

УДК 541.64:548.737

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА
КОМПЛЕКСА 1:1 ФЛОРОГЛЮЦИНА С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ**

© 2011 Т.М. Полянская*, К.А. Халдояниди*, А.И. Смоленцев

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 2 ноября 2010 г.*

Изучена фазовая диаграмма системы флороглюцин (1,3,5-триоксibenзол) — диметилсульфоксид. Установлено образование в системе молекулярного комплекса 1:1 флороглюцина с диметилсульфоксидом и определена его кристаллическая структура. Кристаллографические данные $C_8H_{12}O_4S$, $M = 204,24$, система моноклиная, пр. гр. $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки: $a = 9,0345(2)$, $b = 9,6895(3)$, $c = 10,9960(3)$ Å, $\beta = 98,865(1)^\circ$, $V = 951,09(4)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,426$ г/см³, $R1 = 0,0283$, $T = 150$ К. Молекулы объединены в супрамолекулярный ансамбль посредством водородных связей $O-H \cdots O$.

Ключевые слова: флороглюцин, диметилсульфоксид, структура, монокристалл, диаграмма, молекулярный комплекс, межмолекулярное взаимодействие, водородная связь.

Диметилсульфоксид (DMSO) и оксibenзолы привлекают все большее внимание исследователей благодаря специфическим физико-химическим свойствам и широкому применению в промышленности, биологии и медицине [1, 2]. Обнаружено, в частности, что флороглюцин (PHL) обладает бактерицидными свойствами [2, с. 202].

Ранее нами в системах гидрохинон—DMSO и пирокатехин—DMSO установлено образование молекулярных комплексов 1:1 и 2:1 с супрамолекулярной архитектурой, основанной на водородных связях $D-H \cdots A$ ($D = O, C$; $A = O, \pi$), в том числе на относительно слабых взаимодействиях между π -системой бензольного кольца и атомами водорода метильных групп DMSO [3, 4]. Увеличение числа оксигрупп при бензольном кольце приводит к существенному возрастанию pK диссоциации, что, казалось, должно привести к очевидному затруднению при формировании водородной связи. Отметим, однако, что энергия образования водородной связи не строго, а лишь в общих чертах коррелирует со шкалой кислотности (основности), поскольку образование H-комплекса не связано непосредственно с протолизом. Поэтому, несмотря на возрастание pK диссоциации с увеличением числа гидроксильных групп в оксibenзолах, H-комплексы, тем не менее, могут реализоваться. В связи с этим нами изучена система флороглюцин—диметилсульфоксид с целью установления состава и структуры образующихся в системе молекулярных комплексов.

В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [5] содержится информация о кристаллической структуре PHL при комнатной температуре и при 105 К и его некоторых комплексов (более 30 ссылок), однако отсутствуют данные о строении комплекса с DMSO.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

DMSO очищали по методике, описанной в [6]. PHL в процессе вакуум-термической разгонки подвергался значительному разложению. Поэтому исходный продукт очищали по следующей разработанной нами методике: исходный коричневатый продукт высушивали при 100—120 °С, затем растворяли в ацетоне и к полученному окрашенному раствору прибавляли толуол, после чего раствор нагревали до 35—40 °С. Выпавший из раствора бурый осадок коагулировавших примесей отфильтровывали. После отгонки растворителей получали белый порошок флороглуцина. Термический анализ образцов системы проводили по методике, описанной в [6].

Монокристаллы выращивали из раствора PHL в DMSO с добавлением индифферентных растворителей (бензола, толуола). Растворы выдерживали в течение нескольких месяцев попеременно при положительных (20—25 °С) и низких (–5 — –10 °С) температурах. Полученные монокристаллические образцы I представляли собой бесцветные прозрачные кристаллы.

РСА монокристаллов I проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К по стандартной методике (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ -сканирование). Поглощение учтено эмпирически, с учетом интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры [C₆H₃(OH)₃][(CH₃)₂SO]

Брутто-формула	C ₈ H ₁₂ O ₄ S
Молекулярный вес	204,24
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Кристаллическая сингония	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	<i>a</i> = 9,0345(2), <i>b</i> = 9,6895(3), <i>c</i> = 10,9960(3), β = 98,865(1)
Объем, Å ³	951,09(4)
<i>Z</i>	4
Плотность (расчет.), г/см ³	1,426
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,320
<i>F</i> (000)	316
Размеры кристалла, мм	0,46×0,06×0,04
Область сбора данных по θ , град.	1,97—25,68
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 11$
Полнота сбора данных по θ , %	99,7
Измерен. / независ. рефлексов	8458 / 2783 [<i>R</i> (int) = 0,0195]
Число рефлексов $I > 2\sigma(I)$	2391
Число уточнявшихся параметров	166
Трансмиссия	0,9329—0,9687
Метод уточнения	Полноматричный на основе <i>F</i> ²
Добротность уточнения по <i>F</i> ²	1,061
Заключительный <i>R</i> -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	<i>R</i> 1 = 0,0283, <i>wR</i> 2 = 0,0349
<i>R</i> -фактор (по всему массиву)	<i>R</i> 1 = 0,0783, <i>wR</i> 2 = 0,0810
Остаточные пики на разност. синтезе, e·Å ⁻³	0,44 и –0,24
Номер депозита CCDC	798706

Т а б л и ц а 2

Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре $[C_6H_3(OH)_3][(CH_3)_2SO]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
O(1)—C(1)	1,3691(11)	C(1)—C(6)	1,3919(14)	C(5)—C(6)	1,3926(14)
O(2)—C(3)	1,3632(13)	C(2)—C(3)	1,3941(14)	S(1)—O(4)	1,5195(8)
O(3)—C(5)	1,3662(12)	C(3)—C(4)	1,3948(14)	S(1)—C(7)	1,7844(12)
C(1)—C(2)	1,3908(14)	C(4)—C(5)	1,3915(15)	S(1)—C(8)	1,7802(14)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)—C(1)—C(2)	116,95(9)	O(2)—C(3)—C(4)	122,09(9)	C(4)—C(5)—C(6)	121,70(9)
O(1)—C(1)—C(6)	121,33(9)	C(2)—C(3)—C(4)	120,95(10)	C(1)—C(6)—C(5)	118,15(9)
C(2)—C(1)—C(6)	121,70(9)	C(3)—C(4)—C(5)	118,71(9)	O(4)—S(1)—C(7)	104,99(5)
C(1)—C(2)—C(3)	118,77(9)	O(3)—C(5)—C(4)	122,07(9)	O(4)—S(1)—C(8)	105,30(7)
O(2)—C(3)—C(2)	116,96(9)	O(3)—C(5)—C(6)	116,23(9)	C(7)—S(1)—C(8)	98,59(7)

полноматричным МНК в анизотропно-изотропном (для атомов Н) приближении по комплексу программ SHELXTL [7]. 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.

Данные по структуре **I** депонированы в [5] (CCDC 798706), необходимые сведения можно получить по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения системы PHL—DMSO методом термического анализа представлены на рис. 1. Данные по построению треугольника Таммана указывают на формирование в системе конгруэнтно плавящегося молекулярного соединения PHL с DMSO состава 1:1 (**I**), что было в дальнейшем подтверждено результатами PCA монокристаллических образцов.

Таким образом, флороглюцин PHL образует с DMSO комплекс **I** с таким же содержанием DMSO, как в комплексе гидрохинона (*para*-диоксибензола) с DMSO [3].

По данным PCA, кристаллическая структура соединения **I** построена из молекул PHL и DMSO в соотношении 1:1 со всеми атомами в общих позициях. Асимметричная часть элементарной ячейки содержит по одной молекуле PHL и DMSO. Их строение с нумерацией атомов показано на рис. 2.

Геометрия молекул PHL в соединении **I** обычная. Длины связей O—C, C—C и углы OCC, CCC находятся в интервалах 1,363(1)—1,369(1), 1,391(1)—1,395(1) Å и 116,23(9)—122,09(9)°, 118,15(9)—121,70(9)°, средние значения равны 1,366(2) и 1,393(1) Å, 119,27(9) и 120,00(9)°. 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 4,38, 5,84 и 5,13° соответственно. Углы на атомах углерода, связанных с гидроксильными груп-

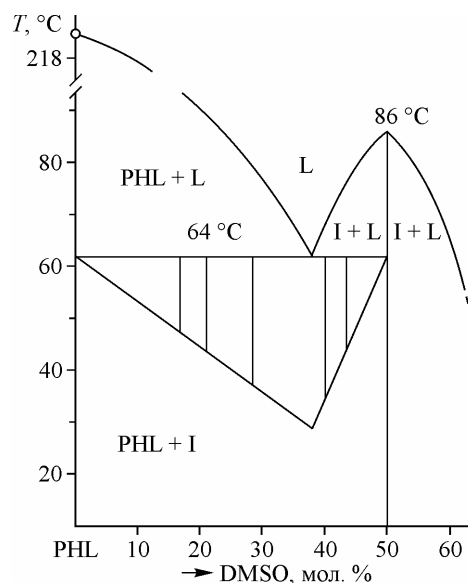


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы PHL—DMSO.

I — комплекс PHL·DMSO, штриховая линия — некристаллизующиеся составы

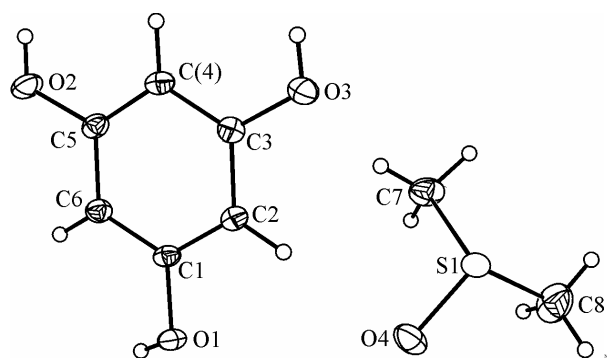


Рис. 2. Строение молекул в структуре I с нумерацией атомов. Тепловые эллипсоиды с вероятностью 50 %

Атомы O и C молекулы PHL в соединении I фактически компланарны, среднеквадратичное отклонение плоскости равно 0,014 Å. Атомы водорода H(*n*) (*n* = 1—3) групп OH отклоняются от вышеуказанной среднеквадратичной плоскости на 0,219, 0,080, –0,136 Å. Это соответствует двугранным углам 19,4, 18,0 и 12,5° между плоскостями O(1)C(1)H(1), O(2)C(3)H(2), O(3)C(5)H(3) и плоскостью, проходящей через атомы O и C молекулы PHL.

Отметим, что в структуре исходного PHL II одна независимая плоская молекула, имеющая приблизительно точечную симметрию D_{3h} (105 K) [8] со следующими геометрическими характеристиками: длины связей O—C, C—C и углы OCC, CCC находятся в интервалах 1,371(2)—1,381(2), 1,388(2)—1,395(2) Å и 116,4(1)—121,7(1)°, 118,1(1)—121,9(1)°, средние значения равны 1,375(2) и 1,391(2) Å, 119,1(1) и 120,0(1)°. Угол OCC с участием атомов O(1), O(2), O(3) увеличен со стороны, в которую отклонен атом H гидроксильной группы; смежный угол OCC, напротив, уменьшен, разница составляет 3,86, 3,57 и 5,31° соответственно. Углы на атомах углерода, связанных с OH-группами, и на остальных заметно дифференцированы: первые находятся в интервале 121,67—121,90°, вторые — в интервале 118,05—118,27° со средними значениями 121,81 и 118,18° соответственно, с разницей между ними, составляющей 3,63°.

В I длины связей S—C и углы CSO молекулы DMSO находятся в следующих интервалах: S—C 1,780(1)—1,784(1) Å (среднее 1,782 Å), CSO 104,99(5)—105,30(7)° (среднее 105,16°), S=O 1,5195(8) Å, угол CSC 98,59(7)°. Длина связи S—C и углы CSO немного уменьшены (на ~0,03 Å и на ~1,6°), а длина двойной связи S=O и угол CSC немного увеличены (на ~0,04 Å и на ~2,2°) по сравнению с геометрическими характеристиками кристаллического DMSO [1].

Упаковка молекул структуры I показана на рис. 3.

Молекулы PHL в I связаны друг с другом межмолекулярными водородными связями (ММВС) как непосредственно, так и благодаря мостиковой функции молекул DMSO (см. рис. 3). Атом O(3) группы OH молекулы PHL выступает как донор, образуя ММВС O—H···O с атомом кислорода соседней молекулы PHL. Параметры ММВС следующие: O(3)···O(1) (–1/2+x, 1/2–y, –1/2+z) 2,753, O(3)—H(3) 0,83, H(3)···O(1) 1,96 Å, O(3)—H(3···O(1)) 159°. Атом O(1)' в этой связи выступает как акцептор.

Атомы O(1) и O(2) двух других групп OH каждой молекулы PHL выступают тоже как доноры, формируя ММВС O—H···O с атомом кислорода молекулы DMSO со следующими параметрами: O(1)···O(4) (1–x, 1–y, 1–z) 2,649, O(1)—H(1) 0,81, H(1)···O(4) 1,85 Å, O(1)—H(1)···O(4) 171°; O(2)···O(4) (–1/2+x, 1/2–y, –1/2+z) 2,772, O(2)—H(2) 0,85, H(2)···O(4) 1,92 Å, O(2)—H(2)···O(4) 177°. Атомы O(1)', O(2)', O(4) лежат в одной плоскости, однако атомы H(1)' и H(2)' выходят из нее по одну сторону (на 0,083 и 0,017 Å), сумма валентных углов на O(4) равна 357,8°. По длинам связей все три ММВС можно отнести к средним [9].

Заметим, что в II молекулы PHL непосредственно связаны друг с другом тремя ММВС со следующими параметрами: O(1)···O(3) (x–1/2, –y+3/2, –z+1) 2,743, O(1)—H(1) 0,83, H(1)···O(2) 1,94 Å, O(1)—H(1)···O(2) 164°; O(2)···O(1) (x+1/2, –y+1/2, –z+1) 2,743, O(2)—H(2) 0,79, H(2)···O(1) 1,97 Å, O(2)—H(2)···O(1) 169°; O(3)···O(2) (–x+2, y+1/2, –z+1/2) 2,709, O(3)—H(3) 0,86, H(3)···O(2) 1,85 Å, O(3)—H(3)···O(2) 173°. По длинам связей все три ММВС можно отнести к средним [9].

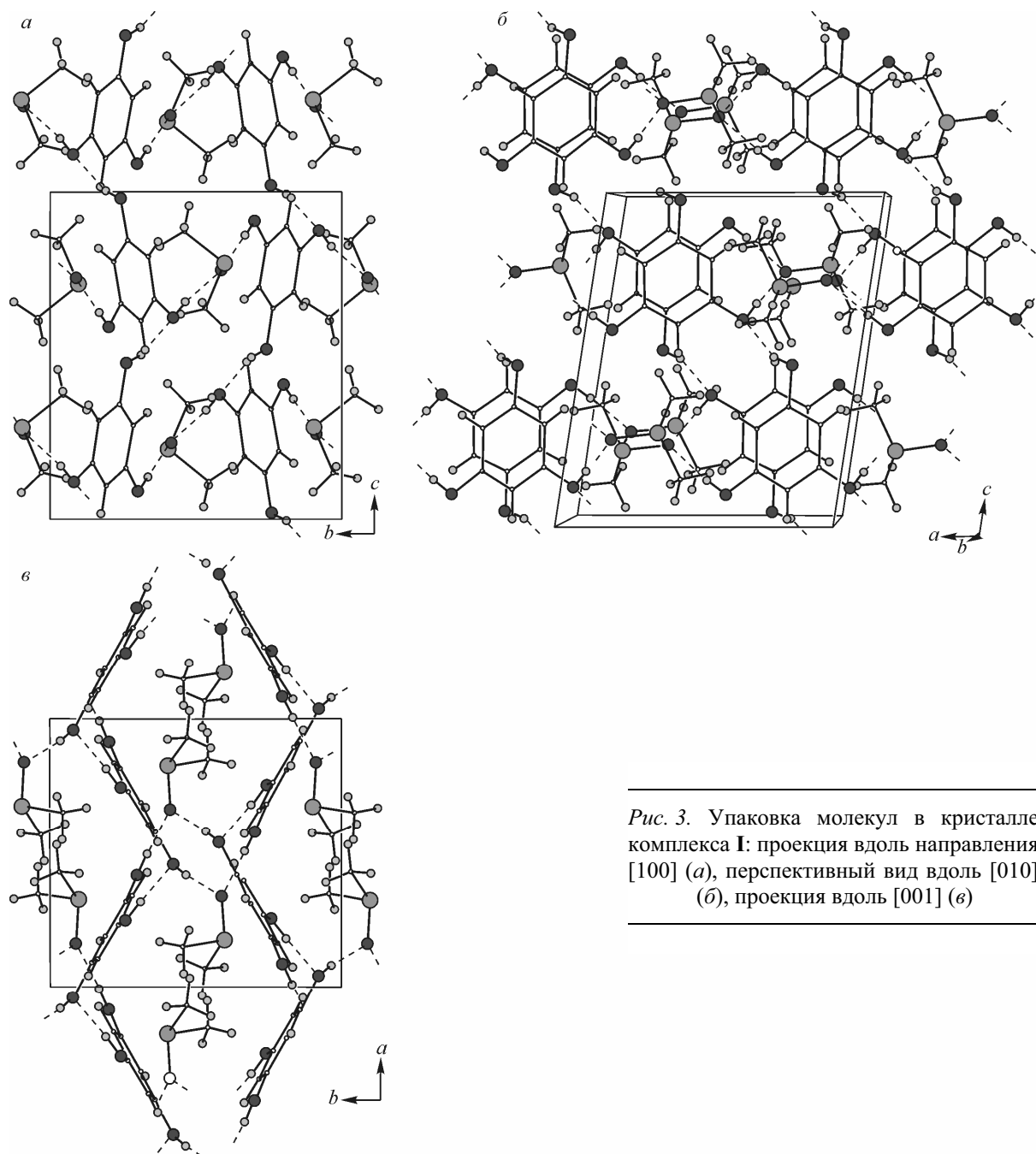


Рис. 3. Упаковка молекул в кристалле комплекса **I**: проекция вдоль направления [100] (а), перспективный вид вдоль [010] (б), проекция вдоль [001] (в)

В структуре **I** наблюдается укороченное по сравнению с нормальным ван-дер-ваальсовым расстоянием 3,300 Å расстояние S(1)⋯O(3) ($x, y, 1+z$) длиной 3,020 Å.

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

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что флороглюцин образует с диметилсульфоксидом комплекс 1:1 (**I**). Структура **I** имеет супрамолекулярную архитектуру, построенную на водородных связях O—H⋯O. В структуре **I** водородные связи можно подразделить на следующие категории: две средние ММВС O—H⋯O длиной 2,649 и 2,772 Å между гидроксильными группами PHL и атомом кислорода DMSO; одна средняя длиной 2,753 Å между одной группой OH

молекулы PHL и атомом кислорода соседней молекулы PHL. Кроме того, наблюдается укороченное по сравнению с нормальным ван-дер-ваальсовым расстоянием $3,300 \text{ \AA}$ расстояние от атома серы молекулы DMSO до атома кислорода соседней молекулы PHL $S(1)\cdots O(3) (x, y, 1+z)$ длиной $3,020 \text{ \AA}$.

В отличие от **I**, супрамолекулярная архитектура **II** основана на средних ММВС $O\cdots H\cdots O$ длиной $2,709$, $2,742$ и $2,743 \text{ \AA}$ непосредственно между молекулами PHL. Структура **I** имеет меньшую плотность ($1,426 \text{ г/см}^3$, 150 К), чем структура PHL **II**, для которой расчетное значение составляет $1,506 \text{ г/см}^3$ (105 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin D., Hauthal H.J.* Dimethylsulfoxide. – Academie. Berlin: Verlag, 1971.
2. *Plant Propagation by Tissue Culture.* 3rd Edition V. 1. / Ed. E.F. George. – Springer, 2008.
3. *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.
4. *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.
5. *Cambridge Structural Database.* Version 5.31, 2010. – University of Cambridge, UK.
6. *Халдояниди К.А., Яковлев И.И., Протасова Н.В.* // Журн. неорганической химии. – 1979. – **24**, № 7. – С. 1970 – 1972.
7. *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.
8. *Gorbitz C.H., Kaboli M., Read M.L., Vestli K.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **E64**. – P. o2023.
9. *Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**, N 3. – P. 909 – 915.