

А. И. ЗАСЛАВСКИЙ и Ю. Д. КОНДРАШЕВ

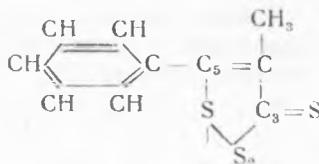
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
4-МЕТИЛ-5-ФЕНИЛ-1,2-ДИТИОЛ-3-ТИОНА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 22 XII 1947)

Исследовавшееся вещество представляло оранжево-красные прозрачные кристаллы в виде удлинённых табличек. Удельный вес кристаллов 1,450 г/см³.

4-метил-5-фенил-1,2-дитиол-3-тион обладает эмпирической формулой C₁₀H₈S₃.

Его структурная формула из данных синтеза:



1. Определение кристаллического класса. Построенная на основании гониометрических измерений стереографическая проекция (рис. 1), а также наличие оптической двуосности и прямого погасания заставляють отнести исследуемые кристаллы к дисфеноидальному классу ромбической сингонии D₂(V) — 222.

Габитус кристаллов показан на рис. 1. Формы *a*, *c* — пинакоиды, *m* и *r* — ромбические призмы, *o* — дисфеноид. Отношение осей 1,6202 : 1 : 0,8510.

Симметрия лауэграммы, снятой по оси *a*, указывает на наличие лауэвского класса D_{2h}(V_h), включающего классы D₁(V), C_{2v} и D_{2h}(V_h).

Таким образом, гониометрические и рентгенографические определения однозначно относят исследуемые кристаллы к классу D₂(V).

2. Определение элементарной ячейки. Из рентгенограмм полного вращения, снятых по осям *a*, *b*, *c*, были определены

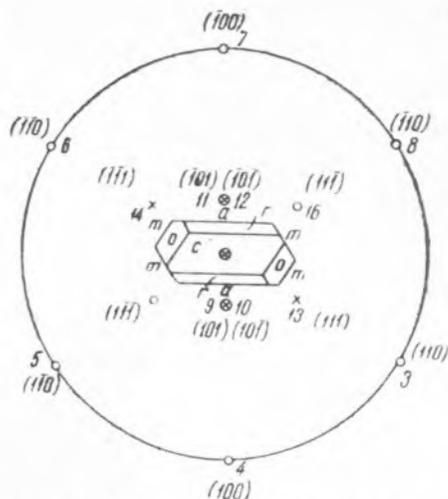


Рис. 1. Стереографическая проекция и габитус кристаллов фенилметилтиолтиона

следующие переходы идентичности:

$$a = 14,64 \pm 0,04 \text{ \AA},$$

$$b = 9,05 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$c = 7,69 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Отношение осей из рентгенографических данных, 1,6176:1:0,8497, совпадает с вышеприведенными значениями, полученными из гониометрических измерений. Число молекул в ячейке, вычисленное из экспериментального удельного веса (1,450 г/см³) и параметров ячейки, равно 3,97, т. е. элементарная ячейка содержит 4 молекулы.

3. Установление пространственной группы. Класс $D_2(V)$ включает 4 простых и 5 различно центрированных решеток — пространственные группы $D_2^1 - D_2^9$.

Установление пространственной группы производилось из рентгенограмм колебания по трем кристаллографическим осям.

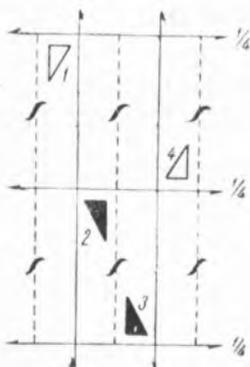


Рис. 2. Элементы симметрии и базис ячейки пространственной группы D_2^4

Индексирование рентгенограмм колебания производилось графическим методом с помощью обратной решетки (1) и показало отсутствие рефлексов типа $h00$, $0k0$ и $00l$ для нечетных значений h , k и l при наличии всех остальных типов.

Единственной группой в классе D_2 , обладающей этими погасаниями, является пространственная группа D_2^4 , содержащая три винтовые оси второго порядка.

Таким образом, данными рентгеновского исследования однозначно определяется пространственная группа $D_2^4 - P 2_1 2_1 2_1$.

4. Размещение молекул в элементарной ячейке. Построение структуры производилось на основе принципа плотной упаковки молекул.

Элементы симметрии и базис ячейки пространственной группы D_2^4 приведены на рис. 2. Координаты атомов (в нашем случае молекул) в общем положении следующие:

$$\begin{array}{l} 1. \quad x, \quad y, \quad z; \\ 2. \quad \frac{1}{2} + x, \quad \frac{1}{2} - y, \quad \bar{z}; \\ 3. \quad \bar{x}, \quad \frac{1}{2} + y, \quad \frac{1}{2} - z; \\ 4. \quad \frac{1}{2} - x, \quad y, \quad \frac{2}{1} + z; \end{array}$$

$$N = 4.$$

При установлении модели молекулы были использованы межатомные расстояния:

$$\begin{array}{lll} \text{C} - \text{H} & 1,09 \text{ \AA}; & \text{S} - \text{S} & 2,0 \text{ \AA}; & \text{C} - \text{C} & 1,54 \text{ \AA}; \\ \text{C} - \text{C} \text{ бензол} & 1,40 \text{ \AA}; & \text{C} - \text{S} & 1,74 \text{ \AA}; & \text{C} = \text{C} & 1,46 \text{ \AA}; \\ \text{C} = \text{C} \text{ алиф.} & 1,34 \text{ \AA}; & \text{C} = \text{S} & 1,64 \text{ \AA}; & \text{C} - \text{C} & 1,44 \text{ \AA}. \end{array}$$

Межмолекулярное расстояние $\text{CH} - \text{CH}$ принято 3,6 \AA. „Полутолщина“ бензольного кольца 1,8 \AA.

Из двух возможных вариантов формы молекулы — „плоской“ и с взаимно перпендикулярным положением колец бензола и тиола — по соображениям упаковки первый вариант исключается.

При размещении молекул в ячейке, которое производилось посредством моделирования, выяснилось, что принцип плотной упаковки эллипсоидов⁽²⁾ неприменим в данном случае. Оказалось необходимым учитывать несимметричность и особенность формы молекулы.

В результате была найдена наиболее целесообразная и единственная удовлетворяющая упаковка. Согласно последней, решетка кристалла состоит из двух идентичных слоев, каждый из которых содержит две молекулы в плоскости ячейки. Слои молекул расположены в плоскости осей $a = 14,64 \text{ \AA}$ и $c = 7,69 \text{ \AA}$ так, что длинная ось молекулы лежит в этой плоскости и наклонена под углом $\pm 38^\circ$ к оси a (рис. 3).

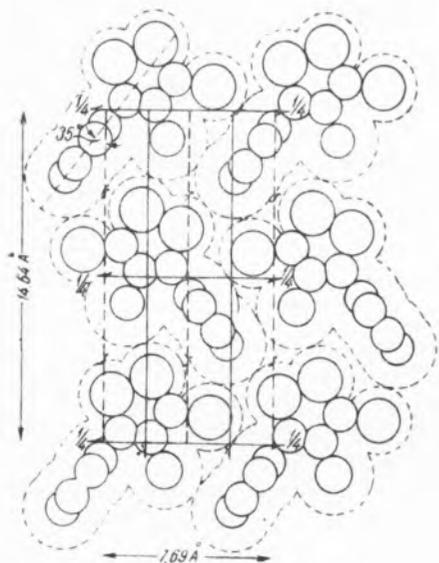


Рис. 3. Расположение молекул в плоскости ac элементарной ячейки

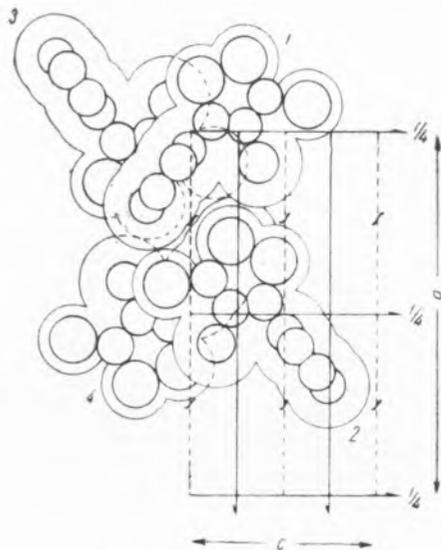


Рис. 4. Структурный базис и элементарная ячейка фенилметилтиолтиона

Плоскость бензольного кольца перпендикулярна плоскости ac . Кольцо тиола лежит в плоскости ac .

В направлении оси $b = 9,05 \text{ \AA}$ бензольные кольца (параллельные оси b) чередуются с тиоловыми кольцами, расположенными перпендикулярно оси b .

Общая протяженность по оси b (бензольного кольца 6 \AA и тиолового 3 \AA) прекрасно совпадает с экспериментально установленной $9,05 \text{ \AA}$.

Взаимное положение слоев показано на рис. 4, изображающем базис ячейки.

Координаты атома C_5 :

$$\begin{aligned} x &\cong -1,4 \text{ \AA} \text{ по оси } a, \\ y &= 0,0 \text{ \AA} \text{ по оси } b, \\ z &\cong 0,8 \text{ \AA} \text{ по оси } c. \end{aligned}$$

Изложенная упаковка имеет много общего с упаковкой эллипсоидов в динаде $2_1 t$ группы $P 2_1 2_1 2_1$ ⁽²⁾ с той разницей, что в нашем случае эта упаковка произведена с совершенно асимметричным телом в плоскости динады.

В заключение авторы выражают благодарность проф. А. С. Броун и М. Г. Воронкову за предоставленные образцы кристаллов нового соединения, синтезированного ими впервые⁽³⁾.

Химический институт
Ленинградского государственного университета

Поступило
1 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Китайгородский, ЖТФ, 7, в. 4, 362 (1937). ² А. И. Китайгородский, Acta Physicochimica URSS, 21, 899 (1946). ³ М. Г. Воронков и А. С. Броун, ДАН, 59, № 7 (1948).