

Priestorová grupa symetrie *p*-dimetylamino-fenyli-zotiokyanátu a 4-[di-(β -chlóretyl)amino]fenyli-zotiokyanátu

L. ULICKÝ, T. DILLINGEROVÁ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava

Táto práca je pokračovaním vo vyšetrowaní štruktúry niektorých predstavitelov izotiokyanátov, začatom na *p*-brómfenyli-zotiokyanáte [1].

p-Dimetylamino-fenyli-zotiokyanát (I) syntetizovali po prvýkrát tiosogénovou metódou G. M. Dyson a H. J. George [2]. Monokryštály sa získali z benzénového roztoku vo forme žltých platničiek o veľkosti do 1 mm.

4-[di-(β -Chlóretyl)amino]fenyli-zotiokyanát (II), najjednoduchší z dusíkatoyperitových derivátov, syntetizovali P. Kristián a spolupracovníci [3]. Monokryštály sa získali kryštalizáciou z benzénového roztoku pri zníženej teplote. Tvoria jasnožlté krehké platničky kosoštvorcového tvaru o veľkosti 1—2 mm.

Experimentálna časť

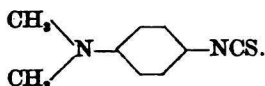
Základné kryštalografické údaje potrebné na určenie priestorovej grupy symetrie sa získali Buergerovou precesnou metódou [4] na komore podľa F. Hanica a J. Madara [5]. Snímkovalo sa na prístroji Mikrometa žiarením CuK ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), filtrovaným Ni filtrom. Keďže kryštály obidvoch izotiokyanátov sú silne hydrofóbne, špecifická váha sa stanovila pyknometricky v etanole.

Výsledky

Zo snímok difrakcií typu $hk0$, $h0l$, $0kl$ sa zistilo, že obidva izotiokyanáty kryštalizujú v trojklonnej sústave s týmito mriežkovými konštantami:

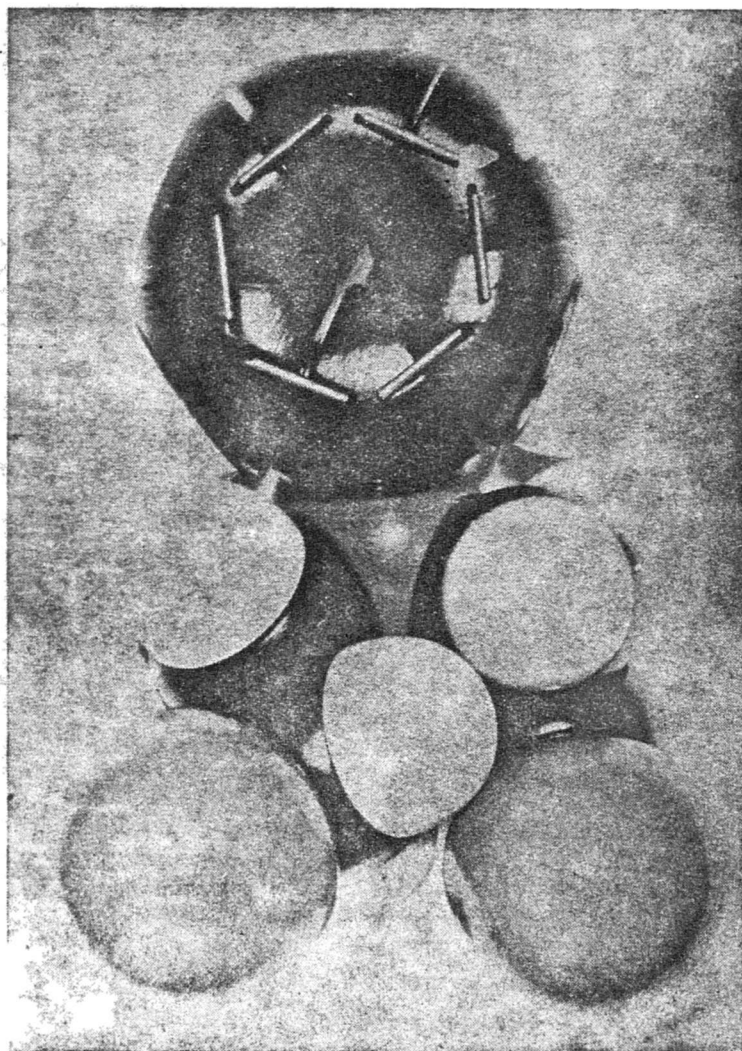
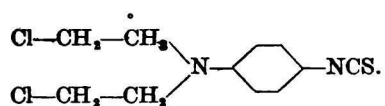
$$\begin{aligned} I. \quad a &= 10,00 \pm 0,03 \text{ \AA} & \alpha &= 147^\circ \pm 15' \\ b &= 22,62 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 43^\circ 50' \pm 15' \\ c &= 17,72 \pm 0,05 \text{ \AA} & \gamma &= 152^\circ \pm 15' \end{aligned}$$

Z porovnania nameranej špecifickej váhy $\rho_n = 1,12 \text{ g/cm}^3$ s hodnotou vypočítanou pre jednu molekulu v základnej bunke $\rho_v = 0,3679 \text{ g/cm}^3$ vidieť, že základná bunka obsahuje tri molekuly



$$\begin{aligned} II. \quad a &= 29,31 \pm 0,05 \text{ \AA} & \alpha &= 92^\circ 40' \pm 15' \\ b &= 6,60 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 100^\circ \pm 15' \\ c &= 6,69 \pm 0,02 \text{ \AA} & \gamma &= 92^\circ 30' \pm 15' \end{aligned}$$

Nameraná špecifická váha je $\rho_n \approx 1,72 \text{ g/cm}^3$, vypočítaná pre jednu molekulu v základnej bunke je $\rho_v = 0,4357 \text{ g/cm}^3$. Základná bunka obsahuje teda štyri molekuly

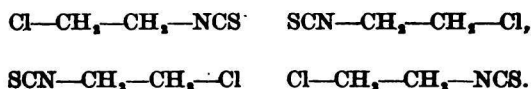


Obr. 1. Model yperitickej skupiny 4-[di-(β -chlóretyl)amino]fenzylizotiokyanátu.

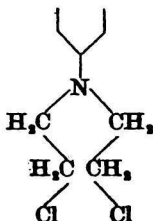
Diskusia

Prítomnosť troch molekúl v základnej bunke *p*-dimetylamino-fenylizotiokyanátu, ako aj skutočnosť, že samotná molekula nemá stred súmernosti, spôsobujú, že základná bunka nie je centrosymetrická. Z toho jednoznačne vyplýva priestorová grupa symetrie *P1*.

Z porovnania rozmerov základnej bunky a rozmerov molekuly, vypočítaných pomocou iónových polomerov [6], vyplýva pre 4-[di-(β-chlóretyl)amino]-fenylizotiokyanát najtesnejšie možné usporiadanie. Najpravdepodobnejšie ležia dve a dve molekuly orientované k sebe opačnými skupinami pozdĺž mriežkovej konštanty *a* v dvoch rovinách pod sebou:



Rozmer mriežkovej konštanty *c* pripúšťa len rovinné usporiadanie všetkých štyroch molekúl. Tým je vylúčená konfigurácia yperitickej skupiny:



pretože vzájomná van der Waalsova vzdialenosť obidvoch atómov chlóru je približne 7,5 Å. To nevyhovuje mriežkovej konštante $b = 6,6$ Å. Najpravdepodobnejšie je stočenie obidvoch atómov chlóru na jednu stranu, ako vidieť na obr. 1, na ktorom je yperitická skupina znázornená kalotovým modelom. Šírka molekuly s takýmto usporiadaním atómov chlóru je približne 6,2 Å, čo je vo veľmi dobrej zhode s mriežkovou konštantou *b*. Uvedené usporiadanie vylučuje možnosť súhlasnej orientácie všetkých štyroch molekúl v základnej bunke, pretože hrúbka dvoch yperitických skupín je približne 8 Å, čo odporuje mriežkovej konštante $c = 6,69$ Å. Pri orientácii molekúl opačnými skupinami hrúbka yperitickej skupiny so sírou zo skupiny —NCS je približne 6,7 Å, čo opäť dobre súhlasí s nameranou mriežkovou konštantou *c*.

Na základe uvedeného možno predpokladať, že základná bunka 4-[di-(β-chlóretyl)amino]fenylizotiokyanátu má stred symetrie a teda najpravdepodobnejšia grupa symetrie pre uvedený izotiokyanát je $P\bar{1}$.

Záver

Zatiaľ čo pre *p*-dimetylamínofenylizotiokyanát bolo možné určiť priestorovú grupu jednoznačne, výsledok pre 4-[di-(β-chlóretyl)amino]fenylizotiokyanát možno pokladať len za veľmi pravdepodobný. Presné určenie štruktúry a usporiadanie molekúl v základnej bunke môže poskytnúť iba štruktúrna analýza.

Ďakujeme doc. inž. K. Antošovi, C. Sc., za poskytnutie vzoriek izotiokyanátov.

Súhrn

Buergerovou precesnou metódou sa získali základné kryštalografické údaje o *p*-dimetylamínofenylizotiokyanáte (I) a 4-[di-(β-chlóretyl)amino]fenylizotiokyanáte (II). Obidva izotiokyanáty kryštalizujú v trojklonnej sústave s týmito parametrami:

$$\begin{aligned} I. \quad a &= 10,00 \pm 0,03 \text{ \AA} & \alpha &= 147^\circ \pm 15' \\ b &= 22,62 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 43^\circ 50' \pm 15' \\ c &= 17,72 \pm 0,05 \text{ \AA} & \gamma &= 152^\circ \pm 15' \end{aligned}$$

Základná bunka obsahuje tri molekuly, priestorová grupa symetrie je $P1$.

$$\begin{aligned} II. \quad a &= 29,31 \pm 0,05 \text{ \AA} & \alpha &= 92^\circ 40' \pm 15' \\ b &= 6,60 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 100^\circ \pm 15' \\ c &= 6,69 \pm 0,02 \text{ \AA} & \gamma &= 92^\circ 30' \pm 15' \end{aligned}$$

Základná bunka obsahuje štyri molekuly, najpravdepodobnejšia priestorová grupa symetrie je $P\bar{1}$.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ
n-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТА И 4-[ДИ-(β-ХЛОРЕТИЛ)-
АМИНО]ФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТА

Л. Улицки, Т. Диллингерова

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Прецисным методом Бюргера были определены основные кристаллографические параметры *n*-диметиламинофенилизотиоцианата (I) и 4-[ди-(β-хлорэтил)амино]фенилизотиоцианата (II). Кристаллы обоих изотиоцианатов относятся к триклинной сингонии со следующими параметрами:

$$\begin{aligned} I. \quad a &= 10,00 \pm 0,03 \text{ \AA} & \alpha &= 147^\circ \pm 15' \\ b &= 22,62 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 43^\circ 50' \pm 15' \\ c &= 17,72 \pm 0,05 \text{ \AA} & \gamma &= 152^\circ \pm 15' \end{aligned}$$

Элементарная ячейка содержит 3 молекулы, пространственная группа симметрии $P1$.

$$\begin{aligned}
 II. \quad a &= 29,31 \pm 0,05 \text{ \AA} & \alpha &= 92^\circ 40' \pm 15' \\
 b &= 6,60 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 100^\circ \pm 15' \\
 c &= 6,69 \pm 0,02 \text{ \AA} & \gamma &= 92^\circ 30' \pm 15'
 \end{aligned}$$

Элементарная ячейка содержит 4 молекулы. Наиболее вероятная пространственная группа симметрии $P\bar{1}$.

DIE RAUMGRUPPE DER SYMMETRIE
VON *p*-DIMETHYLAMINOPHENYLISOTHIOCYANAT
UND VON 4-[DI-(β -CHLORETHYL)AMINO]PHENYLISOTHIOCYANAT

L. Ulický, T. Dillingerová

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Mit der Precessionsmethode von Buerger wurden die grundlegenden kristallographischen Parameter des *p*-Dimethylaminophenylisothiocyanats (*I*) und des 4-[di-(β -Chlor-ethyl)amino]phenylisothiocyanates (*II*) erhalten. Beide Isothiocyanate kristallisieren im triklinen System mit folgenden Parametern:

$$\begin{aligned}
 I. \quad a &= 10,00 \pm 0,03 \text{ \AA} & \alpha &= 147^\circ \pm 15' \\
 b &= 22,62 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 43^\circ 50' \pm 15' \\
 c &= 17,72 \pm 0,05 \text{ \AA} & \gamma &= 152^\circ \pm 15'
 \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält drei Moleküle, Raumgruppe der Symmetrie ist $P1$.

$$\begin{aligned}
 II. \quad a &= 29,31 \pm 0,05 \text{ \AA} & \alpha &= 92^\circ 40' \pm 15' \\
 b &= 6,60 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 100^\circ \pm 15' \\
 c &= 6,69 \pm 0,02 \text{ \AA} & \gamma &= 92^\circ 30' \pm 15'
 \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die wahrscheinlichste Raumgruppe der Symmetrie ist $P\bar{1}$.

LITERATÚRA

1. Ulický L., Dillingerová T., *Chem zvesti* **16**, 758 (1962).
2. Dyson G. M., George H. J., *J. Chem. Soc.* **125**, 1702 (1924).
3. Kristián P., Hulka A., Antoš K., Nemeč P., Drobnica L., *Chem. zvesti* **13**, 103 (1959).
4. Buerger M. J., *The Photography of the Reciprocal Lattice*. ASKRED Monography, No. 1 (1944).
5. Hanic F., Madar J., *Mat.-fyz. časopis SAV* **6**, 21 (1956).
6. Moelwyn-Hughes E. A., *Physical Chemistry*, Second Revised Edition, 31. Pergamon Press, Oxford 1961.

Do redakcie došlo 29. 3. 1963

Adresa autorov:

Inž. Ladislav Ulický, C. Sc., prom. chem. Tamara Dillingerová, Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.