

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

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

Объекты нашего исследования — неограниченные обломки монокристаллов игольчатого габитуса диаметром 0,2 мм и длиной 0,4 мм, любезно предоставлены нам Н. С. Зефировым и С. В. Рогозиной (¹). В моноклинной ячейке $a=8,71$; $b=10,21$; $c=8,98$ Å, $\gamma \approx 105^\circ$ при плотности 1,42 г/см³ содержится $Z=4$ формульных единиц $C_6H_{10}OS_2$. Зональные и сериальные погасания достаточно уверенно характеризуют федоровскую группу (ф. г.) $P2_1/b$.

Таблица 1

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

АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j
C ₁	0,575	0,183	0,028	1,43	C ₅	0,209	0,262	0,331	1,53
C ₂	0,692	0,143	0,149	1,40	C ₆	0,195	0,109	0,329	1,34
S ₃	0,832	0,062	0,065	2,00	C ₇	0,763	0,456	0,009	1,43
C ₄	0,076	0,297	0,421	2,20	C ₈	0,565	0,335	0,043	1,65
					O ₉	0,373	0,337	0,377	0,73

Таблица 2

Длины связей в молекуле
 $C_6H_{10}OS_2$, Å

Связь	Длина	Связь	Длина
C ₁ —C ₂	1,61	C ₄ '—C ₅ '	1,53
C ₃	1,58	C ₅ '—C ₆ '	1,54
O ₉ '	1,46	O ₉ '	1,49
C ₂ —S ₃	1,80	C ₆ '—S ₇	1,81
S ₃ —C ₄ '	1,89	S ₇ —C ₈	1,86

Таблица 3

Валентные углы в молекуле $C_6H_{10}OS_2$

Угол	ω	Угол	ω
C ₁ —C ₂ —S ₃	112°,8	S ₃ —C ₄ '—C ₅ '	110°,8
C ₁ —O ₉ '—C ₅ '	118,7	C ₅ '—C ₆ '—S ₇	112,8
C ₄ —C ₃ —S ₇	111,2	C ₆ '—S ₇ —C ₈	98,4
C ₂ —S ₃ —C ₄ '	97,5	C ₆ '—C ₅ '—O ₉ '	109,6
C ₂ —C ₁ —C ₈	113,1	C ₈ —C ₁ —O ₉ '	113,4
C ₂ —C ₁ —O ₉ '	110,0	C ₄ '—C ₅ '—O ₉ '	110,9

Примечание. Здесь и в табл. 4 штрихом обозначены атомы, связанные с базисными осью 2₁.

Экспериментальный материал составили 630 ненулевых отражений $0kl-5kl$, $hk0-hk4$ (рентгенгонометр Вейсенберга, MoK_α -излучение, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,62$ Å⁻¹), интенсивности которых были оценены визуально

по шкале марок почернения с шагом 2^{1/4}.

Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ расшифрована по методу ромбов (^{2,3}), с применением для отыскания ромбов и базисных отрезков

(а затем и основной системы) функций минимализации ⁽⁴⁾. Последующая серия синтезов Фурье зафиксировала все независимые атомы структуры. Уточнение методом наименьших квадратов привело на данном этапе к $R=0,14$ при $B_{hkl}=1,04 \text{ \AA}^2$.

Заключительные координаты атомов, значения длин связей и валентных углов сведены в табл. 1—3. Полученные значения $C-C=1,61-1,53$; $O-C=1,49-1,46$; $S-C=1,89-1,80 \text{ \AA}$ в молекуле (рис. 1) удовлетворительно согласуются с уже известными ⁽⁵⁻⁷⁾. Средние значения как расстояний $C-C (1,58 \text{ \AA})$, так и валентных углов с вершиной у атома $C (111,5^\circ)$ близки к данным, опубликованным для соединений бицикло[3.3.1]нона-новой системы. Плоские фрагменты молекулы (рис. 1), так же как и отклонения отдельных ее атомов от плоскостей, можно описать системой уравнений (табл. 4).

Молекула $C_6H_{10}OS_2$ здесь принимает конформацию кресло-ванны. Включающий атомы S_2 и O_9' гетероцикл имеет форму сильно искаженной ванны, поскольку отклонения этих атомов от средней плоскости, образующей дно ванны, существенны: $0,95$ и $0,61 \text{ \AA}$ соответственно. Для сравнения отметим, что в молекулах (1) $C_{15}H_{16}BrNO_2$ ⁽³⁾ и (2) $C_{15}H_{16}BrNO_2$ ⁽⁶⁾ деформация ванны менее выражена и отклонения атомов C_3 и N_9 от средней плоскости составляют $0,64$ и $0,68 \text{ \AA}$.

По-видимому, увеличение искажения гетероцикла в $C_6H_{10}OS_2$ связано с чисто стерическими факторами (также и с конформационными особенностями этого соединения) из-за замены связей C_1-N_9 и C_2-C_3 на $C-O$ и $C-S$.

Плоскости, проходящие через атомы C_6' , S_7 , C_3 (рис. 1) и C_2 , S_3 , C_1' , пересекают плоскость, в которой лежат атомы C_1 , O_9' , C_5' , под углами

Таблица 4

Уравнения средних плоскостей и отклонение (σ) от них выбранных атомов

$5,91x + 0,35y - 8,46z - 2,40 = 0$		$0,27x + 9,26y + 2,85z - 1,66 = 0$	
АТОМЫ	$\sigma, \text{ \AA}$	АТОМЫ	$\sigma, \text{ \AA}$
$\left\{ \begin{array}{l} C_1 \\ C_5 \\ C_6' \\ C_3' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,01 \\ -0,01 \\ +0,01 \\ -0,01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C_1 \\ C_2 \\ C_4' \\ C_5' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00 \\ 0,00 \\ 0,00 \\ 0,00 \end{array} \right.$
S_7	$0,90$	S_3	$0,95$
O_9'	$-0,66$	O_9'	$0,61$

Примечание. Фигурной скобкой обозначены атомы, через которые проведена плоскость.

У циклогексанового кольца с атомами O_9' и S_7 конформация искаженного кресла; отклонения этих атомов от средней плоскости $C_1C_5'/C_6'C_3$ составляют $0,66$ и $0,90 \text{ \AA}$, что несколько отличается от смещения N_9 и C_7 (соответственно $0,67$ и $0,64 \text{ \AA}$) в ^(5, 6), и тем самым указывают на большее искажение кресла в молекуле $C_6H_{10}OS_2$ по сравнению с такой же конформацией N_9 и C_7 в молекулах (1) и (2) ^(5, 6).

Размещение дискретных молекул в элементарной ячейке показано на рис. 2. На независимую часть ячейки приходится одна молекула, остальные получаются из исходной операциями симметрии данной ф.г. Межмо-

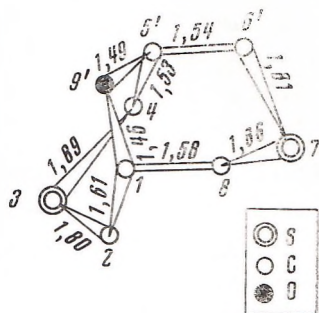


Рис. 1. Геометрия молекулы $C_6H_{10}OS_2$

$11^\circ 45'$ и $76^\circ 9'$. Последний угол на $5^\circ 37'$ больше, чем аналогичный в идеальной ванне с тетраэдрическими углами. Это искажение в свою очередь характеризуется расстоянием $O_9' \dots S_3$, увеличенным до $2,84 \text{ \AA}$ по сравнению со средним значением N_9-C_3 , равным $2,59 \text{ \AA}$, в ^(5, 6). Также повышенное значение средней величины ($110,9^\circ$) валентных углов у атомов углерода, образующих дно ванны, по сравнению с таковым ($109,8^\circ$) для молекул (1) и (2) в ^(5, 6), можно считать указанием на напряженность конформации ванны в $C_6H_{10}OS_2$.

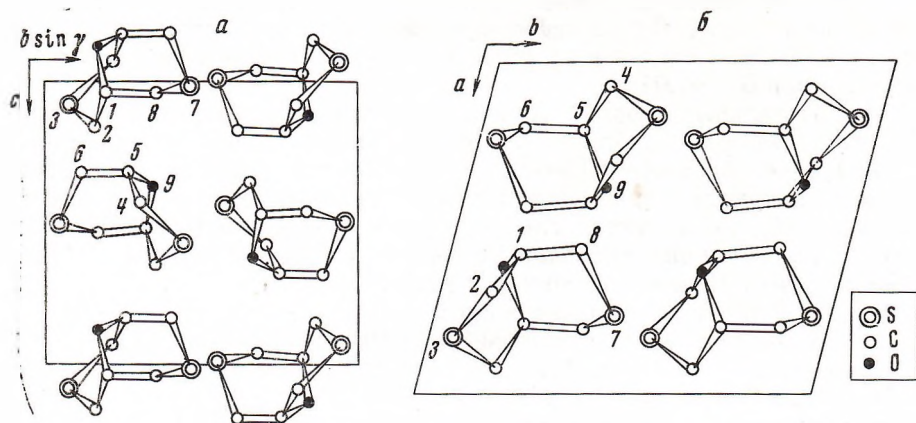


Рис. 2. Проекция структуры $C_6H_{10}OS_2$. а — на плоскость (001), б — вдоль оси а

лекулярные расстояния, отражающие взаимодействие молекул, в основном превышают сумму соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Аномально коротких контактов в структуре нет.

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

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

Поступило
20 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Зефирова, С. В. Рогозина, Л. А. Волкова, ЖОХ, 8, 246 (1972).
- ² Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, 192, 86 (1970).
- ³ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Кристаллография, 18, 54 (1973).
- ⁴ В. И. Лютин, Э. А. Кузьмин и др., Структура и свойства кристаллов, Владимир, 1973. ⁵ P. D. Cradwick, G. A. Sim, J. Chem. Soc. B, 1971, 2218. ⁶ C. Tamura, G. A. Sim, J. Chem. Soc. B, 1968, 1241. ⁷ Y. Kai, N. Yasouoka et al., Chem. Commun., № 23, 1532 (1971).