

Л. А. ЧЕТКИНА, А. Н. СОБОЛЕВ, Г. А. МЕЗЕНЦЕВА,  
Н. С. ДОКУНИХИН

## СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ОКТАГИДРАТА ГЕКСАНАТРИЕВОЙ СОЛИ БЕНЗОЛГЕКСАСУЛЬФОКИСЛОТЫ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 14 XI 1974)

Ранее описан синтез первого представителя ароматических персульфо- кислот — бензолгексасульфокислоты (1). Были отмечены неожиданные свойства этого соединения: малая растворимость большинства его солей, чрезвычайная устойчивость к действию химических реагентов, отсутствие обычных для производных бензола полос поглощения в и.-к. спектре и спектре комбинационного рассеяния (2).

Гексанатриевая соль бензолгексасульфокислоты  $C_6(SO_3Na)_6$  способна образовывать кристаллогидраты с различным содержанием кристаллизационной воды. При охлаждении водного раствора соли выпадает кристаллогидрат, содержащий  $14H_2O$ . Эти большие монокристаллы в виде прозрачных бесцветных ромбических призм существуют только в растворе. Если упаривать раствор соли гексасульфокислоты при атмосферном давлении, то образуется кристаллогидрат с  $8H_2O$ , устойчивый на воздухе. Ниже приводятся результаты рентгеноструктурного исследования этой модификации.

Прозрачные кристаллы с богатой огранкой и алмазным блеском относятся к моноклинной системе,  $a=8,360$  (1),  $b=13,981$  (1),  $c=12,692$  (1) Å,  $\gamma=118^\circ36$  (1)',  $N=2$ , пространственная группа  $P2_1/b$ . На основании этих рентгеновских данных и измеренной З. С. Логиновой пикнометрической плотности кристаллов  $d=2,15$  г·см<sup>-3</sup> определено число молекул кристаллизационной воды  $n=8$ . Структура решена прямым статистическим методом (автоматический дифрактометр «Синтекс РІ»,  $(2\theta)_{max}=58^\circ$ ,  $\lambda Mo$ , 2516 независимых отражений с  $I>3\sigma$ ). Уточнение проведено методом наименьших квадратов до  $R=0,080$  в изотропном приближении ( $R=0,053$  с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов). В табл. 1 приведены координаты атомов и изотропные температурные факторы.

В элементарной ячейке октагидрат гексанатриевой соли бензолгексасульфокислоты занимает частное положение в центрах симметрии. На рис. 1 показано строение иона бензолгексасульфокислоты: приведены длины связей, валентные углы и отклонения атомов от средней плоскости молекулы. Вероятные погрешности в определении длин связей 0,005—0,009 Å, валентных углов 0,3—0,6°. Большие пространственные затруднения между сульфогруппами приводят к значительному нарушению плоскостности всей молекулы и, в незначительной степени, к нарушению бензольного характера углеродного кольца. Конфигурацию иона бензолгексасульфокислоты можно описать, рассматривая отклонения атомов относительно плоскости, проведенной через атомы углерода (на рис. 1 значения в скобках). Сульфогруппы отклоняются от средней плоскости попеременно в разные стороны на значительные расстояния (выход атомов S в среднем 0,75 Å, т. е. наклон связи C—S  $23^\circ$ ), причем атомы кислорода сульфогрупп, имеющих пирамидальное строение, располагаются вполне закономерно: два крайних кислорода отклоняются на одинаковую величину в одну сторону (в среднем на 1,66 Å, для них величина валентного

угла CSO 102°, а средний — в другую сторону на меньшее расстояние (в среднем на 0,43 Å, валентный угол CSO 113°), в соседних сульфогруппах знаки отклонений кислорода меняются на обратные. Такое относительное расположение сульфогрупп приводит к ослаблению напряженности в молекуле.

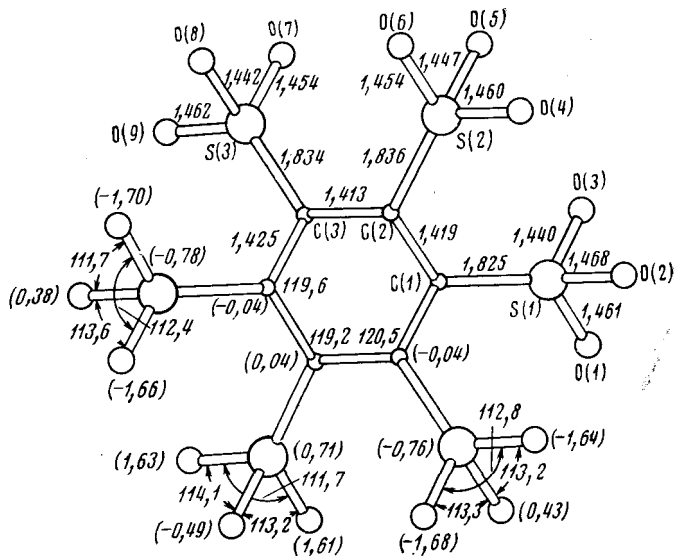


Рис. 1. Строение иона бензолгексасульфокислоты

Выход атомов серы влечет за собой отклонение в ту же самую сторону связанных с ними атомов углерода, нарушая плоскостность бензольного кольца: атомы углерода отклоняются попеременно в разные стороны от средней молекулярной плоскости на небольшую величину (0,04 Å или

Таблица 1

Координаты базисных атомов и изотропные температурные факторы (в скобках вероятные погрешности)

Атом	x	y	z	$B_j, \text{Å}^2$
Na(1)	0,0034 (4)	0,2796 (2)	0,2992 (2)	1,60 (5)
Na(2)	0,4649 (4)	0,2863 (3)	-0,3836 (3)	1,98 (5)
Na(3)	0,3370 (5)	0,0062 (3)	-0,4054 (3)	2,34 (6)
S(1)	0,0742 (2)	0,0607 (1)	0,2442 (1)	0,80 (2)
S(2)	0,1931 (2)	0,2561 (1)	0,0556 (1)	0,69 (2)
S(3)	0,3179 (2)	0,1579 (1)	-0,1559 (1)	0,90 (2)
O(1)	0,0442 (7)	-0,0454 (4)	0,2818 (4)	1,41 (8)
O(2)	-0,0323 (7)	0,1000 (4)	0,3047 (4)	1,58 (8)
O(3)	0,2647 (8)	0,1387 (4)	0,2368 (4)	1,80 (9)
O(4)	0,0563 (7)	0,2492 (4)	0,1311 (4)	1,49 (8)
O(5)	0,3779 (7)	0,3117 (4)	0,0953 (4)	1,54 (8)
O(6)	0,1724 (7)	0,2972 (4)	-0,0458 (4)	1,40 (8)
O(7)	0,4568 (8)	0,2125 (4)	-0,0759 (4)	1,87 (9)
O(8)	0,2911 (7)	0,2322 (4)	-0,2231 (4)	1,65 (8)
O(9)	0,3431 (8)	0,0760 (4)	-0,2145 (4)	1,73 (9)
C(1)	0,0060 (9)	0,0330 (5)	0,1062 (5)	0,65 (9)
C(2)	0,1123 (8)	0,1110 (5)	0,0289 (5)	0,59 (9)
C(3)	0,1162 (8)	0,0759 (5)	-0,0749 (5)	0,68 (9)
(H <sub>2</sub> O) (1)	0,4198 (9)	0,0383 (5)	-0,6011 (5)	2,65 (11)
(H <sub>2</sub> O) (2)	0,2010 (9)	0,1270 (5)	-0,4540 (5)	2,76 (11)
(H <sub>2</sub> O) (3)	0,3230 (10)	0,3931 (6)	-0,4064 (6)	3,19 (12)
(H <sub>2</sub> O) (4)	0,2899 (12)	0,3853 (7)	-0,6316 (7)	4,61 (17)

$\sim 6^\circ$ ). Относительно же плоскости, проведенной через любые 4 атома углерода, связанные центром симметрии, два остальных атома углерода отклоняются в разные стороны на  $0,12 \text{ \AA}$  ( $10^\circ$ ), т. е. углеродное кольцо имеет конформацию сильно уплощенного «кресла». Наряду с нарушением плоскостности бензольного кольца происходит небольшая деформация длин

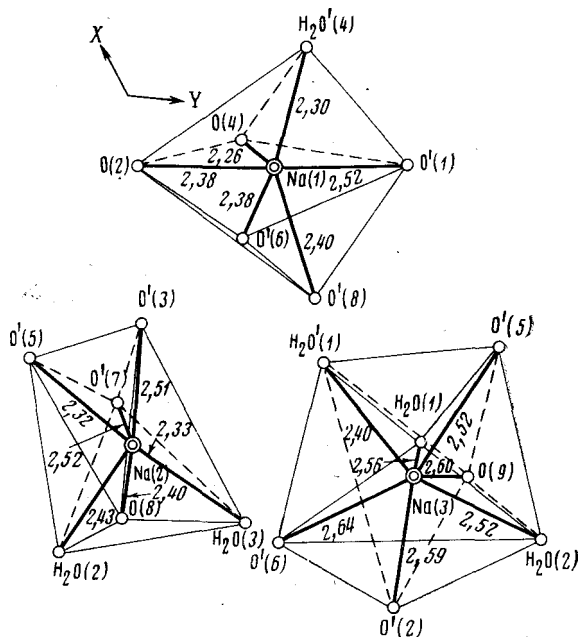


Рис. 2. Общий вид координационных полиэдров натрия

связей С—С в сторону их увеличения (средняя длина  $1,42 \text{ \AA}$ ) по сравнению с бензолом ( $1,392 \text{ \AA}$ ) <sup>(3)</sup>. Изменения валентных углов в кольце близки к ошибке эксперимента. Сравнение с геометрией других несмешанных гексазамещенных бензола показало, что такие заместители, как нитрогруппа, хлор, бром, под, карбоновая кислота, не оказывают влияния на строение бензольного кольца. В исследуемой структуре заместители — сульфогруппы — наиболее объемные ( $R_{\text{эф}} \sim 2,8 \text{ \AA}$ ) из всех заместителей в производных бензола, изученных до сих пор. Конформация иона бензолгексасульфокислоты аналогична найденной для гексаодбензола <sup>(4)</sup>, в структуре которого попеременные отклонения атомов J составляют  $0,04 \text{ \AA}$  и отмечается некоторое искажение бензольного кольца, которое не может считаться достоверным, однако находится в полном согласии с идеей модели, предложенной в <sup>(5)</sup>.

Найденные длины связей С—S (средняя  $1,83 \text{ \AA}$ ) близки к одинарной ( $1,81 \text{ \AA}$ ). Сульфогруппы имеют конфигурацию тригональной пирамиды (среднее значение валентного угла OSC  $113^\circ$ ), связи S—O практически выравнены (средняя длина  $1,45 \text{ \AA}$  немного меньше длины двойной связи  $1,49 \text{ \AA}$ ), отклонение атомов серы от основания пирамиды составляет в среднем  $0,35 \text{ \AA}$ . Все кислороды сульфогруппы имеют близкие контакты с ионами натрия. Полученные расстояния между атомами кислорода и натрия (рис. 2) находятся в пределах  $2,26$ – $2,64 \text{ \AA}$  (сумма радиусов этих атомов  $2,36 \text{ \AA}$ ). Кислороды сульфогруппы также образуют слабые водородные связи типа  $\text{OH} \dots \text{O}$  с молекулами кристаллизационной воды длиной  $2,84$ – $2,92 \text{ \AA}$ . Таким образом, большинство атомов кислорода сульфогруппы имеет по два близких контакта с соседними атомами, что, очевидно, и приводит к выравниванию связей S—O.

На рис. 2 видно, что ионы натрия окружены кислородами сульфогрупп и молекулами кристаллизационной воды. Координационный полиэдр

Na(1) и Na(2) — искаженный октаэдр, Na(3) — сильно искаженная пентагональная бипирамида.

Таким образом, интересные особенности строения кристаллов октагидрата гексанатриевой соли бензолгексасульфокислоты определяются, прежде всего, сильной перегруженностью иона бензолгексасульфокислоты, а также его взаимодействием с ионами натрия и молекулами кристаллизационной воды.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
6 XI 1974

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. С. Докунихин, Л. А. Гаева, Г. А. Мезенцева, ДАН, т. 206, 624 (1972). <sup>2</sup> Н. С. Докунихин, Г. А. Мезенцева, ДАН, т. 213, 1091 (1973). <sup>3</sup> E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, Proc. Roy. Soc. A, v. 247, 1 (1958). <sup>4</sup> Т. Л. Хоцянова, В. И. Смирнова, Кристаллография, т. 13, 787 (1968). <sup>5</sup> C. A. Coulson, D. Stocker, Molec. Phys., v. 2, 397 (1959).