

ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В ПРОИЗВОДНЫХ 2,5-ДИИОД-1,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛА

© 2024 г. К. Раджакумар¹, Д. А. Жеребцов^{1,*}, С. А. Найферт¹, А. А. Осипов^{1,**}, С. А. Адонин^{1,2},
Д. В. Спиридонова³

¹Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

²Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

³Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: zherebtcovda@susu.ru

**E-mail: aaosipov@susu.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 29.03.2024 г.

Описан синтез 1,4-ди(бромметил)-2,5-дииод-бензола (**1**), диацетата 2,5-дииод-1,4-ди(гидроксиметил)бензола (**2**) и дииодида 1,1'-[(2,5-дийодо-1,4-фенилен)бис(метилен)]дипиридиния (**3**), а также приведены их кристаллографические данные. Все три кристаллические структуры отличаются стопочной упаковкой плоских молекул и наличием галогенных связей I...Br, I...O и I...I соответственно. Число галогенных связей максимально в соединении **1**: по две связи I...Br на каждый атом галогена. Соединения **2** и **3** содержат по одной галогенной связи на атом галогена, однако они существенно короче, чем в соединении **1**. Все кристаллы исследованы методами ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа. Соединение **1**, не имеющее ионных или водородных связей, плавится при более высокой температуре, чем ионное соединение **3** (218 и 200°C соответственно), благодаря наличию большого количества межмолекулярных галогенных связей. Соединение **2** плавится при более низкой температуре (151°C), что характерно для сложных эфиров.

DOI: 10.31857/S0023476124040062, EDN: XDNKLT

ВВЕДЕНИЕ

Галогенные связи — активно исследуемый объект структурной химии [1–4]. Их прочность растет от хлора к йоду благодаря увеличению поляризуемости атомов с ростом числа электронов [5, 6]. Производные йод- и дииодбензола широко изучают во многих областях химии. Установлено, что катализатор на основе Ir(III), а также связанного с ним лабильного хелатирующего лиганда — 1,2-дийодбензола способен инициировать процессы катионной полимеризации [7, 8]. В [9] решены структуры ди- и тетраиодопараксилола. В настоящей работе получены кристаллы еще трех производных дииодопараксилола и изучены их строение и особенности нековалентных взаимодействий.

Структура 2,5-дииод-1,4-ди(бромметил)бензола (**1**) до сих пор была не установлена, хотя это соединение получено в [10, 11]. Наличие атомов галогенов в соединении **1** делает его перспективным участником реакций кросс-сочетания; группа исследователей использовала

2,5-дииод-1,4-ди(бромметил)бензол как связывающий строительный блок в синтезе полимера на основе каликс[4]арена [12]. Использование реакции Соногаширы позволяет синтезировать из прекурсора **1** ацетиленовые [13] и диацетиленовые производные. Последние являются ключевыми при получении графеновых нановолокон согласно Рубину [14].

Диацетат 2,5-дииод-1,4-ди(гидроксиметил)бензола (**2**) ранее получали похожим способом [15, 16], однако структура его оставалась неизвестной. Дииодид 1,1'-[(2,5-дийодо-1,4-фенилен)бис(метилен)]дипиридиния (**3**) получен впервые и интересен как сравнительно жесткий дикатион, способный образовывать каркасные структуры, близкие к металлоорганическим каркасам аналогично структурам, описанным в [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1. В ходе синтеза 0.004 моль (1.5 г) 2,5-дийод-1,4-диметилбензола растворили в 30 мл

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур соединений **1**, **2**, **3**

Соединение	1	2	3
Эмпирическая формула	$C_8H_6Br_{2.25}I_{1.75}$	$C_{12}H_{12}Br_{0.5}I_{1.5}O_4$	$C_{18}H_{16}Br_{0.25}I_{3.75}N_2$
Молекулярная масса	504.00	450.52	756.18
<i>T</i> , К		100(2)	
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>		Триклинная, $P\bar{1}$, 1	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	4.3796(2), 7.4382(2), 9.0744(3)	4.5865(3), 7.8723(7), 9.8682(8)	6.5008(3), 6.8976(3), 12.2614(3)
α , β , γ , град	71.711(3), 83.617(3), 84.912(3)	74.545(7), 89.097(6), 84.892(6)	100.783(3), 103.731(3), 96.131(3)
<i>V</i> , Å ³	278.485(18)	342.04(5)	518.03(4)
$\rho_{расч}$, г/см ³	3.005	2.187	2.424
μ , мм ⁻¹	47.937	29.017	44.891
<i>F</i> (000)	226.0	213.0	346.0
Размер образца, мм	0.09 × 0.06 × 0.04	0.1 × 0.03 × 0.02	0.08 × 0.05 × 0.02
Цвет и габитус		Бесцветные иглы	
Излучение; λ , Å		CuK_{α} ; 1.54184	
Диапазон 2θ , град	10.308–160.204	9.298–139.936	7.608–139.98
Пределы <i>hkl</i>	$-5 \leq h \leq 5$, $-9 \leq k \leq 7$, $-11 \leq l \leq 10$	$-5 \leq h \leq 5$, $-9 \leq k \leq 9$, $-12 \leq l \leq 11$	$-7 \leq h \leq 7$, $-7 \leq k \leq 8$, $-14 \leq l \leq 14$
Количество рефлексов измеренных (<i>N</i> ₁)/независимых с [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] (<i>N</i> ₂)/ <i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	2772/1158/0.0478, 0.0456	3369/1306/0.0557, 0.0544	5816/1954/0.0511, 0.0466
Число параметров	39	83	103
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.111	1.256	1.044
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0402/0.1159	0.0876/0.2596	0.0367/0.0942
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0400/0.1158	0.0859/0.2591	0.0343/0.0913
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э·Å ⁻³	−1.42/1.33	−2.10/4.58	−1.18/1.22

четырёххлористого углерода (CCl₄). К этому раствору очень медленно добавляли 0.008 моль (0.5 мл) брома, растворенного в 5 мл CCl₄ при комнатной температуре. Через 15 мин медленно добавляли 100 мг твердого пероксида бензоила. Температуру реакционной смеси поддерживали на уровне 50°C и перемешивали до завершения реакции, определяемой по результатам тонкослойной хроматографии. Реакционную смесь вылили в охлажденную воду и обработали 5%-ным раствором Na₂CO₃. Продукт экстрагировали дихлорметаном (2 × 50 мл) и концентрировали с помощью роторного испарителя. Было получено белое твердое вещество, которое далее перекристаллизовывали из толуола. Выход продукта составил 1.72 г (83%). ИК-спектр: 3063, 3028, 2972, 2847, 1782, 1466, 1431, 1346, 1274, 1215, 1192, 1051, 897, 864, 772, 667, 528, 442 см⁻¹.

Синтез 2. В 50 мл ледяной уксусной кислоты в присутствии 0.5 мл концентрированной H₂SO₄

растворили 0.0038 моль 1,4-ди(бромметил)бензола. Затем медленно добавляли 20%-ный избыток йода (0.0045 моль, 1.15 г) при непрерывном перемешивании. После 30-минутного перемешивания при комнатной температуре медленно добавляли 0.076 моль K₂S₂O₈. Полученную реакционную смесь нагревали и выдерживали с обратным холодильником при 80°C в течение 24 ч. После окончания реакции реакционную смесь охлаждали и нейтрализовали, вливая в ледяную воду, содержащую 2% Na₂SO₃. Продукт экстрагировали 30 мл дихлорметана, полученный органический слой пропускали через безводный Na₂SO₄. После испарения растворителя получены бесцветные кристаллы, которые были перекристаллизованы из CHCl₃. Выход продукта составил 1.26 г (70%). ИК-спектр: 2926, 2851, 1737, 1476, 1433, 1384, 1365, 1359, 1234, 1049, 1042, 984, 924, 880, 785, 635, 606, 486, 440 см⁻¹.

Синтез 3. Соединение **3** получали, нагревая 0.5 г 1,4-ди(бромметил)-2,5-дииодбензола с 2 мл

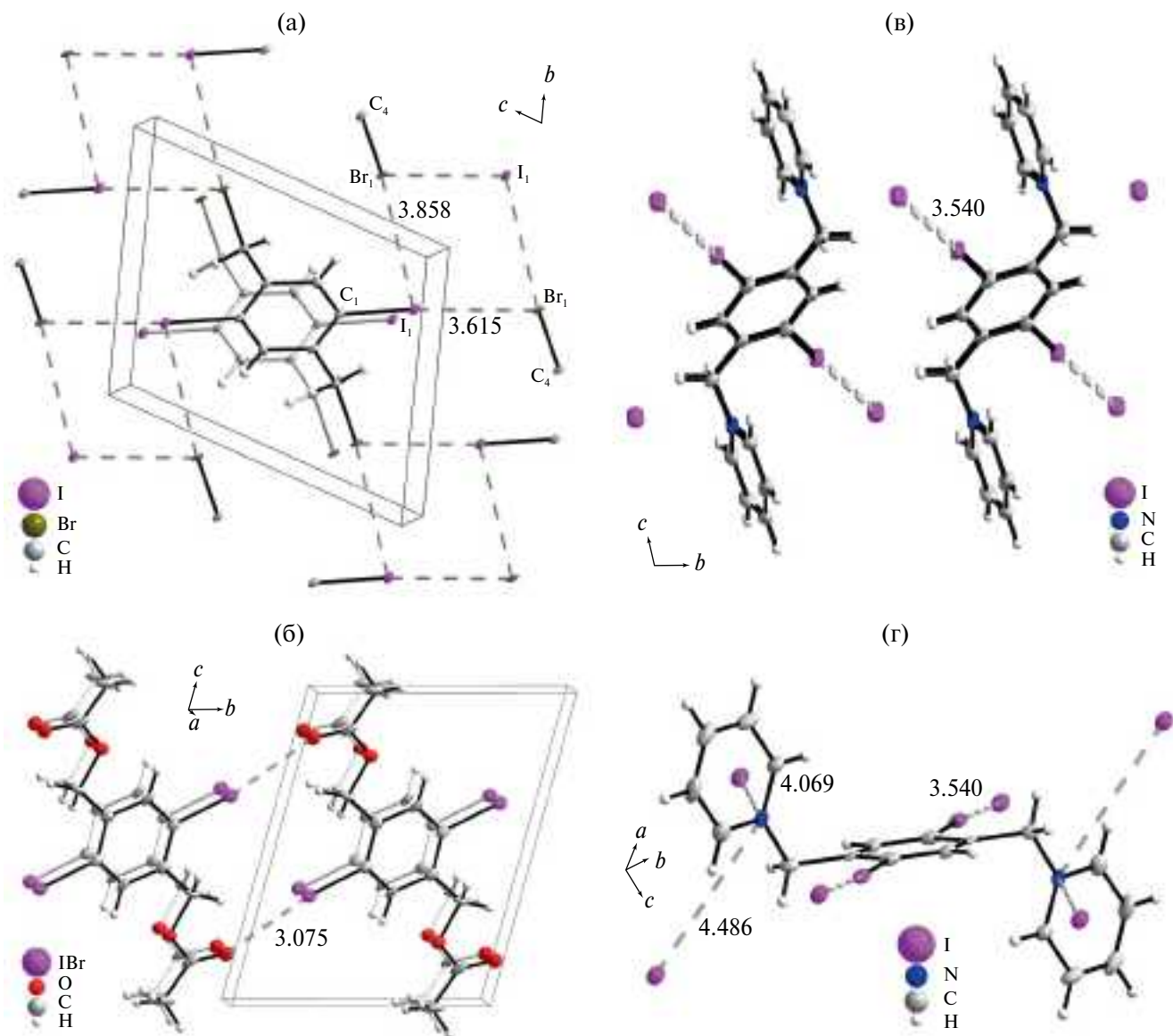


Рис. 1. Фрагмент структур соединений **1** (а), **2** (б) и **3** (в, г). Разорванные линии обозначают галогенные связи, число указывает длину этой связи в ангстремах. Тонкие линии соответствуют кратчайшим расстояниям между анионами йода и положительно заряженными атомами азота.

пиридина при 100°C в течение суток и медленно охлаждая. Были получены бесцветные кристаллы с выходом 28%. Кристаллы **3** перекристаллизовывали из диметилформамида. ИК-спектр: 3073, 3048, 3030, 3007, 2928, 2850, 1628, 1580, 1501, 1483, 1443, 1422, 1375, 1354, 1267, 1213, 1165, 1016, 856, 818, 781, 754, 677, 604, 488, 442 cm^{-1} .

Исследование структуры провели с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE (излучение $\text{CuK}\alpha$). Первичная обработка экспериментальных данных и ввод поправки на поглощение выполнены с помощью пакета программ

CrysAlisPro (Agilent Technologies) [18]. Структура решена с использованием программ Olex2 [19], SHELXT [20] и уточнена в анизотропном приближении параметров смещений всех атомов, кроме водорода, с помощью программы SHELXL [21]. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели “наездника”.

Кристаллографические параметры и данные дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Структуры **1**, **2** и **3** депонированы в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC №2237273, 2240095 и 2263086). Термический анализ был

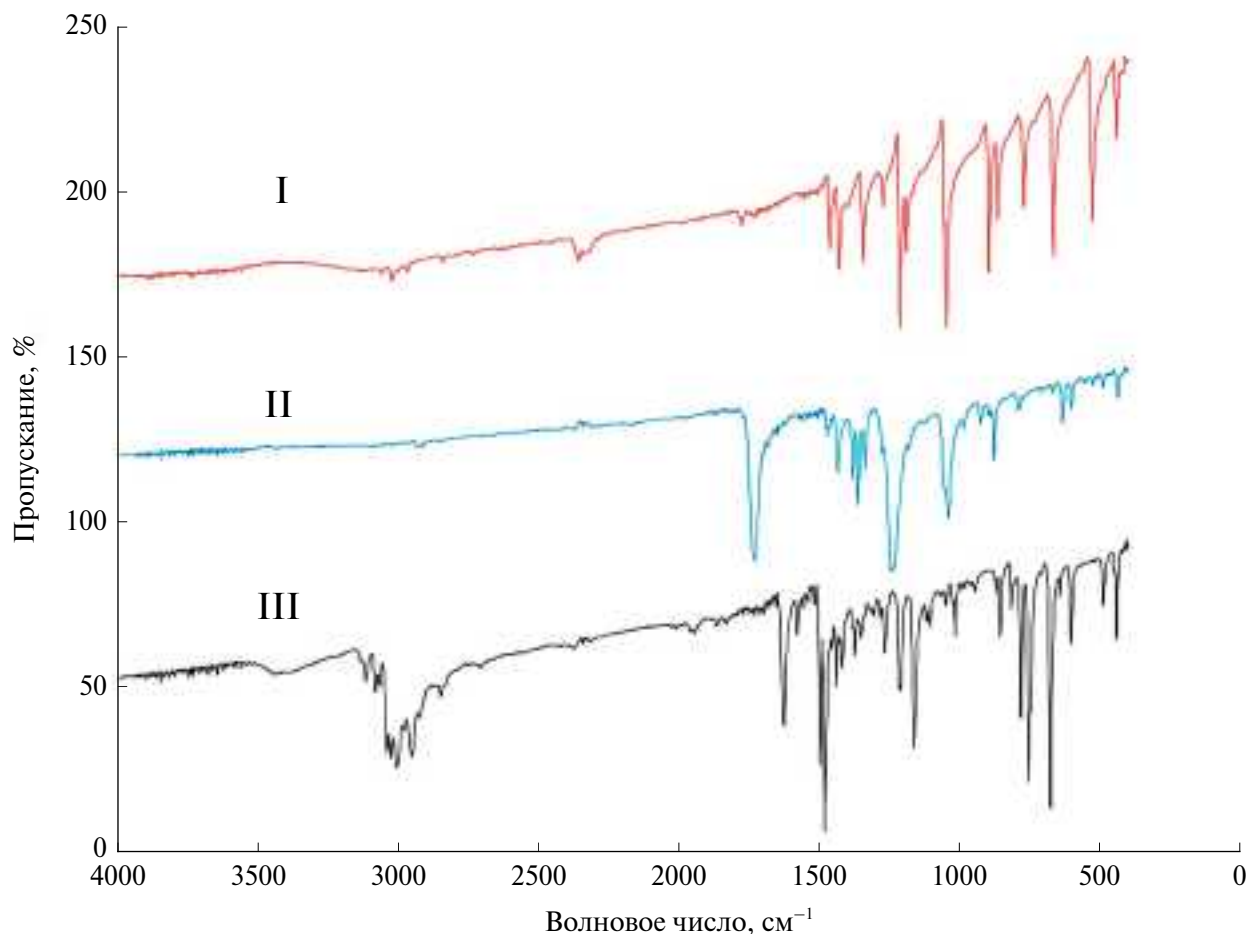


Рис. 2. ИК-спектры соединений **1** (I), **2** (II), **3** (III).

выполнен с использованием Netzsch STA 449F1 Jupiter в атмосфере аргона при скорости нагревания 10°C/мин. Результаты измерений методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) показаны на рис. 3–5. ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **1–3**, а также химические реакции, с помощью которых они были синтезированы, показаны на схеме 1.

Все три структуры имеют общие черты – стопочную упаковку молекул и галогенные связи (рис. 1), что отличает их от структуры прекурсора – 2,5-дииод-1,4-диметилбензола [9]. В соединении **1** каждый атом галогена образует по две галогенные связи (рис. 1а), а в **2** и **3** – по одной.

Нековалентные взаимодействия вносят значительный вклад в формирование структуры **1**.

Атомы брома и йода одновременно выступают и как доноры, и как акцепторы галогенной связи (рис. 1). В структурном фрагменте, в котором донором галогенной связи является йод, угол C₄–Br₁⋯I₁ составляет 96.86°, а угол Br₁⋯I₁–C₁ равен 166.55°. Когда донором галогенной связи является атом брома, углы аналогичных контактов принимают значения: C₁–I₁⋯Br₁ = 81.29°, I₁⋯Br₁–C₄ = 158.85°. Расстояния I⋯Br (3.615 и 3.858 Å) меньше или близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, составляющих 1.98 Å для йода и 1.83 Å для брома [22].

Наряду с формированием стопок в **1** и **2** можно выделить слои в **2**, поскольку эти молекулы имеют в значительной степени плоскую форму. В **3** форма молекул далека от плоской, поэтому стопки в ней не столь правильные, как в первых двух кристаллах.

Жесткие условия бромирования привели в случае **1** к частичному замещению йода бромом, что в дальнейшем отразилось на составе соединения **3**, полученного из **1** (схема 1). Соединение **2** было

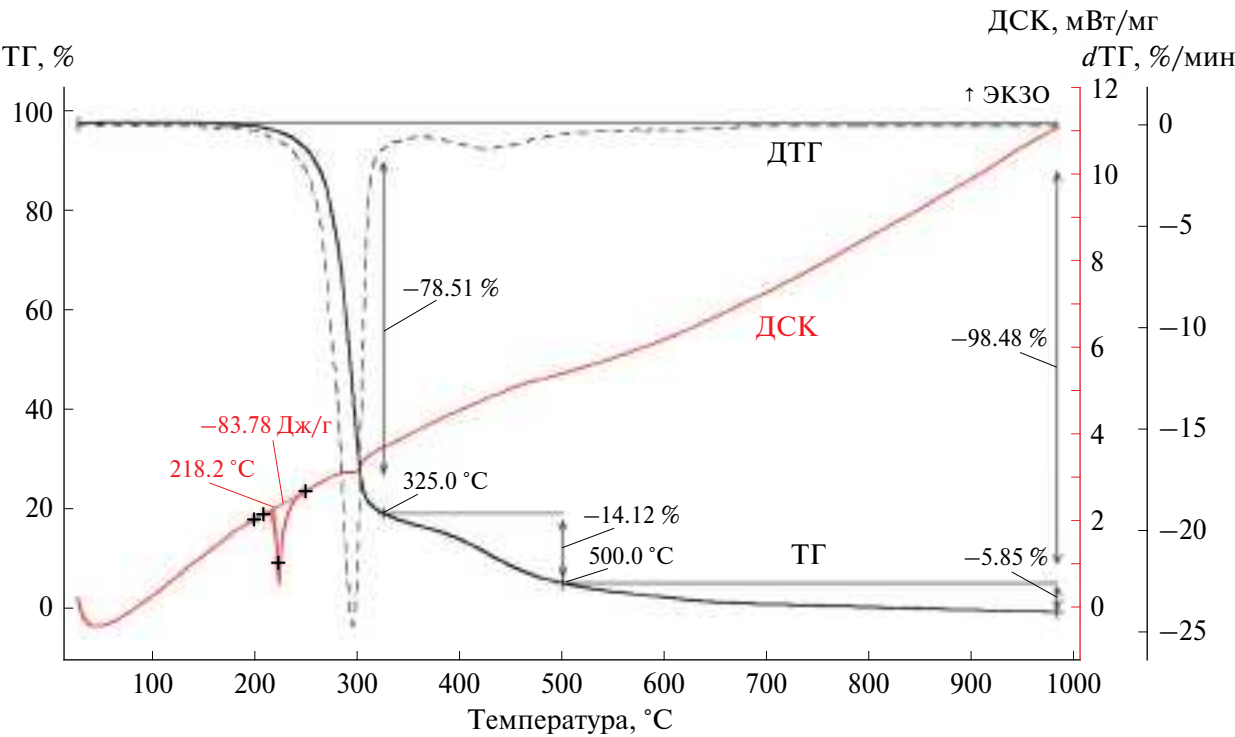


Рис. 3. Термограмма соединения 1.

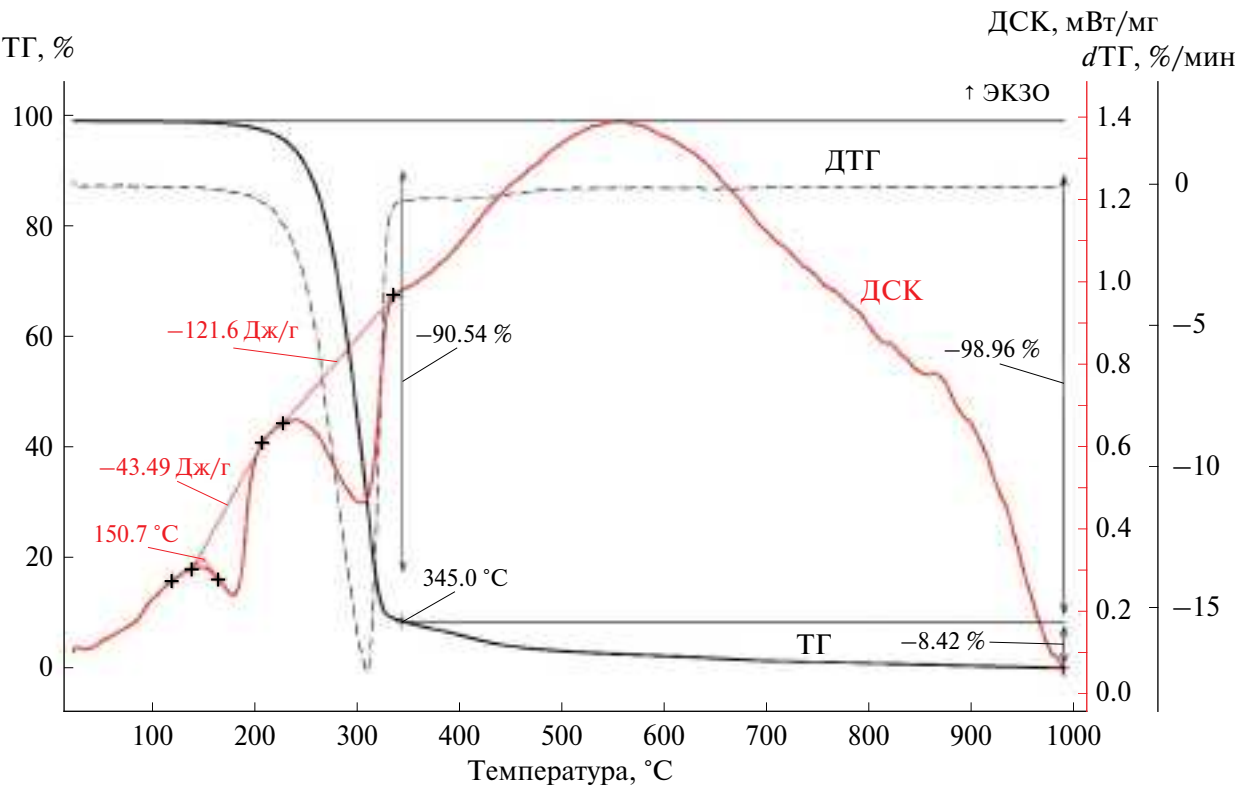


Рис. 4. Термограмма соединения 2.

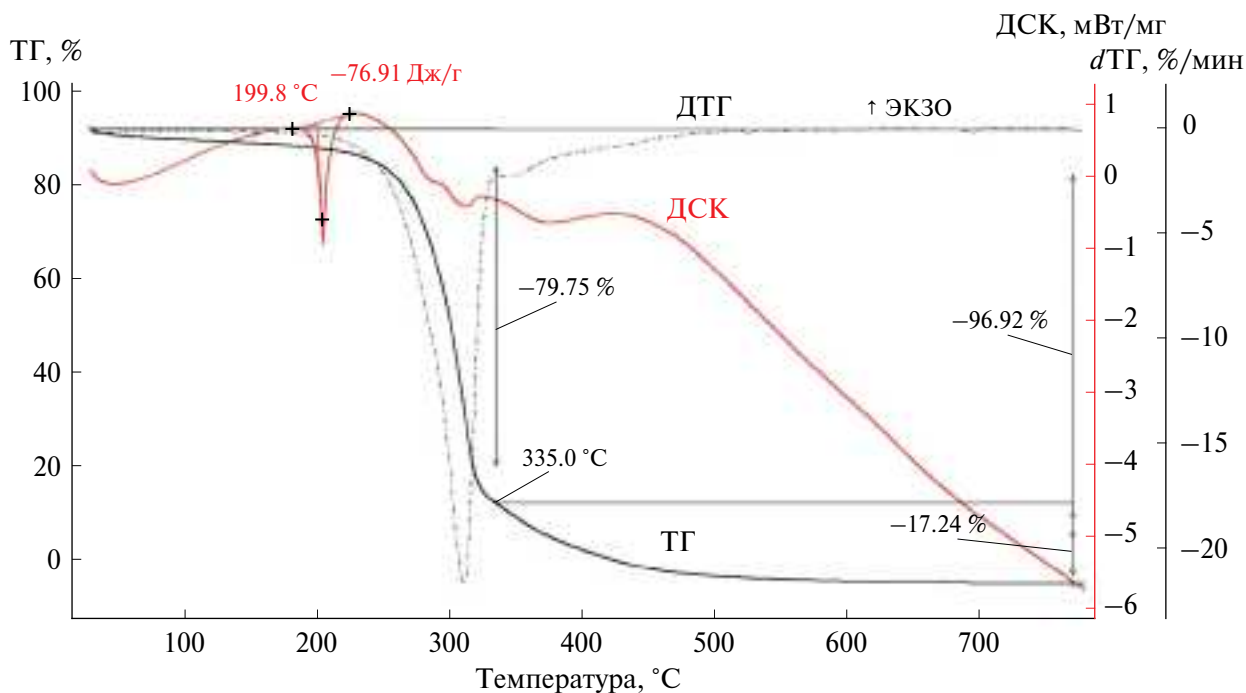


Рис. 5. Термограмма соединения 3.

синтезировано в жестких условиях йодирования, которые привели к обмену четверти атомов йода дииодопараксилола на атомы брома. По-видимому, далее уксусная кислота (ацетат-ион) выступила как нуклеофил и заместила бром в бромметильных группах с образованием соединения 2.

В структуре соединения 2 большую роль играют галогенные связи $I \cdots O$ (рис. 1б). Благодаря этим взаимодействиям соседние молекулы соединяются друг с другом, образуя плоские ленты. Кратчайшие расстояния $I \cdots O$ составляют 3.08 Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [22]. Угол $O \cdots I - C$ равен 163.46° , угол $C - O \cdots I$ — 152.17° . В структурный мотив соединения 2 большой вклад вносит плоская форма молекул, образующих стопки. Наличие “Alert level B” при проверке CIF может быть вызвано недостаточным качеством представленного для исследования кристаллического образца.

Особенностью соединения 3 является его ионный характер, что делает его хорошо растворимым в воде. Анион йода, с одной стороны, участвует в кулоновском взаимодействии с положительно заряженным атомом азота в дикатине, а с другой стороны, участвует в образовании галогенной связи с атомом йода, связанным с бензольным кольцом (рис. 1в, 1г).

Для более полного исследования соединений 1–3 были изучены их ИК-спектры (рис. 2) и термограммы (рис. 3–5). ИК-спектр соединения 1

(рис. 2) хорошо согласуется с его структурой. Так, полосу около 2847 см^{-1} можно связать с валентными колебаниями протонов метиленовых групп, а 3063 и 3028 см^{-1} — с колебаниями протонов арильных групп. Полосу при 527 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи $C - Br$.

В ИК-спектре соединения 2 (рис. 2) полосу около 2851 см^{-1} можно связать с валентными колебаниями протонов метильных групп, а 2926 см^{-1} — с колебаниями протонов метиленовых и арильных групп. Сильную полосу при 1737 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям карбонильных групп, а 1234 см^{-1} — к колебаниям мостиковых атомов кислорода.

ИК-спектр соединения 3 (рис. 2) содержит полосы около 2850 и 2928 см^{-1} , которые можно соотносить с валентными колебаниями протонов метиленовых групп, а 3030 , 3048 и 3073 см^{-1} — с колебаниями протонов арильных групп и пиридинового фрагмента. ИК-спектры соединений 1–3 в областях метиленовых и арильных групп хорошо согласуются между собой и со спектром прекурсора [9].

Термограмма соединения 1 (рис. 3) имеет отчетливый эндотермический пик на кривой ДСК при 218°C , который соответствует плавлению вещества. В интервале $200\text{--}325^\circ\text{C}$, согласно кривой ТГ, наблюдалась резкая потеря массы ($78.5\text{ мас. \%}$). Вероятно, на данном этапе происходит испарение вещества совместно с гомолитическим разрывом связи $C - I$, что приводит к образованию малых

количеств, предположительно, димерных молекул, которые при 325–500°C также испаряются и подвергаются дальнейшему термолизу с образованием 1.5 мас. % стекловидного углеродного остатка при 990°C. В интервале температур 325–500°C наблюдается потеря массы 14.1 мас. %.

Термограмма соединения **2** (рис. 4) показывает, что при 151°C оно плавится и при дальнейшем нагревании испаряется по достижении 340°C. Размытый фронт пика плавления связан с тем, что в составе кристалла присутствуют одновременно молекулы диiod-, бромiod- и дибром-производных, где, безусловно, доминируют первые и в крайнем меньшинстве последние.

Соединение **3** плавится при 200°C (рис. 5). Наличие ионной связи не привело к увеличению температуры плавления по сравнению с соединением **1**. Вероятно, наличие системы из восьми галогенных связей на каждую молекулу оказывает больший эффект на прочность кристаллической решетки, чем ионная связь между катионом замещенного пиридиния и йодид-анионом. Соединение **3**, как **1** и **2**, испарялось с большой потерей массы (79.8 мас. % в интервале 20–335°C) и с образованием 3.1 мас. % стекловидного углеродного остатка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно проведен синтез 1,4-ди(бромметил)-2,5-диiodбензола (**1**), диацетата 2,5-диiod-1,4-ди(гидроксиметил)бензола (**2**), бромиды 1,1'-[(2,5-диiodо-1,4-фенилен)бис(метилена)]дипиридиния (**3**). Отмечены особенности кристаллических структур: слоистая упаковка, наличие сети галогенных связей для **1** и **2**. В структурах **1** и **2** формируются стопки, кроме того, в **1** образуются слои, а в **2** — ленты. Форма молекул **3** неплоская, значительный вклад в ориентацию частиц в кристалле вносит ионный характер связи. Соединение **1** плавится при более высокой температуре, чем соединение **3**, имеющее в дополнение к ван-дер-ваальсовым и внутримолекулярным галогенным связям ионные, что может быть обусловлено наличием в соединении **1** большого количества межмолекулярных галогенных связей.

Дифракционные исследования проведены в ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ (тема АААА-А19-119091190094-6), термический анализ — в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
2. Mikhherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. et al. // Nature Commun. 2020. V. 11. 2921. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16748-x>
3. Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100202>
4. Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al. // Crystals. 2019. V. 9. P. 506. <https://doi.org/10.3390/cryst9100506>
5. Albright E., Cann J., Decken A. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2017. V. 19. P. 1024. <https://doi.org/10.1039/C6CE02339H>
6. Baykov S.V., Filimonov S.I., Rozhkov A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 995.
7. Albietz P.J., Cleary B.P., Paw W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 12091. <https://doi.org/10.1021/ja0161271>
8. Albietz P.J., Cleary B.P., Paw W. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2095. <https://doi.org/10.1021/ic025506s>
9. Rajakumar K., Sharutin V.V., Adonin S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 620. <https://doi.org/10.1134/S0022476622040138>
10. Grunder S., Huber R., Horhoiu V. et al. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 8337. <https://doi.org/10.1021/jo7013998>
11. Gaefke G., Enkelmann V., Höger S. // Synthesis. 2006. V. 17. P. 2971. <https://doi.org/10.1055/s-2006-942534>
12. Costa A.L., Ferreira L.F., Prata J.V. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 6477. <https://doi.org/10.1002/pola.22957>
13. Hodecker M., Kozhemyakin Y., Weigold S. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 16990. <https://doi.org/10.1002/chem.202002552>
14. Jordan R.S., Wang Y., McCurdy R.D. et al. // Chem. 2016. V. 1. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.06.010>
15. Fan Q.-L., Lu S., Lai Y.-H. et al. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 6976. <https://doi.org/10.1021/ma030093f>
16. Nishinaga S., Sawanaka Y., Toyama R. et al. // Chem. Lett. 2018. V. 47. P. 1409. <https://doi.org/10.1246/cl.180644>
17. Horváth D.V., Holczbauer T., Bereczki L. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 13. <https://doi.org/10.1039/c8ce00041g>
18. CrysalisPro 1.171.41.103a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021).
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
20. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

21. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>

STRUCTURE OF INORGANIC COMPOUNDS HALOGEN BONDS IN DERIVATIVES OF 2,5-DIIOD-1,4-DIMETHYLBENZENE

K. Rajakumar^a, D. A. Zhrebtcov^{a,*}, S. A. Nayfert^a,
A. A. Osipov^{a,**}, S. A. Adonin^{a, b}, D. V. Spiridonova^c

^aSouth Ural State University, Chelyabinsk, Russia

^bA. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

^cSt. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

*e-mail: zhrebtcovda@susu.ru

**e-mail: aaosipov@susu.ru

Abstract. The synthesis of 1,4-di(bromomethyl)-2,5-diiodo-benzene (**1**), diacetate of 2,5-diiodo-1,4-di(hydroxymethyl)benzene (**2**) and diiodide of 1,1'-[(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(methylene)]dipyridinium (**3**) is described and their crystallographic data are given. All three crystal structures are characterized by the stacked packing of planar molecules and the presence of halogen bonds I—Br, I—O, and I—I, respectively. The number of halogen bonds is maximum in compound **1**: two I—Br bonds for each halogen atom. Compounds **2** and **3** contain one halogen bond per halogen atom, but they are significantly shorter than in compound **1**. All crystals were investigated by IR spectroscopy and synchronized thermal analysis. Compound **1**, which has no ionic or hydrogen bonds, melts at a higher temperature than ionic compound **3** (218 and 200°C, respectively) due to the presence of a large number of intermolecular halogen bonds. Compound **2** melts at a lower temperature (151°C), which is characteristic of esters.