

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 ⁽¹⁾ кристаллизуется в ромбической сингонии с ячейкой $a=12,78$; $b=6,72$; $c=8,32 \text{ \AA}$. При $d=1,49 \text{ г/см}^3$ в ней содержится $Z=4$ формульных единиц $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$. Федоровская группа либо $Pn2_1a$, либо $Pnma$.

400 независимых ненулевых отражений $0kl-2kl$, $h0l-h3l$ (рентгеногенометр Вейсенберга, $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,63 \text{ \AA}^{-1}$) после оценки по шкале марок почернения с шагом $2^{\frac{1}{4}}$ послужили основой для построения трехмерной функции Паттерсона $P(uvw)$.

Статистический анализ интенсивностей по ⁽²⁾ позволил принять голоэдрическую симметрию, которая была подтверждена анализом ромбов по ⁽³⁾. Раскрытие трехмерной функции $P(uvw)$ выполнено по рецептам ⁽⁴⁾ с использованием функций минимизации ⁽⁵⁾. 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 $B=0,94 \text{ \AA}^2$. Координаты независимых атомов сведены в табл. 1, соответствующие длины связей — в табл. 2. В молекуле $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (рис. 1) четко выражена плоскость симметрии, проходящая через атомы O_3 , S_7 , S_9 . Длины связей в молекуле: $\text{C}-\text{C}=1,53$; $\text{O}-\text{C}=1,40$ и $\text{S}-\text{C}=1,85 \text{ \AA}$ удовлетворительно согласуется с уже известными по литературным данным ⁽⁶⁻⁸⁾.

В молекуле $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ характерно проявлена конформация двойного кресла. Уравнения плоскостей, проходящих через определенные фрагменты молекул и отклонения атомов от них, даны в табл. 3. Удаление $\sigma=0,96 \text{ \AA}$ мостикового атома S_9 от плоскости $\text{C}_1'', \text{C}_2''', \text{C}_4', \text{C}_5$ значительно больше отклонения от этой же плоскости атома O_3' . В другом гетероциклическом кольце атомы S_7 и S_9 смешены из плоскости $\text{C}_1'', \text{C}_5, \text{C}_6, \text{C}_8''$ на расстояния 0,61 и $1,15 \text{ \AA}$ соответственно.

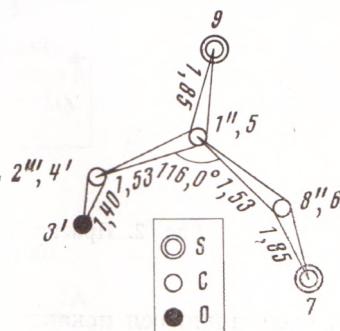


Рис. 1. Геометрия молекулы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$
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) $C_{17}H_{23}BrO_4S$ (6) и (2) $C_9H_{13}ClO$ (7), где средние величины отклонения атомов C_3 , C_7 и C_9 от аналогичных плоскостей составляют 0,51 и 0,71 Å.

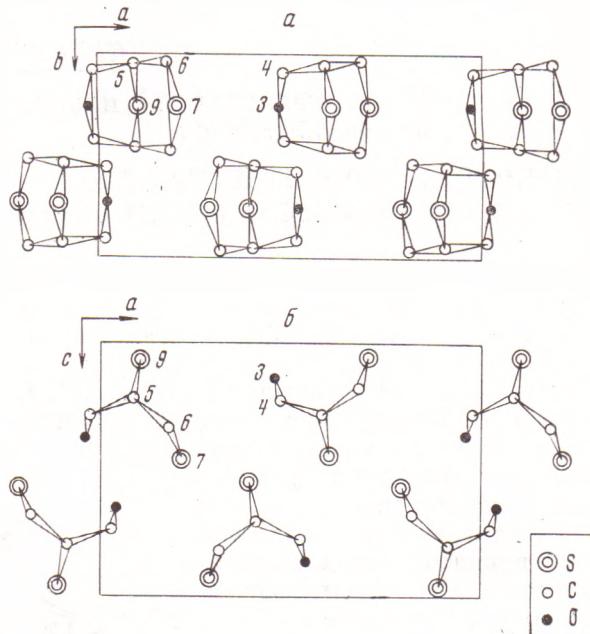


Рис. 2. Проекции структуры $C_6H_{10}OS_2$. *а* — на плоскость (001), *б* — на плоскость (010)

Это увеличившееся искажение связано не только с отталкиванием атомов O_3' и S_7 , но и с отличием геометрических характеристик связей $C_{sp^3}—S$ и $C_{sp^3}—O$ от $C_{sp^3}—C_{sp^3}$ в молекулах (1) и (2). Как следствие наблюдаемая конформация двойного кресла значительно искажена по сравнению с таковой в молекулах (1), (2) и (3) $C_8H_{15}N$, HBr (8); 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

Таблица 3
Валентные углы в молекуле $C_6H_{10}OS_2$

Угол	ω	Угол	ω
$C_1''—S_9—C_5$	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° соответственно, существенно отличаются от соответствующих углов в (1), равных 18° и 17° , 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_7 и S_9 существенно искажено по сравнению с креслом O_3' и S_9 , и реальная конформация двойного кресла в $C_6H_{10}OS_2$ резко отличается от идеальной, когда все три плоскости должны быть параллельны, с расстоянием, отвечающим расстоянию $O_3'...S_7$ равным 2,52 Å (в данной молекуле оно равно 3,12 Å).

Таблица 4

Уравнения средних плоскостей и отклонение от них σ выбранных атомов

$-8,24x + 6,36z - 0,56 = 0$		$12,37x + 2,08z - 0,37 = 0$	
Атомы	σ , Å	Атомы	σ , Å
C_1''	0,00	C_1''	0,00
C_5	0,00	C_2'''	0,00
C_6	0,00	C_4'	0,00
C_8''	0,00	C_5'	0,00
S_7	0,61	O_3'	0,62
S_9	-1,45	S_9	-0,96

Примечание. 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

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