

УДК 541.64:548.737

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА ПИРОКАТЕХИНА  
И ЕГО КОМПЛЕКСА 2:1 С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ© 2010 Т.М. Полянская<sup>1\*</sup>, К.А. Халдояниди<sup>1,2\*</sup>, А.И. Смоленцев<sup>1</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 20 февраля 2009 г.

Установлена кристаллическая структура пирокатехина (*o*-дигидроксибензола) и его комплекса 2:1 с диметилсульфоксидом при  $T = 150$  К. Кристаллографические данные  $C_{14}H_{18}O_5S$ ,  $M = 298,37$ , система триклинная, пр. гр.  $P\bar{1}$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 7,7285(13)$ ,  $b = 9,9924(17)$ ,  $c = 10,3188(18)$  Å,  $\alpha = 89,963(4)$ ,  $\beta = 89,968(4)$ ,  $\gamma = 69,076(5)^\circ$ ,  $V = 744,3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,331$  г/см<sup>3</sup>,  $R1 = 0,048$ ;  $C_6H_6O_2$ ,  $M = 110,11$ , система моноклинная, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 9,8206(6)$ ,  $b = 5,5903(3)$ ,  $c = 10,4439(6)$  Å,  $\beta = 114,952(2)^\circ$ ;  $V = 519,85(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,407$  г/см<sup>3</sup>,  $R1 = 0,0289$ . В комплексе 2:1 молекулы объединены в супрамолекулярный ансамбль посредством водородных связей D—H...A (D = O, C; A = O, π); в пирокатехине — только O—H...O. Методом ДТА изучена фазовая диаграмма системы пирокатехин—диметилсульфоксид.

**Ключевые слова:** пирокатехин, дигидроксибензол, диметилсульфоксид, структура, монокристалл, диаграмма, молекулярный комплекс, межмолекулярное взаимодействие, водородная связь.

Несмотря на обилие химических объектов, содержащих водородную связь, единого взгляда на природу ее образования не существует. Известны лишь различные теоретические подходы к оценке причин возникновения водородной связи, учитывающие как электростатические (диполь-дипольные), так и значительно более слабые ассоциативные взаимодействия, при этом принимается во внимание, что дополнительная связь H...A в ассоциате D—H...A, безусловно, оказывает влияние и на химическую связь D—H [ 1 ].

В сложных системах, состоящих из разнородных атомов, следует рассматривать весь комплекс межчастичных взаимодействий, определяющих возможность реализации водородной связи в различных фазовых состояниях индивидуальных веществ.

Наличие протонодоноров и отрицательных зарядов на отдельных фрагментах молекул еще не гарантирует реализацию в системе водородной связи. Необходимы дополнительные условия, немаловажным из которых является комплементарность частиц (молекул), составляющих более крупный ансамбль в структуре комплекса.

Диметилсульфоксид (DMSO) и дигидроксибензола, в частности пирокатехин (PC), привлекают все большее внимание исследователей благодаря специфическим физико-химическим свойствам и находят широкое применение в промышленности, биологии и медицине [ 2—4 ].

Наличие сульфоксидной группы и высокая полярность молекулы обуславливают склонность DMSO к образованию водородной связи с протонодонорными соединениями [ 3 ].

\* E-mail: polyan42@mail.ru, khald@niic.nsc.ru

Ранее нами в системе DMSO—гидрохинон было установлено образование молекулярного комплекса (1:1), в котором водородная связь осуществляется как непосредственно между электроотрицательными атомами кислорода и электроположительными атомами водорода, так и сравнительно слабыми взаимодействиями между  $\pi$ -системой бензольного кольца и атомами водорода метильных групп DMSO [ 4 ].

Ожидалось, что различное положение гидроксильных групп в дигидроксibenзолах скажется как на составе реализующихся в системах с DMSO комплексов, так и на их структурных особенностях, что следует также из химических свойств изомеров дигидроксibenзола [ 5 ].

В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [ 6 ] содержится информация о кристаллической структуре пирокатехина и его некоторых комплексов (около 40 ссылок), однако отсутствуют данные о строении комплекса с DMSO.

Цель настоящей работы — изучение фазовой диаграммы системы PC—DMSO, установление состава промежуточного соединения **I**, изыскание оптимальных путей выращивания его монокристаллов для последующего определения кристаллической структуры в сопоставлении со структурой исходного пирокатехина **II**. Имеющиеся публикации по **II** содержат данные, полученные в стандартных условиях (278 К) [ 8—10 ]. Данные частного сообщения (CATCOL13) [ 6 ] получены при температуре 100 К.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в случае с гидрохиноном, пирокатехин тщательно очищали от возможных примесей десублимацией в кварцевом сосуде. Несмотря на многочисленные сведения в литературе о нестабильности дигидроксibenзолов по отношению к воздействию на них дневного света, полученные прозрачные бесцветные кристаллы оказались весьма устойчивыми. Хранение на свету в течение длительного времени (экспозиция 2 года) не привело к каким-либо заметным изменениям их цвета. Следовательно, указания об изменении окраски дигидроксibenзолов обусловлены возможными незначительными примесями и соответствующими дефектами структуры кристаллических образований. DMSO, предварительно высушенный окисью кальция, подвергали перегонке над гидридом кальция. Тoluол также очищали перегонкой.

Методика эксперимента, связанная с получением образцов системы PC—DMSO для последующего исследования их методом дифференциально-термического анализа (ДТА), подробно описана в [ 4 ].

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором при температуре 150 К по стандартной методике ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\phi$ -сканирование). Поглощение учтено эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [ 7 ]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для атомов Н) приближении по комплексу программ SHELXTL [ 7 ]. Атомы Н локализованы из разностных синтезов Фурье. Основные кристаллографические характеристики соединений **I** и **II**, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структур приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы во фрагментах структуры **I** приведены в табл. 2 и 3, в исходном PC **II** — в табл. 4.

Данные по структурам **I** и **II** депонированы в [ 6 ] (CCDC 705742 и 705741), необходимые сведения можно получить по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и в случае с гидрохиноном, в изученной системе PC—DMSO плавление образца, обогащенного PC, при сравнительно высоких температурах сопровождалось появлением окраски, что, возможно, вызвано образованием в расплаве комплексов с переносом заряда — явление, характерное для комплексов DMSO с протонодонорными соединениями [ 3 ]. При концентрациях DMSO свыше 50 мол.% образовывались вязкие, некристаллизующиеся массы.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структур  $2[C_6H_4(OH)_2 \cdot (CH_3)_2SO]$  I и  $C_6H_4(OH)_2$  II

Брутто-формула	$C_{14}H_{18}O_5S$	$C_6H_6O_2$
Молекулярный вес	298,34	110,11
Температура, К	150(2)	150(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Кристаллическая сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	$a = 7,7285(13)$ , $\alpha = 89,963(4)$ , $b = 9,9924(17)$ , $\beta = 89,968(4)$ , $c = 10,3188(18)$ , $\gamma = 69,076(4)$	$a = 9,8206(6)$ , $b = 5,5903(3)$ , $c = 10,4439(6)$ , $\beta = 114,952(2)$
Объем, Å <sup>3</sup>	744,3(2)	519,85(5)
Z	2	4
Плотность (расчет.), г/см <sup>3</sup>	1,331	1,407
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	0,233	0,106
F(000)	316	232
Размеры кристалла, мм	0,46 × 0,06 × 0,04	0,20 × 0,18 × 0,16
Область сбора данных по $\theta$ , град.	1,97—25,68	2,39—25,68
Интервалы индексов отражений	$-5 \leq h \leq 8$ , $-11 \leq k \leq 12$ , $-12 \leq l \leq 12$	$-11 \leq h \leq 11$ , $-6 \leq k \leq 6$ , $-11 \leq l \leq 12$
Полнота сбора данных по $\theta$ , %	82,6	98,0
Измерен. / независ. рефлексов	4154 / 2342 [ $R(\text{int}) = 0,0315$ ]	3272 / 964 [ $R(\text{int}) = 0,0117$ ]
N рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1721	874
N уточнявшихся параметров	253	97
Трансмиссия	0,9004—0,9907	0,9791—0,9832
Метод уточнения	Полноматричный на основе $F^2$	Полноматричный на основе $F^2$
Добротность уточнения по $F^2$	0,953	1,109
Заключительный R-фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0480$ , $wR2 = 0,1340$	$R1 = 0,0289$ , $wR2 = 0,0827$
R-фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,0716$ , $wR2 = 0,1261$	$R1 = 0,0323$ , $wR2 = 0,0811$
Остаточные пики на разност. синтезе, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,25 и -0,33	0,20 и -0,18
Номер депозита CCDC	705742	705741

Построением треугольника Таммана (рис. 1) по данным ДТА достоверно установлено образование в системе инконгруэнтно плавящегося при 62 °С комплекса PC:DMSO = 2:1 (I). Попытки получить промежуточное соединение с большим содержанием DMSO путем добавления

Т а б л и ц а 2

Длины связей  $d$ , Å в структуре I

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
O(1)—C(1)	1,376(3)	C(3)—C(4)	1,385(4)	C(7)—C(8)	1,401(4)	C(11)—C(12)	1,397(5)
O(2)—C(2)	1,377(3)	C(4)—C(5)	1,390(4)	C(7)—C(12)	1,386(4)	S(1)—O(5)	1,526(2)
C(1)—C(2)	1,405(4)	C(5)—C(6)	1,386(5)	C(8)—C(9)	1,377(5)	S(1)—C(13)	1,780(3)
C(1)—C(6)	1,380(4)	O(3)—C(7)	1,366(4)	C(9)—C(10)	1,384(4)	S(1)—C(14)	1,787(4)
C(2)—C(3)	1,379(4)	O(4)—C(8)	1,372(3)	C(10)—C(11)	1,383(5)		

Т а б л и ц а 3

Валентные углы  $\omega$ , град. в структуре I

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
O(1)—C(1)—C(2)	121,4(2)	C(4)—C(5)—C(6)	119,8(3)	C(8)—C(9)—C(10)	119,5(3)
O(1)—C(1)—C(6)	119,1(2)	C(1)—C(6)—C(5)	120,3(3)	C(9)—C(10)—C(11)	121,0(3)
C(2)—C(1)—C(6)	119,5(3)	O(3)—C(7)—C(8)	116,0(2)	C(10)—C(11)—C(12)	119,5(3)
O(2)—C(2)—C(1)	115,1(2)	O(3)—C(7)—C(12)	124,6(2)	C(7)—C(12)—C(11)	120,1(3)
O(2)—C(2)—C(3)	124,6(2)	C(8)—C(7)—C(12)	119,4(3)	O(5)—S(1)—C(13)	105,46(17)
C(1)—C(2)—C(3)	120,3(2)	O(4)—C(8)—C(7)	119,4(3)	O(5)—S(1)—C(14)	104,67(17)
C(2)—C(3)—C(4)	119,7(3)	O(4)—C(8)—C(9)	120,0(3)	C(13)—S(1)—C(14)	98,65(9)
C(3)—C(4)—C(5)	120,4(3)	C(7)—C(8)—C(9)	120,6(3)		

Т а б л и ц а 4

Длины связей  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в структуре II

Связь	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
O(1)—C(1)	1,3753(13)	C(2)—C(3)	1,3843(15)	O(1)—C(1)—C(2)	121,14(9)	C(1)—C(2)—C(3)	119,72(10)
O(2)—C(2)	1,3761(13)	C(3)—C(4)	1,3893(16)	O(1)—C(1)—C(6)	118,78(9)	C(2)—C(3)—C(4)	120,21(10)
C(1)—C(2)	1,3920(15)	C(4)—C(5)	1,3837(17)	C(2)—C(1)—C(6)	120,05(10)	C(3)—C(4)—C(5)	119,99(11)
C(1)—C(6)	1,3844(15)	C(5)—C(6)	1,3890(16)	O(2)—C(2)—C(1)	117,04(9)	C(4)—C(5)—C(6)	119,95(10)
				O(2)—C(2)—C(3)	123,23(9)	C(1)—C(6)—C(5)	120,07(10)

его избытка к толуольному раствору комплекса I не увенчались успехом — образовывались вязкие некристаллизующиеся массы.

РС менее склонен к самоассоциации по сравнению с другими изомерами, что обусловлено в значительной мере стерическими факторами. Полагают, что более прочные водородные связи должны образовывать системы с линейными межмолекулярными связями [1]. Наши экспериментальные данные свидетельствуют (смотри ниже), что *орто*- и *пара*-изомеры образуют почти линейные межмолекулярные связи с DMSO, в то время как для случая с резорцином отклонения от линейности, вероятно, более существенны. Косвенным свидетельством в пользу этого предположения может служить тот факт, что из сульфоксидных растворов резорцина (*мета*-дигидроксибензол) не удалось выделить ни твердой фазы исходного компонента (резорцина), ни каких-либо промежуточных фаз — образовывались лишь жидкие кристаллы (мезофазы).

Таким образом, с *орто*-дигидроксибензолом DMSO образует комплекс состава РС: DMSO = 2:1, с меньшим содержанием DMSO по сравнению с комплексом 1:1 гидрохинона (*пара*-дигидроксибензол) с DMSO [4].

По данным РСА, кристаллическая структура соединения I построена из молекул РС и DMSO в соотношении 2:1 со всеми атомами в общих позициях. Симметрично независимая часть элементарной ячейки содержит две молекулы РС (1 и 2) и одну молекулу DMSO. Их строение с нумерацией атомов показано на рис. 2.

Геометрия молекул РС в соединении I обычная. Длины связей O—C, C—C и углы OCC, CCC находятся в интерва-

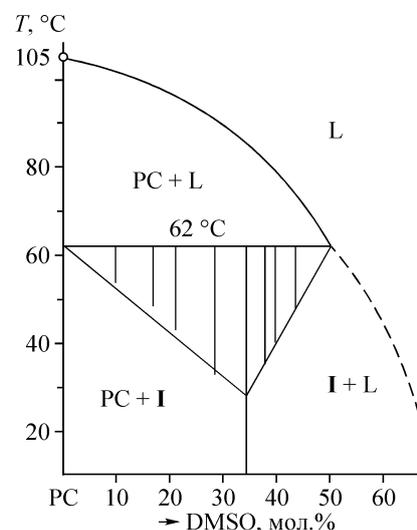


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы РС—DMSO, I — комплекс 2РС·DMSO, штриховая линия — некристаллизующиеся составы

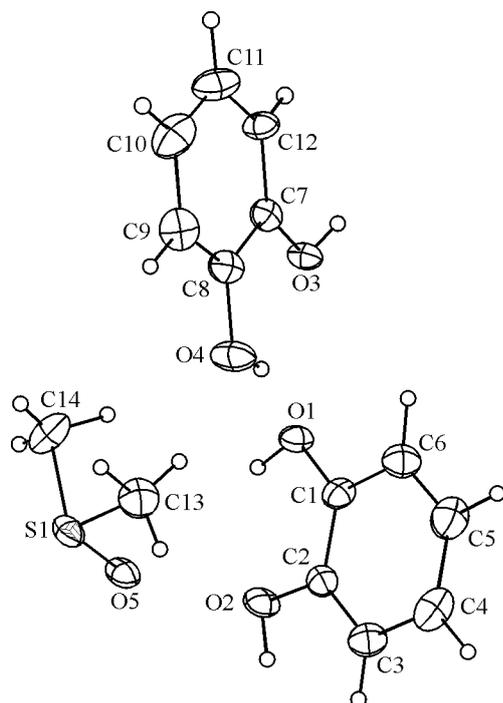


Рис. 2. Строение молекул в структуре комплекса **I** с нумерацией атомов. Тепловые эллипсоиды с 50%-й вероятностью

лах 1,366(4)—1,377(3), 1,377(5)—1,405(4) Å и 115,1(2)—124,6(2), 119,4(3)—121,0(3)°, средние значения равны 1,373(3) и 1,388(4) Å, 120,0(2) и 120,0(3)°. Угол OCC на атомах O(*n*) (*n* = 1—3) (особенно для *n* = 2 и 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 2,3, 9,5 и 8,6° соответственно. Только на атоме O(4) разница обоих углов не превышает двух стандартных отклонений. В каждой из молекул наблюдается внутримолекулярная компонента бифуркатного взаимодействия O—H(W)...O: атомы O(1) и O(4) одной из групп OH каждой молекулы PC выступают как доноры, образуя внутримолекулярную водородную связь (ВМВС) с атомом кислорода другой группы OH. Параметры ВМВС следующие: O(1)...O(2) 2,707, O(1)—H(1W) 0,88, H(1W)...O(2)

2,21 Å, O(1)—H(1W)...O(2) 115°; O(4)...O(3) 2,673, O(4)—H(4w) 0,83, H(4W)...O(3) 2,24 Å, O(4)—H(4W)...O(3) 112°. Приведенные величины, согласно [ 11 ], можно охарактеризовать как средние.

Атомы O и C молекул PC 1 и 2 фактически компланарны, среднеквадратичные отклонения плоскостей равны 0,004 и 0,008 Å соответственно. Атомы водорода H(*n*W) (*n* = 1—4) групп OH отклоняются от вышеуказанных среднеквадратичных плоскостей на 0,095, 0,222, 0,234 и 0,014 Å. Это соответствует двугранным углам 7,2 и 14,8° между плоскостями O(1)C(1)H(1W), O(2)C(2)H(2W) и плоскостью, проходящей через атомы O и C молекулы PC 1, и углам 18,0 и 1,3° между плоскостями O(3)C(7)H(3W), O(4)C(8)H(4W) и плоскостью, проходящей через атомы O и C молекулы PC 2 соответственно.

Отметим, что в структуре исходного PC **II** одна независимая молекула, атомы O и C в ней также фактически компланарны, среднеквадратичное отклонение плоскости равно 0,012 Å. Атомы водорода H(1) и H(2) групп OH отклоняются от вышеуказанной среднеквадратичной плоскости на 0,002 и –0,149 Å. Это соответствует двугранным углам 3,3 и 11,0° между плоскостями O(1)C(1)H(1), O(2)C(2)H(2) и плоскостью, проходящей через атомы O и C молекулы PC. Что касается геометрических характеристик молекулы PC в соединении **II**, замечен менее значительный разброс длин связей O—C, C—C и углов OCC, CCC: они находятся в интервалах 1,375(1)—1,376(1), 1,3837(17)—1,3920(15) Å и 117,04(9)—123,23(9)°, 119,7(1)—120,2(1)°, средние значения равны 1,3753(13) и 1,3871(16) Å, 120,05(9) и 120,0(1)°. Угол OCC на атомах O(1) и O(2) увеличен со стороны, в которую отклонен атом Н гидроксильной группы; смежный угол OCC, напротив, уменьшен, разница составляет 2,36 и 6,19° соответственно.

В молекуле PC в **II** наблюдаемая внутримолекулярная компонента бифуркатного взаимодействия O—H...O имеет следующие параметры ВМВС: O(1)...O(2) 2,730, O(1)—H(1) 0,84, H(1)...O(2) 2,30 Å, O(1)—H(1)...O(2) 112°. Приведенные величины, согласно [ 11 ], можно охарактеризовать как средние. В **II** ВМВС длиннее, чем в **I**.

В **I** длины связей S—C и углы CSO молекулы DMSO немного уменьшены (на  $\sim 0,03$  Å и на  $\sim 1,6^\circ$ ), а длина двойной связи S=O и угол CSC немного увеличены (на  $\sim 0,3$  Å и на  $\sim 2,3^\circ$ ) по сравнению с геометрическими характеристиками кристаллического DMSO [2]. Указанные параметры фактически такие же, как в комплексе 1:1 DMSO с гидрохиноном [4] и находятся

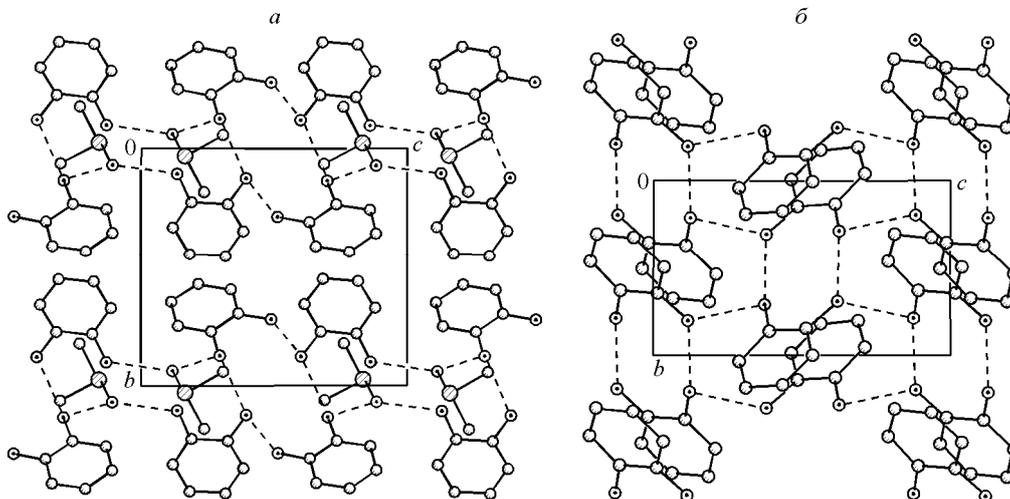


Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллах комплекса **I** (а) и пирокатехине **II** (б), проекции вдоль направления [100]. Атомы водорода опущены

в следующих интервалах: S—C 1,780(3)—1,787(4) Å (среднее 1,783 Å), CSO 104,67(17)—105,46(17)° (среднее 105,07°), S=O 1,526(2) Å, угол CSC 98,65(19)°.

Упаковка молекул в структурах **I** и **II** показана на рис. 3.

Молекулы PC в **II** непосредственно связаны друг с другом межмолекулярными водородными связями (ММВС) (рис. 4, а, б) со следующими параметрами ММВС: O(1)...O(2) (1-x, -y, -z) 2,788, O(1)—H(1) 0,84, H(1)...O(2) 2,05 Å, O(1)—H(1)...O(2) 145°; O(2)...O(1) (x+1/2, -y+1/2, z+1/2) 2,779, O(2)—H(2) 0,84, H(2)...O(1) 1,95 Å, O(2)—H(2)...O(1) 167°. Последние ММВС с участием атома H(2) объединяют молекулы PC в цепи, параллельные направлению [101], а первые с участием атома H(1) связывают соседние цепи друг с другом.

В отличие от **II**, молекулы PC в **I** связаны друг с другом ММВС как непосредственно, так и благодаря мостиковой функции молекул DMSO (рис. 5, а, б). Уже упомянутые выше атомы O(1) и O(4) групп OH молекул PC выступают как доноры, образуя, кроме ВМВС, еще и слабые ММВС O—H(W)...O с атомом кислорода соседней молекулы PC. Параметры ММВС следующие: O(1)...O(3) (1-x, -y, 1-z) 2,829, O(1)—H(1W) 0,88, H(1W)...O(3) 2,02 Å, O(1)—H(1W)...O(3) 152°; O(4)...O(1) 2,884, O(4)—H(4W) 0,83, H(4W)...O(1) 2,15 Å, O(4)—H(4W)...O(1) 147°.

Атомы O(2) и O(3) второй группы OH каждой молекулы PC выступают также как доноры, формируя прочные ММВС O—H(W)...O с атомом кислорода молекулы DMSO со следующими параметрами: O(2)...O(5) (1-x, -y, -z) 2,657, O(2)—H(2W) 0,92, H(2W)...O(5) 1,75 Å, O(2)—H(2W)...O(5) 170°; O(3)...O(5) (1-x, -y, 1-z) 2,639, O(3)—H(3W) 0,86, H(3W)...O(5) 1,79 Å, O(3)—H(3W)...O(5) 169°. Атомы O(2)', O(3)' и O(5) лежат в одной плоскости, однако, атомы H(nW) (n = 2, 3) значительно выходят из нее (на 0,104 и 0,075 Å), причем по разные стороны, сумма валентных углов S(1)O(5)H(nW) (n = 2, 3) равна 358,1°.

Молекулы соединения **I** связаны посредством ММВС  $O-H(W)...O$  в зигзагообразные цепочки вдоль оси  $c$  с чередованием их в независимом звене в последовательности  $PC1-PC2-DMSO-PC1 \dots$  (см. рис. 5, *a*).

Устойчивости структуры молекулярного комплекса **I** способствуют дополнительные взаимодействия метильных групп молекулы DMSO с центроидами бензольных колец обеих молекул PC типа  $C-H...π$  с параметрами:  $C(13)...π(1)$  ( $1+x, y, z$ ) 3,528,  $C(13)-H(13C)$  0,98,  $H...π(1)$  2,63 Å,  $C-H...π(1)$  153°;  $C(14)...π(2)$  ( $2-x, -y, 1-z$ ) 3,513,  $C(14)-H(14C)$  0,90,  $H...π(2)$  2,67 Å,  $C-H...π(2)$  156° (см. рис. 5, *б*).

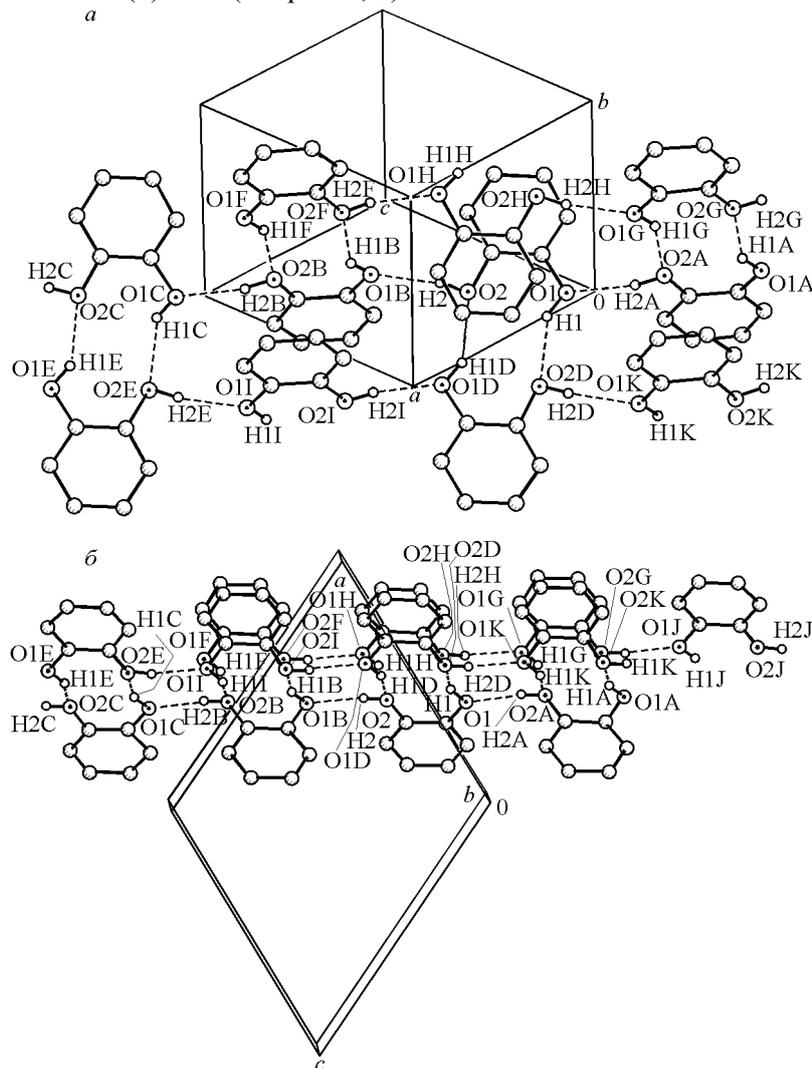


Рис. 4. Фрагменты структуры **II**, иллюстрирующие межмолекулярные взаимодействия  $O-H...O$ , приводящие к образованию зигзагообразных цепей молекул пирокатехина в направлении  $[101]$  (*a, б*), уложенных по типу "голова к голове" (показаны штриховыми линиями)

Все типы перечисленных выше межмолекулярных взаимодействий способствуют образованию супрамолекулярной архитектуры комплекса **I**.

