

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.3 + 54.02

СТРУКТУРА ДВУХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. С. А. Найферт¹, Д. А. Жеребцов^{1,*}, К. Раджакумар¹, Д. А. Южакова¹,
Д. В. Спиридонова², М. А. Полозов¹, А. А. Осипов^{1,**}, А. И. Луценко¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

**E-mail: darkforshine2015@mail.ru

Поступила в редакцию 29.08.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 11.10.2021 г.

Описан синтез метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата и метил-2-гидрокси-5-этинилбензоата, представлены их кристаллографические данные. Особенность структуры обоих соединений – их слоистое строение, являющееся следствием плоской структуры молекул. Вместе с тем плоские молекулы не образуют стопочной упаковки. В метил-2-гидрокси-5-этинилбензоате молекулы в слое связаны между собой водородными связями, в том числе с участием терминального протона этинильной группы. Для обоих соединений приведены ИК-спектры и интерпретированы основные полосы поглощения. Приведен спектр фотолюминесценции метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата: максимум эмиссии в твердом состоянии находится около 566 нм, а в растворе в хлороформе – 500 нм.

DOI: 10.31857/S0023476122030146

ВВЕДЕНИЕ

Салициловая кислота и ее производные широко применяются в медицине и аналитической химии. Ацетиленовые производные салициловой кислоты, такие как метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоат (**1**) и метил-2-гидрокси-5-этинилбензоат (**2**), были получены ранее [1], однако их структура до сих пор не была известна. Данные соединения являются важными прекурсорами для получения более сложных производных, например, **2** путем окислительной димеризации по реакции Гляйзера может быть преобразован в диметилловый эфир диацетилендисалициловой кислоты, перспективной жесткой линкерной молекулы для синтеза металлоорганических каркасов [2], ковалентных органических каркасов [3], а также графеновых нанолент [4]. В работе приводятся и обсуждаются структуры данных производных салициловой кислоты, а также их ИК-спектры и спектры фотолюминесценции **1**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 5-иодсалициловой кислоты (2-гидрокси-5-иодобензойной кислоты). В круглодонную колбу объемом 250 мл поместили 14 г металлического

йода (0.055 моль), 100 мл уксусной кислоты, затем добавили 7 г салициловой кислоты (0.05 моль). Через полчаса добавили 13.5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.06 моль), и нагревали смесь при 80°C в течение суток с обратным холодильником. После того как на верхних стенках колбы начал конденсироваться йод, добавили 8 мл CCl_4 для смывания йода со стенок в раствор. Через 24 ч смесь охладил до комнатной температуры. Затем полученный раствор влили в 10%-й водный раствор Na_2SO_3 со льдом для того, чтобы нейтрализовать непрореагировавший йод и выделить целевой продукт, выпадающий в осадок. Раствор отфильтровали через воронку Бюхнера, а полученный осадок серого цвета высушили. Выход продукта составил 12.1 г (95%).

Синтез метилового эфира 5-иодсалициловой кислоты (5-иодметилсалицилата). В круглодонную колбу объемом 250 мл поместили 2-гидрокси-5-иодобензойную кислоту (10.5 г, 39.8 ммоль), 100 мл метанола и 5 мл концентрированного раствора H_2SO_4 . Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке с кипячением в течение 24 ч. Затем смесь охладил до комнатной температуры и отогнали основную часть метанола на ротационном испарителе. Далее неочищенную смесь смешали с CHCl_3 и промыли водой. Органическую часть после испарения растворителя очи-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединения **1**

Эмпирическая формула	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ Si
<i>M</i> , г/моль	248.35
<i>T</i> , К	100(2)
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, <i>P</i> $\bar{1}$, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.1105(3), 9.7128(3), 9.9672(2)
α , β , γ , град	101.704(2), 92.679(3), 97.752(3)
<i>V</i> , Å ³	665.94(4)
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.239
μ , мм ⁻¹	1.520
<i>F</i> (000)	264.0
Размер кристалла, мм	0.28 × 0.24 × 0.2
Излучение; λ , Å	CuK α ; 1.54184
2 θ , град	9.088–139.9
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Количество отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> 1), <i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ / <i>c</i> <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> 2)	6988/2490, 0.0284, 0.0327/2259
Количество параметров	159
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 1	0.0387/0.0936
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 2	0.0355/0.0919
<i>S</i>	1.055
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э Å ⁻³	–0.24/0.37

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединения **2**

Эмпирическая формула	C ₁₀ H ₈ O ₃
<i>M</i> , г/моль	176.16
<i>T</i> , К	100(2)
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9.1938(2), 12.7346(3), 7.14552(18)
β , град	90, 95.436(2), 90
<i>V</i> , Å ³	832.82(4)
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.405
μ , мм ⁻¹	0.872
<i>F</i> (000)	368.0
Размер кристалла, мм	0.14 × 0.12 × 0.1
Излучение; λ , Å	CuK α ; 1.54184
2 θ , град	9.664–139.838
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Количество отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> 1), <i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ / <i>c</i> <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> 2)	5560/1562, 0.0253, 0.0251/1412
Количество параметров	120
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 1	0.0367/0.0923
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> 2	0.0338/0.0902
<i>S</i>	1.073
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э Å ⁻³	–0.20/0.19

стили методом колоночной хроматографии (элюент – гексан). Конечный продукт – твердое вещество белого цвета. Выход продукта составил 65%.

Синтез метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата (1). В двугорлую колбу объемом 250 мл поместили 5-йодометилсалицилат (4.00 г, 14.39 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (0.16 г, 0.14 ммоль), триметилсилилацетилен (2.54 мл, 17.99 ммоль) и CuI (27 мг, 0.14 ммоль) с добавлением триэтиламина (5 мл) и тетрагидрофурана (30 мл). Смесь перемешивали при 40°C в течение 24 ч в инертной атмосфере (Ar). Полученный раствор промыли водой и экстрагировали хлороформом. После испарения органического растворителя образовалось желтовато-коричневое твердое вещество. Его очистку провели методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент – гексан). При испарении гексана были получены кристаллы светло-коричневого цвета (1.1 г, 45%), пригодные для структурного анализа. ¹H ЯМР-спектроскопия подтвердила строение молекулы **1**: ¹H NMR (400 МГц, CDCl₃) δ 10.88 (*s*, 1H),

7.97 (*d*, *J* = 2.1 Гц, 1H), 7.53 (*dd*, *J* = 8.6, 2.1 Гц, 1H), 6.91 (*d*, *J* = 8.6 Гц, 1H), 3.95 (*s*, 3H), 0.24 м.д. (*s*, 9H).

Синтез метил-2-гидрокси-5-этинилбензоата (2). В коническую колбу объемом 100 мл добавили 28 мл метилового спирта, K₂CO₃ (10 ммоль) и 1.1 г (4 ммоль) метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем реакционный раствор отфильтровали и осадок промыли CHCl₃. Полученную смесь промыли водой, экстрагировали CHCl₃, органическую часть осушили с помощью Na₂SO₄. Раствор упарили, при этом удалось найти монокристаллы. Выход составил 0.48 г (61%). ¹H ЯМР-спектроскопия подтвердила строение молекулы **2**: ¹H NMR (400 МГц, CDCl₃) δ 10.90 (*s*, 1H), 8.00 (*d*, *J* = 2.1 Гц, 1H), 7.55 (*dd*, *J* = 8.6, 2.1 Гц, 1H), 6.94 (*d*, *J* = 8.6 Гц, 1H), 3.96 (*s*, 3H), 2.99 м.д. (*s*, 1H).

Рентгеноструктурное исследование образцов проведено с использованием монокристалльного

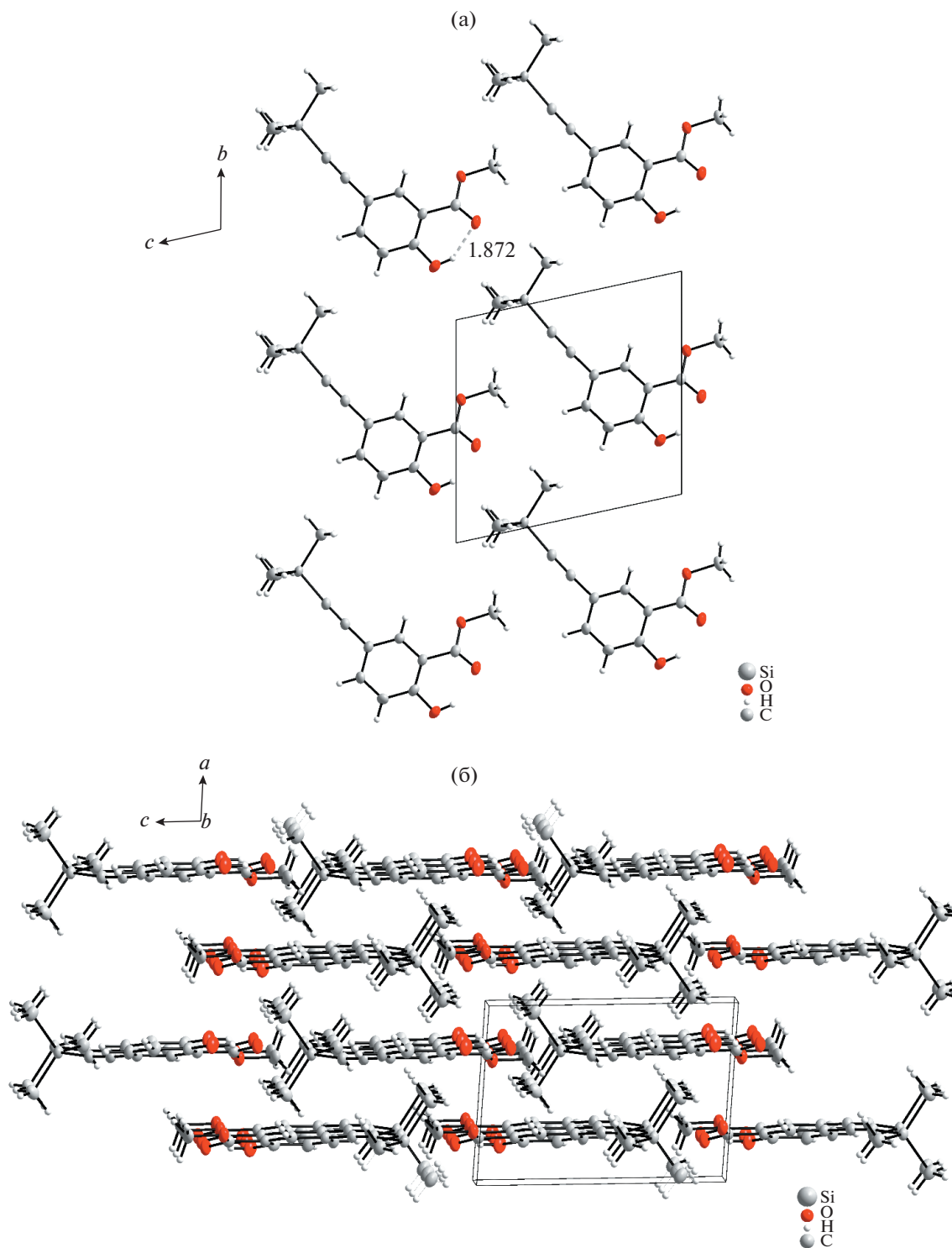
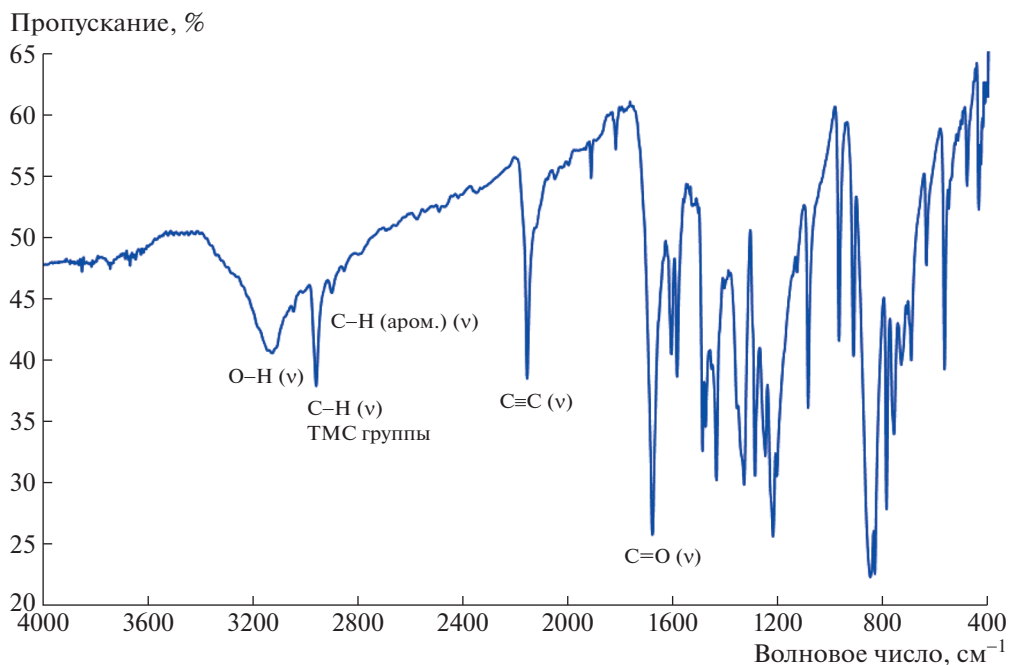


Рис. 1. Проекция структуры соединения **1** на плоскости: а – bc , б – ac . Пунктирные линии обозначают водородные связи.

дифрактометра Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Температуру съемки 100 К поддерживали с помощью системы Oxford Cryostream 800. ИК-спектры по-

лучены на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, в качестве матрицы использовали бромид калия. ^1H ЯМР-спектроскопия проведена на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц.

Рис. 2. ИК-спектр соединения **1**.

Первичная обработка экспериментальных данных, поправка на поглощение, введенная при помощи алгоритма SCALE3 ABSPACK, выполнены в пакете программ CrysAlisPro [5]. Структуры соединений **1** и **2** решены с использованием программ Olex2 [6], SHELXT [7] и уточнены в анизотропном приближении смещений для всех атомов, кроме водорода с помощью программы SHELXL [8]. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели “наездника” ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = nU_{\text{eq}}(\text{C})$, где $n = 1.5$ для CH_3 -групп, $n = 1.2$ для CH - и CH_2 -групп).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№ 2098429 для **1** и № 2098428 для **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений **1** и **2** приведены в табл. 1 и 2.

Плоская форма молекул **1** обусловила их упаковку в слоистую структуру (рис. 1). Расстояние между слоями составляет $\sim 3.532(2)$ Å, что несколько больше, чем расстояние между слоями графена в графите (3.35 Å).

Водородные связи в **1** – только интрамолекулярные, между протоном гидроксогруппы и кислородом карбонильной группы. Их длина обу-

словлена геометрией молекулы и составляет $1.872(2)$ Å.

ИК-спектр соединения **1** (рис. 2) хорошо соответствует его структуре. В ИК-спектре отчетливо видна интенсивная полоса валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей около 2156 cm^{-1} , полоса валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей четырех метильных групп около 2957 cm^{-1} , широкая полоса валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ -связей гидроксогрупп около 3119 cm^{-1} , слабая полоса валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей ароматического ядра около 2895 cm^{-1} , сильная полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -связей карбонильных групп около 1682 cm^{-1} , многочисленные полосы колебаний других групп и связей между 400 и 1650 cm^{-1} .

Особенностью упаковки молекул **2** также является формирование слоистой структуры (рис. 3). Расстояние между слоями составляет $\sim 3.230(2)$ Å, что меньше, чем в **1** и в графите. Образование слоев становится возможным благодаря плоской жесткой структуре молекул.

Доминирующим фактором формирования слоев является образование сетки водородных связей. Наиболее прочные водородные связи – интрамолекулярные связи между протоном гидроксогруппы и кислородом карбонильной группы. Ее длина обусловлена геометрией молекулы **2**, однако по сравнению с **1** она увеличена и составляет $1.878(2)$ Å. Удлинение этой связи можно объяснить участием как протона, так и карбонильного кислорода в образовании водородных связей с другими атомами. Связывание соседних молекул

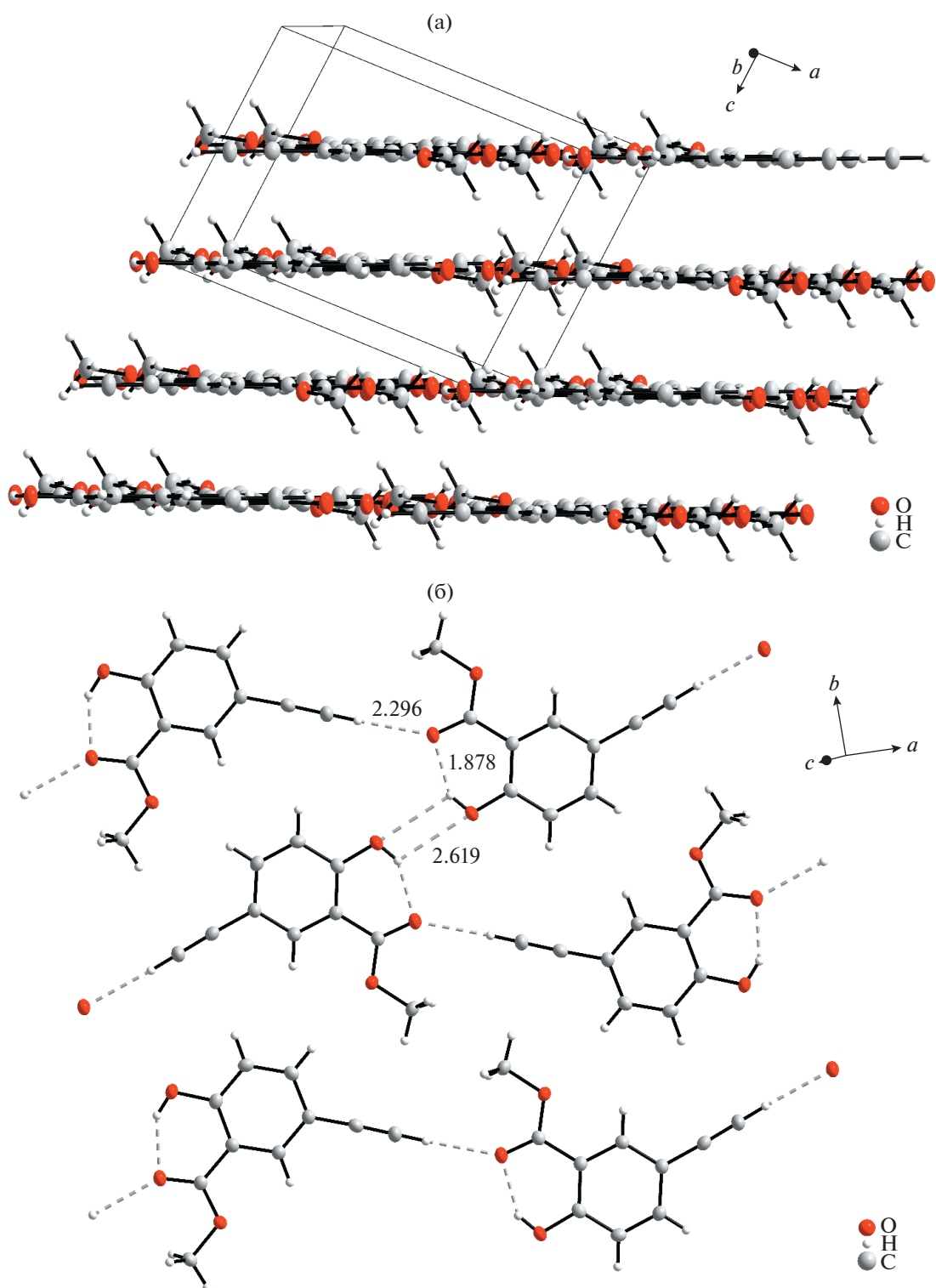


Рис. 3. Структура соединения 2: а – проекция на плоскость ac , б – произвольная проекция. Пунктирные линии обозначают водородные связи.

между собой происходит за счет формирования водородных связей между протоном этильной группы и атомом кислорода той же карбонильной группы. В этом случае длина связи составляет 2.296(2) Å. Именно эти сравнительно короткие

связи формируют цепочки молекул, а цепочки формируют слои. Кратчайший $O\cdots H$ -контакт между цепочками молекул составляет 2.619(2) Å, что можно интерпретировать как слабую водородную связь.

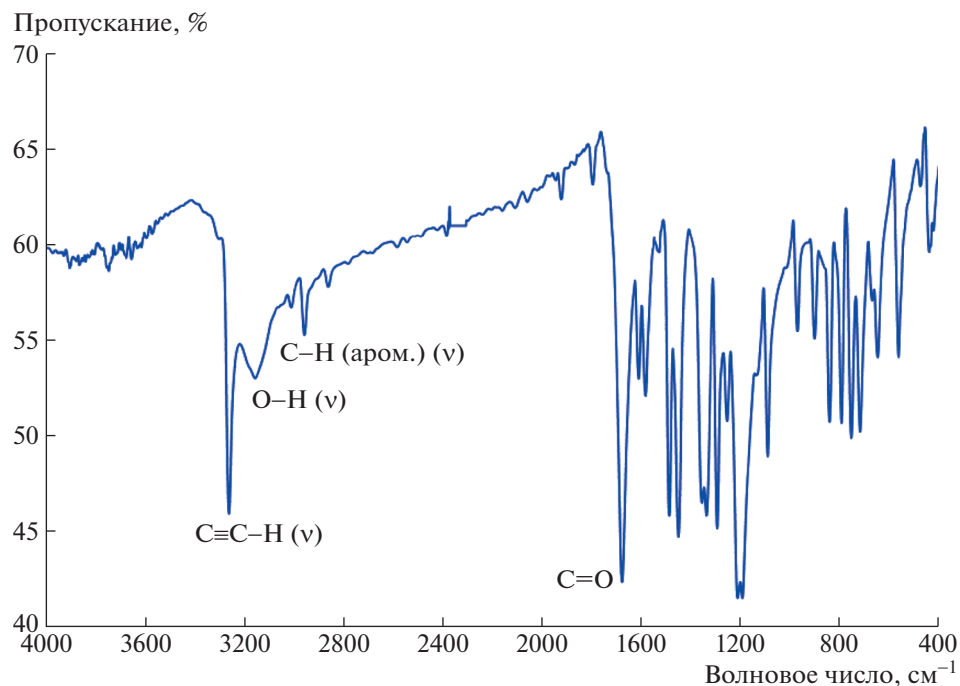


Рис. 4. ИК-спектр соединения 2.

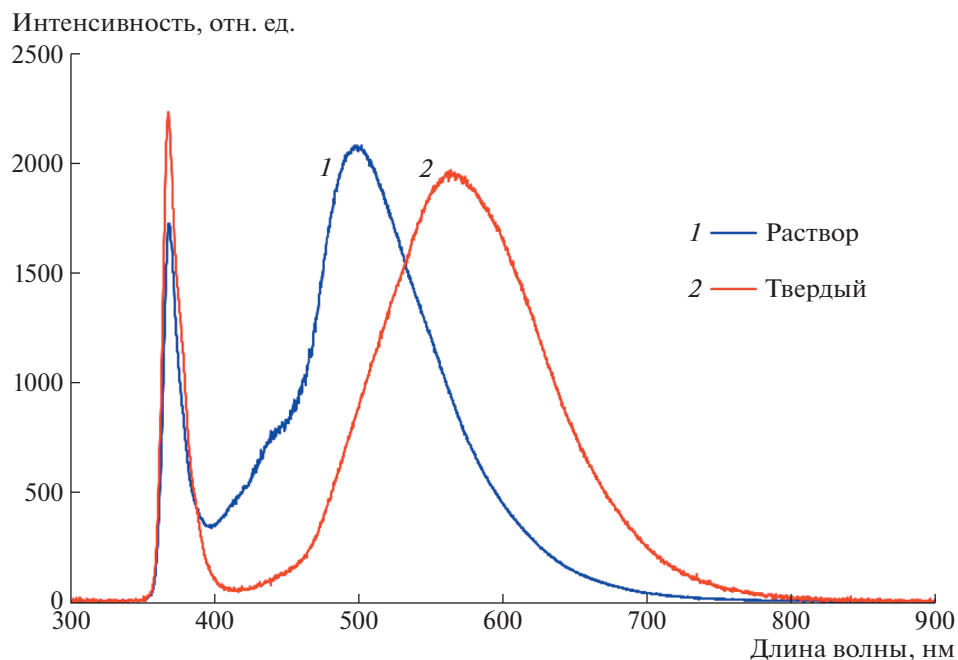


Рис. 5. Спектр фотолуминесценции соединения 1 в растворе в хлороформе (1) и в твердом состоянии (2). Длина возбуждающей волны 369 нм.

Снятие триметилсилильной группы в **2** приводит к появлению в ИК-спектре валентных колебаний (H–C≡C) протона при тройной связи около 3260 см^{-1} (рис. 4). Интересной особенностью спектра является практически полное исчезновение полосы валентных колебаний C≡C-связи, что

может быть обусловлено ее малой полярностью после удаления электродонорной триметилсилильной группы. Снятие триметилсилильной группы выразилось и в резком снижении интенсивности полосы C–H метильных групп около 3002 см^{-1} . Полоса поглощения OH-группы около 3142 см^{-1}

осталась уширенной. Полоса валентных колебаний С=О-связей карбонильных групп – около 1676 см^{-1} .

Несмотря на то что оба соединения бесцветны, при возбуждении УФ-источником с длиной волны 369 нм, они способны флуоресцировать в голубой области (рис. 5). Максимум эмиссии соединения **1** в твердом состоянии находится около 566 нм, а в растворе в хлороформе – около 500 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно проведен синтез метил-2-гидрокси-5-[(триметилсилил)этинил]бензоата и метил-2-гидрокси-5-этинилбензоата. Отмечены особенности формирования их структур: слоистая упаковка плоских молекул и сетка водородных связей в метил-2-гидрокси-5-этинилбензоате. Образование слоев в структуре не характерно для такого родственного соединения, как их прекурсор 2-гидрокси-5-йодбензоат [9], образующий стопки молекул, связанные галогенными связями йод–кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Исследование ^1H ЯМР выполнено в Научном парке СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследования”, а дифракционные исследо-

вания – в Научном парке СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. ИК-спектры получены в научно-образовательном центре Нанотехнологий ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takalo H., Kankare J., Haenninen E.* // Acta Chem. Scand. B. 1988. V. 42 (7). P. 448.
2. *Gomez-Gualdron D.A., Gutov O.V., Krungleviciute V. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 5632. <https://doi.org/10.1021/cm502304e>
3. *Huang N., Wang P., Jiang D.* // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. Article 16068. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.68>
4. *Li Y.L., Zee C.-T., Lin J.B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142 (42). P. 18093. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07657>
5. CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021).
6. *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>
7. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
8. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
9. CCDC №1403121. Y. Wang, R.M. Strongin, F.R. Fronczek. (2015) Private Communication.