

AZ ÚJVIDÉKI  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI EGYETEM  
FIZIKAI KARA

Природно-математички факултет  
Радна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

Примљено:		3. VII 1981	
Орг. јед.	Број	Датум	И. П.
03	10/56		

a

**2-benzylamino-4,5-dihydro-6H-1,3-thiazine**

**röntgendiffrakciós  
szerkezetvizsgálata**

(diplomamunka)

makán tiber  
1981

köszönet dr. Ribár Bélának  
a diplomamunka kidolgozásában  
nyújtott segítségért

## t a r t a l o m j e g y z é k

### M I N D E N E K E L Ö T T

- 1 1. bevezetesként
- 1 2. a frontáttörés

### E L M È L E T I R È S Z

- 4 1. a röntgendiffrakció
- 6 2. fázisprobléma
- 8 3. a szerkezet finomítása

### K I S È R L E T I R È S Z

- 12 1. kristálytani adatok
- 13 2. kristályszerkezet
- 17 3. kötèshosszak és kötèsszögek
- 23 4. irodalom

M I N D E N E K

E L Ö T T

## **1. b e v e z e t é s k è n t**

szóljunk a szerkezetvizsgálatról általában; magát a folyamatot gorombán két részre oszthatjuk föl, és pedig:

- a/ a kristályparaméterek meghatározása (cellaélek, az oldalelek közti szögek, tércsoport, röntgensűrűség, sztereometriai egységek) és
- b/ a kristályt alkotó molekulák szerkezetének részletes leírása (atomi koordináták, kötéshosszak, kötésszögek, az atomok által alkotott síkok).

Mindkettőnek az alapja a röntgendiffrakcióban rejlik, de erről majd később, most pedig következzenek egy rövid történelmi áttekintés:

## **2. a f r o n t á t t ö r è s**

1912-ben történt meg, Friedrich és Knipping révén, Laue sugalmazására, egy rézszulfát kristály segítségével, melyen x-sugárdiffrakció figyelendő meg. Annakidején a röntgensugarak hullámtermészete még kérdés volt, úgyszintén a kristályszerkezet is, amelyre viszont az a tétel állott, hogy háromdimenziós térrács; ha mindkettő igaz - mondták az akkori gondolkodók, - akkor e kettő kölcsönhatása egy diffrakciós képet eredményezne. A kísérlet szépen bizonyította a feltevéseket. Ezek után a módszer rohamosan fejlődésnek indult, elméletek lettek kidolgozva. 1915-ben W. H. Bragg kimutatta, hogy a diffrakciós képből meg lehet határozni a kristályelektronsű-

rűség-eloszlást. Az első Fourier-szintézist Harvighurst alkotta meg 1925-ben. A következő lépés Pattersoné volt, aki 1934-ben egy elegáns húzással megkerülte a fázisproblémát és ezzel lehetővé tette az atomok helyzetének meghatározását az intenzitások felhasználásával, a fázisok ismerete nélkül. A Fourier-szintézis gigantikus számításokat igényel, ezeket viszont napjainkban hatalmas számítógépek végzik, és a szerkezetvizsgálat közel áll ahhoz, hogy rutinmunkává váljon.

E L M È L E T I

R È S Z

## 1. a röntgendiffrakció

az a jelenség, amely nélkül meg sem moccanhatunk a szerkezetvizsgálatban. Segítségével kapunk választ a kristályban lévő molekulák elrendeződéséről.

A kristályba nem kukkanthatunk be közönséges mikroszkóppal sőt elektronmikroszkóppal sem, annál az egyszerű oknál fogva, hogy ezekkel nem érezkedhetünk le annyira a nagyságskálán; megfelelően kicsiny hullámhossza csak az X-sugaraknak van. A bökkenő csak akkor adódik, amikor rájövünk, hogy a szétszórt sugarakat nem lehet összegyűjteni - fókuszálni. Avagy mégis - de csak matematikai úton.

Kezdetnek lássuk, hogyan is történik a diffrakció? Szükséges hozzá egy rács, melynek a paramétere összemérhető a beeső hullám hullámhosszával - ez a mi esetünkben háromdimenziós kristályrács, és elektromágneses hullámok - esetünkben röntgensugárzás.

Figyeljünk meg egy sor, egymáshoz egyenlő távolságra lévő elektront, melyre X-sugárzás érkezik: a sugárzás elektromos komponense együttrezgésre készteti az elektronokat, és ezek ugyanakkor ugyanolyan hullámhosszú elektromágneses hullámokat bocsátanak ki magukból - minden irányban, vagyis gömbhullámok forrásává válnak. Továbbá: mivelhogyminden elektron ugyanezt csinálja, interferenciára kerül sor és megfelelő intenzitás csak meghatározott irányokban észlelhető.

Ezen gondolatmenetet általánosíthatjuk a másik két dimenzióra is, tehát a háromdimenziós rácsot alkotó elektronok-



ra. Talán fölmerülhet valakiben a kérdés, hogy miért csak elektronokról beszélünk? Hát azért, mert az atomok a külső hégjukkal érintkeznek a sugárzással.

A diffraktált sugárzás irányát a Bragg-féle egyenlet adja meg:

$$(1) \quad n\lambda = 2d \sin \theta$$

Az egyenlet a diffrakciót a különbözőképpen elhelyezkedő rácssíkokról való reflexióra vezeti le. A jelölések a következők:  $d$  - a rácssíkok egymástól való távolsága,  $\theta$  - a szórt sugár eltérésének szöge a <sup>beesési síkhoz</sup> beeső irányhoz viszonyítva,  $n$  - a reflexió rendszáma,  $\lambda$  - a beeső sugár hullámhossza.

Tehát Bragg szerint meghatározott hullámhosszú X-sugár a kristálysíkokról csak meghatározott irányban lövelődik le. A sugárzás amplitúdójáról viszont nem mond semmit, aminek pedig létfontosságú szerepe van, ugyanis annak a négyzete egyenes arányban áll az észlelhető - tehát mérhető - intenzitással.

Megjegyzendő, hogy a hullám az oszcillációk térben való terjedése. A szórt hullámok amplitúdója a kristályban lévő atomok számától függ, valamint az atomok fajtájától és elrendeződésétől.

Külön figyelmet szentelünk az elemi celláról szóródó hullámok amplitúdójának, amit úgy hívunk, hogy szerkezeti amplitúdó. Meg kell mondani, hogy elegendő ismerni az elemi cella fölépítését, ugyanis a kristály ugyanennek a térbeli ismétlődése.

A szerkezeti amplitúdó a következőképpen néz ki:

$$(2) \quad F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Az  $n$  az atomok száma az elemi cellában, az  $x_j, y_j, z_j$

a  $j$ -edik atom koordinátája, szintén az elemi cellában, míg az  $f_j$  az atomi szórási tényező.

Térjünk most egy pillanatra vissza a kristályra, mint az atomok térbeli sorozatára - az atomok külsejét elektronfelhő alkotja, ami a kristályban periodikus.

Az így elképzelt elektronsűrűségeloszlást Fourier - sorral írhatjuk le:

$$(3) \quad \rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Az egyenletben szereplő  $V$  az elemi cella térfogata, ami a kristálytani adatokból kiszámítható.

Az így kapott elektronsűrűség maximumai az atomok helyét jelentik az elemi cellában. Ami pedig az eredeti cél volt. Ez persze mind szép és jó; de szokás szerint az ördög soha sem alszik. Vagyis magyarul: van egy bökkenő, amit úgy hívunk, hogy:

## 2. fázis probléma

és a lényege az, hogy a szerkezeti tényező komplex mennyiség:

$$(4) \quad F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\alpha(hkl)}$$

Az  $\alpha$  a szórt sugárzás fázisa, amit a kísérletből, a mérhető intenzitásokból semmiképpen sem lehet meghatározni. A fázis viszont nélkülözhetetlen a szerkezeti tényező kiszámításához, az pedig az elektronsűrűségszámításhoz kell.

A probléma nem oldható meg, de megkerülhető. Ezt Patterson tette meg először a bevezetőben említett elegáns húzással; ő ugyanis bevezetett egy új függvényt:

$$(5) \quad P(u, v, w) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$$

amely csak akkor mutat maximumokat, ha az  $\rho(x+u, y+v, z+w)$  és az  $\rho(x, y, z)$  <sup>értékei</sup> koordináták egyszerre különböznek a nullától a- vagy azokon a helyeken atomok találhatók. Tehát a Patterson-függvény az atomok közti távolságokat adja meg.

Ha most ebbe az egyenletbe bedobjuk a (3)-as egyenletet:

$$(6) \quad P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}$$

egy olyan kifejezést kapunk, melyben nem szerepel a szórt sugárzás fázisa; tehát a függvény kiszámítható csupán az intenzitások ismerete alapján.

Mindezek után elmondhatjuk, hogyan is megy a szerkezet meghatározása:

- a/ A kristályt X-sugarakkal bombázzuk és mérjük a szórt sugárzás intenzitását ( $I(hkl)$ ).
- b/ Az intenzitásokból kiszámítjuk a szerkezeti tényező modulusát a következő összefüggés alapján:

$$(7) \quad I(hkl) = A \cdot P(\theta) \cdot L(\theta) \cdot |F(hkl)|^2$$

A szerkezeti tényező előtt szereplő nagyságok állandók és a kísérletben elkövetett hibák korrekcióit foglalják magukba. Az  $A$  az elnyelési tényező, az  $L(\theta)$  a Lorentz-féle együttható - a Bragg-féle reflexiós szög elmosódását korrigálja, míg a  $P(\theta)$  polarizációs tényező a reflexió által létrejött polarizáció következményét - az intenzitáscsökkenést hozza helyre.

- c/ A kiszámított  $F(hkl)$ -ek alapján megalkotjuk a Patterson-szintézist.
- d/ A Patterson maximumokból kiszámíthatjuk a legnehezebb

atomok közti távolságot, ugyanis a könnyű atomok közti vektorok nehezen, vagy sehogysem ismerhetők fel, elmosódnak az "alapzajban". Megkülönböztetésképpen a többitől, ezt a módszert a "nehéz atom" módszerének nevezzük és akkor használható a legegyszerűbben, ha a cellában csak egy olyan atom van, mely lényegesen nehezebb a többitől.

- e/ A nehéz atom helyzetével meghatározzuk a többi atom fázisát - megközelítőleg, meghozzá Fourier-szintézissel a (2) egyenlet segítségével. Ezekkel a fázisokkal már elektronsűrűséget számíthatunk ahol a maximumok definiálják az atomok koordinátáit.
- f/ A javított koordinátákkal újból  $F(hkl)$ -t számítunk, új sűrűségeloszlást, új koordinátákat. Addig ismételjük a ciklusokat, míg az új ciklus már nem javít lényegesen a pontosságon.
- g/ A pontosságot a következő kifejezéssel kísérik:

$$(8) \quad R = \frac{\sum_h \sum_k \sum_l \left| |F(hkl)_o| - |F(hkl)_c| \right|^2}{\sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)_o|}$$

ahol a "o" index a mért, a "c" index a számított szerkezeti tényezőt jelenti.

És most már csak egy dolog maradt hátra, és pedig

### 3. a szerkezet finomítása

ami abból áll, hogy minimalizáljuk a következő függvényt:

$$(9) \quad D = \sum_h \sum_k \sum_l w(hkl) \left( |F(hkl)_o| - |F(hkl)_c| \right)^2$$

a  $w(hkl)$  az úgynevezett súlyfaktor, a definíciója pedig:

$w(hkl) = 1/\sigma_{hkl}^2$  ahol a  $\sigma_{hkl}$  alatt a kis standard deviációkat kell érteni.

Minimalizálni annyit jelent, hogy olyan koordinátákat és hőmérsékleti együtthatókat kell keresni melyekre a D a legkisebb.

Az a fogalom, hogy "hőmérsékleti együttható" magyarázatra szorul. A (2) egyenletben használatos atomi szórási tényezők táblázatokba vannak foglalva - tehát előre kiszámítottak minden atomra, de nyugalmi helyzetben lévő atomra. Tudvalévő azonban, hogy a természetben abszolút semmi sincs abszolút nyugalomban. A kristályrácsban az atomok rezgőmozgást végeznek és ezzel fáziskülönbséget keltenek. A korrekciót a hőmozgás együtthatóival végezzük:

$$(10) \quad f_j = f_{0j} e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

ahol most az  $f_{0j}$  a táblázati érték, a B a hőmérsékleti koefficiens.

A D-nek akkor van minimuma, ha kielégítettek a következő feltételek:

$$(11) \quad \frac{\partial D}{\partial x_i} = 0 \quad \frac{\partial D}{\partial y_i} = 0 \quad \frac{\partial D}{\partial z_i} = 0$$
$$\frac{\partial D}{\partial B} = 0$$

Ezen feltételek közül az utolsó újból hozzászólást kíván; kétféle korrekcióról beszélhetünk az aproximáció minősége szerint:

a/ izotróp finomítás - ez az első közelítés, mely szerint az atomok egy gömbön belül oszcillálnak, tehát a hő-

mérsékleti koefficiens minden irányban azonos és az atomi szórási tényező a (10)-es kifejezésből számítandó ki.  
 b/ anizotróp finomítás - a második közelítés, amely szerint egy ellipszoidán belül oszcilláló atomok hőmérsékleti koefficiense tenzor, az atomi szórási tényező pedig a következő alakot ölti:

(12)

$$f = f_0 e^{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)}$$

ahol a  $b_{ij}$  együtthatók:

$$(13) \quad \begin{aligned} b_{11} &= \frac{1}{4} B_{11} a^{*2} & b_{12} &= B_{12} a^* b^* / 4 \\ b_{22} &= \frac{1}{4} B_{22} b^{*2} & b_{13} &= B_{13} a^* c^* / 4 \\ b_{33} &= \frac{1}{4} B_{33} c^{*2} & b_{23} &= B_{23} b^* c^* / 4 \end{aligned}$$

az  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  a reciprok rács paraméterei. Ebben az esetben a (11) utolsó feltétele így alakul:

$$(14) \quad \frac{\partial D}{\partial B_{ij}} = 0$$

A pontosságot, mint már mondtuk, a jósági tényezővel (R) kísérvük. Elfogadható pontosságnak tekintjük az  $R = 20\%$ -os értéket.

K I S È R L E T I

R È S Z

## 1. a kristálytani adatok

meghatározásáról csak nagyon röviden, ugyanis ezeket már készpénzként kaptam.

A 2-benzylamino-4,5-dihydro-6H-1,3-thiazin (  $C_{11}H_{14}N_2S$  ) újonnan szintetizált kristály szerkezetének a megoldása a kristályparaméterek kivizsgálásával kezdődött. Legelőször is a kristályról oszcillációs és Weissenberg fényképek készültek. A cellaélek az oszcillációs felvételekből lettek meghatározva; ugyanezen kép, mely a b tengely mentén készült, monoklin rendszerre utalt, a szimmetriájából kiindulva. Úgyszintén ezt a rendszert határozta meg a Weissenberg kép is; amely viszont kidobta a monoklin szöget ( $\beta$ ) is.

A Weissenberg-felvétel indexelése kimutatta a szisztematikus hiányokat, és ebből a tércsoport állapítandó meg.

A tércsoport határozza meg az elemi cellában szereplő molekulák számát, a sztoichiometriai egységet.

Ebből továbbá kiszámítható a kristály elméleti sűrűsége a következő összefüggés alapján:

$$D_x = \frac{Z \cdot M \cdot 1.66}{abc \sin \beta}$$

ahol a Z a cellában lévő molekulák száma, az M a molekulasúly.

Yégül is az eredményeket szorítsuk be egy táblázatba:



$a = 8.828(3) \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 13.008(4) \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	$\beta = 94.49(2)^\circ$
$c = 9.252(3) \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	$\gamma = 90^\circ$
$a^* = 0.1136 \cdot 10 \text{ nm}^{-1}$	$Z = 4$
$b^* = 0.0768 \cdot 10 \text{ nm}^{-1}$	$D_x = 1.293 \text{ Mgm}^{-3}$
$c^* = 0.1084 \cdot 10 \text{ nm}^{-1}$	$P2_1/c$ tér csoport

1. táblázat  
kristálytani adatok

## 2. a kristályszerkezet

kezdeti modellje a Patterson-térképből lett fölállítva. Az első dolog az volt, hogy megkeressük a kén (S) mint legnehezebb atom helyzetét; ezt a Patterson-térben előálló maximumok jelezték. Megjegyzendő, hogy a  $P2_1/c$  tér csoport annyit jelent, hogy a cellában lévő általános helyzetű pont megnégyszereződik, a szimmetriaműveletek felhasználásával, és pedig így:

$$\begin{array}{ccc}
 x & y & z \\
 \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} \\
 x & \frac{1}{2} + \bar{y} & \frac{1}{2} + z \\
 \bar{x} & \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} + \bar{z}
 \end{array}$$

A felülhúzás negatív előjelet mutat.

A cellában ezek szerint négy molekula van, tehát elegendő a cella egynegyedére végezni a számítást.

A pont előbbi négy pozíciójából meghatározható a tércsoport nyolc független szimmetriavektora:

1.	$2x$	$2y$	$2z$	5.	0	$1/2 + 2\bar{y}$	$1/2$
2.	$2\bar{x}$	$2\bar{y}$	$2\bar{z}$	6.	0	$1/2 + 2y$	$1/2$
3.	$2\bar{x}$	$2y$	$2\bar{z}$	7.	$2x$	$1/2$	$1/2 + 2z$
4.	$2x$	$2\bar{y}$	$2z$	8.	$2x$	$1/2$	$1/2 + 2\bar{z}$

2. táblázat

a  $P2_1/c$  tércsoport szimmetriavektorai

Ezen koordináták közt vannak teljesen általánosak, de speciális helyzetűek is, melyek egy vagy több koordinátája meghatározott.

A Patterson-térkép megalkotásakor 1389 intenzitásból indultunk el. A térkép két nagy maximuma a következő volt:

I	u	v	w
213	0	0.325	0.500
151	0.370	0.500	0.050

3. táblázat

Ezen maximumok az S-S atomtávolságokat határozták meg. A kénatom koordinátája ebből így adódott:

$$x/a = 0.189$$

$$y/b = 0.5875$$

$$z/c = 0.275$$

Ezzel a megközelítő értékkel Fourier-szintézist számítottunk,

első elektronsűrűség-aproximációként.

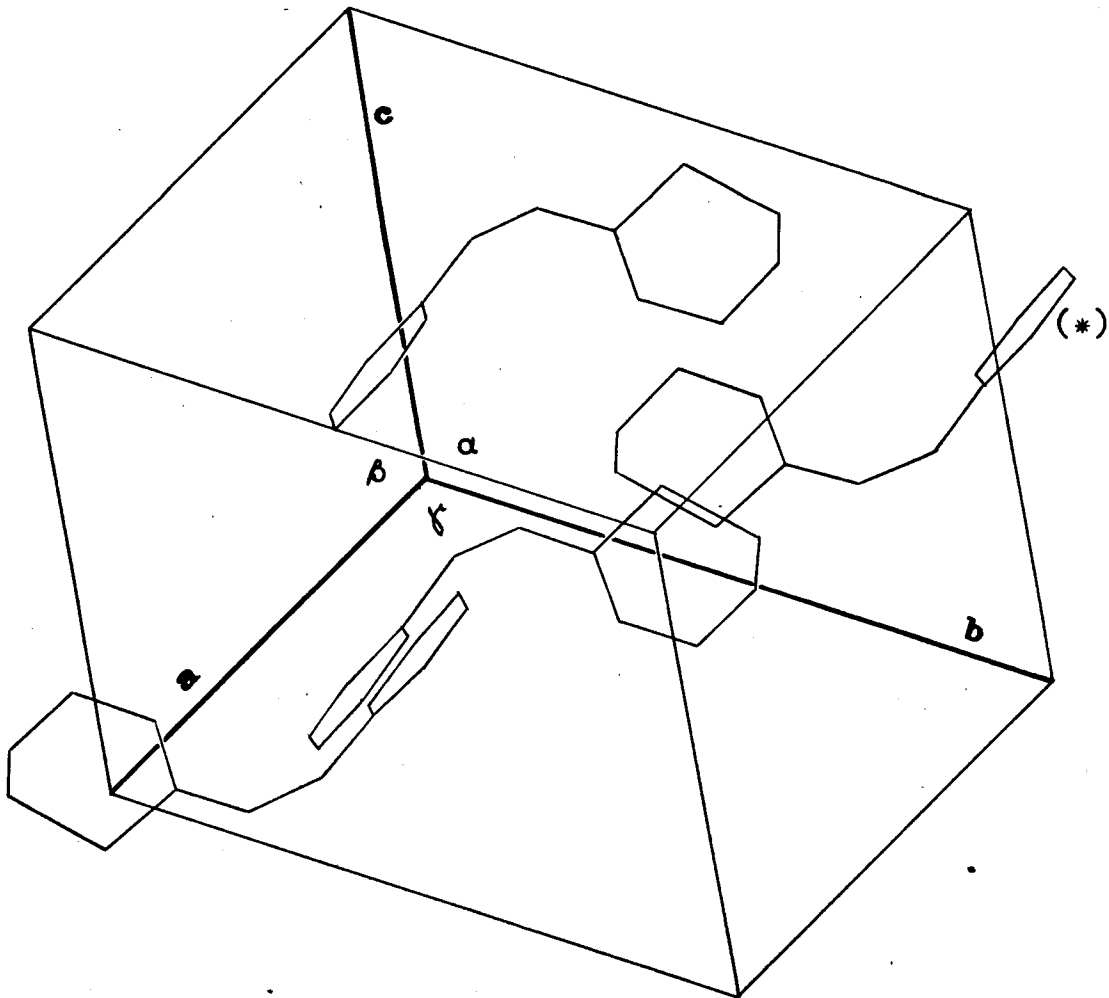
Néhány izotróp és anizotróp finomításciklus után az 1398 intenzitással számított jóság tényező  $R = 0.055$  -ként állt elő; az össz - tehát 2057 - intenzitással számított  $R = 0.085$  volt.

A koordinátákat a 4. táblázat foglalja magába:

atom	x/a	y/b	z/c
S(1)	.1860(1)	.5871(1)	.2774(1)
C(2)	.1064(4)	.6717(2)	.4031(3)
N(3)	.1110(3)	.6627(2)	.5407(3)
C(4)	.1915(5)	.5779(3)	.6151(4)
C(5)	.3121(5)	.5273(3)	.5410(4)
C(6)	.2604(5)	.4854(3)	.3959(4)
N(7)	.0341(3)	.7501(2)	.3298(3)
C(8)	-.0251(4)	.8374(3)	.4060(4)
C(9)	-.1901(4)	.8304(2)	.4356(3)
C(10)	-.2904(5)	.7651(3)	.3599(4)
C(11)	-.4438(6)	.7652(4)	.3839(5)
C(12)	-.4971(6)	.8297(4)	.4831(5)
C(13)	-.4007(6)	.8971(4)	.5581(4)
C(14)	-.2462(5)	.8974(3)	.5352(4)
H(41)	.2408(5)	.6065(3)	.7178(4)
H(42)	.1085(5)	.5193(3)	.6337(4)
H(51)	.3988(5)	.5840(3)	.5262(4)
H(52)	.3599(5)	.4654(3)	.6078(4)
H(61)	.3542(5)	.4485(3)	.3483(4)
H(62)	.1719(5)	.4296(3)	.4092(4)
H(81)	.0409(4)	.8450(3)	.5087(4)
H(82)	-.0104(4)	.9053(3)	.3413(4)
H(10)	-.2486(5)	.7130(3)	.2813(4)
H(11)	-.5209(6)	.7140(4)	.3226(5)
H(12)	-.6157(6)	.8274(4)	.5040(5)
H(13)	-.4444(6)	.9500(4)	.6346(4)
H(14)	-.1700(5)	.9499(3)	.5949(4)
H(7)	.0481(4)	.7607(3)	.2201(4)

4. táblázat

Ezen koordináták alapján megrajzolt molekula az 1. ábrán látható.



1. ábra

Az 1. ábra az elemi cellát ábrázolja és a benne lévő négy molekula kontúráját; a kontúrák valójában a nem hidrogén atomok koordinátáit összekötő szakaszok. A  $(*)$ -gal jelölt molekula a 4. táblázatban megadott koordináták szerint lett megrajzolva, a másik háromat a  $P2_1/c$  tér csoport szimmetria műveletei határozzák meg.

### 3. a kötéshosszak és kötésszögek

a már ismert koordinátákból számíthatók ki. Következzék hát a két táblázat, amely magába foglalja ezeket:

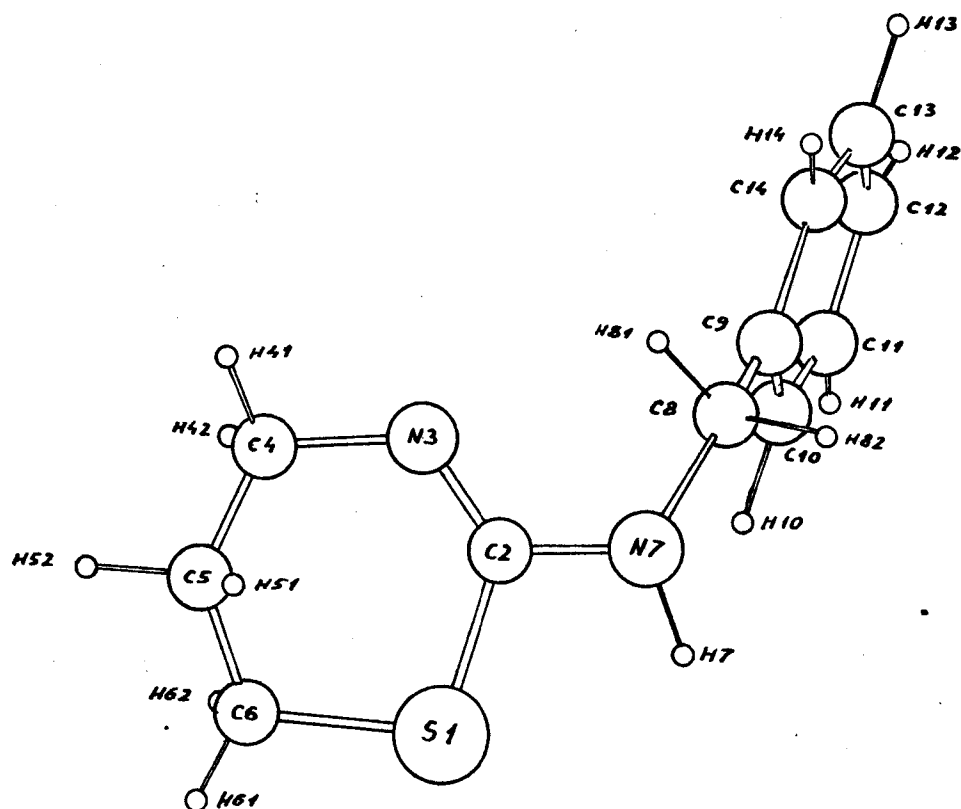
	atomok	kötéshossz ( $\cdot 10^{-1}$ nm)
1	S(1) -C(2)	1.785(3)
2	C(2) -N(3)	1.276(4)
3	N(3) -C(4)	1.456(5)
4	C(4) -C(5)	1.467(6)
5	C(5) -C(6)	1.487(5)
6	C(6) -S(1)	1.809(4)
7	C(2) -N(7)	1.356(4)
8	N(7) -C(8)	1.455(5)
9	C(8) -C(9)	1.506(5)
10	C(9) -C(10)	1.378(5)
11	C(10) -C(11)	1.389(7)
12	C(11) -C(12)	1.355(7)
13	C(12) -C(13)	1.372(7)
14	C(13) -C(14)	1.397(7)
15	C(14) -C(9)	1.388(5)

5. táblázat

A táblázatban szereplő jelölések a 2. ábrán vannak feltüntetve, amely ugyanis magát a molekulát ábrázolja, perspektivikusan.

El kell mondani, hogy még mielőtt hozzáfogtunk a szerkezetvizsgálathoz, ismertük a vegyület szerkezeti képletét, ami annyit jelent, hogy tudtuk, melyik atom melyikkel kapcsolódik. A kérdés a C(2) atom kettős kötésének iránya volt és

a H(7) atom hovatartozása - ami valójában egy és ugyanaz, mert ha a hidrogénatom az N(7)-hez tartozik, akkor a kettős kötés a C(2)-N(3) között van, illetve fordítva.



2. ábra

Az 5. táblázatból szépen kivehető a C(2)-N(3) és a C(2)-N(7) kötéshosszak közti különbség; az első ugyanis rövidebb (0.1276 nm) ami erősebb, tehát kettős kötésre utal. Ezt az állítást kétségtelenül megerősíti az a tény, hogy a hasonló molekulákban, melyeknél a kérdéses kettős kötés szintén belül van a gyűrűn, a kötéshossz hasonló értéket vesz fel. Példaként említsük meg a 2-[N-(2,6-dimethylphenyl)-N-

-methylamino]-4,5-dihydro-6H-1,3-thiazine vegyületet, mely-nél a kötэшossz 0.1254(8) nm (Argay Gyula, Kálmán Alajos, Kapor Ágnes, Ribár Béla - 1979), továbbá az N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-mesyl-2-amino-1,3-thiazine-t 0.128 nm kötэшossz-szal (Kálmán Alajos, Argay Gyula, Ribár Béla & Toldy Lajos). A benzolgyűrűben a C-C kötэшosszak a klasszikus 1.38 Å érték körül mozognak.

A kötэшszögeket a 6. táblázat ábrázolja.

	atomok	kötэшszögek
1	S( 1)-C( 2)-N( 3)	127.6(4) <sup>o</sup>
2	C( 2)-N( 3)-C( 4)	121.2(5) <sup>o</sup>
3	N( 3)-C( 4)-C( 5)	117.7(6) <sup>o</sup>
4	C( 4)-C( 5)-C( 6)	113.8(6) <sup>o</sup>
5	C( 5)-C( 6)-S( 1)	110.5(5) <sup>o</sup>
6	C( 6)-S( 1)-C( 2)	101.5(3) <sup>o</sup>
7	S( 1)-C( 2)-N( 7)	109.4(4) <sup>o</sup>
8	N( 3)-C(2) -N( 7)	123.0(5) <sup>o</sup>
9	C( 2)-N( 7)-C( 8)	121.2(5) <sup>o</sup>
10	N( 7)-C( 8)-C(9 )	115.5(5) <sup>o</sup>
11	C( 8)-C( 9)-C(10)	122.5(5) <sup>o</sup>
12	C( 8)-C( 9)-C(14)	118.9(5) <sup>o</sup>
13	C(10)-C( 9)-C(14)	118.4(5) <sup>o</sup>
14	C( 9)-C(10)-C(11)	120.9(6) <sup>o</sup>
15	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(8) <sup>o</sup>
16	C(11)-C(12)-C(13)	120.3(8) <sup>o</sup>
17	C(12)-C(13)-C(14)	120.0(7) <sup>o</sup>
18	C(13)-C(14)-C( 9)	120.2(6) <sup>o</sup>

6. táblázat

A molekulában két gyűrű található, ezek egy-egy síkot alkotnak. A benzolgyűrű síkja a

$$0.11537 X - 0.68874 Y + 0.71577 Z = -4.80053$$

egyenlettel írható le, és belőle csak a C(8) atom lóg ki lényegesebben. Lásd a 7.a táblázatot.

síkot alkotó atomok		síkot nem alkotó atomok	
távolságai a síktól ( $\cdot 10^{-1}$ nm)			
C( 9)	.00672	C( 8)	-.08089
C(10)	-.00385		
C(11)	-.00454		
C(12)	.00995		
C(13)	-.00683		
C(14)	-.00144		

▲  
7.a táblázat

7.b táblázat

síkot alkotó atomok		síkot nem alkotó atomok	
távolságai a síktól ( $\cdot 10^{-1}$ nm)			
S( 1)	.04121	C( 5)	.63318
C( 2)	-.01443	N( 7)	-.06512
N( 3)	-.02920		
C( 4)	.04227		
C( 6)	-.03986		

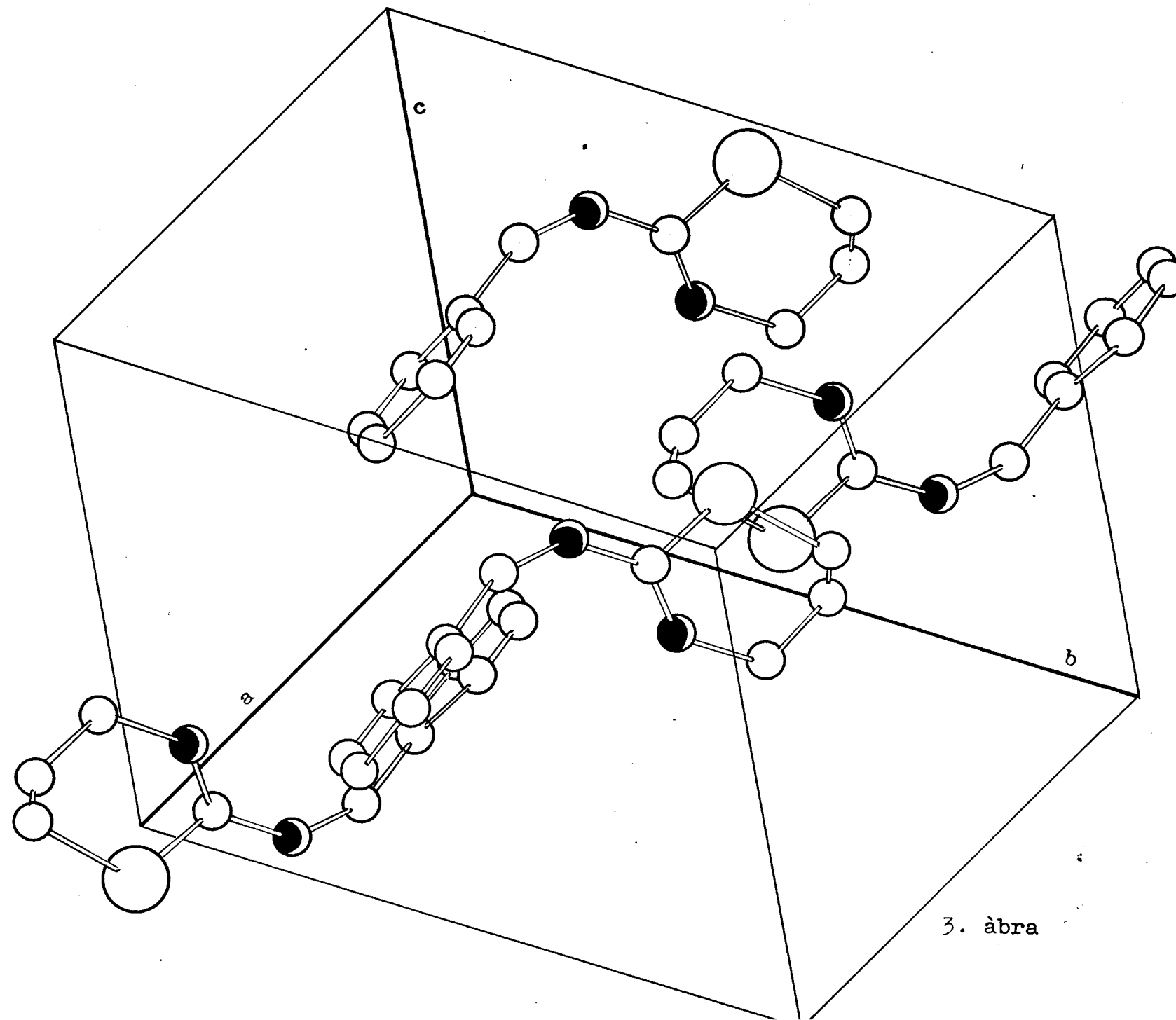


A 7.b táblázat a kénatomot tartalmazó síkot mutatja be amelynek az egyenlete így néz ki:

$$0.86531 X + 0.49576 Y + 0.07386 Z = 5.18089$$

Ezen síkból az N( 7) atomon kívül a C( 5) ugrik ki. A két gyűrű síkja egymással  $100.88^\circ$ -os szöget zár be.

Végül is összefoglalásként adjunk meg egy rajzot, amely magát az elemi cellát mutatja be a négy molekulával. A rajzon az áttekinthetőség kedvéért a hidrogénatomok ki lettek hagyva. (3. ábra); a kénatom a legnagyobb körrel, a nitrogénatom feketével, a szén üressel van jelölve.



3. àbra

#### 4. i r o d a l o m

- a/ J. C. P. Schwarz - Fizikai módszerek a szerves kémiában
- b/ Török Ferenc - A kémiai szerkezetvizsgáló módszerek elmélete
- c/ Burger Kálmán - Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek
- d/ Savić Dragutin - Kristalna i molekulska struktura  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{S})_2] \cdot \text{J}_2$  - (diplomski rad)
- e/ Žofia Cetenji - Kristalna i molekulska struktura  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2] \text{Br}_2$  - (diplomski rad)
- f/ Czugler Mátyás - 4-fenil-tioszemikarbazid kristály- és molekulaszerkezetének röntgendiffrakciós meghatározása (diplomamunka)
- g/ dr. Ribár Béla - kristályszerkezet (kézirat)
- 
- h/ Argay Gyula, Kálmán Alajos, Kapor Ágnes, Ribár Béla - The structure of 2-[N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-methylamino]-4,5-dihidro-6H-1,3-thiazine (Acta Cryst. (1980). B 36, 363-368)
- i/ Kálmán Alajos, Argay Gyula, Ribár Béla & Toldy Lajos - The structure of N-(2,6-dimethylphenyl)-N-mesyl-2-amino-1,3-thiazine (Tetrahedron Letters No. 48, pp 4241 - 4244, 1977)

