

МНОЖЕСТВЕННОЕ НЕКОВАЛЕНТНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В ИНТЕРМЕДИАТАХ И ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С БРОМОМ

© 2024 г. О. М. Заречная¹, В. А. Михайлов^{1,*}

¹ Институт физико-органической химии и углекислоты имени Л. М. Литвиненко,
Донецк, 283048 Россия

*e-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Поступило в редакцию 1 ноября 2023 г.

После доработки 30 ноября 2023 г.

Принято к печати 1 декабря 2023 г.

Реакция неионных N,N-диметилформамида и брома в контролируемых условиях приводит к ионным продуктам, с наибольшим выходом – к дибромбромату бис(N,N-диметилформамид)водорода. Для продуктов и предполагаемых интермедиатов реакции произведен расчет в приближении $\omega B97xV/dgdzvp$ молекулярной геометрии, термодинамических параметров, электронного строения. Две лабильные частицы – дибромбромат-анион и катион бис(N,N-диметилформамид)водорода – образуют стабильное солеобразное соединение – ионную жидкость, которая полностью и без разложения перегоняется в вакууме. Связывание в молекулярных комплексах N,N-диметилформамида с бромом и водой обеспечивается совокупностью галогеновых и водородных связей.

Ключевые слова: N,N-диметилформамид, бром, ионные жидкости, молекулярные комплексы, галогеновая связь, водородная связь, электронное строение

DOI: 10.31857/S0044460X24010022, **EDN:** HLXJSN

ВВЕДЕНИЕ

N,N-Диметилформамид (ДМФА) широко используется в органической химии как реагент и растворитель для синтеза, при изучении электрохимических свойств органических соединений [1]. Восстановление ДМФА требует больших отрицательных потенциалов, а окисление – больших положительных потенциалов [2], соответствующее окно (>3.5 В) очень привлекательно для использования в устройствах хранения и преобразования энергии. Строение молекулы ДМФА изучено прямыми структурными методами: дифракции электронов в газе [3], дифракции рентгеновских лучей в жидкой фазе [4] и в кристалле [5]. В конденсированной фазе все тяжелые атомы молекулы ДМФА (и по одному атому водорода каждой метильной группы) располагаются в одной плоскости, в газовой среде эта плоскость незначительно искажена

[3]. Совокупность спектроскопических и расчетных результатов [6, 7] согласуется с этой конфигурацией. Представления о надмолекулярной организации жидкой фазы ДМФА не столь единодушны. Длительное время считалось, что неразбавленный ДМФА не склонен к образованию межмолекулярных водородных связей и протяженных структур, и в жидкой фазе существует как неупорядоченный мономер [1]. Однако данные по рассеянию нейтронов указывают на значительную степень упорядоченности жидкой фазы ДМФА [8]. Как основание/нуклеофил, ДМФА сочетает высокое сродство к протону в газовой фазе [9, 10] и низкую основность в воде [11]. ДМФА активно взаимодействует с незаряженными протонодонорами с выделением тепла [12] и образованием комплексов вполне определенной стехиометрии [7], вплоть до образования индивидуальных кристаллических аддуктов с галогеноводородами [13]. Взаи-

модействие ДМФА с иодом и интергалогенами, по имеющимся данным, ограничивается образованием малостабильных молекулярных комплексов [14, 15]. По этой причине взаимодействие ДМФА с галогенами изучалось преимущественно спектральными методами, в растворах и в газовой фазе, а также с использованием расчетных методов разного уровня приближения. Согласно этим изысканиям, считается, что координация протонодоноров и галогенов с ДМФА происходит исключительно по кислороду карбонильной группы [7, 11, 14, 15], тогда как для карбоксамидов с разветвленными заместителями есть указания на координацию по азоту [16]. Как установлено полярографически [17], при взаимодействии ДМФА с Br_2 последний быстро превращается в HBr и дибромбромат водорода; природа восстановителя (источника водорода) в этих работах не выявлена, продукты реакции не выделены. Неустойчивость брома в растворе ДМФА видимым образом не препятствует использованию ДМФА как растворителя в процессах бромирования, особенно часто – для бромирования труднорастворимых гетероциклических соединений [18], а также для избирательного растворения металлических покрытий [19]. Однако неясности в поведении системы Br_2 -ДМФА вряд ли способствуют правдоподобному истолкованию механизмов протекающих реакций, и осмысленному подходу к оптимизации синтетических процедур. Некоторые продукты взаимодействия ДМФА с Br_2 были описаны ранее в кратком сообщении [20]. Целью работы было выяснение структуры и электронного строения молекулярных комплексов ДМФА с Br_2 и другими потенциальными участниками, выделяемых продуктов, оценка тепловых эффектов, оценка препаративной значимости реакции. Для выяснения деталей взаимодействия ДМФА с Br_2 мы провели изучение этого процесса с использованием комплекса экспериментальных и расчетных методов. Расчетные результаты интерпретированы в рамках концепции «атомы в молекуле» [21], с учетом последующего развития представлений о характере распределения электронной плотности [22, 23], молекулярного электростатического потенциала (МЭП) [24], плотности потенциальной и кинетической энергии электронов в ковалентно связанных структурах [25, 26] и объектах с другими видами связывания [27–30]. Выводы сопоставлены с текущими представлениями об особенностях нековалентных взаимодействий с участием

различных гетероатомов [31, 32] и результатами экспериментальных исследований галогенсодержащих систем, совмещающих нековалентные взаимодействия различной природы, а также синтетических работ, посвященных родственным трансформациям амидной связи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенные продукты взаимодействия ДМФА с бромом. В самом общем виде препаративные результаты реакции ДМФА с Br_2 могут быть представлены [20] схемой 1.

С наибольшим выходом выделен дибромбромат бис(диметилформаид)водорода **2**. Выход дибромбромата тетраметилформамидиния **3** становится существенным только при проведении реакции в сухих условиях (с осушенным ДМФА). Гидробромид диметиламина **5** получается при перекристаллизации первично образующегося полибромида диметиламмония, менее устойчивого по сравнению с продуктами **2** и **3**. Выделяющийся в реакции CO_2 охарактеризован хроматографически, его количество определялось волнометрическим методом. Жидкий продукт **2** выделен и очищен перегонкой в вакууме, твердый дибромбромат N,N,N',N' -тетраметилформамидиния **3** очищен перекристаллизацией.

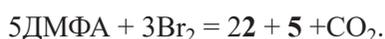
Свойства продуктов реакции. Неидентичность метильных групп, свойственная третичным амидам и родственными соединениям, сохраняется в соединениях **2** и **3**. Мостиковый протон продукта **2** резонирует в очень слабом поле (δ_{max} 18.3 м. д.), подобно другим солям третичных амидов с фрагментом $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ [33]. Концентрационная зависимость химического сдвига мостикового протона соли **2** в хлороформе приведена на рис. S1 (см. Дополнительные материалы). Резонанс в неразбавленной жидкости **2** наблюдается лишь в немногим более сильном поле (δ 18 м. д.). При малых концентрациях сигнал мостикового протона смещается в сильное поле, уширяется и сливается с фоном, вследствие быстрого в масштабе времени ЯМР обмена с подвижными протонами примесей (вода в растворителе) и продуктов диссоциации. Процессы распада и образования дибромбромат-аниона $[\text{Br}-\text{Br}-\text{Br}]^-$ приводят к нелинейной зависимости оптической плотности от концентрации соли **2** в максимуме поглощения аниона (рис. S1).

поэтому оценка возможна только после переработки (отгонки летучих компонентов). В процессе реакции из реакционной массы выделяется CO_2 , собираемый над слоем воды. В вакууме водоструйного насоса (15–20 мм рт. ст.) отгоняются непрореагировавшие Br_2 и ДМФА, в вакууме масляного насоса (0.04–0.1 мм рт. ст.) – жидкий продукт **2** и твердый полупродукт **4**.

Реакция ДМФА с бромом в присутствии воды.

При внесении воды в ДМФА (еще до прибавления брома) реакция протекает наиболее спокойно. Если прогреть смесь ДМФА и воды до 100°C , выделение CO_2 начинается практически сразу после начала прибавления Br_2 . Зависимость выхода дибромбромата **2** и CO_2 (в молях на 1 моль ДМФА) от количества воды при этой температуре приведена на рис. S3 (см. Дополнительные материалы).

С учетом количества образующейся соли диметиламмония (выделена не во всех опытах) можно предложить идеализированную стехиометрию:



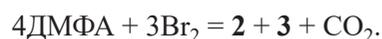
Максимальный выход дибромбромата **2** по этой схеме достигается при превращении 1 моля ДМФА в 1 моль соли диметиламмония **4** с образованием 2 молей HBr и 1 моля CO_2 . В избытке Br_2 эти 2 моля HBr связывают 4 моля исходного ДМФА в 2 моля дибромбромата **2**. Дибромбромат **2** также частично гидролизует при нагревании с водой, поэтому в реальности выход соли **2** может быть ниже, а выход CO_2 – выше (рис. S3), чем в соответствии с приведенным уравнением. Соль амидиния **3** не была зафиксирована при проведении реакции в присутствии воды; если она и образуется, то в ничтожных количествах.

Реакция ДМФА с бромом в отсутствие влаги.

При проведении реакции в максимально сухих условиях (тщательно осушенные реактивы, предварительно прокаленная посуда) характер течения процесса заметно меняется. При добавлении нескольких капель Br_2 к ДМФА комнатной температуры образуется чуть теплый раствор очень темного цвета. В дальнейшем температура быстро (скачком) возрастает, интенсивность окраски падает, раствор приобретает красный цвет. При высокой температуре интенсивно выделяется CO_2 , и, если допустить перегрев, смесь может выбросить из реакционного сосуда. Для по-

лучения воспроизводимых результатов оказалось полезным проводить реакцию с предварительным нагревом ДМФА, и затем поддерживать эту температуру в пределах нескольких градусов, охлаждая или подогревая реакционную массу. При проведении реакции при относительно невысоких температурах был выделен твердый летучий продукт, не встречавшийся при других условиях проведения; по сумме свойств и наблюдений, это дибромбромат 2-метил-2-азониапропен-1-ил-N,N-диметилкарбамата **4**. Это вещество разлагается при контакте с водой или во влажном воздухе; при попытке перекристаллизации из метанола бурно выделяет CO_2 и превращается в дибромбромат тетраметилформамидиния **3**. Выход продуктов реакции ДМФА с Br_2 в безводных условиях сильно зависит от температуры, которую поддерживают в ходе процесса (рис. S4, см. Дополнительные материалы).

С учетом количеств образующихся продуктов можно предложить идеализированную стехиометрию:



Ни в одном из опытов не был выделен гидробромид ДМФА **5**, вне зависимости от соотношения реагентов; в отсутствие брома гидробромид **5** легко получается при взаимодействии HBr с ДМФА (см. Экспериментальную часть и [13]). Аналогично, не удастся получить аддукт ДМФА, HBr и Br_2 состава 1:1:1; при попытке закристаллизовать глубоким охлаждением или перегнать – отделяется дибромбромат **2** (продукт состава 2:1:1).

Перспективы использования или применения.

Дибромбромат N,N,N',N'-тетраметилформамидиния **3** – единственный продукт усложнения ковалентного скелета в изучаемой реакции; подобные структуры несложно получить другими способами [44]. Большой интерес здесь представляет механизм этой реакции (см. далее). Дибромбромат бис(диметилформамид)-водорода **2** потенциально пригоден к использованию как электролит для устройств хранения электроэнергии с анионной проводимостью (проточных батарей) [45, 46].

Расчетные структуры. Геометрия исходных соединений. Расчетная длина связи в молекуле HBr составляет 1.430 \AA (в эксперименте – 1.437 \AA [47]), в молекуле Br_2 2.296 \AA (в эксперименте – 2.301 \AA [48]);

в молекуле воды межатомное расстояние Н–О равно 0.967 Å, расчетный угол НОН – 105.36°, в эксперименте равновесные значения в газе составляют 0.95777 Å и 104.48° [49]; в линейной молекуле СО₂ межатомное расстояние С–О составляет 1.170 Å, в эксперименте – 1.162 [50]. Для молекулы ДМФА различия с экспериментом в расчетных длинах связей не превышают 0.024 Å, в углах связи – 2°; примерно такие же расхождения существуют и в результатах экспериментальных методов для разных фазовых состояний, температуры и давления [3–5]. Такое сходство дает основания предполагать, что геометрия комплексов ДМФА с электрофилами (промежуточных продуктов) и ионных составляющих (катионов и анионов) продуктов 2–4 соответствует реальной. Примечательная особенность молекулы ДМФА – плоское строение остова тяжелых атомов (атомов тяжелее водорода); MPP (параметр молекулярной планарности, см. Экспериментальную часть) равно 0.000009 Å. По одному атому Н каждой метильной группы располагаются в этой же плоскости. Стереохимически грани молекулы ДМФА неидентичны; при размещении в плоскости рисунка таким образом, чтобы атомы N, O, H (формил) располагались по часовой стрелке, обращенная к зрителю на рисунке – грань А, обратная сторона – грань В.

Геометрия молекулярных комплексов ДМФА с электрофилами. Одни лишь препаративные результаты не позволяют судить о строении предполагаемых промежуточных продуктов, к которым можно отнести молекулярные комплексы ДМФА и Br₂, а также ионные интермедиаты. Строение этих предполагаемых интермедиатов изучено с применением расчетных методов. Оптимизация расчетной

структуры комплекса ДМФА с Br₂ стехиометрии 1:1 приводит к трем низколежащим структурам (рис. 1). Во избежание путаницы все расчетные структуры обозначены римскими цифрами, в отличие от реальных соединений.

Молекула Br₂ координирована по атому кислорода в комплексах **I** и **II**, и по атому азота – в комплексе **III**. Во всех комплексах связь Br–Br несколько удлиняется. Молекула ДМФА остается плоской в комплексах **I** и **II**, и несколько искажается в комплексе **III** (MPP = 0.106 Å). Связь С=О удлиняется в комплексах **I** и **II**, и укорачивается в комплексе **III**. Во всех комплексах межатомное расстояние бром–гетероатом (т. е. Br¹⋯О или Br¹⋯N) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Если рассматривать связь С=О как аналогичную двойной связи углерод–углерод, то в комплексе **I** проксимальный (ближайший к кислороду) атом брома Br¹ находится в *транс*-конфигурации по отношению к атому азота (т. е. в *E*-конфигурации). Все тяжелые атомы (включая бром) размещаются в одной плоскости (MPP = 0.0001 Å, размах отклонений – 0.0003 Å), и в этой же плоскости размещаются два атома водорода, по одному от каждой метильной группы. В комплексе **II** фрагмент ДМФА сохраняет плоское строение (MPP = 0.017 Å, размах отклонений – 0.042 Å). Оба атома брома и атомы кислорода и углерода карбонильной группы располагаются в одной плоскости (MPP = 0.007 Å, размах отклонений – 0.017 Å), однако по отношению к плоскости молекулы ДМФА прямая, соединяющая проксимальный и дистальный атомы брома, наклонена под углом ~50°. Тогда комплекс **II** можно рассматривать как *Z*-изомер, хотя атом брома Br¹ выведен из плоскости молекулы ДМФА

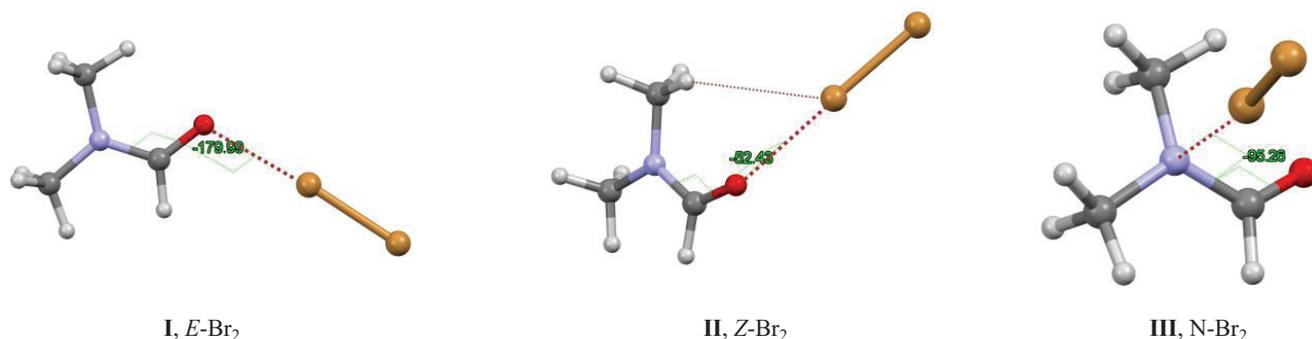


Рис. 1. Бинарные комплексы ДМФА с бромом.

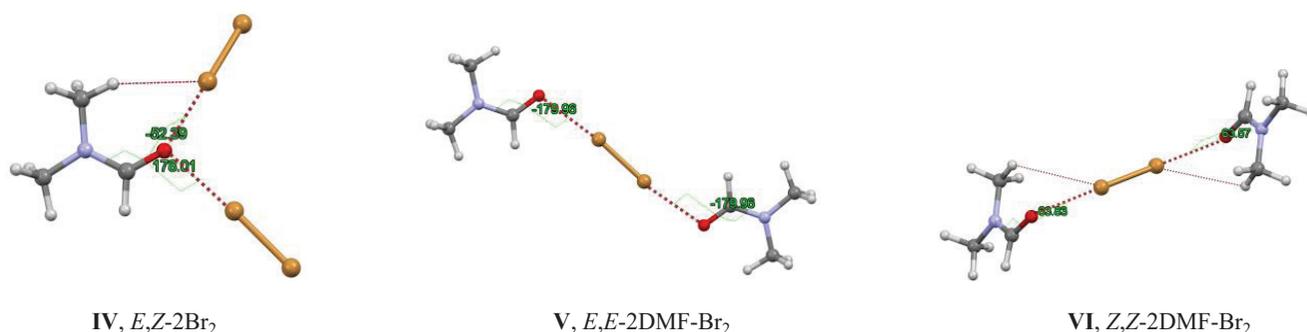


Рис. 2. Тройные комплексы ДМФА с бромом стехиометрии 1:2 и 2:1.

(рис. 1). Удобно обозначить комплекс **I** как *E*-Br₂, комплекс **II** – как *Z*-Br₂, комплекс **III** – как N-Br₂. Комплекс **II** на рис. 1 образован координацией брома по грани В молекулы ДМФА, и значение двугранного угла $\angle\angle\text{BrOCN}$ отрицательно. Прямая, проходящая через два атома брома, образует угол $\sim 50^\circ$ с плоскостью молекулы ДМФА. Зеркальное отражение этой структуры получается при координации брома со стороны грани А ($\angle\angle\text{BrOCN} = 52^\circ$); все длины связей, углы, энергетические характеристики у этих стереоизомеров идентичны. Среди кристаллических комплексов альдегидов с галогеновой связью известны структуры с координацией галогена как в *E*-, так и в *Z*-положении [51].

Комплексы другой стехиометрии (с соотношением ДМФА и Br₂ 1:2 и 2:1) пребывают в локальном минимуме только при координации по кислороду (рис. 2). В комплексе **V** все тяжелые атомы (включая бром) размещаются примерно в одной плоскости (MPP = 0.059 Å, размах отклонений – 0.181 Å). В комплексе

VI вполне планарны оба фрагмента ДМФА. Два атома брома и четыре атома карбонильных групп также образуют плоскость (MPP = 0.013 Å, размах отклонений – 0.033 Å). В структуре **VI** на рис. 2 один из лигандов ДМФА обращен к молекуле брома гранью А, второй – гранью В (стереоизомер АВ). Стереоизомеры АА и ВВ не отличаются в длинах связей и энергиях образования.

Продукт реакции HBr связывается (рис. 3) по тем же центрам, что и бром, тогда как вода – только по кислороду (рис. 4).

Вода и бром продуцируют смешаннолигандные тройные комплексы (рис. 5). В комплексе **XVII** молекулы Br₂ и воды примыкают к молекуле ДМФА супрафациально (по одной и той же грани), в комплексе **XVIII** антафациально (координируются по разным граням). Во всех комплексах брома длина связи Br–Br увеличивается, в наибольшей степени – при координации в положение *E* (по



Рис. 3. Бинарные комплексы ДМФА с бромистым водородом.



Рис. 4. Комплексы ДМФА с водой.

сравнению с *Z* или *N*). Одновременное участие карбонильного кислорода альдегидной группы в образовании галогеновой и водородной связи известно [51]. В комплексах с координацией электрофилов по кислороду межатомное расстояние O...Br (в комплексах I, II, IV–VI, XIII–XVIII) или O...H (в комплексах VII, VIII, X–XVIII) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. В молекуле ДМФА увеличивается длина связи C=O, напротив, связь OC–N укорачивается. Изменения других ковалентных связей не превышают 0.003 Å, и молекула

ДМФА в целом остается плоской. В комплексах с координацией по атому азота III (MPP = 0.106 Å, размах отклонений – 0.294 Å) и IX, XVI–XVIII планарность молекулы ДМФА существенно нарушается, межатомное расстояние N...Br (N...H в комплексе IX) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. При этом длина формально ординарной связи OC–N увеличивается, тогда как двойной C=O уменьшается.

В табл. S1 (см. Дополнительные материалы) приведены расчетные величины полной электрон-

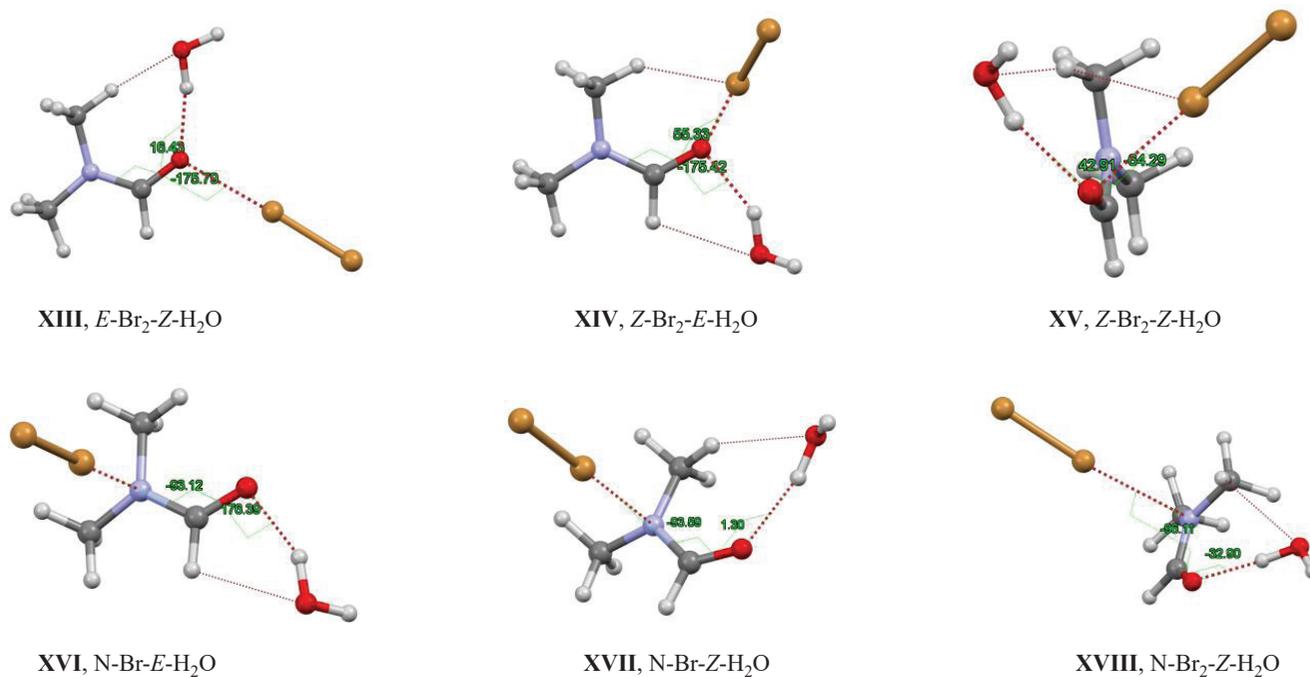


Рис. 5. Смешанно-лигандные тройные комплексы ДМФА с водой и бромом.

ной энергии (E_{SCF}), поправки на энергию нулевых колебаний (E_{ZPE}), энтальпии и энергии Гиббса ДМФА, электрофилов и их молекулярных комплексов (а. е.).

Электронное строение исходных реагентов. Распределение электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала. Для всех ковалентных связей в молекулах ДМФА и электрофилов выявлены пути связывания и критические точки связывания с сигнатурой (3,-1) [21, 22]. Численные характеристики электронной плотности в критических точках приведены в табл. S2 (см. Дополнительные материалы).

Распределение электронов в молекуле ДМФА характеризуется большими градиентами плотности, что затрудняет анализ связывающих взаимодействий. Расчет редуцированного градиента плотности RDG [23] выявляет нековалентные взаимодействия для близкорасположенных атомов метильных и формильной групп $H^{11}\cdots O^1$ и $H^6\cdots H^{12}$ (рис. S5, см. Дополнительные материалы). Распределение электронной плотности вдоль прямой между этими атомами имеет вид, обычный для пути связывания ([21], рис. S6, S7, см. Дополнительные материалы). В точках минимума электронная плотность невелика (рис. S6, S7, см. Дополнительные материалы), однако вторая компонента гессиана λ_2 отрицательна (это седловая точка). В рамках QTAIM [21, 27, 28] контакт $O^1\cdots H^{11}$ – заурядная слабая водородная связь; контакт $H^6\cdots H^{12}$ – нечастый пример внутримолекулярной диводородной связи [29], более прочной, чем межмолекулярная [30]. Очевидно, к этому виду связывания неприменимы представления электрофил/нуклеофил [31]. Бассейны наиболее электроотрицательных атомов – азота и кислорода – обогащены электронами по сравнению с одиночным атомом (заряд по Бейдеру $\Omega = -1.20e$ для N, $-1.19e$ для O). Функция локализации электронов ELF [25, 31] и локатор локализованных орбиталей LOL [26] позволяют выделить области локализации электронов с низкой кинетической энергией (спаренных электронов ковалентных связей и неподеленных пар; рис. S8, см. Дополнительные материалы, сечение в плоскости молекулы ДМФА). Для обоих гетероатомов процедура ELF выявляет по два моносинаптических бассейна: два $V(N)$ с наполнением $0.91e$ каждый и объемом по 8.8 \AA^3 , и два $V(O)$ с наполнением $2.66e$ (объем 56 \AA^3) и $2.75e$ (объем 94 \AA^3) (рис. S9a, см. Дополнительные материалы). Дисинаптические

бассейны ELF в молекуле ДМФА характеризуются обычным для ковалентных связей наполнением: $V(C_{\text{метил}}, H) = 2.0e$, $V(C_{\text{формил}}, H) = 2.18e$, $V(C_{\text{метил}}, N) = 1.71e$, $V(C_{\text{карбонил}}, N) = 2.32e$, $V(C, O) = 2.26e$. В молекуле Br_2 (рис. S9b, см. Дополнительные материалы) дисинаптический бассейн $V(Br, Br)$ невелик по объему (1.47 \AA^3), как и его наполнение, $0.91e$.

Вероятно, в силу разности наполнения области отрицательного электростатического потенциала проявляются только в окрестностях карбонильного атома кислорода (рис. S10a, см. Дополнительные материалы, сечение в плоскости молекулы ДМФА). Для изоповерхности с электронной плотностью 0.001 а. е. найдены несколько максимумов потенциала, и только один минимум потенциала (максимум отрицательного потенциала, рис. S10b, см. Дополнительные материалы). Этот минимум располагается в плоскости молекулы ДМФА, в *транс*-положении к атому азота.

В молекулах Br_2 , HBr и воды МЭП распределен резко неравномерно (рис. S11, см. Дополнительные материалы), в них есть области положительного и отрицательного потенциала. Максимумы потенциала (сигма-полости) расположены на продолжении связей $Br-Br$, $H-Br$ и $H-O$. Исходя из электростатических представлений [24], следовало бы ожидать координации электрофила (его сигма-полости) по месту локализации минимума молекулы ДМФА. Очевидно, что структуры комплексов II и III не соответствуют этим ожиданиям; более того, не вполне соответствует и структура комплекса I. Более детальный анализ распределения потенциала несколько проясняет ситуацию. Одна из причин может заключаться в несимметричном распределении потенциала. На рис. S12 (см. Дополнительные материалы) представлены минимумы МЭП для разных изоэлектронных поверхностей и аттракторы LOL и ELF. С увеличением электронной плотности единственный минимум МЭП (для изоповерхности 0.001 а. е.) расщепляется на два, и два минимума приближаются к аттракторам LOL и ELF. Все минимумы МЭП и аттракторы LOL и ELF лежат в плоскости молекулы ДМФА, в *транс*- и *цис*-конфигурации (*E* и *Z*) относительно атома азота. Минимум МЭП в *транс*-положении всегда несколько более отрицателен, нежели в *цис*-положении (табл. S3, см. Дополнительные материалы). Очевидно (рис. S12, см. Дополнительные материалы), что структура комплекса I комплементарна

минимумам МЭП изоповерхностей с плотностью электронов 0.02 а.е. и более (а также аттракторам LOL и ELF). В комплексе **II** атом брома не может занять оптимальное с точки зрения электростатики *транс*-(*Z*-)положение в плоскости молекулы из-за стерических препятствий, чинимых атомом водорода метильной группы H^{11} , который размещается в этой же плоскости. При этом возникает короткий контакт $C-H \cdots Br$ (рис. 1). Образование комплекса **III** с координацией по азоту не укладывается в рамки представлений о чисто электростатическом связывании (с N-комплексами это бывает [32]).

Нековалентное связывание в комплексах ДМФА.

Основной вклад в связывание в комплексах вносят короткие контакты $Br \cdots O=C$, $Br \cdots N$, $H \cdots O=C$ с участием гетероатомов ДМФА, обозначенные полужирным пунктиром на рис. 1–5. Межатомные расстояния в этих контактах меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, плотность электронов в критических точках связывания (3,–1) превышает 0.01 а. е. В *E*- и *N*-комплексах Br_2 и HBr эти контакты являются единственными. В *Z*-комплексах появляется дополнительное связывание $C-H \cdots Br$ и $C-H \cdots O$ с участием атомов водорода *цис*-метильной группы ДМФА; в *E*-комплексах воды проявляется дополнительное $C-H \cdots O$ связывание с участием формильного водорода и кислорода воды. Эти контакты отмечены тонкой пунктирной линией на рис. 1–5. В ряде случаев межатомные расстояния в этих контактах превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов, а плотность в критических точках существенно меньше значений, типичных для водородной и галогеновой связи. Однако вторая компонента гессииана плотности отрицательна, распределение электронной плотности характерно для пути связывания, и сами эти контакты уверенно диагностируются процедурой RDG [23]. Подобное вторичное связывание $C-H \cdots Br$ было обнаружено экспериментально в комплексе ацетон–бром [52], в комплексах диацетилпиперазина с интергалогенами [53] и в комплексе триметиламин-*N*-оксида с хлоридом иода [54]. Характеристики электронной плотности связывающих контактов приведены в таблице ST4. Расчетная энергия комплексообразования ΔE_{SCF} симбатна сумме электронных плотностей во всех критических точках связывающих контактов (рис. S13, см. Дополнительные материалы). Наклон этой зависимости (0.40 ± 0.034) соответствует обычной

величине для слабых водородных и галогеновых связей [28, 54]. Аналогичные зависимости могут быть получены также для плотности кинетической и потенциальной энергии в критических точках (3,–1) (поскольку все они рассчитываются из электронной плотности). Вероятно, для каждого электрофила существует индивидуальная зависимость $\Delta E - \rho_{VCP}$ [54], но отличия между ними незначительны.

Перенос заряда в молекулярных комплексах ДМФА.

Роль переноса заряда в комплексообразовании галогенов традиционно считалась определяющей, и иногда все еще считается таковой. Перенос заряда в комплексах ДМФА оценен (табл. S5, см. Дополнительные материалы) по изменению заселенностей бассейнов отдельных атомов в молекуле ДМФА и электрофила (Br_2 , H_2O , HBr). Степень переноса на одну молекулу электрофила в бинарных комплексах максимальна для HBr (в комплексе **VII** – 0.051e, **VIII** – 0.030e, **IX** – 0.028e), минимальна для воды. Малая степень переноса заряда отмечалась при экспериментальном изучении для ряда сильных водородносвязанных комплексов [55].

Простые закономерности переноса заряда в комплексах **I–XVIII** видны из рис. S14a (см. Дополнительные материалы). В комплексах с Br_2 1:1 в наибольшей степени заряд переносится в *E*-конфигурации (комплекс **I**), в наименьшей – в *Z*-комплексе (комплекс **II**). При комплексообразовании по кислороду в наибольшей степени обедняются электронами бассейны терминальных атомов водорода молекулы ДМФА, в меньшей степени – кислорода и углерода; бассейн азота скорее обогащается. При комплексообразовании по азоту в молекуле ДМФА обогащается бассейн карбонильного атома углерода, и обедняются бассейны азота, кислорода и атомов водорода. Молекула брома при этом существенно поляризуется (табл. S5, см. Дополнительные материалы). Перенос заряда в комплексах **I–XVIII** не коррелирует с энергией образования комплексов (рис. S14b, см. Дополнительные материалы). Для комплексов с галогеновой связью такое встречается довольно часто [32]; возможно, это общая ситуация для комплексов с неидентичными (неодинаковой природы) центрами взаимодействия [31].

Деформационная плотность в комплексах ДМФА и брома. Численные значения переноса заряда и изменений в заселенности не отражают в полной

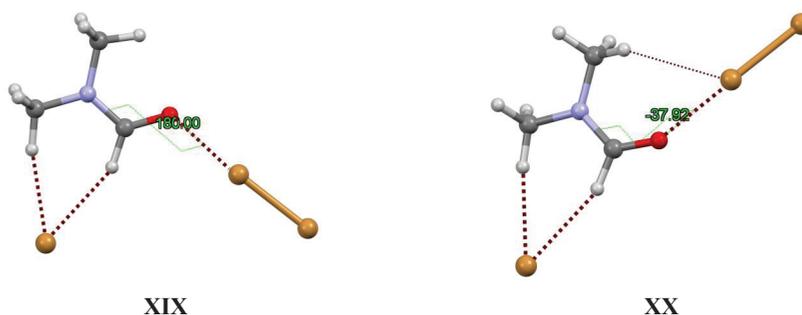


Рис. 6. Общий вид тройных комплексов ДМФА–Br₂–Br[–].

мере значительных изменений в распределении электронной плотности при комплексообразовании. Некоторое представление могут дать изоэлектронные поверхности деформационной плотности. На рис. S15, S16a, b (см. Дополнительные материалы) синим выделены области, в которых электронная плотность уменьшается при комплексообразовании, красным – области, в которых электронная плотность увеличивается. Ранее подобный характер смещения электронной плотности от межатомной оси в тороидальную область отмечался для C–H...O водородных связей [27], с близкой или меньшей степенью переноса заряда. Вероятно, деформационная плотность в целом более чувствительна к комплексообразованию, нежели перенос заряда; даже при неувлимо малом переносе заряда изменения в распределении электронной плотности становятся экспериментально наблюдаемыми [55].

Геометрия ионных продуктов и интермедиатов. Тройные комплексы ДМФА с бромом и бромид-ионом

ожидаемо прочнее, нежели молекулярные, и энергия Гиббса для них отрицательна. Две низколежащие структуры XIX и XX представлены на рис. 6.

В этих структурах бромид-анион связывается с молекулой ДМФА посредством двух водородных связей C–H...Br[–], донорами которых служат формильная группа и метильная группа в *транс*-положении к кислороду. Молекула Br₂ размещается в *E*- или *Z*-положении. В комплексе XIX (*E*-Br₂–Br[–]) все тяжелые атомы образуют плоскость (MPP = 0.000 Å). В комплексе XX (*Z*-Br₂–Br[–]) только бромид-анион и тяжелые атомы ДМФА образуют плоскость (MPP = 0.054 Å). Расчет для дибромбромат-аниона приводит к симметричной линейной структуре с межатомным расстоянием Br–Br 2.575 Å. В кристаллических структурах солей с симметричным анионом [Br–Br–Br][–] межатомное расстояние Br...Br варьирует в пределах 2.523–2.551 Å [56]. Расчетные структуры других ионных продуктов и интермедиатов представлены на рис. 7. Линей-

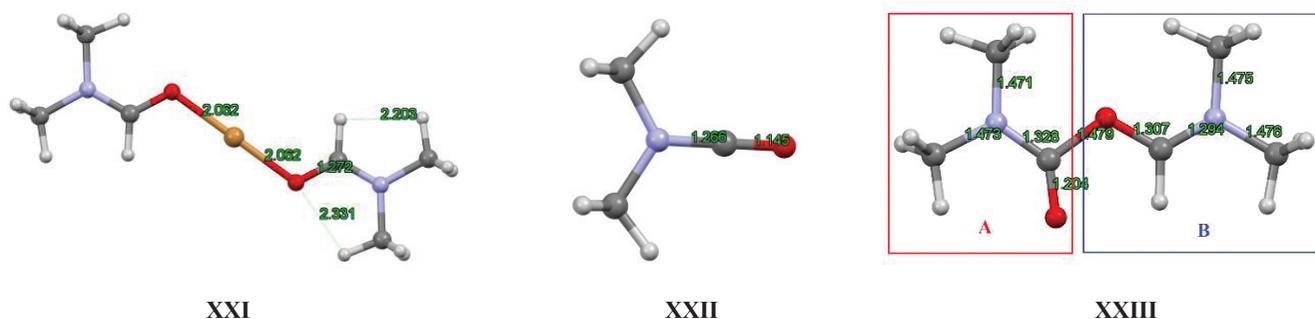


Рис. 7. Общий вид молекулы предполагаемых ионных интермедиатов XXI–XXIII.

ное расположение атомов N–C–O в катионе **XXII** соответствует найденному в катионе ацетилия $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}]^+$ с межатомным расстоянием C–O 1.116 Å [57]. Симметричная структура получается для катиона бис(N,N-диметилформаид)брома **XXI**, и несимметричная для катиона бис(N,N-диметилформаид)водорода **XXIV**. Разница в межатомных расстояниях H···O в катионе **XXIV** невелика, однако существенна; совершенно симметричная структура оказывается локальным максимумом, с одной мнимой частотой. Среди экспериментально изученных соединений с фрагментом =O···H···O= известны как симметричные [58], так и несимметричные структуры [59]. Катионы тетраметилформамидиния **XXV** и диметилкарбамоилия **XXIII** (MPP = 0.0000) – ожидаемо плоские структуры в части скелета тяжелых атомов. В несимметричном монокатионе **XXIV** все межатомные расстояния в родственных субструктурах А и В существенно различаются, в наибольшей степени – в центральной части. Обе водородные связи в этом фрагменте очень короткие; кратчайшая (фрагмент А) приближается к длине ординарной O–H связи в кислотах [60]. Однако есть и общие для обоих фрагментов ДМФА черты. По сравнению с исходным ДМФА, удлинены связи C=O, N–CH₃, укорочены связи ОС–N, ОС–H; укорочены нековалентные контакты O¹···H¹¹ (между метильными атомами водорода и карбонильными атомами кислорода), удлинены контакты H⁶···H¹² (между формильными и метильными атомами водорода). В симметричном монокатионе **XXI** длины связей и углы идентичны в обеих ДМФА-составляющих. Все неводородные атомы размещаются в одной плоскости (MPP = 0.005), и в этой же плоскости размещены два формильных

атома водорода и по одному атому водорода каждой метильной группы. Межатомные расстояния Br···O существенно превышают длину ковалентной связи Br–O (1.58 Å [60]). Неводородные атомы катиона N,N,N',N'-тетраметилформамидиния **XXV** образуют неидеальную плоскость (MPP = 0.169), в которой размещаются также три атома водорода: один от центрального *sp*²-атома углерода, и по одному от каждой антиперипланарной метильной группы. В известных кристаллических структурах солей тетраалкилформамидиния [44] центральный фрагмент плоский; по одному атому водорода α-метиленовых групп (если таковые имеются) также располагаются в этой плоскости (см. структуры **12** и **17** в работе [44]). При таком расположении этих атомов межатомное расстояние H···H неизбежно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (рис. 8, в синей рамке), однако связывающие взаимодействия для них не выявлены.

В предполагаемом интермедиате **XXIII** все неводородные атомы близки к созданию единой плоскости (MPP = 0.017). В кето-фрагменте А связи C=O и Me₂N–CO укорочены по сравнению с исходным ДМФА, связи H₃C–N удлинены; в эфирном фрагменте В межатомное расстояние C–O (бывшая связь C=O) увеличено по сравнению с ДМФА, связь Me₂N–CO укорочена, связи H₃C–N удлинены.

Особенности электронного строения ионных интермедиатов и продуктов. Для всех ковалентных связей и нековалентных связывающих контактов, указанных на рис. 6–8, найдены пути связывания и критические точки связывания. Характеристики электронной плотности в критических точках свя-

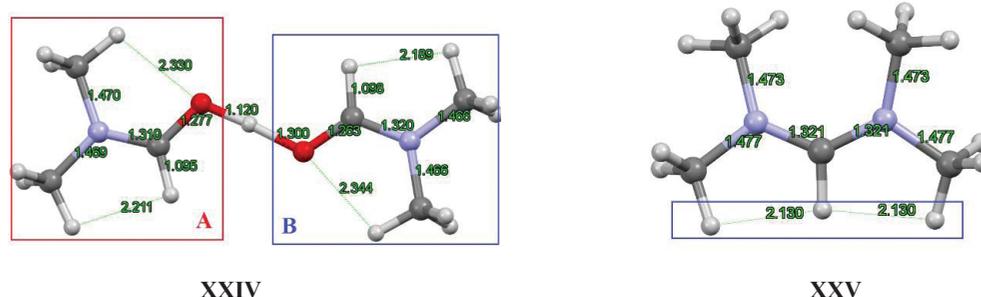


Рис. 8. Общий вид катионов – продуктов реакции.

зывания (3,₋1) приведены в табл. S6 (см. Дополнительные материалы).

Электронная плотность в критических точках связывания в центральном фрагменте катиона **XXIV** необычайно высока по сравнению с большинством водородных связей (как и плотность потенциальной и кинетической энергии электронов), и ближе к типичным ковалентным связям. В одной из них (фрагмент А, рис. 8) даже лапласиан отрицателен, и отношение $|V(r)/G(r)| > 2$. Подобные величины электронной плотности ($\rho = 1.13$ и $0.95 e/\text{Å}^3$) в критических точках связывания $O \cdots H$ были найдены [61] при экспериментальном исследовании несимметричного катиона Цунделя, – составной части нитраниловой кислоты. Электронная плотность в критических точках связывания связей $C=O$ уменьшается при образовании катиона **XXIV**, тогда как для связи $OC-N$ – возрастает. Функция ELF рассматривает смежные бассейны атомов водорода и кислорода (центральный фрагмент) как моносинаптические (рис. S17а, см. Дополнительные материалы), невзирая на геометрическую близость; для каждого из них выявлен свой собственный аттрактор. Напротив, все внешние электроны атомов азота относят к дисинаптическим бассейнам $V(N,C)$; при этом наполнение бассейна $V(N,C)$ с участием углерода карбонильной группы вдвое выше, чем для бассейнов $V(N,C)$ углеродов метильных групп ($1.8e$) и бассейнов $V(O,C)$ карбонильных групп ($1.9e$). Близкую картину распределения электронов с низкой кинетической энергией выявляет процедура LOL (рис. S17б, см. Дополнительные материалы). В коротких контактах $O \cdots Br$ предполагаемого интермедиата **XXI** величины электронной плотности, плотности потенциальной и кинетической энергии электронов намного превышают соответствующие характеристики молекулярных комплексов с участием Br_2 (табл. S3, S6, см. Дополнительные материалы), и даже выше, чем соответствующие значения для галогеновой связи $Br \cdots Br$ в анионе $[Br-Br-Br]^-$. Электронная плотность в критических точках $C-O$ связей в катионе **XXIII** намного ниже, чем в исходном ДМФА (табл. S3, S6).

Внешние электроны $2s2p$ -атомов азота катиона **XXV** вовлечены только в дисинаптические бассейны $V(N,C)$ с очень высоким наполнением для двух центральных; моносинаптические не обнаруживаются (рис. S18а, см. Дополнительные материалы). В дибромбромат-анионе, напротив, дисинаптические бассейны $V(Br,Br)$ очень невелики по объему

(0.51 Å^3) и слабо наполнены (рис. S18б). Наполнение дисинаптических бассейнов в анионе $[Br-Br-Br]^-$ в разы меньше, чем в молекуле брома, и на порядок меньше наполнения дисинаптических бассейнов типичных ковалентных связей (например, в молекуле ДМФА). Низкие значения ELF дисинаптических бассейнов отмечались ранее для родственной структуры – дихлорхлорат-аниона $[Cl-Cl-Cl]^-$, на основе экспериментального исследования распределения электронной плотности [62].

Молекулярный электростатический потенциал в значительной степени делокализован в катионе **XXIV** и анионе $[Br-Br-Br]^-$ (рис. S19, см. Дополнительные материалы).

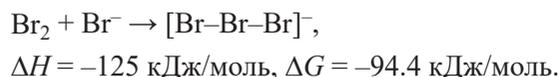
Бассейны терминальных атомов брома в анионе $[Br-Br-Br]^-$ обогащены электронами (заряд по Бейдеру, атомный заряд -0.519 а. е.), бассейн центрального атома обеднен (атомный заряд $+0.038$ а. е.). Бассейн центрального атома водорода в катионе **XXIV** сильно обеднен электронами (атомный заряд $+0.64$ а. е.; экспериментальная оценка $+0.70$ а. е. для катиона Цунделя [61]), однако его объем (1.36 Å^3) очень невелик и для типичных межмолекулярных расстояний полностью перекрывается бассейнами других атомов (например, кислорода -17.7 Å^3). Вероятно, высокая степень делокализации заряда и МЭП в катионе **XXIV** и анионе $[Br-Br-Br]^-$ позволяет им сосуществовать в виде стабильной соли **2**. Соли этих ионов с маленькими противоионами нестабильны или не существуют [63]. Меньшая по сравнению с ковалентными связями электронная плотность в связывающих контактах $O \cdots H \cdots O$ и $Br \cdots Br$ определяет высокую лабильность этих связей и склонность к быстрому образованию/распаду соответствующих частиц в растворе.

О термодинамике реакции и механизме превращений. Термодинамика молекулярных комплексов. Расчетные значения термодинамических параметров образования молекулярных комплексов приведены в табл. S7 (см. Дополнительные материалы). Результаты расчета указывают на энергетическую выгодность образования молекулярных комплексов при низкой температуре (энтальпия комплексообразования ΔH отрицательна). Это соответствует экспериментальным наблюдениям [7, 13, 11]. К оценкам энергии Гиббса следует относиться с осторожностью; именно в этих оценках обычно кроется наибольшая погрешность расчета [32].

Термохимия ионных комплексов и интермедиагов. Особенности рассматриваемой реакции являются образование ионных продуктов из неионных исходных и высокая конверсия исходных реагентов при их эквимольном соотношении и высокий выход конечных продуктов (с учетом стехиометрии, в оптимальных условиях). Причины появления и маршруты возникновения первичных ионных частиц неочевидны, особенно с точки зрения расчетных термодинамических характеристик. Величины полной электронной энергии (E_{SCF}), поправки на энергию нулевых колебаний (E_{ZPE}), энтальпии, энтропийные составляющие и энергии Гиббса для этих ионов приведены в табл. S8 (см. Дополнительные материалы). В отсутствие прямых экспериментальных доказательств природы промежуточных продуктов три версии появления ионов заслуживают рассмотрения.

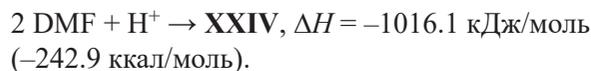
Гетеролиз связи Br–Br. Расчет в приближении свободных молекул указывает на невыгодность образования ионов из неионных предшественников. Очевидно, существуют другие процессы, обеспечивающие выделение энергии, необходимой для генерирования ионов в изучаемой реакции.

Для образования дибромбромат-аниона расчет дает следующие оценки:



Полученные ранее расчетные оценки тепловых параметров этой реакции очень сильно зависят от выбранного приближения [39]; для наиболее высокого уровня CCSD(T) получено значение 127.4 кДж/моль. Экспериментально определенная энергия разрыва связи в дибромбромат-анионе $D(\text{Br}_2-\text{Br}^-)$ (энтальпия обратной реакции) в газовой фазе равна 127 ± 7 кДж/моль [64].

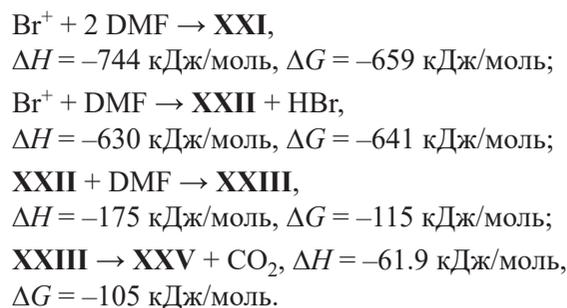
Для протонирования ДМФА (образования катиона **XXIV**) можно записать:



Суммарное значение экспериментально определенных энтальпии монопротонирования ДМФА в

газовой фазе (РА, 212.1 ккал/моль [9]) и энтальпии взаимодействия ДМФА с монопротонированным ДМФА (30.4 ккал/моль [10]), равное 242.5 ккал/моль, отличается от расчетного менее чем на 0.5 ккал/моль. Эти два примера убеждают в правомочности расчетных оценок тепловых эффектов в рамках выбранного приближения.

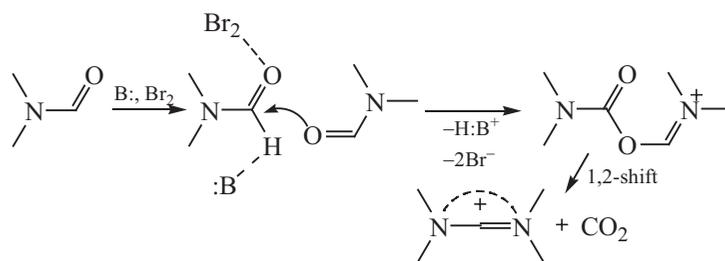
Последующие реакции катионных форм экзотермичны в расчете:



Более детальный анализ схемы вряд ли имеет смысл; вполне вероятно, что эти реакции катионных форм брома могут протекать самопроизвольно и обеспечивать общий экзотермический эффект, наблюдаемый в эксперименте. В целом можно констатировать, что лимитирующей стадией процесса в этой схеме является гетеролиз связи Br–Br. Автоионизация Br_2 (и других галогенов) в воде и неводных растворителях предполагалась неоднократно, преимущественно на основании косвенных свидетельств [53]. Однако все известные на сегодняшний день катионные формы брома стабилизированы неорганическими лигандами, и получены в высокоэлектрофильной среде [43, 65]. Возможно, ДМФА при обычных условиях недостаточно инертен для роли стабилизирующего Br^+ -лиганда, как в гипотетическом катионе **XXI**. Эта простая схема (преддиссоциация/гетеролиз Br_2) не учитывает ускоряющее действие света.

Гомолиз связи Br–Br. Радикалы брома вездесущи [66], их появление можно без особого риска предполагать в любой системе, где наличествуют бромсодержащие соединения и дневной свет. Однако радикалы любой природы в реакциях с альдегидами преимущественно атакуют sp^3 -гибридный углерод [67], за нечастыми исключениями. Участие диалкилкарбамоильных радикалов неоднократно предполагалось или декларировалось [68], особенно

Схема 2.



часто в окислительных условиях, следуя стратегии «переноса одного атома водорода» (hydrogen atom transfer, НАТ [69]). В отсутствие основания окисление ДМФА до реакционноспособного радикала затрагивает исключительно N-метильную группу [2]. Таким образом, схеме с первой стадией – гомолизом молекулы Br_2 – противоречат селективность реакции с бромом и высокая скорость процесса.

Согласованный отрыв протона и перенос электрона. Более сложная схема учитывает роль воды и автокатализ. Предположительно на первой стадии/стадиях образуется тройной комплекс из молекулы ДМФА, Br_2 и основания В; роль основания могут выполнять вторая молекула ДМФА [5–7], молекула воды, бромид-анион.

Ключевой стадией является атака второй молекулы ДМФА как O-нуклеофила по карбонильной группе тройного комплекса, в которой происходит согласованное окисление молекулы ДМФА в составе комплекса (перенос двух электронов) – отрыв протона – присоединение второй молекулы ДМФА с образованием катиона **XXIII**. Механизм согласованного отрыва протона и переноса электрона (proton coupled electron transfer, PCET) успешно объясняет протекание реакций, для которых отдельный перенос электрона и атома водорода выглядят термодинамически затруднительными [70]. В следующей стадии (необязательно реализуемой) происходит 1,2-сигма-сдвиг диметиламиногруппы [71] с выбросом молекулы CO_2 , что приводит к катиону N,N,N',N'-тетраметилформамидиния **XXV** (в виде соли **3** с дибромбромат-анионом, схема 2). Образующийся при отрыве протона HBr с избытком брома и ДМФА образует дибромбромат **2**. Принципиальное отличие схемы PCET от двух предыдущих заключается в стадии образования тройного комплекса типа **XIII–XX**,

предшествующей окислению (переносу электрона). По совокупности наблюдений и расчетов, эта схема представляется наиболее вероятной для изучаемой реакции брома и ДМФА.

ВЫВОДЫ

Для самопроизвольно протекающей реакции ДМФА с бромом изучены некоторые количественные закономерности, предложена схема превращений, рассчитаны молекулярное и электронное строение предполагаемых промежуточных и выделенных конечных продуктов. Наиболее вероятная схема превращений включает ряд молекулярных комплексов и ионных интермедиатов. Связывание в комплексах брома и ДМФА обеспечивается сочетанием галогеновой и водородной связей, с величинами электронной плотности (а также плотности потенциальной и кинетической энергии) в критических точках, типичными для этих связей (в ряде случаев – менее общепринятого критерия 0.01 а. е.). Перенос заряда, часто декларируемый как движущая сила комплексообразования, является следствием образования комплекса, а не причиной. Расчетные энтальпии образования катиона бис(N,N-диметилформамид)водорода и дибромбромат-аниона хорошо согласуются с экспериментальными оценками энтальпии образования этих катиона и аниона в газовой фазе. Связывание в катионе бис(N,N-диметилформамид)водорода обеспечивается водородной связью (двумя $\text{O}\cdots\text{H}$), связывание в дибромбромат-анионе – галогеновой связью $\text{Br}\cdots\text{Br}$. Специфические характеристики распределения электронной плотности, плотности потенциальной и кинетической энергии электронов в этих контактах объясняют эффективность связывания в сочетании с легкостью обмена лигандами

(высокой скоростью образования и распада). Дибромбромат бис(*N,N*-диметилформамид)водорода обладает рядом уникальных свойств: представляет собой своеобразного химического монстра, состроенного из двух гипервалентных частиц – катиона [4-Н-2] и аниона [10-Br-2]. При обычных условиях это соединение ведет себя как каноничная ионная жидкость, совмещающая высокую вязкость с высокой собственной электропроводностью. В отличие от абсолютного большинства ионных жидкостей, это солеобразное соединение перегоняется без разложения в сравнительно неглубоком вакууме при сравнительно невысокой температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители для физико-химических измерений (метанол, ацетонитрил, хлороформ) очищали от восстанавливающих примесей, как описано ранее [34, 53]. Другие коммерчески доступные органические растворители использовались в синтезе без дополнительной очистки. Воду для финальных операций дважды перегоняли, ее характеристики приведены в [72]. Бром фильтровали от механических примесей и перегоняли, отбирая среднюю фракцию с т. кип. 56–59°C. ДМФА очищали обычными методами [73], для экспериментов в безводных условиях перегоняли непосредственно перед проведением опыта, отбирая среднюю фракцию в пределах 0.5°C. Выделяющийся в ходе реакции CO₂ собирали над слоем воды.

Рутинные спектры ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Bruker Avance II (400 МГц для ¹H) с использованием стандартного набора параметров при 24°C, внутренний стандарт – тетраметилсилан (для CDCl₃), внешний стандарт – (CD₃)₂C=O (для растворов в CHCl₃). Спектры УФ записаны на спектрометре Specord M40. Спектры ИК записаны для образцов в тонкой пленке между пластинками бромида калия. Измерения электропроводности проведены как описано в работе [53], в двухэлектродной ячейке с гладкими (неплатинированными) электродами, калиброванной по раствору хлорида калия, константа ячейки 0.179 см⁻¹.

Газохроматографические определения произведены на приборе ЛХМ-8МД, газ-носитель – гелий, детектор по теплопроводности. Для анализа ДМФА неподвижная фаза – Versamid 900, температура колонок – 170°C, испарителя – 200°C, катарометра –

260°C. Для углекислого газа колонки 3×1000 мм заполнены активированным углем АГ-3, температура колонок – 70°C, испарителя – 120°C, катарометра – 80°C. Содержание бромид-аниона и дибромбромат-аниона определяли методом аргентометрического титрования. Определение дибромбромат-аниона основано на реакции с ацетоном: в отсутствие других восстановителей из 1 моля дибромбромат-аниона образуется 2 моля бромид-ионов. Реакция протекает быстро, количественно и необратимо. Результаты таких определений для аналитически чистых образцов хорошо согласуются с результатами элементного анализа, проведенного методом сжигания.

Реакция ДМФА с бромом в присутствии воды (типичный опыт). К ДМФА (4.70 г, 6.43·10⁻² моль) приливали воду (1.20 г, 6.67·10⁻² моль), затем нагревали до 100°C и прибавляли по каплям бром (10.90 г, 6.82·10⁻² моль) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 88°C. Выделяющийся газ собирали над слоем воды (всего 360 мл или 323 мл при пересчете на н. у., 1.45·10⁻² моль). По окончании (12 мин) смесь нагревали при 100°C еще 30 мин. Из реакционной массы отгоняли летучие компоненты в вакууме водоструйного насоса, затем в вакууме масляного насоса с азотной ловушкой в интервале 76–81°C отгоняли дибромбромат бис(диметилформамид)водорода. Выход 7.70 г (1.99·10⁻² моль), красное масло, при повторной перегонке т. кип. 72–74°C (0.05 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 17.8 с (1H), 8.37 с (2H), 3.28 с (6H), 3.10 с (6H). Найдено, %: С 18.76; Н 4.36; N 7.44; Br 59.27. C₆H₁₅Br₃N₂O₂. Вычислено, %: С 18.63; Н 3.91; N 7.24; Br 61.96.

Кубовый остаток растворяли в этаноле (6 мл) и высаживали диэтиловым эфиром (20 мл). Получили гидробромид диметиламина в виде белого твердого вещества (1.40 г, 1.11·10⁻² моль). После перекристаллизации из этанола т. пл. 134–136°C. Аргентометрически определенное содержание бромид-иона 63.3% (теор.: 63.42%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 2.68 т (³J 6.0 Гц).

Реакция ДМФА с бромом в отсутствие воды (типичный опыт). К ДМФА (4.75 г, 6.50·10⁻² моль), нагретому до 100°C, прибавляли по каплям бром (10.80 г, 6.68·10⁻² моль) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 103°C (25 мин). За это время выделилось 46 мл газа. Смесь нагревали

при 90–100°C еще 50 мин; за это время выделилось еще 24 мл газа. При осторожном нагревании в вакууме масляного насоса с азотной ловушкой (30–70°C, 0.05 мм рт. ст.) из реакционной массы возгоняли твердое оранжевое вещество, предположительно дибромбромат 2-метил-2-азониапропен-1-ил-N,N-диметилкарбамата (2.25 г, $5.85 \cdot 10^{-3}$ моль). По результатам аргентометрического титрования продуктов реакции с ацетоном, содержание аниона $[\text{Br}-\text{Br}-\text{Br}]^-$ 61.58%, для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2$ рассчитано 62.28%. При дальнейшем нагревании (72–80°C, 0.05 мм рт. ст.) из реакционной массы отгоняли жидкий дибромбромат бис(диметилформамид)водорода (6.50 г, $1.68 \cdot 10^{-2}$ моль). В кубе оставалось красное твердое вещество – дибромбромат N,N,N',N'-тетраметилформамидиния (1.35 г, $3.96 \cdot 10^{-3}$ моль). После перекристаллизации из метанола получили красные кристаллы, т. пл. 82–84°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.72 с (1H), 3.42 с (6H), 3.35 с (6H). Определенное аргентометрически содержание аниона $[\text{Br}-\text{Br}-\text{Br}]^-$ 71.6%, для $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{N}_2$ рассчитано 70.32%. Найдено, %: С 17.65; Н 3.86; N 7.35; Br 66.24. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: С 17.62; Н 3.84; N 8.22; Br 70.32.

Реакция дибромбромата 2-метил-2-азониапропен-1-ил-N,N-диметилкарбамата с метанолом. В двугорлую колбу, соединенную с газоотводной трубкой, помещали свежеполученный неочищенный дибромбромат 2-метил-2-азониапропен-1-ил-N,N-диметилкарбамата (2.80 г, $7.27 \cdot 10^{-3}$ моль), затем приливали ~0.5 мл метанола. Дибромбромат 2-метил-2-азониапропен-1-ил-N,N-диметилкарбамата быстро растворялся, смесь разогревалась с выделением CO_2 (114 мл, $5.18 \cdot 10^{-3}$ моль). Из реакционной массы отгоняли летучие компоненты в вакууме водоструйного насоса, остаток (2.65 г) растворяли в метаноле (5 мл) и выдерживали сутки в морозильной камере. Выпавший осадок дибромбромата N,N,N',N'-тетраметилформамидиния отфильтровывали и сушили. Выход 1.10 г.

Дибромбромат бис(N,N-диметилформамид)водорода (встречный синтез). В колбу помещали N,N-диметилформамид (11.0 мл, 10.40 г, 0.142 моль) и подавали газообразный бромистый водород до увеличения массы 11.6 г (0.141 моль). Смесь затвердевала, затем приливали бром (12.00 г, $7.51 \cdot 10^{-2}$ моль) и полученную смесь перегоняли.

Выход 24.50 г ($6.33 \cdot 10^{-2}$ моль, 89% в пересчете на исходный диметилформамид).

Теоретические расчеты выполнены с использованием пакета ORCA 5.0.3 [74] в рамках теории функционала плотности (DFT). Для полной оптимизации геометрии без ограничений по симметрии использовали сочетание полноэлектронного валентно-расщепленного базиса DGAUSS-DZVP с добавлением поляризационных функций [75] и гибридного функционала $\omega\text{B97X-V}$ [76] с разделением по диапазонам и поправкой на дисперсию VV10 [77]. Базис DGAUSS-DZVP оптимизирован для DFT-расчетов соединений с тяжелыми атомами (версия 0, получена из базы данных базисных наборов [78]). Функционал $\omega\text{B97X-V}$ протестирован на большом наборе данных референсной базы GMTKN55 и рекомендован в исследовании [79, 80] как один из лучших гибридных функционалов для общей термодинамики, кинетики, внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, включая галогеновые связи и взаимодействия с ионными частицами.

Для всех оптимизированных структур на том же уровне были рассчитаны частоты гармонических колебаний в целях подтверждения истинности минимумов потенциальной энергии (отрицательных значений не обнаружено) и определения термических поправок к энтальпии (H) и энергии Гиббса (G) при 298 К и 1 атм. Термодинамические характеристики комплексообразования вычисляли как разницу соответствующих энергий комплекса и суммы энергий несвязанных мономеров в их равновесных геометриях, например, для энергии комплексообразования ΔE_{SCF} :

$$\Delta E_{\text{SCF}} = E_{\text{SCF,complex}} - \Sigma(E_{\text{SCF,acceptor}} + E_{\text{SCF,donor}}).$$

Параметр молекулярной планарности [81] рассчитан как корень квадратный из суммы квадратов расстояний n -ого атома до средней для всех n атомов плоскости, деленный на корень квадратный из числа атомов в плоскости. Для расчета МЭП и анализа электронной плотности (RDG, ELF, LOL) в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) использовали пакет Multiwfn v.3.8 [82, 83], для визуализации результатов – пакеты VMD [84] и Mercury [85].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлов Василий Александрович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-4184-1805>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант FRES 2023-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X24010022 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Izutsu K.* Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. P. 18.
- Rudd E.J., Finkelstein M., Ross S.D.* // J. Org. Chem. 1972. Vol. 37. P. 1763. doi 10.1021/jo00976a021
- Schultz G., Hargittai I.* // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 4966. doi 10.1021/j100121a018
- Katayama M., Komori K., Ozutsumi K., Ohtaki H.* // Z. Phys. Chem. 2009. Vol. 218. P. 659. doi 10.1524/zpch.218.6.659.33452
- Ratajczyk P., Sobczak S., Katrusiak A.* // Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19. P. 896. doi 10.1021/acs.cgd.8b01452
- Shastri A., Das A.K., Krishnakumar S., Singh P.J., Raja Sekhar B.N.* // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 147. art. 224305. doi 10.1063/1.5006126
- Saldyka M., Mielke Z., Haupa K.* // Spectrochim. Acta (A). 2018. Vol. 190. P. 423. doi 10.1016/j.saa.2017.09.046
- Basma N., Cullen P.L., Clancy A.J., Shaffer M.S.P., Skipper N.T., Headen T.F., Howard C.A.* // Mol. Phys. 2019. Vol. 117. P. 3353. doi 10.1080/00268976.2019.1649494
- Hunter E.P.L., Lias S.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Vol. 27. P. 413. doi 10.1063/1.556018
- Meot-Ner M.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 278. doi 10.1021/ja00314a003
- Adelman R.L.* // J. Org. Chem. 1964. Vol. 29. P. 1837. doi 10.1021/jo01030a041
- Cilense M.F., Benedetti A.V., Vollet D.R.* // Thermochem. Acta. 1983. Vol. 63. P. 151. doi 10.1016/0040-6031(83)80080-X
- Kuhn S.J., McIntyre J.S.* // Can. J. Chem. 1965. Vol. 43. P. 995. doi 10.1139/v65-134
- Tsubomura H., Lang R.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 2085. doi 10.1021/ja01470a013
- Laurence C., Graton J., Berthelot M., El-Ghomari M.J.* // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 10431. doi 10.1002/chem.201101071
- Guiheneuf G., Abboud J.-L.M., Lachkar A.* // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 1032. doi 10.1139/v88-171
- Matsui Y., Date Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. Vol. 43. P. 2828. doi 10.1246/bcsj.43.2828
- Yao Y., Zhao K., Zhuang Y., Chen X., Lu Y., Liu Y.* // Chem. Open. 2022. Vol. 11. e202100301. doi 10.1002/open.202100301
- Orefice M., Eldosouky A., Škulj I., Binnemans K.* // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 14910. doi 10.1039/C9RA01696A
- Михайлов В.А.* // Укр. хим. ж. 1990. Vol. 56. P. 765.
- Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. (A). 1998. Vol. 102. P. 7314. doi 10.1021/jp981794v
- Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E.* // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. P. 5529. doi 10.1063/1.1501133
- Boto R.A., Contreras-García J., Tierny J., Piquemal J.-P.* // Mol. Phys. 2015. P. 1. doi 10.1080/00268976.2015.1123777
- Politzer P., Murray J.* In: Chemical Reactivity in Confined Systems / Eds P.K. Chattaraj, D. Chakraborty. Wiley, 2021. P. 113. doi 10.1002/9781119683353.ch7
- Becke A.D., Edgecombe K.E.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 5397. doi 10.1063/1.458517
- Schmider H.L., Becke A.D.* // J. Mol. Struct. 2000. Vol. 527. P. 51. doi 10.1016/S0166-1280(00)00477-2
- Koch U., Popelier P.L.A.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 9747. doi 10.1021/j100024a016
- Mata I., Alkorta I., Espinosa E., Molins E.* // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 507. P. 185. doi 10.1016/j.cplett.2011.03.055
- Matta C.F., Hernández-Trujillo J., Tang T., Bader R.F.W.* // Chem. Eur. J. 2003. Vol. 9. P. 1940. doi 10.1002/chem.200204626
- Della Porta P., Zanasi R., Monaco G.* // J. Comput. Chem. 2015. Vol. 36. P. 707. doi 10.1002/jcc.23841
- Silvi B., Alikhani M.E., Ratajchak H.* // J. Mol. Model. 2020. Vol. 26. art.62. doi 10.1007/s00894-019-4283-1
- Alkorta I., Silva A.F., Popelier P.L.A.* // Molecules. 2020. Vol. 25. art. 2674. doi 10.3390/molecules25112674
- Kazama H., Tsushima S., Takao K.* // Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19. P. 6048. doi 10.1021/acs.cgd.9b01214
- Дорохова Т.В., Михайлов В.А., Каниболоцкий А.Л., Прокопьева Т.М., Савелова В.А., Попов А.Ф.* // ТЭХ. 2008. Т. 44. С. 298; *Dorokhova T.V., Mikhailov V.A., Kanibolotskii A.L., Prokop'eva T.M., Savelova V.A., Popov A.F.* // Theor. Exp. Chem. 2008, Vol. 44. P. 307. doi 10.1007/s11237-008-9042-9
- Ruasse M.-F., Aubard J., Galland B., Adenier A.* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 4382. doi 10.1021/j100409a034

36. Zundel G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1969. Vol. 8. P. 499. doi 10.1002/anie.196904991
37. Fuoss R.M., Kraus C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. P. 476. doi 10.1021/ja01329a006
38. Agmon N., Bakker H.J., Campen R.K., Henchman R.H., Pohl P., Roke S., Thamer M., Hassanali A. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 7642. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00736
39. Haller H., Ellwanger M., Higelin A., Riedel S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 11528. doi 10.1002/anie.201105237
40. Gully T.A., Voßnacker P., Schmid J.R., Beckers H., Riedel S. // *ChemistryOpen*. 2021. Vol. 10. P. 255. doi 10.1002/open.202000263
41. Yuan W., Yang X., He L., Xue Y., Qin S., Tao G. // *Front. Chem.* 2018. Vol. 6. Art. 59. doi 10.3389/fchem.2018.00059
42. Perkins C.W., Martin J.C., Arduengo A.J., Lau W., Alegria A., Kochi J.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. P. 7753. doi 10.1021/ja00546a019
43. Ivlev S.I., Gaul K., Chen M., Karttunen A.J., Berger R., Kraus F. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 5793. doi 10.1002/chem.201900442
44. Alder R.W., Blake M.E., Bufali S., Butts C.P., Orpen A.G., Schütz J., Williams S.J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2001. Vol. 14. P. 1586. doi 10.1039/B104110J
45. Włodarczyk J.K., Küttinger M., Friedrich A.K., Schumacher J.O. // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 508, art. 230202. doi 10.1016/j.jpowsour.2021.230202
46. Xu Y., Xie C., Li X. // *Trans. Tianjin Univ.* 2022. Vol. 28. P. 186. doi 10.1007/s12209-022-00327-w
47. Huber K.P., Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1979.
48. Powell B.M., Heal K.M., Torrie B.H. // *Mol. Phys.* 1984. Vol. 53. P. 929. doi 10.1080/00268978400102741
49. Császár A.G., Czakó G., Furtenbacher T., Tennyson J., SzalayV., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L. // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122. Art. no. 214305. doi 10.1063/1.1924506
50. Graner G., Rossetti C., Bailly D. // *Mol. Phys.* 1986. Vol. 58. P. 627. doi 10.1080/00268978600101431
51. Nemeč V., Fotović L., Vitasović T., Cinčić D. // *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21. P. 3251. doi 10.1039/C9CE00340A
52. Jones R.H., Knight K.S., Marshall W.G., Coles S.J., Horton P.N., Pitak M.B. // *CrystEngComm*. 2013. Vol. 15. P. 8572. doi 10.1039/C3CE41472H
53. Suponitsky K.Yu., Burakov N.I., Kanibolotsky A.L., Mikhailov V.A. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2016. Vol. 120. P. 4179. doi 10.1021/acs.jpca.6b02192
54. Zarechnaya O.M., Anisimov A.A., Belov E.Yu., Burakov N.I., Kanibolotsky A.L., Mikhailov V.A. // *RSC Adv*. 2021. Vol. 11. P. 6131. doi 10.1039/D0RA08165E
55. Saunders L.K., Pallipurath A.R., Gutmann M.J., Nowell H., Zhang N., Allan D.R. // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23. P. 6180. doi 10.1039/D1CE00355K
56. Pichierrri F. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 515. P. 116. doi 10.1016/j.cplett.2011.09.003
57. Boer F.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. Vol. 88. P. 1572. doi 10.1021/ja00959a059
58. Hussain M.S., Schlemper E.O. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. Vol. 35. P. 750. doi 10.1039/DT9800000750
59. Stuart D., Wetmore S.D., Gerken M. // *Angew. Chem.* 2017. Vol. 129. P. 16598. doi 10.1002/ange.201710263
60. Allen F.H., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. // *Int. Tables Cryst.* 2006. Vol. C. P. 790. doi 10.1107/97809553602060000621
61. Molčanov K., Jelsch C., Wenger E., Stare J., Madsen A.Ø., Kojić-Prodić B. // *CrystEngComm*. 2017. Vol. 19. P. 3898. doi 10.1039/C7CE00501F
62. Keil H., Sonnenberg K., Muller C., Herbst-Irmer R., Beckers H., Riedel S., Stalke D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. Vol. 60. P. 2569. doi 10.1002/anie.202013727
63. Sonnenberg K., Mann L., Redeker F.A., Schmidt B., Riedel S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. P. 5464. doi 10.1002/anie.201903197.
64. Nizzi K. E., Pommerenning C.A., Sunderlin L. // *J. Phys. Chem. (A)*. 1998. Vol. 102. P. 7674. doi 10.1021/JP9824508
65. Christe K.O., Bau R., Zhao D. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1991. Vol. 593. P. 46. doi 10.1002/Zaac.19915930106
66. Wang H., Liu H., Wang M., Huang M., Shi X., Wang T., Cong X., Yan J., Wu J. // *Iscience*. 2021. Vol. 24. N. 6. Art. 102693. doi 10.1016/j.isci.2021.102693
67. Saikia I., Borah A.J., Phukan P. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 6837. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00400
68. Beato E.P., Mazzarella D., Balletti M., Melchiorre P. // *Chem. Sci.* 2020. Vol. 11. P. 6312. doi 10.1039/D0SC02313B
69. Talukdar R. // *Org. Biomol. Chem.* 2020. Vol. 18. P. 8294. doi 10.1039/D0OB01652G
70. Mayer J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. Vol. 145. P. 7050. doi.org/10.1021/jacs.2c10212
71. Lowry T.H., Richardson K.S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*. HarperCollins, 1987. P. 425.
72. Zabolotniy A.A., Trush E.N., Zarechnaya O.M., Mikhailov V.A. // *J. Ionic Liq.* 2022. Vol. 2. Art. 100045. doi 10.1016/j.jil.2022.100045
73. Juillard J. In: *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities* / Ed. J.F. Coetzee. Pergamon, 1982.
74. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152. Art. 224108. doi 10.1063/5.0004608
75. Godbout N., Salahub D.R., Andzelm, J., Wimmer E. // *Can. J. Chem.* 1992. Vol. 70. P. 560. doi 10.1139/v92-079

76. *Mardirossian N., Head-Gordon M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 9904. doi 10.1039/C3CP54374A
77. *Vydrov O.A., Van Voorhis T.* // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. Art. 244103. doi 10.1063/1.3521275.
78. *Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B.T., Gibson T.D., Windus T.L.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. Vol. 59. P. 4814. doi 10.1021/acs.jcim.9b00725; www.basissetexchange.org
79. *Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., Grimme S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 32184. doi 10.1039/C7CP04913G
80. *Goerigk L., Mehta N.* // *Aus. J. Chem.* 2019. Vol. 72. P. 563. doi 10.1071/CH19023
81. *Lu T., Chen F.* // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33. P. 580. doi 10.1002/jcc.22885
82. *Zhang J., Lu T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. P. 20323. doi 10.1039/D1CP02805G
83. *Lu T.* // *J. Mol. Model.* 2021. Vol. 27. P. 263. doi 10.1007/s00894-021-04884-0
84. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // *J. Mol. Graphics.* 1996. Vol. 14. P. 33. doi 10.1016/0263-7855(96)00018-5
85. *Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A.* // *J. Appl. Cryst.* 2020. Vol. 53. P. 226. doi 10.1107/S1600576719014092

Multiple Noncovalent Binding in the Intermediates and Products of the Reaction of *N,N*-Dimethylformamide with Bromine

O. M. Zarechnaya^a and V. A. Mikhailov^{a,*}

^a *L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry,
Donetsk, 283048 Russia*

**e-mail: v_mikhailov@yahoo.com*

Received November 1, 2023; revised November 30, 2023; accepted December 1, 2023

Reaction of nonionic *N,N*-dimethylformamide (DMF) with bromine under controllable conditions leads to a number of ionic compounds, mainly to bis(*N,N*-dimethylformamide)hydrogen dibromobromate. Computations with DFT (ω B97xV/dgdzvp) were made for geometry, thermochemistry and electron configuration of products and supposed intermediates. Two labile particles [bis(*N,N*-dimethylformamide)hydrogen cation and dibromobromate-anion] form stable highly conductive ionic liquid that can be distilled in vacuo without losses or decomposition. A number of molecular complexes of DMF with bromine and water presumed to be intermediates of this reaction. It is a set of halogen and hydrogen bonding that provide an intramolecular binding in these complexes.

Keywords: *N,N*-dimethylformamide, bromine, molecular complexes, halogen bond, hydrogen bond, electron density distribution, ionic liquids