

УДК 541.64:548.737

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА КОМПЛЕКСА 1:1 ПИРОГАЛЛОЛА
С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Т.М. Полянская, А.И. Смоленцев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: polyan42@mail.ru, smolentsev@ngs.ru

Статья поступила 15 февраля 2011 г.

Расшифрована кристаллическая структура молекулярного комплекса 1:1 пирогаллола с диметилсульфоксидом. Кристаллографические данные: $C_8H_{12}O_4S$, $M = 204,24$, система ромбическая, пр. гр. $Pna2_1$, параметры элементарной ячейки: $a = 10,9620(4)$, $b = 10,9542(4)$, $c = 8,0561(3)$ Å, $V = 967,38(6)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,402$ г/см³, $R1 = 0,0216$, $T = 150$ К. Молекулы объединены в супрамолекулярный ансамбль посредством водородных связей $O-H \cdots O$ и $C-H \cdots \pi$.

Ключевые слова: пирогаллол (1,2,3-триоксибензол), диметилсульфоксид, структура, монокристалл, молекулярный комплекс, межмолекулярное взаимодействие, водородная связь.

Данная работа является продолжением наших исследований комплексов, образованных оксibenзолами с диметилсульфоксидом (ДМСО) [1–3]. Ранее нами исследованы кристаллические структуры молекулярных комплексов дигидрооксibenзолов гидрохинона (*para*-изомер) и пирокатехина (*ortho*-изомер) с ДМСО составов 1:1 и 2:1 и комплекса 1:1 флороглюцина (1,3,5-триоксибензола) с ДМСО с супрамолекулярной архитектурой, основанной на водородных связях $D-H \cdots A$ ($D = O, C$; $A = O, \pi$). Конкретный объект исследования — комплекс пирогаллола (ПГ) (1,2,3-триоксибензола) с ДМСО (I). В Кембриджской базе структурных данных [4] содержится информация о кристаллической структуре ПГ при 123 К и его некоторых комплексов (около 10 ссылок), однако отсутствуют данные о строении комплекса с ДМСО.

Цель работы — определение методом РСА кристаллической структуры I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РСА монокристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К по стандартной методике (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ -сканирование). Поглощение учтено эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [5]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропно-изотропно (для атомов Н) приближении по комплексу программ SHELXTL [5]. Атомы Н локализованы из разностных синтезов Фурье. Основные кристаллографические характеристики соединения I, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы во фрагментах структуры I приведены в табл. 2 и 3.

Данные по структуре I депонированы в [4] (CCDC 798707), необходимые сведения можно получить по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры $[C_6H_3(OH)_3][(CH_3)_2SO]$

Брутто-формула	$C_8H_{12}O_4S$
Молекулярный вес	204,24
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Кристаллическая сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Pna2_1$
Параметры элементарной ячейки, a, b, c , Å	10,9620(4), 10,9542(4), 8,0561(3)
Объем, Å ³	967,38(6)
Z	4
d_x , г/см ³	1,402
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,315
$F(000)$	432
Размеры кристалла, мм	0,18×0,16×0,04
Область сбора данных по θ , град.	2,63—26,38
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -7 \leq l \leq 10$
Полнота сбора данных по θ , %	99,7
Измерен. / независ. рефлексов	6563 / 1876 [$R(int) = 0,0206$]
N рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1792
N уточнявшихся параметров	166
Пропускание	0,9455—0,9875
Метод уточнения	Полноматричный на основе F^2
Добротность уточнения по F^2	0,736
Заключительный R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0213, wR2 = 0,0232$
R -фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,0586, wR2 = 0,0600$
Остаточные пики на разност. синтезе, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,18 и -0,13
Номер депозита CCDC	798707

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å в структуре $[C_6H_3(OH)_3][(CH_3)_2SO]$

Связь	d
O(1)—C(1)	1,3719(16)
O(2)—C(2)	1,3685(18)
O(3)—C(3)	1,3644(17)
C(1)—C(2)	1,397(2)
C(1)—C(6)	1,386(2)
C(2)—C(3)	1,396(2)
C(3)—C(4)	1,391(2)
C(4)—C(5)	1,388(2)
C(5)—C(6)	1,387(2)
S(1)—O(4)	1,5203(12)
S(1)—C(7)	1,7860(19)
S(1)—C(8)	1,7855(18)

Т а б л и ц а 3

Валентные углы ω , град. в молекулах структуры $[C_6H_3(OH)_3][(CH_3)_2SO]$

Угол	ω	Угол	ω
O(1)—C(1)—C(2)	115,55(13)	C(2)—C(3)—C(4)	120,09(13)
O(1)—C(1)—C(6)	123,75(13)	C(3)—C(4)—C(5)	119,69(12)
C(2)—C(1)—C(6)	120,69(12)	C(4)—C(5)—C(6)	120,84(13)
O(2)—C(2)—C(1)	118,12(11)	C(1)—C(6)—C(5)	119,36(13)
O(2)—C(2)—C(3)	122,46(13)	O(4)—S(1)—C(7)	105,07(9)
C(1)—C(2)—C(3)	119,34(13)	O(4)—S(1)—C(8)	106,17(9)
O(3)—C(3)—C(2)	116,18(13)	C(7)—S(1)—C(8)	98,54(10)
O(3)—C(3)—C(4)	123,73(12)		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С пирогаллолом ДМСО образует комплекс состава ПГ:ДМСО = 1:1 (**I**), с таким же содержанием ДМСО, как в комплексе 1:1 гидрохинона (*пара*-дигидроксибензола) с ДМСО [1]. В отличие от ранее исследованных комплексов оксибензолов с ДМСО, комплекс **I** кристаллизуется в ацентричной пространственной группе $Pna2_1$.

По данным РСА, кристаллическая структура соединения **I** построена из молекул ПГ и ДМСО со всеми атомами в общих позициях. Асимметричная часть элементарной ячейки содержит по одной молекуле ПГ и ДМСО. Их строение с нумерацией атомов показано на рис. 1.

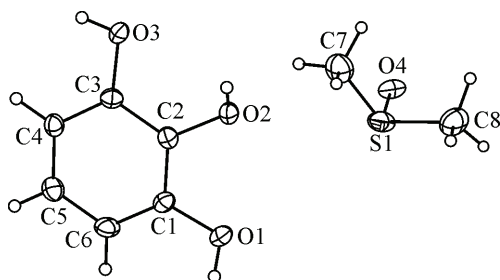
Геометрия молекул ПГ в соединении **I** обычная. Длины связей O—C, C—C и углы OCC, CCC находятся в интервалах 1,364(2)—1,372(2), 1,386(2)—1,397(2) Å и 115,55(13)—123,75(13)°, 119,34(13)—120,84(13)°, средние значения равны 1,368(2) и 1,391(2) Å, 119,97(13) и 120,00(13)°. Угол OCC с участием атомов O(*n*) (*n* = 1÷3) увеличен со стороны, в которую отклонен атом Н гидроксильной группы, вследствие отталкиваний Н···Н и Н···С; смежный угол OCC, напротив, уменьшен, разница составляет 8,20, 4,34 и 7,55° соответственно. Существенной разницы углов на атомах углерода, связанных с гидроксильными группами, и на остальных не наблюдается, первые находятся в интервале 119,33—120,69°, вторые — в интервале 119,36—120,84° со средними значениями 120,04 и 119,96° соответственно, с разницей между ними, составляющей всего 0,08°.

Атомы О и С молекулы ПГ фактически компланарны, среднеквадратичное отклонение плоскости равно 0,011 Å. Атомы водорода Н(*n*) (*n* = 1÷3) групп ОН отклоняются от вышеуказанных среднеквадратичных плоскостей на 0,313, 0,378, 0,081 Å. Это соответствует двугранным углам 24,6, -36,6 и -6,1° между плоскостями O(1)C(1)H(1), O(2)C(2)H(2), O(3)C(3)H(3) и плоскостью, проходящей через атомы О и С молекулы ПГ.

В молекуле ПГ наблюдается внутримолекулярная компонента бифуркатного взаимодействия O—Н···О: атом O(2) одной из групп ОН выступает как донор, образуя внутримолекулярную водородную связь (ВМВС) с атомом кислорода O(3) другой группы ОН. Параметры ВМВС следующие: O(2)···O(3) 2,734, O(2)—H(2) 0,72, H(2)···O(3) 2,49 Å, O(2)—H(2)···O(3) 103°. Приведенную величину ВМВС, согласно [6], можно охарактеризовать как среднюю. У атома O(1) атом водорода отклонен в другую сторону, что препятствует образованию еще одной ВМВС в молекуле ПГ.

Отметим, что в структуре исходного ПГ **II** также одна независимая молекула [7]. Ее геометрические характеристики таковы: длины связей O—C, C—C и углы OCC, CCC находятся в интервалах 1,38(1)—1,40(1), 1,39(1)—1,40(1) Å и 115,8(4)—123,5(4)°, 118,0(4)—122,0(4)°, средние значения равны 1,39(1) и 1,39(1) Å, 119,7(4) и 120,0(4)°. Угол OCC с участием атомов O(7), O(8) и O(9) увеличен со стороны, в которую отклонен атом Н гидроксильной группы; смежный угол OCC, напротив, уменьшен, разница составляет 3,1, 5,0 и 7,7° соответственно. Заметной дифференциации углов на атомах углерода, связанных с гидроксильными группами, и на остальных не наблюдается; первые находятся в интервале 119,8—121,2°, вторые — в интервале 118,0—122,0° со средними значениями 120,6 и 119,4° соответственно, с разницей между ними, составляющей 1,2°, что укладывается в 3σ.

В отличие от **I**, в молекуле ПГ в **II** наблюдаются две ВМВС. Внутримолекулярные компоненты бифуркатного взаимодействия O—Н···О с участием атомов O(7) и O(8) характеризуются



величинами O(7)—H(13)···O(8) 2,747(8), O(8)—H(14)···O(9) 2,745(8) Å, которые, согласно [6], можно охарактеризовать как средние. Удлинение длин ВМВС в **II** по сравнению с **I** не превышает 2σ. Атом O(9) не образует ВМВС.

Рис. 1. Строение молекул в структуре **I** с нумерацией атомов. Тепловые эллипсоиды с вероятностью 50 %

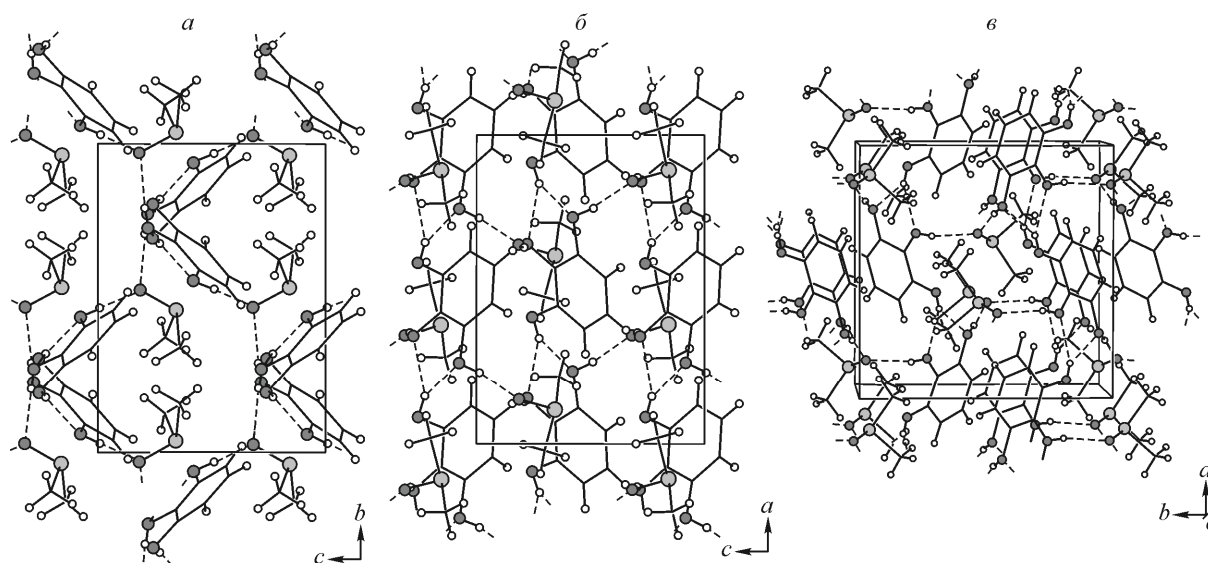


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле комплекса I. Проекция вдоль направлений [100] (а) и [010] (б), вид вдоль [001] (в). Водородные связи показаны штриховыми линиями

Кроме того, в структуре II наблюдаются еще три межмолекулярные водородные связи (ММВС) с участием атомов кислорода всех трех гидроксильных групп с длинами связей $O(9)\cdots H(15)\cdots O(7)'$ 2,710(8), $O(9)\cdots H(14)\cdots O(8)''$ 2,754, $O(7)\cdots H(13)\cdots O(8)'''$ 2,847(8) Å, причем при образовании ММВС атомы $O(7)$ и $O(8)$, выступая как доноры, осуществляют бифуркатное взаимодействие с разными соседними молекулами ПГ, а атом $O(9)$ выступает один раз как донор с атомом $O(7)'$ одной соседней молекулы ПГ, другой раз — как акцептор водородной связи от $O(8)''$ второй соседней молекулы ПГ. Величины первых двух ММВС, согласно [6], можно отнести к средним, последнюю — к слабым водородным связям.

В I длины связей S—C и углы CSO молекулы ДМСО немного уменьшены (на $\sim 0,02$ Å и на $\sim 1,1^\circ$), а длина двойной связи S=O и угол CSC немного увеличены (на $\sim 0,04$ Å и на $\sim 2,1^\circ$) по сравнению с геометрическими характеристиками кристаллического ДМСО [8]. Они фактически такие же, как в комплексе 1:1 ДМСО с гидрохиноном [1], и находятся в следующих интервалах: S—C 1,785(2)—1,786(2) Å (средн. 1,786 Å), угол CSO 105,07(9)—106,17(9)° (средн. 105,62(9)°), S=O 1,520(1) Å, угол CSC 98,5(1)°.

Упаковка молекул структуры I показана на рис. 2.

В отличие от II, молекулы ПГ в I связаны друг с другом ММВС как непосредственно, так и благодаря мостиковой функции молекул ДМСО (рис. 3, а). Непосредственная связь ПГ в I друг с другом с образованием ММВС осуществляется благодаря донорной функции только атома кислорода $O(3)$ одной гидроксильной группы. Параметры ММВС следующие: $O(3)\cdots O(1)$ ($1/2+x, 1/2-y, z$) 2,830, $O(3)\cdots H(3)$ 0,79, $H(3)\cdots O(1)$ 2,15 Å, $O(3)\cdots H(3)\cdots O(1)$ 145°; $O(3)\cdots O(2)$ ($x+1/2, -y+1/2, z$) 2,916, $O(3)\cdots H(3)$ 0,79, $H(3)\cdots O(2)$ 2,26 Å, $O(3)\cdots H(3)\cdots O(2)$ 141°. При образовании ММВС атом $O(3)$ осуществляет таким образом бифуркатное взаимодействие с соседней молекулой ПГ с образованием двух слабых водородных связей. Включение же в вышеуказанные ММВС атомов $O(1)$ и $O(2)$ исходной молекулы с атомом $O(3)$ второй соседней молекулы ПГ, уложенных по типу "голова к голове", приводит к образованию зигзагообразных цепей молекул ПГ, вытянутых вдоль направления [100]. Вторая соседняя молекула оказывается трансляционно идентичной первой соседней молекуле.

В ММВС с молекулами ДМСО задействованы атомы кислорода $O(1)$ и $O(2)$ двух гидроксильных групп. Уже упомянутый выше атом $O(2)$ группы OH молекулы ПГ выступает как донор, образуя, кроме ММВС, еще и среднюю ММВС $O\cdots H\cdots O$ с атомом кислорода соседней молекулы ДМСО. Атом $O(1)$ также образует среднюю ММВС с другой молекулой ДМСО. Пара-

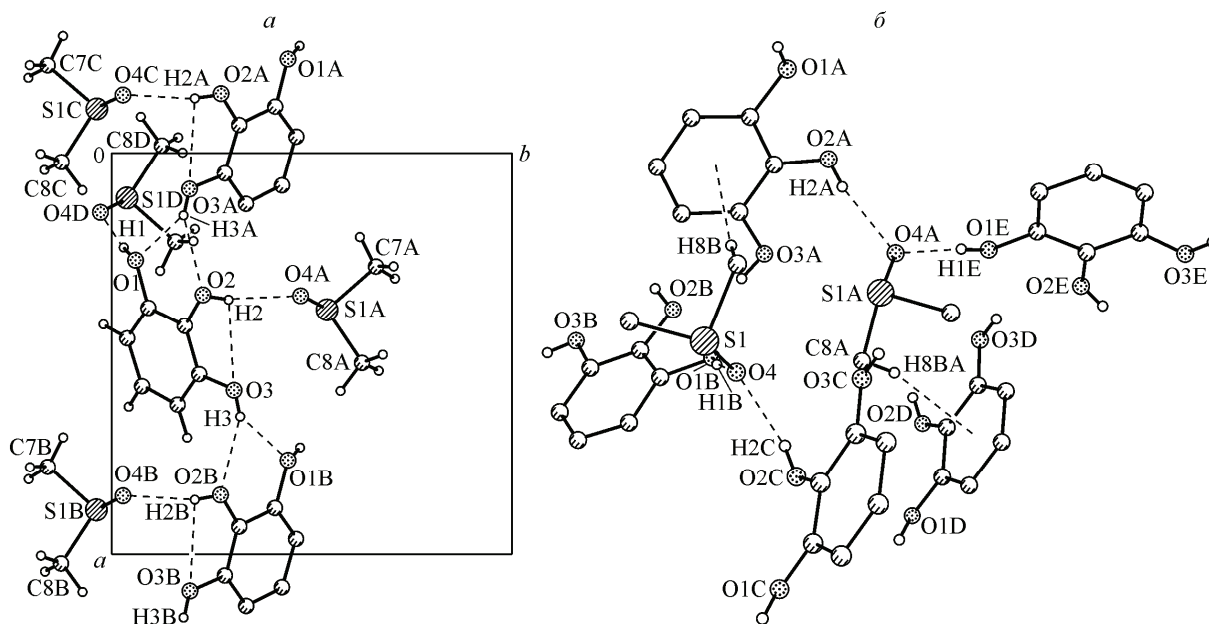


Рис. 3. Фрагменты структуры комплекса **I**, иллюстрирующие взаимодействия $O-H\cdots O$, приводящие к образованию зигзагообразных цепей в направлении $[100]$ (а), и взаимодействия $C-H\cdots \pi$ (б)

метры ММВС следующие: $O(2)\cdots O(4)$ ($1/2-x, 1/2+y, -1/2+z$) 2,687, $O(2)-H(2)$ 0,72, $H(2)\cdots O(4)$ 1,98 Å, $O(2)-H(2)\cdots O(4)$ 166°; $O(1)\cdots O(4)$ ($x, y, -1+z$) 2,650, $O(1)-H(1)$ 0,85, $H(1)\cdots O(4)$ 1,81 Å, $O(1)-H(1)\cdots O(4)$ 172°.

Атомы $O(1)'$, $O(2)'$, $O(4)$ лежат в одной плоскости, однако атомы $H(1')$ и $H(2)''$ выходят из нее (на 0,077 и 0,117 Å), причем по разные стороны, сумма валентных углов $S(1)O(4)H(n)$ ($n = 1, 2$) равна 357,3°.

Устойчивости структуры молекулярного комплекса **I** способствует дополнительное взаимодействие одной из Me-групп молекулы ДМСО с центроидом бензольного кольца молекулы ПГ типа $C-H\cdots \pi$ с параметрами: $C(8)\cdots \pi$ ($-1/2+x, 1/2-y, 1+z$) 3,846, $C(8)-H(8B)$ 0,97, $H\cdots \pi$ 2,90 Å, $C-H\cdots \pi(l)$ 165° (см. рис. 3, б).

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что пирогаллол образует с диметилсульфоксидом комплекс со стехиометрией 1:1 (**I**), кристаллизующийся в ацентричной пространственной группе. Структура **I** имеет супрамолекулярную архитектуру 3D типа, построенную на водородных связях $O-H\cdots O$ и $C-H\cdots \pi$. В структуре **I** водородные связи можно подразделить на следующие категории: две самые короткие ММВС $O-H\cdots O$ длиной 2,650 и 2,687 Å между двумя гидроксильными группами ПГ и атомом кислорода ДМСО; одна средняя ВМВС $O-H\cdots O$ длиной 2,734 Å между одной группой ОН молекулы ПГ и соседним атомом кислорода той же молекулы ПГ. Кроме того, наблюдаются две слабые ММВС (бифуркатная компонента) $O-H\cdots O$ длиной 2,830 и 2,916 Å между атомом кислорода третьей группы ОН молекул ПГ с атомами кислорода соседней молекулы ПГ, а также взаимодействие одной из двух Me-групп молекулы ДМСО с центроидом бензольного кольца молекулы ПГ типа $C-H\cdots \pi$ с контактом $H(8B)\cdots \pi$ 2,90 Å. В отличие от **I**, супрамолекулярная архитектура **II** основана на двух средних ММВС $O-H\cdots O$ длиной 2,710 и 2,754 Å и одной слабой длиной 2,847 Å, а две средние ВМВС $O-H\cdots O$ в **II** длиннее, чем в **I**, и равны 2,745 и 2,747 Å. Структура **I** имеет меньшую плотность (1,402 г/см³), чем структура ПГ **II**, для которой расчетное значение составляет 1,527 г/см³ (123 К). Структура **I** существенно отличается от таковой для комплекса аналогичной стехиометрии при замене пирогаллола на флороглуцин [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянская Т.М., Халдояниди К.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 340 – 346. *Polyanskaya T.M., Khaldoyanidi K.A.* // J. Struct. Chem. – 2008. – **49**, N 2. – P. 327 – 334.
2. Полянская Т.М., Халдояниди К.А., Смоленцев А.И. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 2. – С. 356 – 363. *Polyanskaya T.M., Khaldoyanidi K.A., Smolentsev A.I.* // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**, N 2. – P. 327 – 334.
3. Полянская Т.М., Халдояниди К.А., Смоленцев А.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 991 – 996. *Polyanskaya T.M., Khaldoyanidi K.A., Smolentsev A.I.* // J. Struct. Chem. – 2011. – **52**, N 5. – P. 964 – 969.
4. Cambridge Structural Database. Version 5.29. University of Cambridge, UK.
5. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
6. Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**, N 3. – P. 909 – 915.
7. Becker P., Brusset H., Gillier-Pandraud H. // C.R. Acad. Sc. Paris. – 1972. – **274**, N 11. – P. 1043 – 1046.
8. Martin D., Hauthal H.J. Dimethylsulfoxide. – Academie. Berlin: Verlag, 1971.