

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

О ПРАВИЛЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 III 1947)

В опубликованных ранее (1) работах я указывал на то, что принцип плотной упаковки накладывает определенные ограничения на симметрию расположения молекул в кристалле. Полученные таким образом правила хорошо совпадали с экспериментальным материалом, собранным за все время приложения рентгеновского анализа к исследованию строения органических соединений. Однако 10—15% от общего числа исследованных соединений не подчинились выведенным

Таблица 1

Симметрия молекулы	1		n, nm		2, nm		1,2/n, nmnm	
	Пр. гр.	Z	Пр. гр.	Z	Пр. гр.	Z	Пр. гр.	Z
Вероятно	C_{2h}^5	4					C_{2h}^5	2,4
	C_2^2	2,4					V_h^{15}	4
	V^4	4	что для 1		что для 1		C_i	1,2
	C_2	2,4						
	C_{2v}^5	4						
	C_{2v}^9	4						
Возможно	V	4	V_h^{16}	4	V_h^{14}	4	C_{2n}^6	4
	C_2^3	4	C_{2v}^2	4			V_h^{10}	4
			C_{2v}^{12}	4				

правилам. В цитированной работе эти исключения трактовались мною как указание на возможность подавления стремления к плотной упаковке другими факторами. Однако повторный рентгеноструктурный анализ соединений, попавших в упомянутые выше 10—15%, установил ошибочность предыдущих исследований. С другой стороны, более внимательное умозрительное рассмотрение вопроса позволило уточнить ряд подробностей и приводило к заключению об универсальности принципа плотной упаковки и вытекающих из него следствий.

Я могу теперь следующим образом сформулировать правило органической кристаллохимии: кристаллы органических соединений* можно рассматривать как систему плотнейшим образом упакованных слоев; молекулы слоя имеют координационное число 6 и распложены так, что не существует полярности перпендикулярно слою.

Из закона вытекают следствия, большая часть которых была получена уже раньше (1). В табл. 1 приведены вероятные и возможные случаи кристаллизации органических молекул. Под вероятными слу-

* За исключением, разумеется, солей органических оснований, не образующих молекулярных кристаллов.

чаями понимаются такие симметричные образования, в которых ось молекулы произвольно ориентирована по отношению к осям кристаллизационной решетки. Выполнение требований плотной упаковки в этом случае всегда возможно. Возможными считаются такие случаи, когда на ориентацию молекулы наложено некоторое условие, например, ось молекулы совпадает с осью ячейки. Существует также небольшое число случаев, в которых плотная упаковка может быть достигнута как исключение, так как на расположение молекулы к осям решетки накладываются два условия. Этих случаев я не привожу в табл. 1.

На основании табл. 1 можно ввести определение „ассоциации молекул“. Число Z молекул в ячейке, большее приведенного в таблице, указывает на ассоциацию и, более того, на симметрию возникающего острова. Например, наличие 8 несимметричных молекул в группе V_h^{15} говорит об ассоциации их в центросимметричные острова, то же в

Таблица 2

Соединение	Было определено	Оказалось	Соединение	Было определено	Оказалось
<i>m</i> -динитробензол . .	V_h^{16}	C_{2v}^9	Антралиловая кислота .	V_h^5	C_{2v}^9
<i>o</i> -фенилендиамин . .	C_{2h}^4	C_{2h}^5	<i>o</i> -аминофенол	V_h^8	V_h^{15}
<i>p</i> -фенилендиамин . .	C_{2h}^2	C_{2h}^5	2, 4, 6-тринитрохлор-		
Катехин	C_{2h}^3	C_{2h}^5	бензол	C_{2h}^3	C_{2h}^5
<i>p</i> -нитротолуол	V_h^5	V_h^{15}	Аценафтен	V_h^5	C_{2h}^2
<i>o</i> -нитроанилин	V_h^{17}	C_{2h}^5	Антрахинон	V_h^{13}	C_{2h}^5

группе V_h^{16} — в зеркальносимметричные острова. Новое определение ассоциации приводит к физически понятным следствиям. Например, ясно, что в стильбеке и толане нет никакой ассоциации и что ассоциация есть в дифеновой кислоте. Понимая ассоциацию в указанном выше смысле, удается в большинстве случаев найти ее физическую природу.

Ниже приводится таблица неверно определенных структур, находящихся в видимом противоречии с законом органической кристаллохимии и именно поэтому послуживших для меня предметом исследования. Материал был взят без всякой выборки — я поставил себе целью на какой-либо группе соединений показать стопроцентную справедливость идеи плотной упаковки. Эта цель выполнена почти полностью для бензольных производных. Некоторые другие вещества, бывшие в лаборатории, также были исследованы и приведены в табл. 2.

Табл. 2 служит, как мне кажется, убедительным доказательством универсальной справедливости закона органической кристаллохимии. Можно утверждать ошибочность структурного определения, например, следующих соединений, для которых авторы дают пространственные группы, не фигурирующие в табл. 1: *m*-аминофенол, *o*-фенилендиамин, нафталинтетрахлорид, 1,4-антрахинон, 1,2-диметилфенантрен, 1,2,7-триметилфенантрен, *o*-бензотолуид, 4,4-динитробифенил, гидразобензол.

Мы не рассматривали поведение молекул, обладающих симметрией 3,3 *m* и т. д. Можно, однако, уже сейчас сказать, что принцип плотной упаковки и в этих случаях позволяет объяснить характер расположения молекул.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
27 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Kitajgorodsky, Acta Phys. Chim., 21, 899 (1946).