

УДК 548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
БИС(ФЕНИЛЕНДИОКСИТЕТРАХЛОРФОСФОРАТА)  
1,3,4,6-ТЕТРАФЕНИЛИМИДАЗОЛИО[4,5-*d*]-ИМИДАЗОЛИЯ**

© 2007 **Е.В. Миронова\***, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов, В.Ф. Мионов,  
А.А. Штырлина, В.И. Коваленко, Р.Р. Шагидуллин

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань*

*Статья поступила 22 мая 2006 г.*

Выполнено рентгеноструктурное исследование новой ароматической 10π-электронной системы бис(фенилендиокситетрахлорфосфората) 1,3,4,6-тетрафенилимидазолио[4,5-*d*]-имидазолия. Кристаллы моноклинные;  $a = 8,483(2)$ ,  $b = 23,986(4)$ ,  $c = 10,727(2)$  Å;  $\beta = 106,84(2)^\circ$ ;  $V = 2089,1(7)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/n$ . Соединение кристаллизуется в виде соли, в которой на дикатион 1,3,4,6-тетрафенилимидазолио[4,5-*d*]-имидазолия приходится два аниона фенилендиокситетрахлорфосфората. Катион находится в частном положении в центре симметрии. В кристалле имеются короткие контакты типа C—H...X (X = O, Cl) и π—π-взаимодействия ароматических фрагментов, а их совокупное влияние приводит к образованию слоевой структуры.

**Ключевые слова:** бис(фенилендиокситетрахлорфосфорат) 1,3,4,6-тетрафенилимидазолио[4,5-*d*]-имидазолия, кристаллическая и молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Исследование кристаллической и молекулярной структуры ароматических азотсодержащих гетероциклов является актуальной задачей, поскольку остатки их входят в состав нуклеиновых кислот. В данном сообщении представлены результаты исследования новой ароматической 10π-электронной системы бис(фенилендиокситетрахлорфосфората) 1,3,4,6-тетрафенилимидазолио[4,5-*d*]-имидазолия (I) [ 1 ]. Имидазо[4,5-*d*]-имидазольный фрагмент входит в гетероциклические системы, способные проявлять флюоресцентные свойства [ 2 ].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединения I проведен при  $-160$  °C ( $T = 125$  K) на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Enraf-Nonius CAD-4" (MoK<sub>α</sub>-излучение ( $\lambda = 0,71069$  Å), графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Падения интенсивностей трех контрольных отражений за время съемки эксперимента не наблюдали. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [ 3 ] и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELX-97 [ 4 ]. Координаты атомов водорода рассчитаны на основе стереохимических критериев и уточнены по модели "наездника". Все расчеты проведены с использованием комплекса программ WinGX [ 5 ]. Параметры ячейки и экспериментальные данные были получены с использованием программы MolEN [ 6 ] на ЭВМ DEC Alpha Station 200. Все рисунки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнены с помощью программы PLATON [ 7 ].

\* E-mail: katy@iopc.knc.ru

Т а б л и ц а 1

Координаты неводородных атомов структуры **I** ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры  $U_{\text{эКВ}}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )\*

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{эКВ}}$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{эКВ}}$
Cl(1)	8242(1)	4007(1)	2775(1)	24(1)	C(16)	-761(4)	5448(1)	1597(3)	19(1)
Cl(2)	5454(1)	3362(1)	912(1)	27(1)	C(2)	1569(4)	4580(1)	4175(3)	16(1)
Cl(3)	5919(1)	4445(1)	4270(1)	25(1)	C(35)	1017(4)	3100(1)	6949(3)	26(1)
Cl(4)	5055(1)	4589(1)	1350(1)	25(1)	C(5)	2038(4)	2670(1)	4060(3)	29(1)
P(2)	5687(1)	3884(1)	2574(1)	16(1)	C(32)	3399(4)	3806(1)	6523(3)	22(1)
O(3)	3670(2)	3796(1)	2470(2)	19(1)	C(36)	532(4)	3570(1)	6206(3)	20(1)
O(1)	6277(2)	3344(1)	3605(2)	22(1)	C(4)	1993(4)	3130(1)	3265(3)	24(1)
N(3)	1238(3)	4423(1)	5284(2)	14(1)	C(14)	709(4)	5856(1)	239(3)	28(1)
N(1)	738(3)	5043(1)	3679(2)	14(1)	C(15)	-762(4)	5729(1)	471(3)	24(1)
C(3A)	3468(4)	3330(1)	3172(3)	17(1)	C(7)	5006(4)	2626(1)	4606(3)	29(1)
C(31)	1754(4)	3913(1)	6020(3)	16(1)	C(33)	3856(4)	3325(1)	7259(3)	30(1)
C(11)	732(4)	5312(1)	2467(3)	15(1)	C(13)	2196(4)	5704(1)	1103(3)	27(1)
C(7A)	4946(4)	3083(1)	3822(3)	20(1)	C(34)	2672(4)	2979(1)	7482(3)	29(1)
C(6A)	-150(4)	5188(1)	4516(3)	14(1)	C(6)	3525(5)	2422(1)	4711(4)	32(1)
C(12)	2220(4)	5433(1)	2250(3)	19(1)					

\* Эквивалентные изотропные тепловые параметры  $U_{\text{эКВ}}$  вычислены как одна треть следа ортогонализированного тензора  $U_{ij}$ .

Кристаллы соединения **I**: желтые, пластинчатые, моноклинные;  $T_{\text{пл}} = 251\text{—}252$  °C (разл.)  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4^{2+} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}^-)(\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2)$ ;  $M = 976,22$ ;  $a = 8,483(2)$ ,  $b = 23,986(4)$ ,  $c = 10,727(2)$  Å;  $\beta = 106,84(2)^\circ$ ;  $V = 2089,1(7)$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 1,55$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Угол сканирования  $2,61^\circ < \theta < 22,78^\circ$ . Измерено 2475 независимых отражений, 2193 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Учет поглощения не проводили;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,64$  см<sup>-1</sup>. Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0,0355$  и  $R_w = 0,0978$  по 2193 рефлексам с  $F > 2\sigma(F^2)$ . Структура депонирована в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 600228).

Координаты атомов, избранные длины связей, валентные и торсионные углы для соединения **I** приведены в табл. 1 и 2.

Инфракрасные спектры соединения **I** и исходных веществ — 2,2,2-трихлорбензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфола (**II**) и фенилизоцианида (**III**) — были получены на ИК Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в среднем ИК диапазоне от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом (кривая 1 на рис. 4) и фторированном (кривая 2 на рис. 4) масле. Параметры спектров всех исследованных кристаллических образцов в обоих случаях совпадают, указывая на отсутствие специфического взаимодействия с выбранными средами.

Т а б л и ц а 2

Избранные длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) для соединения **I**

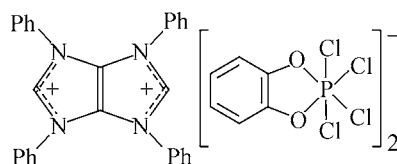
Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Cl(1)—P(2)	2,135(1)	O(3)—C(3A)	1,385(4)	N(1)—C(6A)	1,374(4)
Cl(2)—P(2)	2,140(1)	O(1)—C(7A)	1,368(4)	N(1)—C(11)	1,451(4)
Cl(3)—P(2)	2,224(1)	N(3)—C(2)	1,352(4)	C(3A)—C(4)	1,370(5)
Cl(4)—P(2)	2,113(1)	N(3)—C(6A) <sup>1</sup>	1,372(4)	C(3A)—C(7A)	1,380(4)
P(2)—O(1)	1,683(2)	N(3)—C(31)	1,453(4)	C(6A)—C(6A) <sup>1</sup>	1,344(6)
P(2)—O(3)	1,696(2)	N(1)—C(2)	1,339(4)	C(6A)—N(3) <sup>1</sup>	1,372(4)

О к о н ч а н и е т а б л. 2

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)P(2)O(3)	92,8(1)	Cl(4)P(2)Cl(3)	88,35(4)	C(7A)C(3A)O(3)	112,5(3)
O(1)P(2)Cl(4)	176,76(8)	Cl(1)P(2)Cl(3)	89,27(4)	C(32)C(31)N(3)	119,0(3)
O(3)P(2)Cl(4)	89,44(8)	Cl(2)P(2)Cl(3)	178,63(5)	C(36)C(31)N(3)	117,3(3)
O(1)P(2)Cl(1)	86,56(8)	C(3A)O(3)P(2)	110,3(2)	C(16)C(11)N(1)	118,4(3)
O(3)P(2)Cl(1)	177,90(8)	C(7A)O(1)P(2)	111,1(2)	C(12)C(11)N(1)	118,6(3)
Cl(4)P(2)Cl(1)	91,11(4)	C(2)N(3)C(6A)*	105,6(2)	O(1)C(7A)C(7)	125,7(3)
O(1)P(2)Cl(2)	91,98(8)	C(2)N(3)C(31)	127,3(3)	O(1)C(7A)C(3A)	113,1(3)
O(3)P(2)Cl(2)	91,39(8)	C(6A) <sup>1</sup> N(3)C(31)	126,7(3)	C(6A) <sup>1</sup> C(6A)N(3) <sup>1</sup>	108,7(3)
Cl(4)P(2)Cl(2)	90,29(4)	C(2)N(1)C(6A)	106,0(2)	C(6A) <sup>1</sup> C(6A)N(1)	108,5(3)
Cl(1)P(2)Cl(2)	90,63(5)	C(2)N(1)C(11)	126,2(3)	N(3) <sup>1</sup> C(6A)N(1)	142,8(3)
O(1)P(2)Cl(3)	89,37(8)	C(6A)N(1)C(11)	127,7(2)	N(1)C(2)N(3)	111,1(3)
O(3)P(2)Cl(3)	88,73(8)	C(4)C(3A)O(3)	125,5(3)		

\* Операция симметрии  $-x, -y+1, -z+1$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурная формула соединения **I** приведена ниже.

Соединение **I** кристаллизуется в виде соли, в которой на одну катионную часть 1,3,4,6-тетрафенилимидазолио[4,5-*d*]-имидазолия приходится два аниона фенилендиокситетрахлорфосфата (рис. 1).

Катионная часть соединения, обладая собственной симметрией  $C_{2v}$ , находится в кристалле в частном положении — центре симметрии, лежащем на середине связи C(6A)=C(6A)<sup>1</sup> (здесь и далее <sup>1</sup> — операция симметрии  $-x, -y+1, -z+1$ ). Имидазолио[4,5-*d*]-имидазолильный гетероцикл является плоским в пределах экспериментальной погрешности (0,002(3) Å). Фенильные заместители при атомах N<sup>1</sup> и N<sup>3</sup> развернуты относительно среднеквадратичной плоскости бициклической системы на диэдральные углы 48,5(1) и 55,0(1)° соответственно. Таким образом, в данной структуре из-за стерических препятствий исключается сопряжение между неподделенными электронными парами атома азота и π-системами фенильных колец. В пределах погрешности эксперимента длины связей N(1)—C(2) и N(3)—C(2), а также N(1)—C(6A) и N(3)—C(6A)<sup>1</sup>

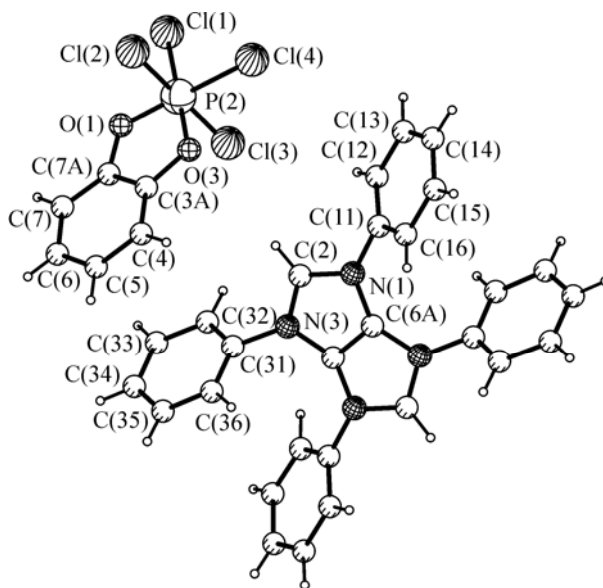


Рис. 1. Геометрия молекул соединения **I** в кристалле. Нумерация дана для независимой части молекулы 1,3,4,6-тетрафенилимидазолио[4,5-*d*]-имидазолия

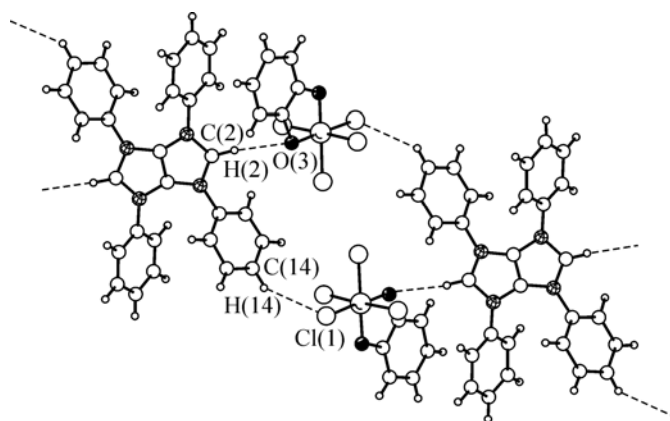
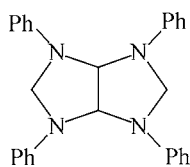


Рис. 2. Ленты молекул, образованные за счет водородных связей типа  $C-H \cdots X$  в кристалле соединения **I**

$N(3)-C(2)$ ,  $N(1)-C(6A)$  и  $N(3)-C(6A)^1$  в дикатионе соединения **I** являются промежуточными между значениями простой и двойной связи  $C-N$  [ 11 ] (для имидазола длина связи  $C(sp^2)=N(2)$  составляет 1,313 Å и  $C(sp^2)-N(3) = 1,370$  Å), что доказывает принадлежность имидазолио[4,5-*d*]-имидазолильного фрагмента к  $10\pi$ -ароматической системе (см. табл. 2). При этом длины одинарных связей в указанном фрагменте соединения **I** оказываются меньше таковых для аналогичной насыщенной структуры производного 2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октана [ 12 ], в которой они варьируют в пределах 1,452—1,559 Å.

(см. табл. 2) попарно близки между собой. Это отличает рассматриваемую солевую структуру от незаряженных аналогов, среди которых наиболее близкими являются изомерные дипиридо[1,2-*a*:2',1'-*f*]-1,3,4,6-тетраазапенталены [ 2 ], где различие в длинах связей  $N(1)-C(2)$  и  $N(3)-C(2)$  варьирует от 0,05 до 0,1 Å [ 2, 8—10 ]. Длины связей  $N(1)-C(2)$ ,



Необходимо отметить, что в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных [ 13 ] нами не найдено заряженных структур, подобных соединению **I**. По этой причине сравнительный анализ углов катионной части соединения **I** с другими соединениями не проводили.

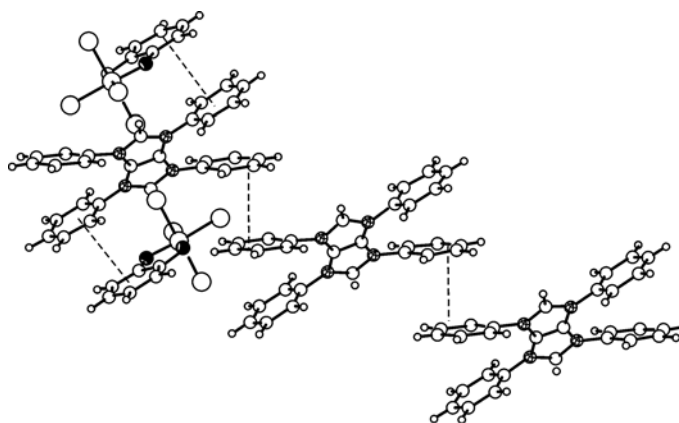
Атом фосфора в фенилендиокситетрахлорфосфате имеет почти правильную октаэдрическую конфигурацию (см. рис. 1): валентный угол  $O(1)P(2)O(3)$  92,8(1)°, остальные углы  $XP(2)Y$  ( $X, Y = O, Cl$ ;  $Cl, Cl$ ) находятся в пределах 88,35(4)—91,98(8)°; их суммы в трех взаимно перпендикулярных плоскостях  $O(1)Cl(2)Cl(4)Cl(3)$ ,  $Cl(1)Cl(2)O(3)Cl(3)$  и  $O(1)Cl(1)Cl(4)O(3)$  равны 360°. Фенилендиоксифосфолановый цикл является плоским в пределах 0,033(2) Å.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристалле соединения **I** свидетельствует о наличии коротких контактов типа  $C-H \cdots X$  ( $X = O, Cl$ ) и  $\pi$ -электронных взаимодействий между ароматическими фрагментами молекул. Короткие контакты  $C(14)-H(14) \cdots Cl(1)'$  ( $d(H \cdots Cl')$  2,82 Å,  $d(C \cdots Cl')$  3,608(3) Å,  $\angle(C-H \cdots Cl')$  143°, операция симметрии  $1-x, 1-y, -z$ ) и  $C(2)-H(2) \cdots O(3)$  ( $d(H \cdots O) = 2,54$  Å,  $d(C \cdots O) = 3,457(4)$  Å,  $\angle(C-H \cdots O)$  168°) между катионным и анионным фрагментами соединения **I** приводят к образованию ленточной структуры вдоль кристаллографического направления [10-1] (рис. 2).

Упаковка молекул в кристалле **I** в значительной степени стабилизируется  $\pi-\pi$ -взаимодействиями, наиболее значимыми из которых являются взаимодействие фенильного фрагмента фенилендиокситетрахлорфосфат-аниона с фенильным фрагментом  $C(31)-C(36)$  катионной части (расстояние между центроидами  $d = 3,74$  Å, угол между плоскостями 6°, расстояние между плоскостями 3,54 Å) и взаимодействие фенильных циклов  $C(11)-C(16)$  катионов, связанных между собой центром симметрии и трансляцией по оси  $0y$  (расстояние между центроидами  $d = 3,95$  Å, угол между плоскостями равен нулю, расстояние между плоскостями 3,69 Å) (рис. 3).

Участие каждого дикатиона в паре подобных взаимодействий приводит к образованию цепочки вдоль оси  $0z$ , а совокупное влияние  $C-H \cdots X$  и  $\pi-\pi$ -взаимодействий — к слоевой

Рис. 3. Система  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействий в кристалле соединения **I**;  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия обозначены штриховой линией



структуре. При этом полостей, доступных для включения растворителя в кристаллическую ячейку, не обнаружено, коэффициент упаковки составляет 68,2 %.

ИК спектры соединения **I** и исходных веществ **II** и **III** интерпретированы в рамках концепции групповых частот на основе известных корреляций [14—18]. В ИК спектре соединения **I** наблюдаются полосы поглощения (рис. 4) со следующими максимумами ( $cm^{-1}$ ): 3088, отнесенная к  $\nu_{CH}$ ; 1596 и плечо 1590 относятся к валентным колебаниям фенильного кольца; группа 1525, 1515, 1481 — это полосы, соответствующие фенильному кольцу, содержащему сильный электроакцепторный заместитель [17]. Серия полос в области 1400—1300  $cm^{-1}$  связана с колебаниями в группах  $CC$  и  $CN$ ; полосы 1247, 1240 и 1220  $cm^{-1}$  весьма характерны для колебаний  $\nu_{CN-C=}$  и  $PO-C=$ . Полосы в областях 1200—850  $cm^{-1}$  обусловлены поглощением  $\nu_{CC}$ ,  $CN$ ,  $\beta C-H$ , полоса 818  $cm^{-1}$  отнесена к  $\nu_{P-OC}$ , а пики в области 754—687  $cm^{-1}$  — к деформационным колебаниям  $\gamma_{CH}$  для монозамещенного фенила и *орто*-дизамещенного фенилена; ряд полос около 515—419  $cm^{-1}$ , несомненно, относится к  $\nu_{PCl_m}$ ,  $\delta_{CNC}$ ,  $POC$  (см. рис. 4).

Все описанное подтверждает молекулярную и структурную формулу **I**, установленную методом РСА. Следует также отметить, что исходные соединения **II** и **III** имеют четкие аналитические признаки в ИК спектрах. Так, для соединения **II** в ИК спектре выделяется большой интенсивностью полоса  $\nu_{P-OC}$  при  $\sim 900$   $cm^{-1}$  [15], тогда как для соединения **III** характерен относительно сильный пик поглощения при  $\sim 2120$   $cm^{-1}$  ( $\nu_{N^+ \equiv C^-}$ ) [16]. В обсуждаемом спектре соединения **I** (см. рис. 4) отсутствует характеристичная полоса, соответствующая исходной

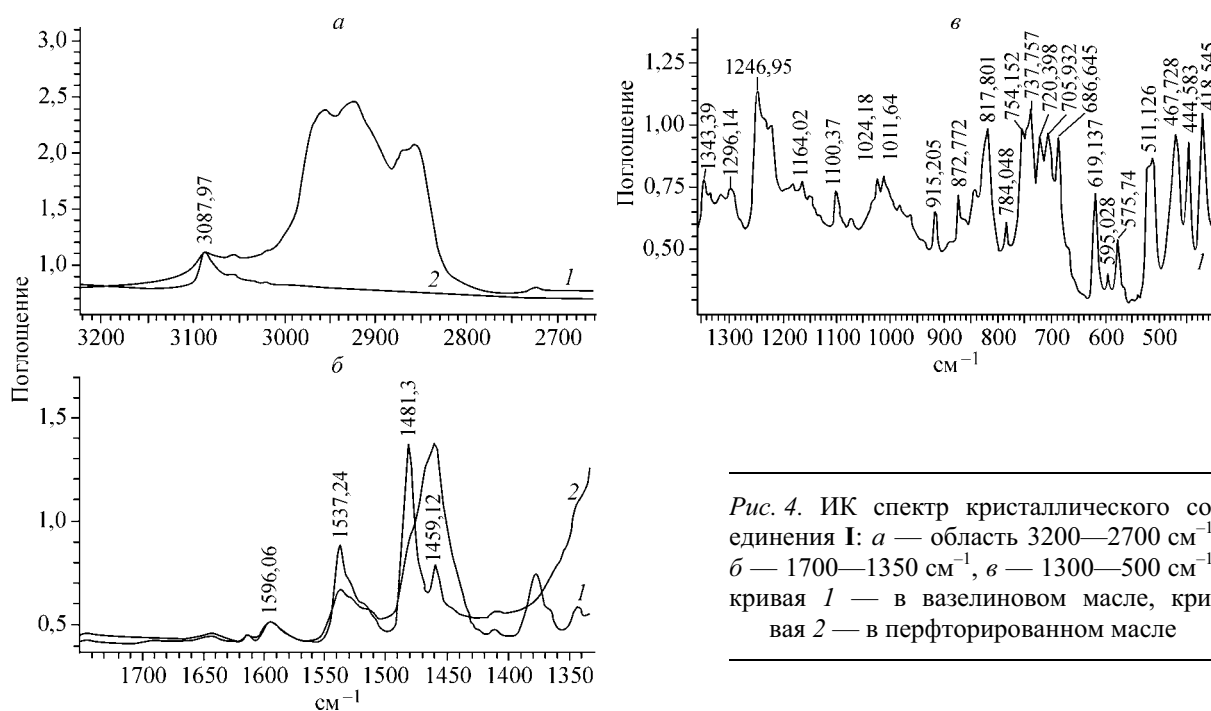


Рис. 4. ИК спектр кристаллического соединения **I**: *a* — область 3200—2700  $cm^{-1}$ , *б* — 1700—1350  $cm^{-1}$ , *в* — 1300—500  $cm^{-1}$ , кривая 1 — в вазелиновом масле, кривая 2 — в перфторированном масле

структуре **III** ( $\sim 2400 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, нет и упомянутой характеристичной полосы, принадлежащей структуре **II**, что свидетельствует о полноте протекания реакции.

Важным является также то обстоятельство, что для структуры **I** удается выделить свой отличительный ясно выраженный ИК спектральный маркер — полосу  $1537 \text{ см}^{-1}$ . Находясь в характеристической области проявления сопряженных кратных связей резонансных структур, она надежно отделяется от комплекса экспериментально и теоретически установленных признаков фенильного кольца [15, 18]. Соответственно, ее следует отнести к валентным колебаниям связей бицикла **I** с заметной долей участия  $\nu \text{C}=\text{C}$ . Такая же примерно частота колебаний кольца ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ) проявляется и в ИК спектре поглощения имидазола, являющегося в некоторой степени аналогом фрагментов соединения **I** [17].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-03-32156 и 05-03-33008) и совместной программы CRDF и Министерства образования РФ "Фундаментальные исследования и высшее образование" (REC-007).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов В.Ф., Петров Р.Р., Литвинов И.А. и др. // Журн. орган. химии. — 2001. — **71**, вып. 10. — С. 1753 — 1754.
2. Groziak M.P., Wilson S.R., Clauson G.L., Leonard N.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — **108**, N 25. — P. 8002 — 8006.
3. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. // Acta Crystallogr. Sec. A. — 1991. — **47**, N 4. — P. 744 — 748.
4. Sheldrick G.M. SHELX-97, program for crystal structure refinement. — Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
5. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. — 1999. — **32**. — P. 837 — 838.
6. Straver L.H., Schierbeek A.J. MolEN. Structure Determination System. — V. 1—2. Nonius B.V. Delft. Netherlands, 1994.
7. Spek A.L. // Acta Crystallogr. Sec. A. — 1990. — **46**, N 1. — P. 34 — 41.
8. Arduengo III A.J., Goerlich J.R., Krafczyk R., Marshall W.J. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. — 1998. — **37**, N 13-14. — P. 1963 — 1965.
9. Atzrodt J., Beckert R., Gunther W., Gorus H. // Eur. J. Org. Chem. — 2000. — N 8. — P. 1661 — 1668.
10. Leonard N.J., Bhat B., Wilson S.R., Cruickshank K.A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — **113**, N 4. — P. 1398 — 1406.
11. Allen F.N., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1 — S19.
12. Kakanjadifard A., Farnia S.M.F. // Tetrahedron. — 1997. — **53**, N 7. — P. 2551 — 2556.
13. Cambridge structural database system. Version 5.27. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2006.
14. Thomas L.C. Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds. — L., N. Y.: Heyden, 1974.
15. Shagidullin R.R., Chernova A.V., Vinogradova V.S., Mukhametov F.S. Atlas of IR Spectra of Organophosphorus Compounds (interpreted spectrograms). — M.: Nauka Publishers, Dordrecht—Boston—London: Kluwer Academic Publishers, 1990.
16. Colthup N.B., Daly L.H.D., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. — N. Y., L.: Academic Press, 1964.
17. Grimmett M.R. Imidazoles and their Benzo Derivatives (i) Structure. Comprehensive Heterocyclic Chemistry I. V.5, Pt.4a / Eds. A.R. Katritzky, C.W. Rees. — N. Y., L.: Elsevier, 1984. — P. 345 — 372.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963.