

НОВАЯ ϵ -ПОЛИМОРФНАЯ МОДИФИКАЦИЯ
4-НИТРОФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО НИТРОНИЛНИТРОКСИЛАИ.В. Федянин^{1,2}, А.И. Самигуллина³, Е.В. Третьяков³¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: ocuty@xrlab.ineos.ac.ru

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РоссияСтатья поступила
05.12.2023С доработки
05.12.2023Принята к публикации
07.12.2023

Получен и охарактеризован методом монокристалльной рентгеновской дифракции новый ϵ -полиморф 4,4,5,5-тетраметил-2-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила. В тех же условиях накоплены массивы рентгеноструктурных данных и решены структуры известных α - γ -полиморфных форм этого парамагнетика. Для кристаллических структур полиморфов проведен качественный и количественный анализ поверхностей Хиршфельда. Показано, что в известных α - δ -полиморфах присутствует супрамолекулярный ассоциат – центросимметричный димер, в котором молекулы связаны водородными связями C—H $\cdots$ O. В то же время только в ϵ -полиморфе наблюдается образование π -связанных бесконечных стопок нитрофенильных заместителей, обуславливающее, в свою очередь, реализацию коротких расстояний между атомами кислорода нитроксильных групп (3.508(2) Å и 3.627(2) Å).

DOI: 10.26902/JSC_id124494
EDN: HTWBBA

Ключевые слова: органический радикал, рентгеноструктурный анализ, супрамолекулярный синтон, полиморфизм, поверхность Хиршфельда.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные соединения, проявляющие эффекты магнитного упорядочения или способные претерпевать фазовые переходы, влияющие на магнитную восприимчивость, представляют значительный интерес и в фундаментальной, и в прикладной областях [1–4]. Одно из важных направлений исследований – изучение соединений, не включающих ионы металлов, так называемых чисто органических магнетиков [5, 6]. Первый органический ферромагнетик был обнаружен при исследовании магнитных свойств ромбической β -модификации 4,4,5,5-тетраметил-2-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила (**1**), которая при охлаждении до $T_C = 0.65$ K претерпевает магнитный фазовый переход в ферромагнитное состояние [7–9]. Другая триклинная модификация (γ -полиморф) нитронилнитроксила **1** при охлаждении до $T > 4$ K ведет себя как одномерный ферромагнетик, и в ней при $T_N = 0.65$ K реализуется антиферромагнитный переход [10, 11]. В α - и δ -модификациях радикала **1** также доминирует ферромагнитный обмен, однако магнитных фазовых переходов в них не обнаружено. В ряду всех перечисленных модификаций нитронилнитроксила **1** наиболее стабильна β -фаза, в которую происходит переход α -, δ - и γ -модификаций при их выдерживании при комнатной температуре. Отметим,

что при температурах ниже критической под воздействием давления $P > 650$ МПа в β -модификации парамагнетика **1** реализуется переход из ферромагнитно-упорядоченного состояния в антиферромагнитное. Таким образом, изучение присущих радикалу **1** магнитно-структурных корреляций выявило тонкое влияние упаковки молекул в кристалле на его макроскопические магнитные свойства (схема 1).

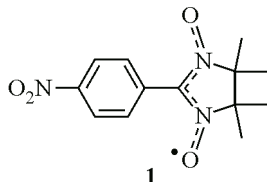


Схема 1. Молекулярная формула радикала **1**

Открытие магнитного фазового перехода в **1** стало одним из базовых в области молекулярного магнетизма, а уникальные магнитные свойства этого соединения сделали его одним из наиболее тщательно изученных органических парамагнетиков. Вместе с тем, в ходе настоящего исследования удалось обнаружить новую, ϵ -полиморфную модификацию нитронилнитроксила **1**. В статье описана кристаллическая структура этой модификации и проведен сравнительный анализ всех полиморфов **1** с использованием качественного и количественного анализа поверхностей Хиршфельда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4,5,5-Тетраметил-2-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (**1**) получен по известной методике [12]. Монокристаллы α - γ и ϵ -полиморфов радикала **1** синтезировали путем естественного испарения его раствора в смеси хлористого метилена с *n*-гептаном в холодильнике при 5 °С и –10 °С. Габитус кристаллов, относящихся к α - γ - и ϵ -полиморфам, различен, что позволяет визуально отбирать их с помощью микроскопа для последующих рентгенодифракционных экспериментов.

Монокристалльные рентгеноструктурные эксперименты выполнены на автоматическом дифрактометре Rigaku Synergy S (графитовый монохроматор, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54184$ Å) при температуре 100 К. Сбор, обработка данных, определение параметров элементарной ячейки и учет поглощения проведены с помощью программы CrysAlisPro [13]. Структуры α - γ - и ϵ -полиморфов радикала **1** расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с применением SHELXL-2018 [14] в программе Olex2 [15]. Кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1. Координаты атомов водорода определены на основании стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям «наездника». Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [16] и Mercury [17].

Кристаллографические данные для α - γ - и ϵ -полиморфов радикала **1** депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (КБСД) и могут быть свободно получены по запросу на сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Анализ поверхностей Хиршфельда проводился с использованием программы CrystalExplorer [18] версии 21.5, а расширенный анализ – с помощью собственного программного обеспечения, предназначенного для анализа доли поверхности и ее площади для отдельных пар атомов и функциональных групп и использующего выходные файлы программы Tonto [19], входящей в программный пакет CrystalExplorer.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для α - γ - и ε -полиморфов радикала **1**^{#1}

Параметр	α	β	γ	δ [11]	ε
Формула	C13H16N3O4				
M, г/моль	278.29				
Размер кристалла, мм	0.02×0.08×0.12	0.09×0.18×0.21	0.05×0.11×0.25	–	0.58×0.11×0.03
Температура, К	100	100	100	298	100
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$Fdd2$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Z / Z'	4 / 1	4 / 0.5	2 / 1	4 / 1	8 / 2
$a, b, c, \text{\AA}$	7.03534(7), 7.57523(10), 24.7385(3)	10.77452(12), 19.1120(2), 12.27964(13)	6.4279(3), 9.0364(4), 11.9901(5)	8.963(2), 23.804(5), 6.728(2)	7.13430(4), 32.64522(18), 11.57573(7)
α, β, γ , град.	92.6342(9)	–	82.037(3), 82.896(4), 74.960(4)	104.25(2)	99.4516(5)
$V, \text{\AA}^3$	1317.03(3)	2528.66(5)	663.30(5)	1391.29(7)	2659.40(3)
$F(000)$	588	1176	294	–	1176
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	1.403	1.462	1.393	–	1.390
$M, \text{мм}^{-1}$	0.885	0.922	0.879	–	0.877
Диапазон θ , град.	3.577–77.830	5.934–79.272	3.738–77.689	–	2.707–77.835
Отражений измеренных / независимых	17246 / 2799	6905 / 1087	13498 / 2763	–	61300 / 5663
R_{int}	0.0292	0.0232	0.0388	–	0.0309
Число параметров / ограничений	185 / 0	95 / 0	185 / 0	–	369 / 0
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2568	1084	2467	–	5296
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0383 / 0.1054	0.0249 / 0.0631	0.0358 / 0.0952	–	0.0324 / 0.0847
R_1/wR_2 (все отражения)	0.0411 / 0.1078	0.0250 / 0.0633	0.0398 / 0.0978	–	0.0343 / 0.0861
Добротность подгонки (GOOF)	1.089	1.050	1.067	–	1.044
$\Delta\rho_{\text{макс}} / \Delta\rho_{\text{мин}}, \text{е/}\text{\AA}^3$	0.232 / –0.314	0.189 / –0.181	0.290 / –0.212	–	0.240 / –0.245
Параметр Флэка	–	–0.01(12)	–	–	–
CCDC/CSD номер	2310514	2310515	2310516	KAXHAS11	2310517

^{#1} Для сравнения приведены литературные данные для δ -полиморфа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поликристаллические образцы получали множество раз путем естественного испарения раствора **1** в смеси хлористого метилена с *n*-гептаном при комнатной температуре или в холодильнике при 5 °С и –10 °С. Идентификация монокристаллов определенных полиморфных форм происходила визуально с помощью микроскопа, поскольку цвет кристаллов полиморфов заметно различается. Кристаллизация при комнатной температуре или 5 °С давала объемные кристаллы темно-изумрудного цвета β -модификации; при этом на стенках обнаруживались кристаллы других модификаций, отличающихся габитусом и цветом (от коричневого до салатого). Монокристаллы ε -формы получены путем кристаллизации при –10 °С; они представляют собой иголки зеленого цвета (рис. 1).

Рис. 1. Внешний вид кристаллов ϵ -модификации

Для нитронилнитроксила **1**, согласно Кембриджской базе структурных данных [20], известно четыре полиморфные модификации: α ($P2_1/c$, CSD KAXHAS10), β ($Fdd2$, CSD KAXHAS), γ ($P\bar{1}$ CSD KAXHAS05) и δ ($P2_1/c$, CSD KAXHAS11). Хотя структуры некоторых полиморфов определены несколько раз, но все эксперименты проводились при комнатной температуре. Поэтому для более корректного сопоставления геометрических параметров нами были переопределены структуры известных форм за исключением δ , которая претерпевала фазовый переход в β -модификацию в процессе снижения температуры до 100 К (температуры проведения эксперимента).

Новая ϵ -модификация кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ и содержит две кристаллографически независимые молекулы в независимой части элементарной ячейки ($Z' = 2$), в отличие от остальных известных полиморфов с $Z' = 1$ ($Z' = 0.5$ для β). Проверка геометрических параметров для новой формы и переопределенных структур по программе Mogul [21] показала, что все длины связей, валентные и торсионные углы характерны для соответствующих фрагментов родственных соединений (рис. 2).

В ϵ -полиморфе радикала **1** структуры двух кристаллографически независимых молекул ϵ -А и ϵ -В близки. К числу незначительных отличий относятся торсионные углы N1—C2—C6—C7

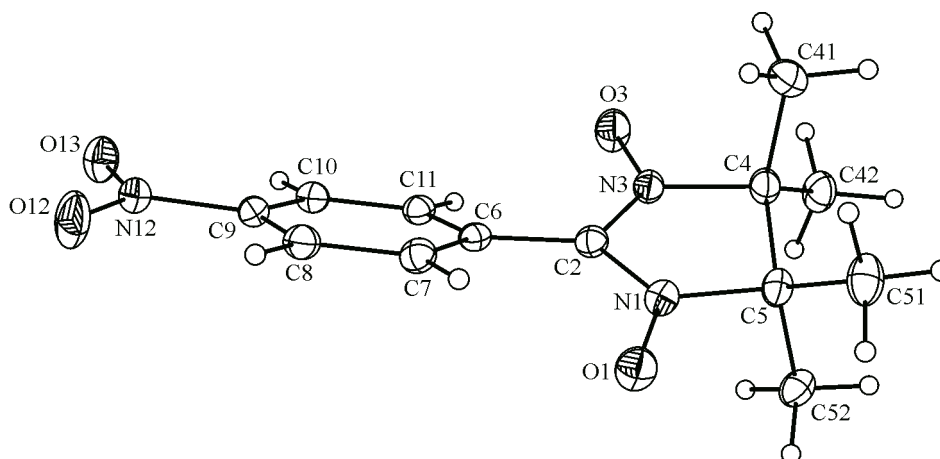
Рис. 2. Общий вид одной из кристаллографически независимых молекул (А) в кристалле ϵ -полиморфа радикала **1** в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ($p = 50\%$)



Рис. 3. Наложение молекул в кристаллах α - γ -модификаций и двух кристаллографически независимых молекул (А и В) ε -модификации (молекулы совмещены путем минимизации среднеквадратичных расстояний между атомами гетероцикла и атомами О парамагнитного фрагмента)

($-24.26(14)^\circ$ и $-28.78(14)^\circ$) и углы $O12-N12-C9-C8$ ($7.82(12)^\circ$ и $3.93(12)^\circ$), характеризующие разворот фенильного цикла относительно парамагнитного фрагмента или нитрогруппы в молекулах ε -А и ε -В соответственно. Это тем более интересно, поскольку разворот фенильного заместителя существенно варьируется в полиморфах со значениями углов $N1-C2-C6-C7$ в диапазоне от $-27.79(2)^\circ$ до $49.19(2)^\circ$, что в совокупности с разным отгибом фенильного заместителя и выходом атома $C6$ из плоскости, проходящей через атомы $N1$, $N3$ и $C2$, на расстояния до $0.1354(12)$ Å, приводит к заметной разнице в конформациях молекул (рис. 3).

Различие в геометрических параметрах молекул может указывать на конформационный полиморфизм, но небольшие различия в геометрии молекул и очевидное несоответствие всех конформаций на рис. 3 минимуму поверхности потенциальной энергии свидетельствуют о предопределяющем влиянии межмолекулярных взаимодействий на структуру того или иного полиморфа.

В отсутствие атомов, способных образовывать специфические межмолекулярные взаимодействия, подобные классическим Н-связям, все таковые в кристалле ε -модификации реализуются как ван-дер-ваальсовы контакты. Исключение составляет очень короткая бифуркатная связь $C-H\cdots O$ ($C\cdots O$ $3.084(2)$ Å и $3.225(2)$ Å, $H\cdots O$ 2.325 Å и 2.633 Å при $C-H$ 1.082 Å) между атомом О нитронилнитроксильного фрагмента и атомами Н бензольного цикла, объединяющая одну из кристаллографически независимых молекул (ε -В) в centrosymmetric димеры (рис. 4а). При этом димеры дополнительно стабилизированы контактами $H\cdots H$ (2.229 Å и 2.298 Å) и слабым контактом $C-H\cdots O$ с нитрогруппой ($C\cdots O$ $3.615(2)$ Å). Помимо наблюдаемых в димере, к сравнительно прочным можно отнести и связи $C-H\cdots O$, образованные двумя из трех оставшихся атомов О нитронилнитроксильных фрагментов независимых молекул с Н-атомами метильных групп ($C\cdots O$ $3.269(2)$ Å и $3.281(2)$ Å, $H\cdots O$ 2.193 Å и 2.199 Å при $C-H$ 1.090 Å) между независимыми молекулами. Прочие контакты $C-H\cdots O$ с участием атомов О нитрогрупп и оставшегося атома О нитронилнитроксильного фрагмента существенно длиннее. В качестве характерной особенности упаковки ε -полиморфа можно также отметить наличие π -стекинга взаимодействия между бензольными циклами, которое объединяет чередующиеся кристаллографически независимые молекулы в бесконечные стопки вдоль кристаллографической оси a (рис. 4б). Взаимодействующие циклы фактически параллельны (с углом между средними плоскостями $1.05(3)^\circ$), развернуты относительно друг друга примерно на 60° и значительно перекрываются с расстояниями между средними плоскостями $3.370(12)$ Å и $3.401(12)$ Å.

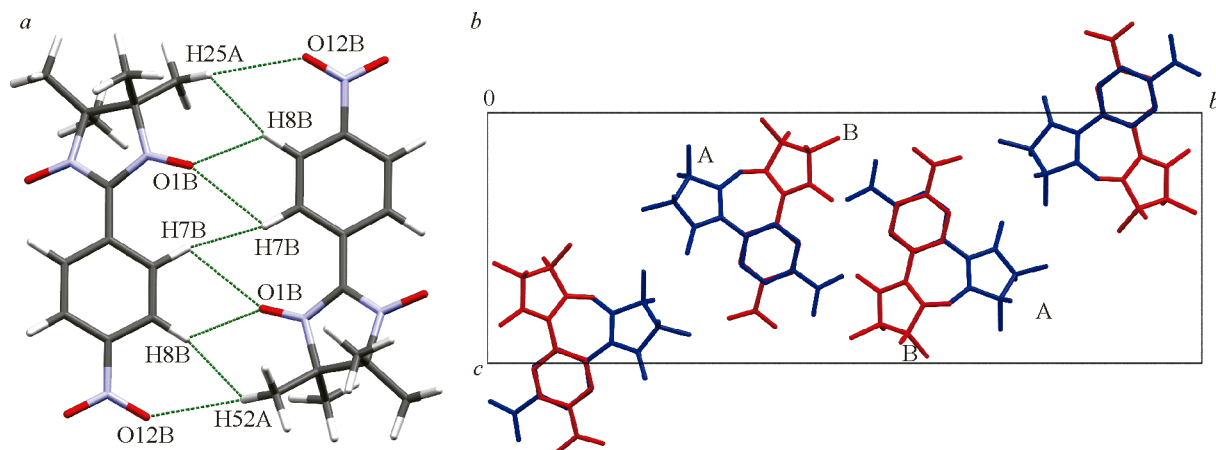


Рис. 4. Центросимметричный димер, образованный молекулой ϵ -В в кристалле (а); фрагмент упаковки в кристалле ϵ -полиморфа, демонстрирующий образование стопок за счет π -стекинг взаимодействия (вид вдоль кристаллографической оси а) (b)

и наиболее короткими контактами $C \cdots C$ 3.380 Å и 3.437 Å с одной и с другой стороны от одного из циклов. Примечательно, что формирование подобных взаимодействий приводит к очень близкому расположению атомов О нитронилнитроксильных групп в стопке (3.508(2) Å и 3.627(2) Å), значительно меньшему, чем в других полиморфах (~4.2 Å), что может существенно влиять на магнитные свойства ϵ -полиморфа. Из оставшихся невалентных взаимодействий необходимо отметить многочисленные контакты $H \cdots H$: два самых коротких (в обоих случаях между атомами при ароматическом и алифатическом заместителях) имеют длину 2.176 Å и 2.182 Å.

Различия в упаковках α - γ -полиморфов описано в работах японских исследователей [11, 22, 23]. Для наглядного сопоставления их структуры с новым ϵ -полиморфом проведен анализ поверхностей Хиршфельда [24], преимущество которого применительно к парамагнетику **1** – независимость определения поверхности от спинового состояния молекулы, поскольку ее построение проводится на основе распределения электронной плотности сферически независимых изолированных атомов.

Отпечатки поверхностей Хиршфельда [25] наглядно показывают различия в кристаллической упаковке полиморфных форм (рис. 5). Хотя в основном эти диаграммы используются для визуального сравнения упаковок и валидации различия между полиморфами, их можно применять и для описания определенных закономерностей строения кристаллов. Так, внешний вид отпечатков полиморфных форм может коррелировать с эффективностью кристаллической упаковки и, как следствие, с плотностью кристалла. По определению [25], d_i и d_e на диаграммах соответствуют расстояниям от точки поверхности до ближайших атомов внутри и снаружи таковой, а яркость участка диаграммы определяется числом этих точек. Формирование сравнительно прочных межмолекулярных взаимодействий (например, H -связей) приводит к возникновению участков с малыми значениями d_i и/или d_e (в левом нижнем углу диаграммы), которые выглядят как два расширяющиеся «луча», симметричные относительно диагонали, а сумма значений d_i и d_e в вершинах «лучей» соответствует длине наиболее короткого контакта. С другой стороны, при отсутствии прочных взаимодействий большая часть точек сконцентрирована в центральной части диаграммы.

При сопоставлении отпечатков поверхностей полиморфов нитронилнитроксила **1** можно видеть, что самые существенные различия наблюдаются для β -модификации: диаграмма выглядит наиболее изотропно, и описанные «лучи» для малых d_i и d_e отсутствуют. Именно этот полиморф характеризуется наибольшими плотностью и коэффициентом упаковки Китайгородского [26], которая выше, чем в среднем для кристаллов органических соединений (табл. 2). Это

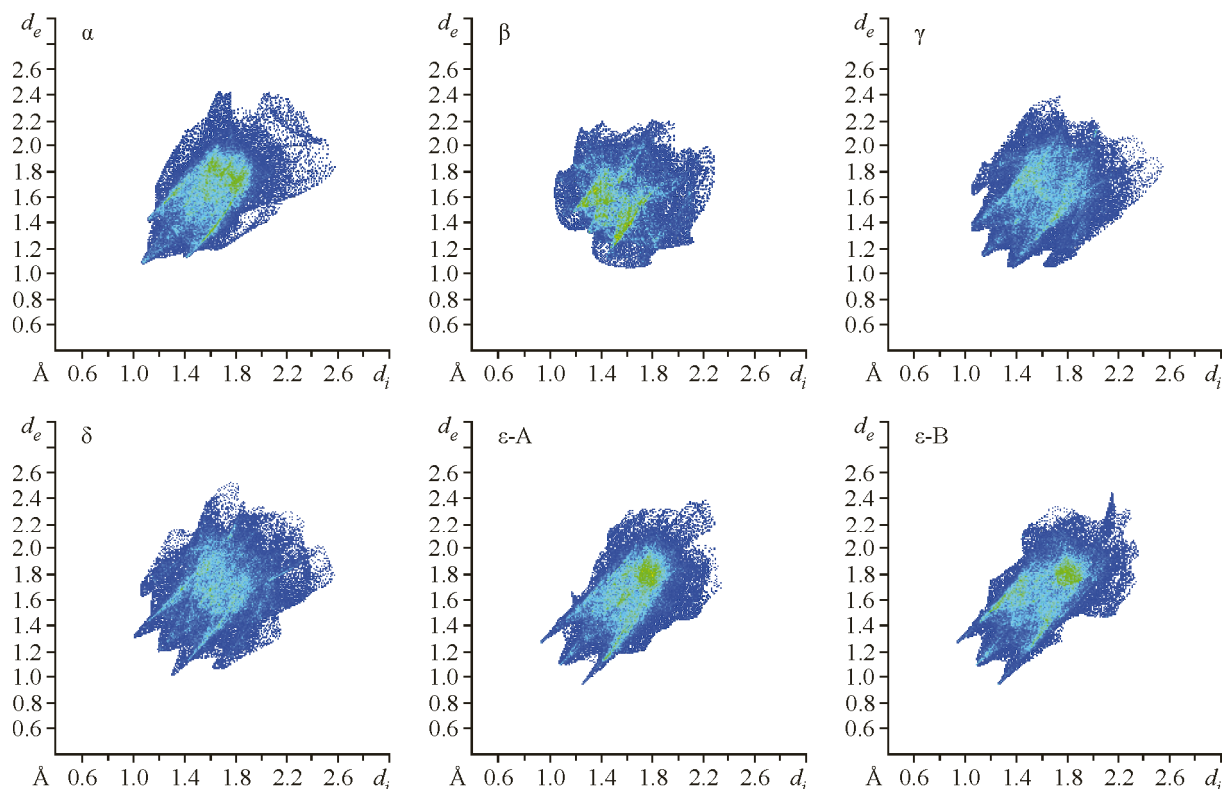


Рис. 5. Отпечатки поверхностей Хиршфельда для полиморфных α – γ -модификаций и двух кристаллографически независимых молекул (А и В) ε -модификации

Т а б л и ц а 2

Ван-дер-ваальсов объем молекул $V_{\text{мол}}(\text{ВДВ})$, экспериментальный объем молекул, рассчитанный из объема элементарной ячейки $V_{\text{мол}}(\text{эксп.})$, и коэффициент упаковки Китайгородского (КУ) для α – ε -полиморфов. В случае δ -полиморфа приведены экспериментальные данные для 293 К

Параметр	α	β	γ	δ	ε
$V_{\text{мол}}(\text{ВДВ}), \text{\AA}^3$	235.7	237.3	235.8	235.5	235.68
$V_{\text{мол}}(\text{эксп.}), \text{\AA}^3$	329.3	632.2	331.7	347.8	332.4
КУ	71.6	75.1	71.1	67.7	70.9

согласуется с эмпирическим правилом, согласно которому большое количество контактов средней прочности более благоприятно для формирования плотной упаковки и стабильности кристаллов молекулярных соединений, чем наличие нескольких прочных и множества слабых контактов [27–29]. Диаграммы других полиморфов более анизотропны, растянуты вдоль диагонали и имеют пики, соответствующие более прочным межмолекулярным контактам, что согласуется с их меньшей плотностью и коэффициентом упаковки. Также можно отметить, что отпечатки поверхности для независимых молекул ε -А и ε -В достаточно схожи между собой, несмотря на различное в целом кристаллическое окружение, и сильно отличаются от других полиморфов.

Большой интерес представляет количественный анализ поверхностей Хиршфельда, в частности, распределение контактов по типам взаимодействующих атомов, которое также оказывается показательным для каждого из полиморфов. С одной стороны, ожидаемый тип контакта ($X \cdots Y$, где $X, Y = \text{O}, \text{N}, \text{H}$ и т.д.) зависит от химической структуры, т.е. долей площади молекулы, отнесенной к атомам того или иного типа ($C_X = S_X/S_{\text{мол}}$, где S_X – площадь для элемента X ; $S_{\text{мол}}$ –

полная площадь поверхности молекулы) и взаимного расположения таких участков поверхности: с другой – известно, что контакты между атомами определенных типов более или менее вероятны [30].

Исходя из молекулярной структуры, вероятность образования слабого ненаправленного взаимодействия атомами определенного типа может быть оценена в упрощенной модели, предполагающей независимость всех участков молекулярной поверхности, доступных для формирования межмолекулярных взаимодействий. Тогда вероятность образования контакта атомами X и Y будет равна произведению доли площадей поверхности, отнесенной к этим атомам: $R_{XY} = C_X C_Y$. В свою очередь отношение долей площади поверхности, отнесенной к контакту $X \cdots Y$ в реальном кристалле (C'_{XY}) и идеализированной модели ($E_{XY} = C'_{XY} / R_{XY}$), показывает относительную выгодность этого типа взаимодействия. В англоязычной литературе данная величина (E_{XY}) получила название «enrichment ratio» [31], что приблизительно можно перевести как «коэффициент избыточности» (вклада контакта). Несмотря на то, что описанное приближение не учитывает внутримолекулярные связи и, как следствие, зависимость возможности перекрывания участков поверхности соседних молекул от химической структуры, величины R_{XY} и E_{XY} все же можно использовать в качестве индикатора выгодности определенного типа контактов.

На рис. 6 представлено распределение по типам контактов, рассчитанное на основе анализа поверхностей Хиршфельда. Отнесение к контактам того или иного типа в данном случае производится на основании близости атома к точке поверхности (d_i и d_e). Верхняя полоса гистограммы представляет собой модельные значения R_{XY} , рассчитанные в описанном ранее приближении, усредненные для двух кристаллографически независимых молекул в кристалле ε -полиморфа. В отличие от работы [31], нами использован более простой способ отнесения точки поверхности к атому определенного типа – по атому, наиболее близкому к точке поверхности (т.е. по d_i). Видно, что в порядке убывания наиболее ожидаемыми типами контактов являются $H \cdots H$, $O \cdots H$ и $C \cdots H$ из-за большого числа атомов H , а также сравнительной открытости атомов O для

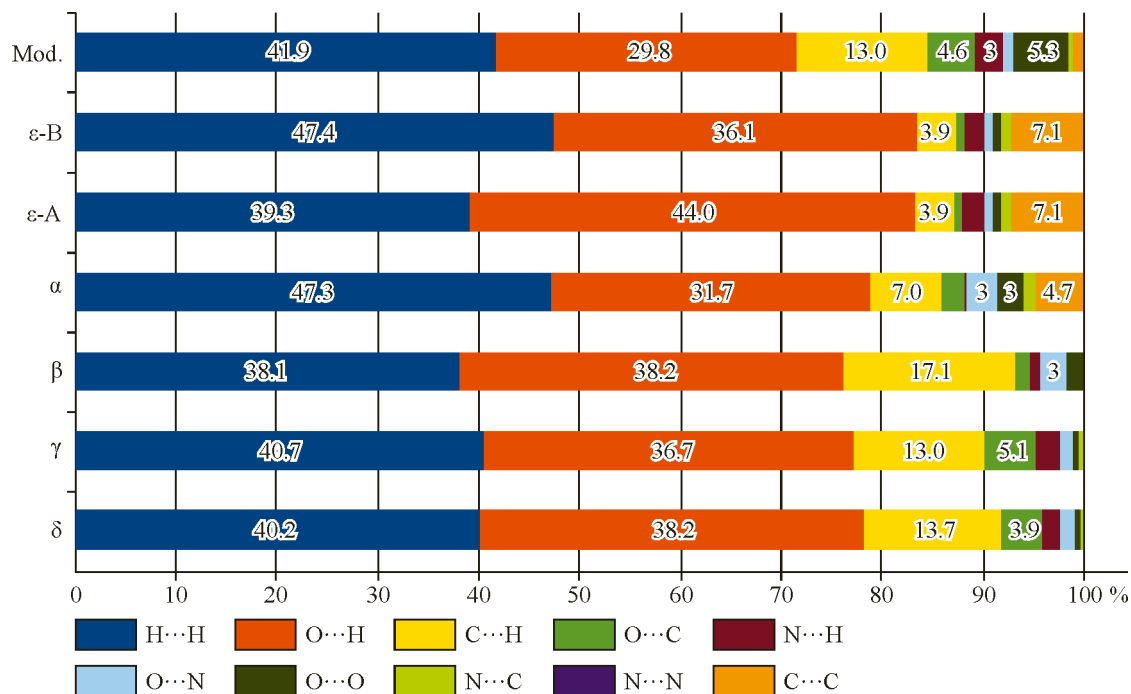


Рис. 6. Распределение по типам контактов в полиморфных α – γ -модификациях и двух кристаллографически независимых молекул (А и В) ε -модификации, а также модельного распределения (мод., см. текст). Для контактов, чей вклад в поверхность менее 3 %, численные значения не приведены

образования контактов. К возможно значимым, хотя и менее вероятным можно отнести контакты $O\cdots C$ и $O\cdots N$. В то же время значения $E_{\text{ХУ}}$ для большей части типов контактов хорошо согласуются с описанными в работе [31].

На рис. 6 видно, что кристаллическое окружение двух кристаллографически независимых молекул в ε -полиморфе значительно различается. Доля $O\cdots H$ контактов для одной из молекул существенно повышена ($E_{O\cdots H} = 1.48$), а для другой ($E_{O\cdots H} = 1.21$) ближе к другим полиморфам. Очевидно, что разница связана с числом и прочностью образуемых контактов. Можно предположить, что разница между молекулами А и В связана с образованием указанного ранее димерного ассоциата. Более того, бифуркатные неклассические связи $C-H\cdots O$ с атомами О нитронилнитроксильного фрагмента также наблюдаются во всех полиморфах, кроме α , хотя их геометрия несколько менее благоприятна для формирования прочных связей, чем для ε -В из-за разворота и/или сдвига парамагнитного и бензольного циклов друг относительно друга; эти полиморфы также похожи на ε -В по доле контактов $O\cdots H$ ($E_{O\cdots H} = 1.23-1.28$). Таким образом, описанный димер можно считать супрамолекулярным синтоном [32], поскольку он присутствует в кристаллах по крайней мере 16 % органических структур – производных 2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (21 из 134 структур в КБСД версии 5.44, с обновлениями до сентября 2023 г., выборка «лучший *R*-фактор» для исключения дубликатов структур, наличие димера определялось по четырем расстояниям $C\cdots O$, меньшим 3.65 Å). Также следует отметить, что образование очень прочных контактов (например, $H\cdots H$ -связей) может приводить к снижению их соответствующей доли на поверхности Хиршфельда из-за уменьшения перекрывающихся площадей поверхностей молекул по сравнению со ассоциатами со слабыми контактами. Однако сравнение площадей поверхности молекулы, непосредственно относящейся к контактам $O\cdots H$ с атомами О нитронилнитроксильного фрагмента для молекул ε -А и ε -В, показывает, что эти площади фактически совпадают (24.0 Å^2 и 23.5 Å^2), а наблюдаемое различие связано с различным окружением атомов О нитрогрупп. Снижение доли $O\cdots H$ для ε -В компенсируется увеличением доли $H\cdots H$ контактов ($E_{O\cdots H} = 1.13$), в том числе за счет наблюдаемых в centrosymmetric димере (рис. 4а), хотя обычно значения $E_{O\cdots H}$ находятся в диапазоне 0.9–1.0. Кроме того, можно отметить существенный вклад контактов $C\cdots C$ для обеих молекул в ε -полиморфе, очевидно, за счет описанного ранее π -стекинг взаимодействия. В α -полиморфе также наблюдается значимый вклад контактов $C\cdots C$ в кристаллическую упаковку, который, однако, меньше из-за образования не стопок, а centrosymmetric димерных ассоциатов. В модельном распределении – исходя из площади поверхности, относимой к атомам С – контакты между ними составляют всего 1 % от площади поверхности. Поскольку при образовании стекинг-взаимодействий обычно перекрываются участки поверхностей, относящиеся сразу к нескольким атомам С, вклад контактов $C\cdots C$ на гистограммах типа б рис. 6 становится существенным, приводя к аномально высоким значениям $E_{C\cdots C} = 7.1$ и 4.7 для ε - и α -форм и являясь, таким образом, хорошим маркером наличия или отсутствия стекинга для определенных полиморфов. На диаграмме б рис. 6 можно также видеть, что наличие π -стекинга в α - и ε -полиморфах и приводит к уменьшению числа контактов $C-H\cdots \pi$, тогда как в трех оставшихся их доля близка к модельной, хотя в β дополнительно повышена, очевидно, за счет отсутствия контактов $O\cdots C(\pi)$. В целом можно отметить наблюдение, что α -полиморф в распределении по типам контактов отличается от β - δ -форм, а окружение для независимой молекулы ε -В похоже на таковое для α , хотя геометрически оно достаточно сильно отличается: уменьшение доли $O\cdots H$ и увеличение доли $H\cdots H$ возникает за счет участия атомов О нитроксильных групп и атомов О нитрогрупп во взаимодействии по π -стекинг типу ($O\cdots N$, $O\cdots O$ и $O\cdots C$). Таким образом, без отсутствия дифференциации по химическим типам взаимодействующих атомов и/или групп подобный анализ может приводить к ложному сходству упаковок различных кристаллов, однако, с другой стороны, позволяет быстро выявить наличие взаимодействий определенного типа и количественные различия между полиморфами, незаметные в случае отпечатков поверхности Хиршфельда.

Помимо распределения по типам контактов, количественный анализ поверхностей Хиршфельда показывает, что большая часть контактов (60.6 % и 61.3 %) реализуется между независимыми молекулами ϵ -А и ϵ -В (когда расстояния d_i и d_e принадлежат разным молекулам). Это отражает чередование молекул по типу $\cdots\text{ABAB}\cdots$ вдоль двух кристаллографических направлений и формирование геометрических слоев из молекул одного типа, параллельных направлению (1 0 $\bar{1}$).

ВЫВОДЫ

Обнаружен новый ϵ -полиморф 4,4,5,5-тетраметил-2-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила (**1**), его структура определена при 100 К методом монокристаллической рентгеновской дифракции. При этой же температуре переопределены кристаллические структуры α - γ -полиморфов **1**. Показано, что, в отличие от α - γ -форм, в кристалле ϵ -полиморфа присутствуют две кристаллографически независимые молекулы. Хотя в ϵ -полиморфе геометрические параметры этих молекул близки, они существенно отличаются от таковых в других формах. Анализ упаковок полиморфов с использованием качественного и количественного анализа поверхностей Хиршфельда выявил существенные различия. Так, в четырех из пяти полиморфов реализуется супрамолекулярный синтон – центросимметричный димер, образованный за счет водородных связей $\text{C}=\text{N}\cdots\text{O}$ с расстоянием $\text{C}\cdots\text{O}$ 3.0–3.2 Å. В то же время в структуре нового ϵ -полиморфа образуются бесконечные π -связанные стопки из нитрофенильных заместителей, отсутствующие в структурах других форм. Формирование стопок приводит, в том числе, к коротким расстояниям между атомами О парамагнитных фрагментов (3.508(2) Å и 3.627(2) Å), что обуславливает необходимость поиска условий получения ϵ -модификации в количествах, достаточных для проведения магнитных измерений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00570.

Строение части соединений изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Z.X. Chen, Y. Li, F. Huang. Persistent and stable organic radicals: Design, synthesis, and applications. *Chem*, **2021**, 7(2), 288–332. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.09.024>
2. E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko, A.O. Terent'ev, I.B. Krylov, T.V. Magdesieva, D.G. Mazhukin, N.P. Gritsan. Conjugated nitroxides. *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91(2). <https://doi.org/10.1070/rcr5025>
3. M. Baumgarten. High spin organic molecules. In: World Scientific Reference on Spin in Organics, Vol. 4 / Ed. J.S. Miller: Materials and Energy, Vol. 10. World Scientific, **2018**, 1–93. https://doi.org/10.1142/9789813230200_0001
4. Y.A. Ten, N.M. Troshkova, E.V. Tretyakov. From spin-labelled fused polyaromatic compounds to magnetically active graphene nanostructures. *Russ. Chem. Rev.*, **2020**, 89(7), 693–712. <https://doi.org/10.1070/rcr4923>
5. M. Kinoshita. An organic radical crystal showing spontaneous ferromagnetic order. In: π -Electron Magnetism / Eds. J. Veciana, D. Arçon, M. Deumal, K. Inoue, M. Kinoshita, J.J. Novoa, F. Palacio, K. Prassides, J.M. Rawson, C. Rovira: Structure and Bonding, Vol. 100. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, **2001**, 1–31.
6. I. Ratera, J. Veciana. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(1), 303–349. <https://doi.org/10.1039/c1cs15165g>
7. K. Awaga, Y. Maruyama. Ferromagnetic intermolecular interaction of the organic radical, 2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxy 3-oxide. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 158(6), 556–558. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87389-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87389-0)
8. K. Awaga, Y. Maruyama. Ferromagnetic and antiferromagnetic intermolecular interactions of organic radicals, α -nitronyl nitroxides. II. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91(4), 2743–2747. <https://doi.org/10.1063/1.456984>
9. K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, Y. Maruyama. Two-dimensional network of the ferromagnetic organic radical, 2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl 3-N-oxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, (21), 1617. <https://doi.org/10.1039/c39890001617>
10. Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, M. Ishikawa. Low-temperature magnetic properties of the ferromagnetic organic radical, *p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide. *Phys. Rev. B*, **1992**, 46(14), 8906–8914. <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.8906>

11. M. Tamura, Y. Hosokoshi, D. Shiomi, M. Kinoshita, Y. Nakasawa, M. Ishikawa, H. Sawa, T. Kitazawa, A. Eguchi, Y. Nishio, K. Kajita. Magnetic properties and structures of the α - and δ -phases of *p*-NPN. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2003**, 72(7), 1735–1744. <https://doi.org/10.1143/jpsj.72.1735>
12. E.F. Ullman, J.H. Osiecki, D.G.B. Boocock, R. Darcy. Stable free radicals. X. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94(20), 7049–7059. <https://doi.org/10.1021/ja00775a031>
13. CrysAlisPro, 1.171.41.206a (release 127-106-2012). Oxford, UK: Rigaku Oxford Diffraction, **2021**.
14. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
15. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
16. A.L. Spek. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36(1), 7–13. <https://doi.org/10.1107/s0021889802022112>
17. C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.*, **2020**, 53(1), 226–235. <https://doi.org/10.1107/s1600576719014092>
18. P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.*, **2021**, 54(3), 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/s1600576721002910>
19. D. Jayatilaka, D.J. Grimwood. Tonto: a Fortran based object-oriented system for quantum chemistry and crystallography. In: Computational Science – ICCS 2003 / Eds. P.M.A. Sloot, D. Abramson, A.V. Bogdanov, Y.E. Gorbachev, J.J. Dongarra, A.Y. Zomaya: Lecture Notes in Computer Science, Vol. 2660. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, **2003**, 142–151. https://doi.org/10.1007/3-540-44864-0_15
20. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2016**, 72(2), 171–179. <https://doi.org/10.1107/s2052520616003954>
21. I.J. Bruno, J.C. Cole, M. Kessler, J. Luo, W.D.S. Motherwell, L.H. Purkis, B.R. Smith, R. Taylor, R.I. Cooper, S.E. Harris, A.G. Orpen. Retrieval of crystallographically-derived molecular geometry information. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2004**, 44(6), 2133–2144. <https://doi.org/10.1021/ci049780b>
22. P.-M. Allemand, C. Fite, G. Srdanov, N. Keder, F. Wudl, P. Canfield. On the complexities of short range ferromagnetic exchange in a nitronyl nitroxide. *Synth. Met.*, **1991**, 43(1–2), 3291–3295. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91290-q](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91290-q)
23. P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita. Ferromagnetic coupling in a new phase of the *p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 180(4), 327–331. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90328-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90328-7)
24. M.A. Spackman, D. Jayatilaka. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, **2009**, 11(1), 19–32. <https://doi.org/10.1039/b818330a>
25. M.A. Spackman, J.J. McKinnon. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*, **2002**, 4(66), 378–392. <https://doi.org/10.1039/b203191b>
26. A.I. Kitaigorodskii. Molecular Crystals and Molecules. New York, USA: Academic Press, **1973**.
27. A.A. Gidasov, V.A. Zalomenkov, V.V. Bakharev, V.E. Parfenov, E.V. Yurtaev, M.I. Struchkova, N.V. Palyasova, K.Y. Suponitsky, D.B. Lempert, A.B. Sheremetev. Novel trinitroethanol derivatives: High energetic 2-(2,2,2-trinitroethoxy)-1,3,5-triazines. *RSC Adv.*, **2016**, 6(41), 34921–34934. <https://doi.org/10.1039/c6ra05826d>
28. A.E. Saifutiarova, V.A. Karnoukhova, E.N. Gulakova, O.A. Fedorova, I.V. Fedyanin. Molecular structures and crystal packings of styryldiazines. *J. Struct. Chem.*, **2021**, 62(4), 527–536. <https://doi.org/10.1134/s002247662104003x>
29. I.V. Fedyanin, A.I. Samigullina, I.A. Krutov, E.L. Gavrilova, D.V. Zakharychev. Structures of a phosphoryl derivative of 4-allyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione: An illustrative example of conformational polymorphism. *Crystals*, **2021**, 11(9), 1126. <https://doi.org/10.3390/cryst11091126>
30. R. Taylor. Which intermolecular interactions have a significant influence on crystal packing? *CrystEngComm*, **2014**, 16(30), 6852–6865. <https://doi.org/10.1039/c4ce00452c>
31. C. Jelsch, K. Ejsmont, L. Huder. The enrichment ratio of atomic contacts in crystals, an indicator derived from the Hirshfeld surface analysis. *IUCrJ*, **2014**, 1(2), 119–128. <https://doi.org/10.1107/s2052252514003327>
32. G.R. Desiraju. Supramolecular synthons in crystal engineering – A new organic synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34(21), 2311–2327. <https://doi.org/10.1002/anie.199523111>