

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. В. ГОНЧАРОВ, Е. Н. КУРКУТОВА, В. В. ИЛЮХИН,  
академик Н. В. БЕЛОВ

# О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ 3-ОКСА-7,9-ДИТИАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

Данное соединение <sup>(1)</sup> кристаллизуется в ромбической сингонии с ячейкой  $a=12,78$ ;  $b=6,72$ ;  $c=8,32$  Å. При  $d=1,49$  г/см<sup>3</sup> в ней содержится  $Z=4$  формульных единиц  $C_6H_{10}OS_2$ . Федоровская группа либо  $Pn2_1a$ , либо  $Pnma$ .

400 независимых ненулевых отражений  $0kl-2kl$ ,  $h0l-h3l$  (рентгенонометр Вейсенберга,  $CuK\alpha$ -излучение,  $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,63$  Å<sup>-1</sup>) после оценки по шкале марок почернения с шагом  $2^{1/4}$  послужили основой для построения трехмерной функции Патерсона  $P(uvw)$ .

Статистический анализ интенсивностей по <sup>(2)</sup> позволил принять голоэдрическую симметрию, которая была подтверждена анализом ромбов по <sup>(3)</sup>. Раскрытие трехмерной функции  $P(uvw)$  выполнено по рецептам <sup>(4)</sup> с использованием функций минимизации <sup>(5)</sup>. Базисный отрезок из двух атомов S послужил исходным для построения синтеза  $\rho(xyz)$ , из которого найдены все остальные атомы O и C. Уточнение методом наименьших квадратов привело на этом этапе к  $R=0,147$  при  $B=0,94$  Å<sup>2</sup>. Координаты независимых атомов сведены в табл. 1, соответствующие длины связей — в табл. 2.

В молекуле  $C_6H_{10}OS_2$  (рис. 1) четко выражена плоскость симметрии, проходящая через атомы  $O_3$ ,  $S_7$ ,  $S_9$ . Длины связей в молекуле: C—C=1,53; O—C=1,40 и S—C=1,85 Å удовлетворительно согласуется с уже известными по литературным данным <sup>(6-8)</sup>.

В молекуле  $C_6H_{10}OS_2$  характерно проявлена конформация двойного кресла. Уравнения плоскостей, проходящих через определенные фрагменты молекул и отклонения атомов от них, даны в табл. 3. Удаление  $\sigma=0,96$  Å мостикового атома  $S_9$  от плоскости  $C_1''$ ,  $C_2''$ ,  $C_4'$ ,  $C_5$  значительно больше отклонения от этой же плоскости атома  $O_3'$ . В другом гетероциклическом кольце атомы  $S_7$  и  $S_9$  смещены из плоскости  $C_1''$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8''$  на расстояния 0,61 и 1,15 Å соответственно.

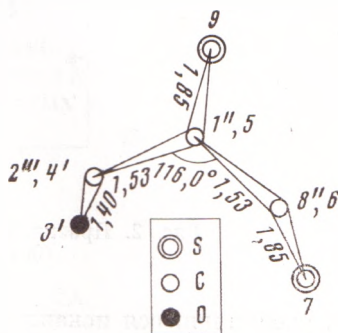


Рис. 1. Геометрия молекулы  $C_6H_{10}OS_2$

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры  $C_6H_{10}OS_2$   
и индивидуальные температурные факторы  $B_j$

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$	АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
$O_3$	0,467	0,250	0,129	1,13	$C_6$	0,182	0,029	0,324	1,26
$C_4$	0,482	0,076	0,220	2,77	$S_7$	0,206	0,250	0,451	1,70
$C_5$	0,091	0,045	0,206	1,78	$S_9$	0,113	0,250	0,061	1,12

В молекуле  $C_6H_{10}OS_2$  более значительное искажение циклогексановых кресел, чем в известных конформациях двойных кресел молекул (1)  $C_{17}H_{23}BrO_4S$  <sup>(6)</sup> и (2)  $C_9H_{13}ClO$  <sup>(7)</sup>, где средние величины отклонения атомов  $C_3$ ,  $C_7$  и  $C_9$  от аналогичных плоскостей составляют 0,51 и 0,71 Å.

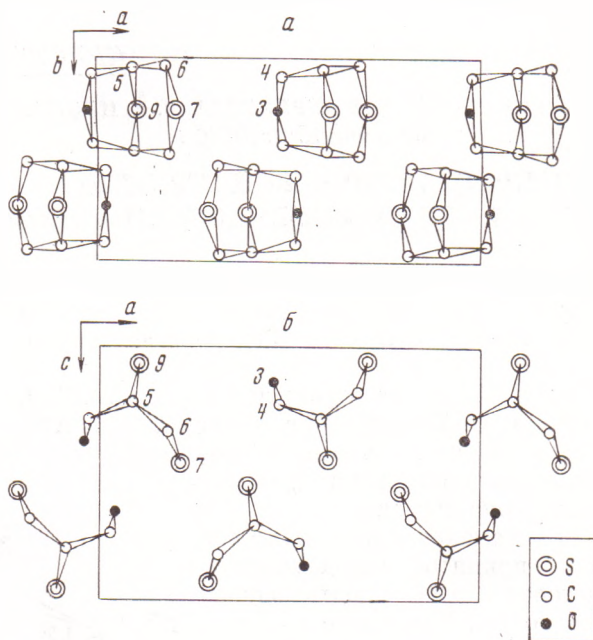


Рис. 2. Проекция структуры  $C_6H_{10}OS_2$ . а — на плоскость (001), б — на плоскость (010)

Это увеличившееся искажение связано не только с отталкиванием атомов  $O_3'$  и  $S_7$ , но и с отличием геометрических характеристик связей  $C_{3,p}-S$  и  $C_{3,p}-O$  от  $C_{3,p}-C_{3,p}$  в молекулах (1) и (2). Как следствие наблюдаемая конформация двойного кресла значительно искажена по сравнению с таковой в молекулах (1), (2) и (3)  $C_8H_{15}N$ ,  $NBr$  <sup>(8)</sup>; прежде всего углы

Таблица 2

Длины связей  
 $C_6H_{10}OS_2$ , Å

Связь	Длина
$O_3'-C_4'$	1,40
$C_4'-C_5$	1,53
$C_5-C_6$	1,53
$S_9$	1,85
$C_6-S_7$	1,85

Примечание. Здесь и в табл. 3 штрихом обозначены атомы, связанные с базисными плоскостью а.

Таблица 3

Валентные углы в молекуле  $C_6H_{10}OS_2$

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
$C_1''-S_9-C_5$	96°,1	$C_5-C_6-S_7$	115°,9
$C_2'''-O_3'-C_4'$	112,3	$C_6-C_5-C_4'$	116,0
$O_3'-C_4'-C_5$	117,2	$C_6-C_5-S_9$	110,7
$C_4'-C_5-S_9$	107,4	$C_6-S_7-C_8$	106,7

Примечание. Здесь и в табл. 4 двумя и тремя штрихами обозначены атомы, связанные с базисными соответственно плоскостью  $t$  и осью  $2_1$ , параллельной [100].

между плоскостью  $C_1''$ ,  $S_9$ ,  $C_5$  и плоскостями  $C_6$ ,  $S_7$ ,  $C_8''$  и  $C_2'''$ ,  $O_3'$ ,  $C_4'$ , равные  $32^\circ 45'$  и  $2^\circ$  соответственно, существенно отличаются от соответствующих углов в (1), равных  $18^\circ$  и  $17^\circ$ , что можно объяснить различием во взаимодействии атомов  $O_3'$  и  $S_7$  по сравнению с взаимодействием метиленовых групп  $C_7H_2$  и  $C_3H_2$  в молекулах (1), (2), и  $N_3$  с  $C_7H_2$  в (3).

Циклогексановое кресло с гетероатомами S<sub>7</sub> и S<sub>9</sub> существенно искажено по сравнению с креслом O<sub>3</sub>' и S<sub>9</sub> и реальная конформация двойного кресла в C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> резко отличается от идеальной, когда все три плоскости должны быть параллельны, с расстоянием, отвечающим расстоянию O<sub>3</sub>'...S<sub>7</sub> равным 2,52 Å (в данной молекуле оно равно 3,12 Å).

Т а б л и ц а 4

Уравнения средних плоскостей и отклонение от них  $\sigma$  выбранных атомов

—8,24x + 6,36z — 0,56 = 0		12,37x + 2,08z — 0,37 = 0	
АТОМЫ	$\sigma$ , Å	АТОМЫ	$\sigma$ , Å
{ C <sub>1</sub> " C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>8</sub> " S <sub>7</sub> S <sub>9</sub>	0,00	{ C <sub>1</sub> " C <sub>2</sub> "' C <sub>4</sub> ' C <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ' S <sub>9</sub>	0,00
	0,00		0,00
	0,00		0,00
	0,00		0,00
	0,61		0,62
	—1,15		—0,96

П р и м е ч а н и е. Фигурной скобкой обозначены атомы, через которые проведена плоскость.

Дискретные молекулы кресло-кресло в ячейке (рис. 2) взаимно связаны Ван-дер-Ваальсовыми силами. Все межмолекулярные контакты превышают сумму соответствующих межмолекулярных радиусов.

Владимирский государственный педагогический институт  
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступило  
20 VIII 1973

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Зефиров, С. В. Rogozina, Л. А. Волохова, ЖОХ, 8, 216 (1972).
- <sup>2</sup> E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta crystallogr., 3, 210 (1950).
- <sup>3</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др. Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур, Кишинев, 1972. <sup>4</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Кристаллография, 18, 54 (1973). <sup>5</sup> В. И. Лютин, Э. А. Кузьмин и др., Структура и свойства кристаллов, Владимир, 1973. <sup>6</sup> W. A. C. Brown, J. Martin, G. A. Sim, J. Chem. Soc., 1965, 1844. <sup>7</sup> N. C. Webb, M. R. Becker, J. Chem. Soc. B, 1967, 1317. <sup>8</sup> M. Dobler, J. D. Dunitz, Helv. chim. acta, 1964, 695.