Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ХИМИЯ

Е. А. ГРИБОВА

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИГО И ТИОИНДИГО

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 XII 1954)

Индиго и ряд его производных относятся к группе широко используемых красителей. В литературе значительное внимание уделяется выяснению вопроса строения индиго и индигоидных красителей, установлению причин отсутствия геометрических изомеров, выяснению особенностей окраски и возможности существования водородной связи между иминогруппами и кислородами карбонильных групп и т. д. ([1–3]). Определение пространственного расположения атомов в молекулах, а также расположения молекул в кристаллах этих соединений, установление межатомных расстояний и валентных углов методами рентгеновского анализа до последнего времени не было произведено. Недавно опубликованы краткие сообщения Эллер о некоторых результатах исследования индиго, выполненных при помощи двумерных проекций электронной плотности ([4]).

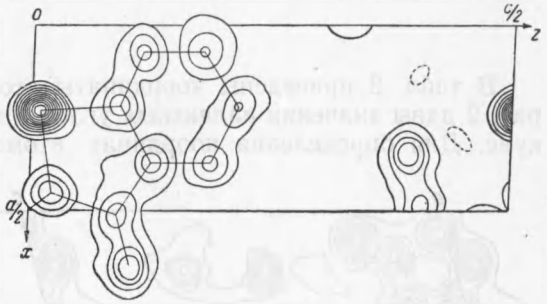


Рис. 1

Настоящая работа посвящена рентгеноструктурному исследованию индиго и тиоиндиго. При исследовании наиболее интересного соединения — индиго — был использован метод трехмерных рядов электронной плотности.

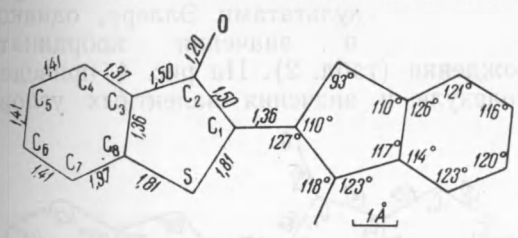


Рис. 2

Кристаллы индиго и тиоиндиго были получены сублимацией очищенных образцов этих красителей. Данные об элементарных ячейках и пространственных группах кристаллов приведены в табл. 1. Эти значения согласуются с результатами, полученными Эллер ([5]). Принципиальная расшифровка структур проводилась при помощи геометрического анализа и метода проб и ошибок. Для уточнения координат атомов

Таблица 1

Вещество	*a*	*b*	*c*	β	Простр. группа	*z*
Индиго . .	9,23±0,02	5,74±0,02	12,25±0,02	116°30′	$P2_1/c$	2
Тиоиндиго	7,82±0,01	3,92±0,01	20,34±0,07	92°40′	$P2_1/c$	2

тиоиндиго, имеющего короткую ось b, была построена проекция электронной плотности вдоль этой оси (рис. 1), и по деформации бензольного кольца в предположении, что молекула плоская, определен ее наклон к плоскости (010).

Таблица 2

Атом	Тиоиндиго		Индиго			Индиго по данным Эллер		
	x	z	x	y	z	x	y	z
C_1	0,454	0,023	0,049	0,907	0,020	0,053	0,908	0,020
C_2	0,513	0,091	0,103	0,793	0,142	0,097	0,785	0,138
C_3	0,370	0,125	0,197	0,593	0,138	0,196	0,590	0,138
C_4	0,370	0,188	0,277	0,421	0,222	0,276	0,421	0,223
C_5	0,226	0,214	0,364	0,256	0,196	0,366	0,258	0,199
C_6	0,068	0,177	0,373	0,261	0,087	0,373	0,259	0,088
C_7	0,071	0,113	0,293	0,432	0,004	0,295	0,446	0,004
C_8	0,217	0,091	0,209	0,602	0,029	0,208	0,599	0,028
S	0,230	0,009	—	—	—	—	—	—
N	—	—	0,124	0,793	0,963	0,120	0,802	0,960
O	0,656	0,108	0,059	0,847	0,219	0,058	0,852	0,220

В табл. 2 приведены координаты атомов в плоскости проекции; на рис. 2 даны значения валентных углов и межатомных расстояний в молекуле. Для определения координат атомов индиго, помимо двумерной проекции вдоль моноклинной оси, были использованы, также линейные сечения трехмерной функции электронной плотности, параллельные моноклинной оси, и двумерное сечение по плоскости (210), близко расположенной к плоскости молекулы (рис. 3). Принципиальная расшифровка структуры индиго совпала с результатами Эллера, однако, в значения координат атомов имеются некоторые расхождения (табл. 2). На рис. 4 приведены межатомные расстояния в молекуле и значения валентных углов.

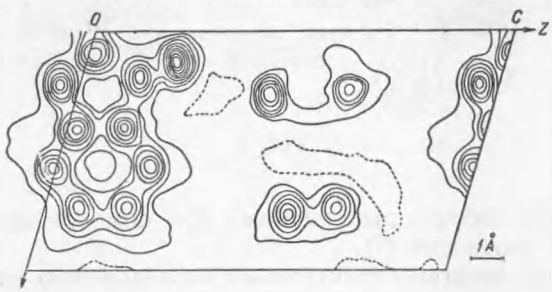


Рис. 3

Все атомы молекулы индиго, за исключением атомов азота и атомов углерода 2 и 2′, лежат в одной плоскости.

Атомы азота выходят из плоскости молекулы на 0,07 Å, а атомы углерода 2 и 2′ на 0,05 Å.

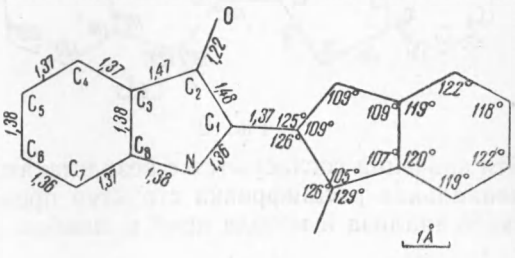


Рис. 4

Каждый атом азота находится на расстоянии 2,88 Å от атома кислорода той же молекулы и на расстоянии 2,94 Å от атома кислорода соседней молекулы, связанной с первой плоскостью скольжения. Это позволяет сделать вывод о существовании в кристаллическом индиго межмолекулярных водородных связей.

Пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность проф. Г. С. Жданову за руководство настоящей работой и старшим научным сотрудникам Н. С. Докунихину и Г. А. Гольдеру за ценные указания.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова и
Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
30 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Докунихин, Э. С. Левин, ДАН, **35**, 120 (1942). [2] В. А. Измайльский, Тр. совещ. по анилинокрас. хим. и техн., 1950, стр. 108. [3] W. Brode, E. Pearson, G. Wiman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1034 (1954). [4] H. von Eller, C. R., **238**, 1894 (1954); **239**, 975 (1954). [5] H. von Eller, Acta Crystallogr., **5**, 142 (1952).