}$	slabá	$\left\{ \begin{matrix} 562 \\ 27 \end{matrix} \right.$	— —

nou mezimolekulovou vzdálenost. Zjistili jsme však, že se intenzita odrazů podstatně rozchází s odhadnutými intenzitami reflexí, jak ukazuje tab. 5. Pro tuto kombinaci φ a ψ na př. odraz 402 — stopa, by měl být silnější než velmi slabý odraz 202. Současně pak středně silný odraz 200 by měl být podstatně slabší, než oba tyto odrazy, což zásadně odporuje skutečné intenzitě.

Analýsa intenzit tedy potvrzuje geometrickou analýsou nalezené $\varphi = 40^\circ$ a $\psi = 40^\circ$ pro tetra-meta-tolylcín a $\varphi = 40^\circ$, $\psi = 41^\circ$ pro tetra-meta-tolylolovo, takže navrhuje pro tyto sloučeniny krystalovou strukturu zobrazenou v obr. 6 s polohami atomů uvedenými v tab. 4.

Souhrn

Geometrickou analýsou tetra-meta-tolylcínu a tetra-meta-tolylolovo byly nalezeny souřadnice všech uhlíků. Navržená struktura byla ověřena porovnáním intenzit odhadnutých z roentgenogramu s vypočtenými intenzitami některých odrazů. Polohy atomů uhlíků jsou uvedeny v tab. 4. Krystalická struktura obou sloučenin se od sebe liší jen nepatrně.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТЕТРА-М-ТОЛИЛОЛОВА И ТЕТРА-М-ТОЛИЛСВИНЦА

Я. МАЛИ, И. ТЕПЛИ

Военная Техническая Академия, Брно

Выводы

Путем геометрического анализа тетра-м-толилолова и тетра-м-толилсвинца определены координаты всех атомов углерода. Предложенная структура была подтверждена сравнением интенсивностей интерференционных пятен, наблюдаемых на рентгенограмме с вычисленными интенсивностями некоторых отражений. Положения атомов углерода даны в таб. 4. Кристаллические структуры обоих соединений отличаются друг от друга только незначительно.

Получено в редакции 30-го марта 1953 г.

GEOMETRISCHE ANALYSE DER KRISTALLSTRUKTUR VON TETRA-M-TOLYLZINN UND TETRA-M-TOLYLBLEI

J. MALÝ, J. TEPLÝ

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Die Parameter aller Kohlenstoffatome im Tetra-*m*-tolylzinn und Tetra-*m*-tolylblei wurden durch geometrische Analyse gefunden. Durch Vergleich der aus dem Röntgenogramm abgeschätzten Intensitäten mit den aus einigen Reflexionen berechneten Intensi-

täten wurde die vorgeschlagene Struktur bestätigt. Die Lage der Kohlenstoffatome wird in der Tab. 4 angegeben. Die Kristallstrukturen beider Verbindungen weisen nur geringe Unterschiede auf.

In die Redaktion eingelangt den 30. III. 1953

LITERATURA

1. Teplý J., Malý J., Chem. zvesti 7 (1953).
2. Kitajgorodskij A. J., *Rentgenostrukturnyj analiz*, Moskva 1950.
3. Ždanov G. S., Ismailzade J. G., *Ž. fiz. chim.* 24, 1495 (1950).
4. Ždanov G. S., Ismailzade J. G., *Ž. fiz. chim.* 26, 1619 (1952).
5. Ismailzade J. G., *Ž. fiz. chim.* 26, 1139 (1952).
6. Lonsdale K., *Structure Factor Tables*, London 1936.
7. *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Berlin 1932.

Došlo do redakcie 30. III. 1953