

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования**

**«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»**

Факультет «Химический»

Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., доц.

_____/ Т. В. Мосунова
« ____ » _____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н, проф

_____/ О.К. Шарутина
« ____ » _____ 2018 г.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ

ТЕТРАФЕНИЛФОСФНИЯ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 04.03.01. 2018. 133-567. ВКР

Руководитель, д.х.н, проф.

_____/ О.К. Шарутина
« ____ » _____ 2018 г.

Автор

студент группы ЕТ – 431

_____/ Т.В. Холодецкая
« ____ » _____ 2018 г.

Нормоконтролер, к.х.н

_____/ Н.М. Тарасова
« ____ » _____ 2018 г.

Челябинск 2018

РЕФЕРАТ

Холодецкая Т.В. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ–431, 2018. – 37 с., 5 ил., 6 табл., библиогр. список – 18 наим.

Пентафенилфосфоран, карбоновая кислота, дефенилирование, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования являются реакции пентафенилфосфорана с карбоновыми кислотами.

Цель работы – изучение реакций пентафенилфосфорана с карбоновыми кислотами и установление строения продуктов.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

– проведен поиск, обобщение и анализ литературных источников по проблеме исследования;

– проведен синтез пентафенилфосфорана;

– проведены реакции пентафенилфосфорана с карбоновыми кислотами;

– охарактеризованы полученные соединения с помощью ИК-спектроскопии;

– установлена структура полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Область применения – полученные данные позволяют использовать реакции дефенилирования пентафенилфосфорана карбоновыми кислотами как эффективный метод синтеза карбоксилатов тетрафенилфосфония.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Структура соединений фосфора	8
1.2 Номенклатура фосфорорганических соединений.....	9
1.3 Синтез пентакоординированных соединений фосфора	10
1.4 Получение солей фосфония	13
1.5 Синтез пентафенилфосфорана	15
1.6 Реакции пентафенилфосфорана с элементоорганическими соединениями	16
1.7 Реакции фосфониевых солей с неорганическими соединениями	16
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	21
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	36
ABSTRACT	38

ВВЕДЕНИЕ

Со времени первых систематических исследований Михаэлиса в конце XIX века темпы развития химии органических соединений фосфора постоянно возрастали. Тем не менее, можно выделить несколько периодов, когда важные открытия резко повышали интерес к этим соединениям. Открытие Шредером и другими исследователями в 1930 г. токсических и инсектицидных свойств соединений фосфора вызвало к жизни новую отрасль промышленности. Превращение Виттигом карбонильных соединений в алкены и использование гомогенных катализаторов открыло совершенно новую область применения соединений фосфора в синтезе.

Большая часть синтезируемых и используемых в крупнотоннажных масштабах соединений фосфора является неорганическими, однако значение органических соединений фосфора постоянно возрастает. Они находят применение в качестве антиоксидантов и стабилизаторов в нефтяной промышленности и производстве полимеров, расширяется их использование в таких областях, как защита от коррозии, производство огнестойких материалов, экстрагентов, комплексообразователей, а также в сельском хозяйстве. Широкое практическое использование наряду с возрастающим применением соединений фосфора в общем органическом синтезе обусловило быстрый рост числа публикаций по химии фосфорорганических соединений.

Целью данной работы является синтез и изучение строения карбоксилатов тетрафенилфосфония.

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

- 1) синтезировать пентафенилфосфоран;
- 2) провести реакции пентафенилфосфорана с карбоновыми кислотами;
- 3) идентифицировать полученные соединения с помощью ИК-спектроскопии;
- 4) используя метод рентгеноструктурного анализа (РСА), установить структуру полученных соединений.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

За последние десятилетия интерес к химии фосфорорганических соединений непрерывно возрастает. Это, прежде всего, объясняется большим и все увеличивающимся значением фосфорорганических соединений для различных областей народного хозяйства и техники. Это инсектициды, фунгициды, пластификаторы, стабилизаторы для полимеров, мономеры, добавки для получения огнестойких материалов, экстрагенты, катализаторы, компоненты, повышающие качество смазочных препаратов вот далеко не полный перечень их практического использования [1]. Целью литературного обзора является анализ литературы, посвященной реакциям пентафенилфосфорана с неорганическими, органическими и элементоорганическими соединениями, а также синтез фосфониевых солей и их свойствам.

1.1 Структура соединений фосфора

Атом фосфора имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ и располагается почти в центре периодической системы элементов. Вследствие такого положения в системе элементов он обладает высоким потенциалом ионизации, поэтому связи, образуемые фосфором, являются, за редкими исключениями, ковалентными.

В настоящее время известно, что в своих соединениях фосфор может иметь координационное число 1, 3, 4, 5 и 6. Соединения, в которых атом фосфора связан только с одним атомом другого элемента, нестабильны при обычных условиях, поэтому двухатомные молекулы, такие, как P_2 , PN и PO , можно зафиксировать только спектроскопически при высоких температурах.

Как и следует ожидать на основании электронной структуры, фосфор легко образует три σ -связи, давая стабильные производные PX_3 , аналогичные соединениям азота NX_3 . Молекулы этого типа являются пирамидальными; углы между связями несколько больше 90° , однако они меньше тетраэдрических валентных углов в молекулах соответствующих соединений азота. Это позволяет считать, что вклад sp^3 -гибридизованных орбиталей в случае фосфора имеет меньшее значение.

Примеры соединений, в которых фосфор образует кратные связи, аналогичные кратным связям углерода, азота или кислорода, редки; в этом отношении фосфор сходен с другими элементами второго большого периода. Условия эффективного перекрывания при образовании π -связи, которая легко образуется за счет $2p$ -орбиталей соседних атомов, связанных 2-связью, с трудом выполняются для $3p$ -орбиталей, связанных 3-связью. Для объяснения этого эффекта предложено много гипотез, однако большинство описанных соединений, которые, как полагают, содержат в своем составе трехвалентный фосфор, связанный кратной связью, являются в действительности полимерными продуктами.

Многие соединения фосфора имеют четыре заместителя, четвертой связи можно формально представить как координацию несвязывающей электронной пары трехвалентного фосфора с кислотой Льюиса, в результате чего атом фосфора приобретает формальный положительный заряд. Если один из заместителей несет отрицательный заряд, прочность связи с фосфором возрастает; этот эффект ярко иллюстрируется увеличением стабильности карбанионов, в том случае когда с карбанионным центром соседствует тетраэдрический атом фосфора.

Важным фактором является наличие у фосфора d -орбиталей. Считают, что особые свойства тетраэдрического фосфора обусловлены повышением кратности связи за счет подачи несвязывающих $2p$ -электронов с отрицательно заряженного заместителя на вакантные $3d$ -орбитали атома фосфора. Имеются достаточно веские доказательства наличия такого дополнительного связывания. Образующаяся π -связь является значительно менее прочной, чем σ -связь, из-за относительно высокой энергии и большей диффузности $3d$ -орбиталей, поскольку максимальное перекрывание $2p$ -орбиталей и образование прочной связи возможно при взаимодействии орбиталей одного и того же типа. Для π -связи, однако, интеграл перекрывания возрастает с ростом положительного заряда на атоме фосфора, что приводит к несимметричному распределению электронов, выраженному в сильной поляризации связи (P^+-X^-). Высокая энергия образования (410 кДж/моль) фосфорильной группы ($P=O$), являющаяся движущей силой многих реакций соединений фосфора, обусловлена возникновением второй π -связи в плоскости, перпендикулярной плоскости первой связи. Две свободные электронные пары кислорода перекрываются с двумя $3d$ -орбиталями фосфора с образованием связи, имеющей симметрию тройной.

Поскольку тетраэдрический атом фосфора может принимать электрон от отрицательно заряженного заместителя, возможно существование соединений, в которых фосфор окружен пятью ковалентно связанными группами. Известно много соединений пентакоординированного фосфора, хотя точная природа связи в них все еще является предметом дискуссии. Большая часть этих соединений, однако, обладает ожидаемой для sp^3d -гибридизованного атома фосфора тригонально-бипирамидальной конфигурацией, причем, как и было предсказано, аксиальные связи имеют большую длину.

Присоединение шестого лиганда к пентавалентному атому фосфора вполне реально, поскольку этот процесс протекает без дополнительной затраты энергии. Известно много анионов шестикоординированного фосфора, имеющих ожидаемую для sp^3d -гибридизации октаэдрическую конфигурацию [2].

1.2 Номенклатура фосфорорганических соединений

1 Первичные, вторичные и третичный фосфины ($RPnH_2$, R_2PH , R_3P). В молекулах этих соединений с атомом фосфора могут быть связно алкильные, арильные, либо те и другие радикалы, примерами таких соединений могут служить Ph_3P –

трифенилфосфин, $(C_2H_5)_2PH$ – диэтилфосфин, $C_2H_5(n-C_3H_7)(C_6H_5)P$ – этил-н-пропилфенилфосфин.

- 2 Кислоты трехвалентного фосфора. Органические соединения трехвалентного фосфора, являющиеся кислотами или их производными и содержащиеся в молекуле одну или две С–Р-связи, можно рассматривать соответственно как структуры, образованные от трех кислот: фосфинистой H_2POH , фосфонистой $HP(OH)_2$, и фосфористой $P(OH)_3$. Структуры такого рода можно приписать только тем производным, в которых все атомы водорода замещены на органические радикалы или на другие остатки. Примерами таких соединений являются: $(CH_3)_2POC_3H_7$ – диметилпропилфосфинит, $PhP(OC_2H_5)_2$ – диэтилфенилфосфит, $(CH_3O)_3P$ – триметилфосфит.
- 3 Фосфораны. В этих соединениях фосфор связан с пятью радикалами, например Ph_5P – пентафенилфосфоран.
- 4 Кислоты пятивалентного фосфора. Данные соединения можно рассматривать как структуры, образованные от неорганических кислот: фосфорной H_3PO_4 , фосфоновой $HP(O)(OH)_2$ и фосфиновой $H_2P(O)OH$. Например: $(C_4H_9O)_3PO$ – трибутилфосфат, $(C_2H_5O)_2P(O)CH_3$ – диэтилметилфосфонат, $Ph_2P(O)OC_3H_7$ – дифенилпропилфосфинат

1.3 Синтез пентакоординированных соединений фосфора

Пентаорганофосфораны R_5P могут быть получены только в том случае, если в соответствующей фосфониевой соли нет кислотной функции С–Н. Это справедливо для солей тетраарилфосфония, и поэтому пентаарилфосфораны или алкилтетраарилфосфораны являются первыми соединениями с пятью связями Р–С.

Пентаарилирование также успешно выполнено для более тяжелых элементов V группы (As, Sb, Bi).

Пентаалкилирование центра фосфония в катионе $[PR_4]^+$ возможно только в системах, где соответствующие илиды имеют конформационное напряжение, или если напряжение, уже присутствующее в катионе фосфония, уменьшается или освобождается при изменениях в координационной сфере атома фосфора. Ранняя работа Каца и Тернблама посвящена соединениям фосфора с бидентантными хелатными лигандами (рисунок 1.1):

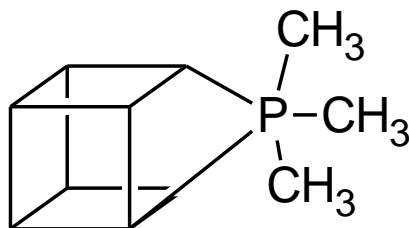


Рисунок 1.1 – Соединение фосфора с бидентантными хелатными лигандам

Атом фосфора в прекурсор соединяет ребро кубана и, следовательно, является частью бициклической единицы кубической системы. Это приводит к значительному искажению тетраэдрической геометрии гетероатома. Атом фосфора становится пентакоординированным при нуклеофильной атаке карбаниона. Примечательно, что влияние кольцевой деформации настолько сильно, что на одной из метильных групп не наблюдается образования ильда.

Накопление сильных электроотрицательных групп у атомов углерода фосфониевых солей также можно использовать в качестве концепции для увеличения акцепторных свойств фосфора и дестабилизации соответствующего ильда. Таким образом, гексафторирование является средством стабилизации $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CF}_3)_2$, который имеет тригонально-бипирамидную структуру с CF_3 -группами в аксиальных положениях [3].

При взаимодействии триэтилфосфита с диалкилпероксидами образуется пентаалкоксифосфоран (схема 1.1) [1]:



Схема 1.1

Аналогичные реакции протекают с циклическими фосфитами, амидофосфитами, фосфонитами и фосфинитами.

Фосфораны могут быть получены по реакции соединений фосфора(III) с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями и 1,3-диенами (схемы 1.2–1.4) [1]:

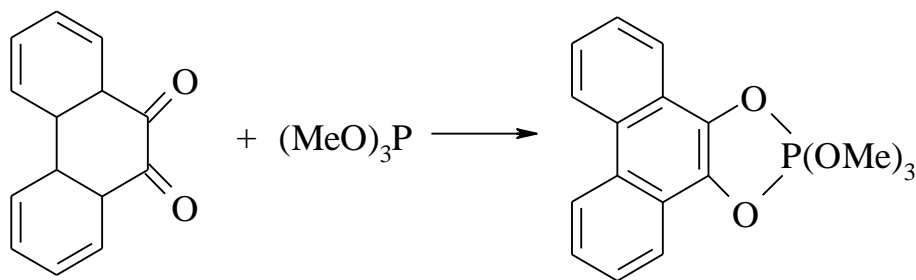


Схема 1.2

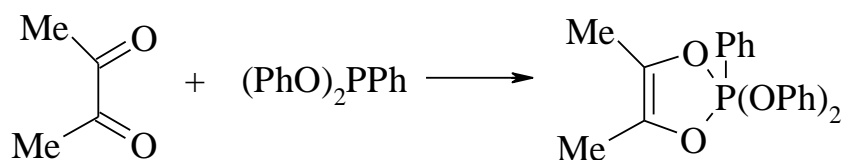


Схема 1.3

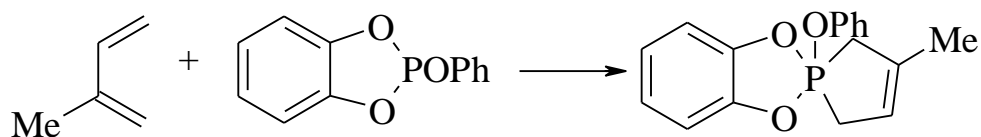


Схема 1.4

Фосфониты в присутствии оснований вступают в реакцию с пирокатехином, давая фосфораны и водород (схема 1.5) [4]:

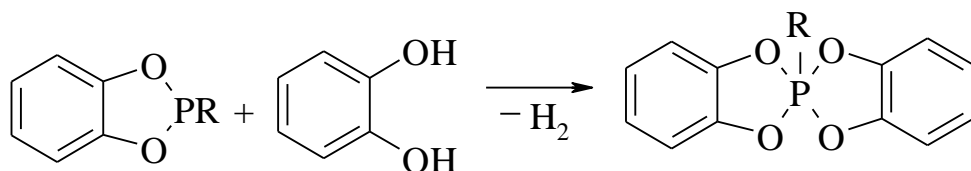


Схема 1.5

Ациклические алкоксифосфораны легко взаимодействуют с некоторыми диолами, например с этиленгликолем. Реакция протекает ступенчато и приводит к циклическим фосфоранам (схема 1.6) [4]:

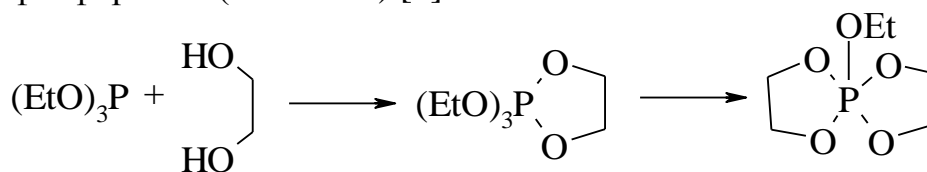


Схема 1.6

При взаимодействии трифенилфосфина с фенилселеноцианатом образуется дициантрифенилфосфоран (схема 1.7) [5]:

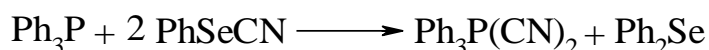


Схема 1.7

Известно, что $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CN})_2$ является первым кристаллографически охарактеризованным дицианотриорганфосфораном и имеет тригонально-бипирамидную геометрию в центре фосфора с аксиальными цианидными группами и экваториальными фенильными группами.

Конденсация пентахлорида фосфора с ароматическими соединениями, содержащие смежные OH-группы, дает фосфораны спиранового типа (схема 1.8) [6]:

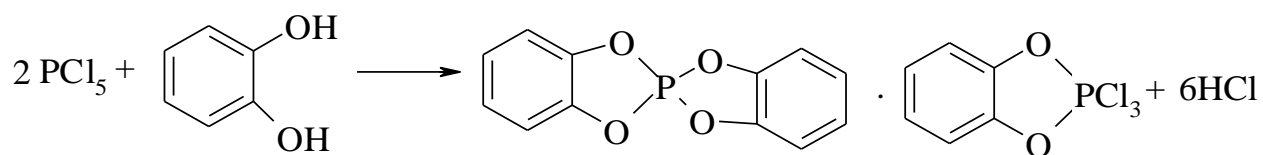


Схема 1.8

Циклические соединения пентакоординированного фосфора можно получить реакцией пирокатехина с соответствующим феноксихлорфосфораном (схемы 1.9–1.11) [4]:

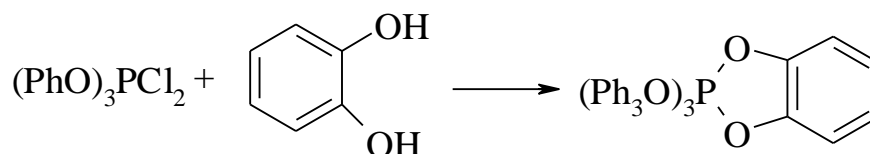


Схема 1.9

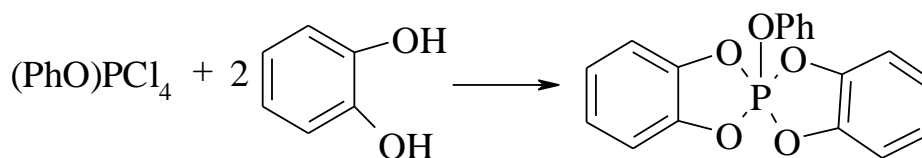


Схема 1.10

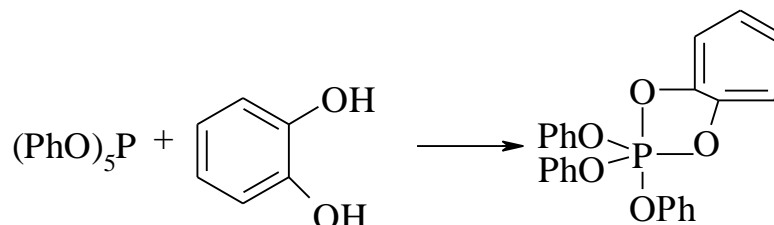


Схема 1.11

1.4 Получение солей фосфония

При взаимодействии трифенилфосфина с фенилбромидом образуется бромид тетрафенилфосфония (схема 1.12) [7]:

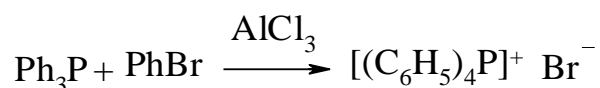


Схема 1.12

В присутствии минеральных кислот фосфины гладко присоединяются к π -непредельным соединениям с образованием фосфониевых солей (схема 1.13) [7]:

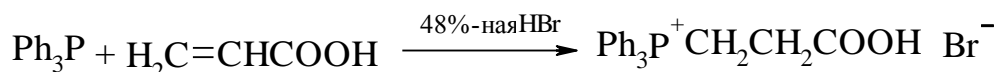


Схема 1.13

Возникающий в результате атаки атомом фосфора отрицательный заряд нейтрализуется в этих реакциях в результате протонирования. Для образования продукта присоединения в отсутствие кислоты первоначально возникающий цвиттер-ион должен стабилизироваться иными путями.

Одной из возможностей его стабилизации является существенная делокализация отрицательного заряда, приводящая к образованию устойчивого аддукта, причем в том виде, в каком он первоначально возникает. Это происходит в случае двукратно активированных систем, например (схема 1.14):

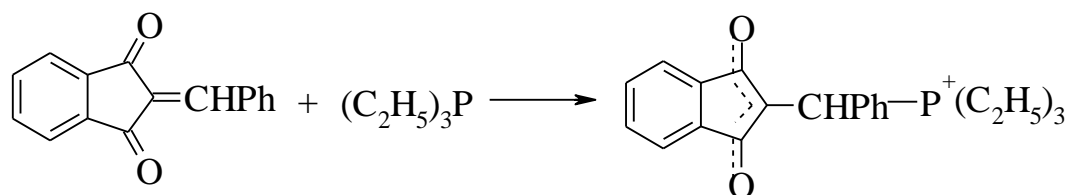


Схема 1.14

Другой возможностью стабилизации цвиттер-иона может быть перенос протонов к образующемуся анионному центру. Если атакуемый атом углерода имеет атом водорода, последний будет обладать определёнными кислотными свойствами в образующемся фосфониевом соединении. Тем более это должно проявиться в симметрично замещенной двукратно активированной системе, в которой атакуемый атом углерода связан с электроноакцепторным заместителем. В этом случае атом водорода может быть уже достаточно кислым, чтобы нейтрализовать отрицательный заряд, возникающий в результате присоединения атома фосфора. Получающийся при этом илид представляет собой устойчивую таутомерную форму первоначально образовавшегося цвиттер-иона. В качестве

примера может служить аддукт, полученный в реакции трифенилфосфина с малеиновым ангиридом (схема 1.15) [8]:

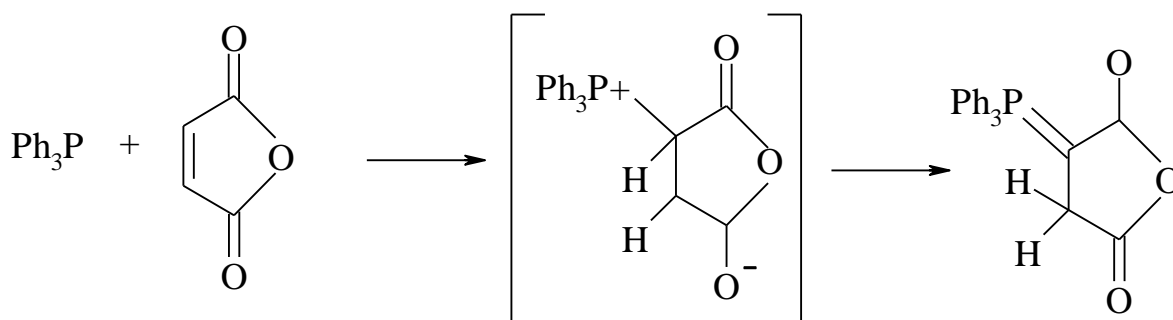


Схема 1.15

При действии хлорида дифенилиодония на трифенилфосфин образуется соль тетрафенилфосфония (схема 1.16):

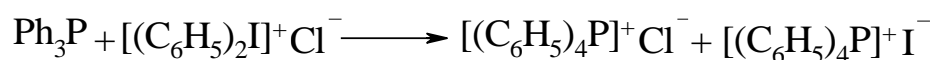


Схема 1.16

1.5 Синтез пентафенилфосфорана

При действии ариллитиевых соединений на галогениды четвертичного фосфония, содержащие по крайней мере один атом водорода у α -углерода органического остатка, образуются алкилденфосфораны, а при действии на галогениды тетраарилфосфония – пентафенилфосфоран (схема 1.17) [1]:

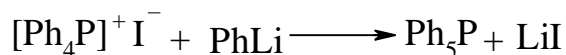


Схема 1.17

Для проведения реакции суспендируют соль фосфония в эфире, прибавляют к суспензии эфирный раствор ариллитиевого соединения и выдерживают реакционную смесь в течение нескольких дней. Выпавший в осадок твердый продукт отделяют от темно-красного раствора декантацией, а затем подвергают перекристаллизации из циклогексана.

1.6 Реакции пентафенилфосфорана с элементоорганическими соединениями

Действие пентафенилфосфорана на фенилртутихлорид приводит к фенилированию последнего, при этом из реакционной смеси выделены дифенилртути и хлориды тетрафенилфосфония с выходом до 78 % (схема 1.18) [9]:

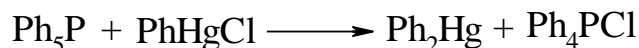


Схема 1.18

Реакция между указанными реагентами протекает в толуоле при 100 °С в течение 1 ч, при этом образуются крупные кристаллы хлорида тетрафенилфосфония.

Пентафенилфосфоран можно использовать в качестве эффективного арилирующего агента в реакциях с органическими галогенидами олова (схема 1.19) [9]:

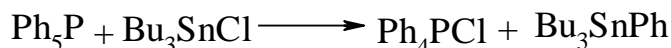


Схема 1.19

Реакция между указанными реагентами протекает в растворе толуола при нагревании в течение 1 ч, при 100 °С либо при 20 °С в течение 24 ч.

В аналогичных условиях взаимодействие между дигалогенидами трифенилвисмута и пентафенилфосфораном приводило к образованию галогенида тетрафенилфосфония, трифенилвисмута и галогенбензола (схема 1.20) [9]:

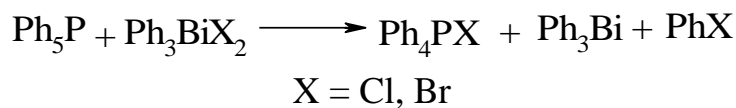
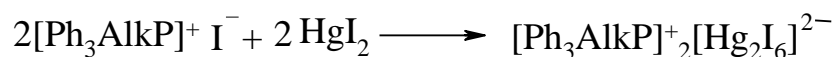


Схема 1.20

1.7 Реакции фосфониевых солей с неорганическими соединениями

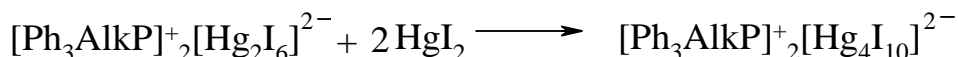
При взаимодействии иодидатрифенилалкилфосфония с иодидом ртути в ацетоне при комнатной температуре образуется комплекс $(\text{Ph}_3\text{AlkP})^+_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ (схема 1.21) [10]:



Alk = Me, Et, Pr, Bu, *i*-Pr, *i*-Bu

Схема 1.21

Продуктом реакции галогенида трифенилалкилфосфония и иодида ртути при мольном соотношении исходным реагентов 1:2 соответственно является комплекс $(\text{Ph}_3\text{AlkP})_2^+ [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ (схема 1.22) [10]:



Alk = Me, Et, Pr, Bu, *i*-Pr, *i*-Bu

Схема 1.22

Реакция иодида тетрафенилфосфония с дииодидом ртути в ацетоне сопровождается образованием жёлтых кристаллов комплексного соединения $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$, состоящего из тетрафенилфосфониевых катионов и центросимметричных тетраядерных двухзарядных анионов (схема 1.23) [11]:

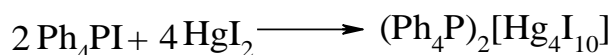


Схема 1.23

Атом фосфора в катионах $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ имеет тетраэдрическую координацию (расстояния P–C находятся в интервале 1,793(7)–1,801(8) Å, углы C–P–C составляют 106,9(4)–110(8)°).

При замене дииодида ртути на трийодид висмута в реакции, подобной указанной выше, имеет место образование аддукта 1:1 в виде красно-вишневых кристаллов с температурой плавления 210 °С. Перекристаллизацией из диметилсульфоксида получены кристаллы комплекса $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]$, который можно синтезировать непосредственно из указанных реагентов в растворе диметилсульфоксида (схема 1.24) [12]:

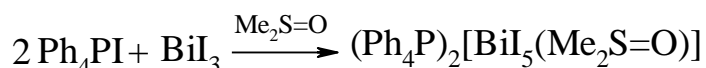


Схема 1.24

Атомы фосфора в катионах $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]$, имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы C–P–C составляют $107,65(15) - 112,71(15)$), расстояния P–C равны $1,789(3) - 1,801(3)$). Атом Bi в анионе BiI_5^{2-} дополнительно координирует атом O молекулы $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$ и имеет искаженную октаэдрическую координацию.

При взаимодействии бромида трифенилметилфосфония и трииодида висмута в присутствии кислорода и влаги воздуха образуется комплекс $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Независимо от соотношения исходных реагентов основным продуктом реакции является этот комплекс, максимальный выход которого (98 %) достигается при мольном соотношении бромид трифенилфосфония–трийодид висмута 2:1 (схема 1.25) [12]:

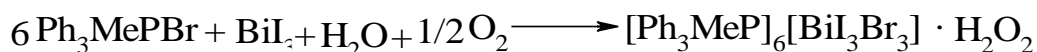


Схема 1.25

По данным рентгеноструктурного анализа, в кристалле комплекса $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ присутствуют два типа незначительно различающихся между собой катионов трифенилметилфосфония, а также моноядерные и биядерные висмутсодержащие анионы, в которых атомы висмута имеют октаэдрическую координацию. В моноядерном трёхзарядном анионе $[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$ группы атомов иода и брома располагаются симметрично относительно атома-комплексообразователя. В биядерном анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$ группировки BiI_3 и BiBr_3 связаны между собой тремя мостиковыми атомами иода. Атомы кислорода молекул пероксида водорода находится на одной оси между атомами висмута моно- и биядерных анионов, причём атомами галогена, ближайшими к атомам кислорода молекул H_2O_2 , в указанных анионах являются атомы брома ($[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$) и ($[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$), однако наименьшее расстояние между атомами водорода молекул пероксида водорода и атомами брома ($5,280$) и иода ($4,275$) значительно превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов ($4,0$ и $3,8$) соответственно , что указывает на отсутствие водородных связей между ними.

При взаимодействии иодида трифенилэтилфосфония с иодидом кадмия в растворе ацетона образуется комплекс кадмия с биядерным двухзарядным анионом (схема 1.26) [12]:

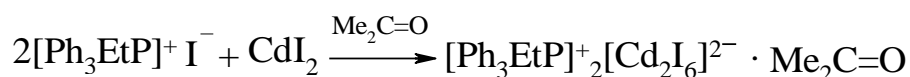


Схема 1.26

В кристаллической ячейке комплекса $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-} \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ содержатся два типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов, в которых углы С–Р–С равны 107,8(2)–111,2(2). Расстояние Р–С (1,786(3)–1,802(3) Å) близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода (1,88 Å). Молекулы растворителя не участвует в координации атомов фосфора и кадмия; имеется лишь слабый контакт О–Н (2,50 Å) карбонильного атома кислорода с *мета*-водородом одного из финильных заместителей. В двух типах centrosymmetric кристаллографически независимых анионов $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ атомы Cd имеют тетраэдрическую координацию (углы I–Cd–I составляет 108,00(1)–116,(1)°). Два фрагмента CdI_2 связаны между собой двумя мостиковыми (м) атомами иода (Cd–I_м 2,8626(4)–2,8934(3) Å); концевые (к) атомы иода связаны с атомами кадмия более прочно (Cd–I_к 2,7070(4)–2,7214(4) Å). Четырёхчленные циклы Cd_2I_2 плоские по симметрии, углы Cd–I_м–Cd 85,22° и 85,58°.

Замена в аналогичной реакции иодида трифенилэтилфосфония на иодид трифенил(*изо*-пропил)фосфония приводит к изменению структуры образующего комплексного аниона (схема 1.27) [13]:

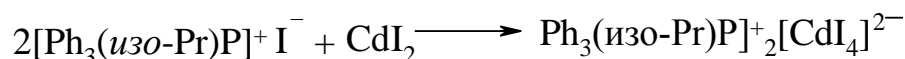


Схема 1.27

В кристалле $[\text{Ph}_3(\text{изо-Pr})\text{P}]^+_2[\text{CdI}_4]^{2-}$ присутствуют два типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов трифенил(*изо*-пропил)фосфония (углы С–Р–С 106,3(1)–111,4(2)°, расстояние Р–С (1,792(4)–1,833(4) Å) и моноядерные двухзарядные анионы $[\text{CdI}_4]^{2-}$, в которых атом кадмий имеет тетраэдрическую координацию (I–Cd–I 105,86(1)–114,50(1)°, Cd–I 2,7375(6)–2,8043(5) Å).

Продуктом реакции иодида трифенил(*изо*-бутил)фосфония с иодидом кадмия в ацетоне является соединения, состоящее из тетраэдрических катионов трифенил(*изо*-бутил)фосфония и полимерных анионов $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}_n$ (схема 1.28) [13]:

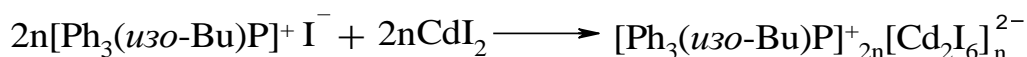


Схема 1.28

Геометрические параметры катиона $[\text{Ph}_3(\text{изо-Pr})\text{P}]^+$ составляют: углы С–Р–С 107,6(1)–111,6(1)°, длины связей Р–С 1,788(2)–1,825(2) Å. Координация атомов Cd в анионе приближается к тетраэдрической (I–Cd–I 98,101(1)–121,84(1)°). Концевые фрагменты CdI_2 (Cd–I_к 2,6739(3)–2,8160(3) Å) находятся в заслоненной конформации; длины связей Cd–I_м составляют 2,7945(3), 2,8496(3) Å. В плоском четырёхчленном цикле Cd_2I_2 углы Cd–I_м–Cd 80,51° и 81,38°, а углы I_м–Cd–I_м 98,10° и 97,25°.

Взаимодействие иодида тетрафенилфосфония с иодидом кадмия в ацетоне при любом соотношении исходных реагентов сопровождается образованием комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ (схема 1.29) [14]:

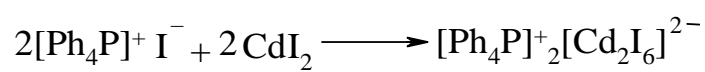


Схема 1.29

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью настоящей работы был синтез и изучение строения карбоксилатов тетрафенилфосфония.

Для получения исследуемых соединений, нами была выбрана реакция дефенилирования пентафенилфосфорана карбоновыми кислотами.

Исходный пентафенилфосфоран получали взаимодействием иодида тетрафенилфосфония с фениллитием в диэтиловом эфире в колбе с притертой пробкой (схема 2.1):

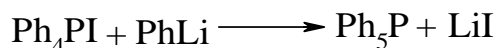


Схема 2.1

Реакция протекала в течение трех суток. Образовавшийся темно-бурый раствор декантировали осадка. Осадок промыли эфиром и перекристаллизовали из бензола. Выход продукта составил 45 %. Пентафенилфосфоран представляет бесцветные кристаллы с температурой плавления 124 °С.

Взаимодействие пентафенилфосфорана с карбоновыми кислотами осуществляли по следующей методике: смесь пентафенилфосфорана и карбоновой кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали. После испарения растворителя целевой продукт, как правило, получали в виде кристаллов. В других случаях твердый остаток перекристаллизовывали. Для реакций были выбраны карбоновые кислоты с разным строением органического радикала. Это были кислоты как алифатические, так и ароматические, как одноосновные, так и двухосновные. Широкий спектр кислот был выбран для того, чтобы выявить особенности протекания реакций.

Было установлено, что взаимодействие пентафенилфосфорана с одноосновными карбоновыми кислотами, не зависимо от строения углеводородного радикала, протекает с образованием карбоксилата тетрафенилфосфония (схема 2.2):

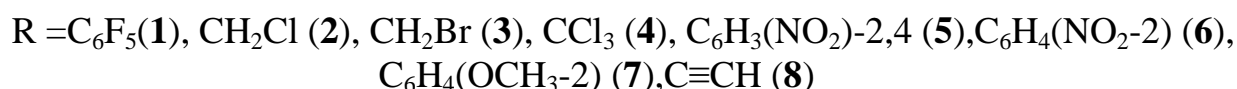
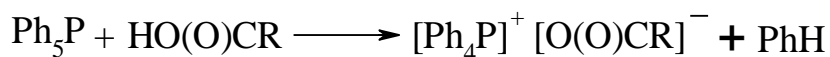
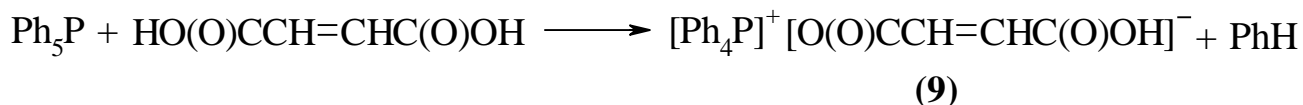


Схема 2.2

При взаимодействии пентафенилфосфорана с двухосновными кислотами могут образовываться продукты разного строения. Мы нашли, что при

взаимодействии пентафенилфосфорана с малеиновой кислотой в соотношении 1:1 продуктом является кислый малеинат тетрафенилфосфония (схема 2.3):



(Схема 2.3)

Нами было установлено, что взаимодействие избыточного количества пентафенилфосфорана с малеиновой кислотой протекает с участием двух карбоксильных групп и образованием малеината *бис*(тетрафенилфосфония) (схема 2.4):

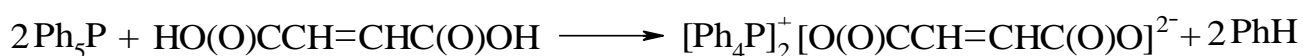


Схема 2.4

Ранее было показано, что взаимодействие эквимольных количеств тетрафторфталевой кислоты и пентафенилфосфорана в растворе бензола приводит к образованию кислого тетрафторфталата тетрафенилфосфония (схема 2.5) [15]:

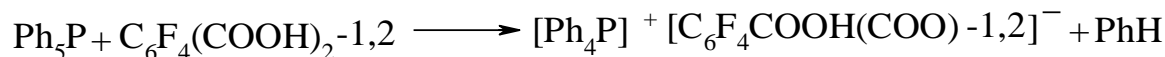


Схема 2.5

Нами найдено, что взаимодействие избыточного количества пентафенилфосфорана с тетрафторфталевой кислотой протекает с участием двух карбоксильных групп и образованием тетрафторфталата *бис*(тетрафенилфосфония) (схема 2.6):

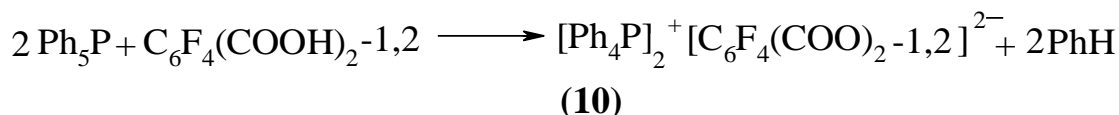


Схема 2.6

Температуры плавления и выход синтезированных кабоксилатов тетрафенилфосфония приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Значения температур плавления и выход синтезированных карбоксилатов тетрафенилфосфония

Номер соединения	Температура плавления	Выход продукта, %
1	190°C	91 %
2	245 °С	86%*
3	240°C (с разложением)	93%
4	130°C (с разложением)	94 %
5	190 °С(с разложением)	89%
6	132°C	90%
7	128°C	89%
8	масло	89%*
9	202°C	78%
10	124°C	95%

*Выход продукта после перекристаллизации.

Карбоксилаты тетрафенилфосфония были исследованы методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

ИК-спектроскопия является одним из основных методов идентификации и установления строения органических и элементоорганических соединений. С помощью ИК-спектроскопии идентифицируются разнообразные функциональные группы, например, карбонильная, гидроксильная, метильная, нитро-группа, а также различные непредельные фрагменты, например, двойные и тройные углерод-углеродные, азот-углеродные связи.

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах карбоксилатов тетрафенилфосфония приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные полосы поглощения в ИК-спектрах карбоксилатов тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OC}(\text{O})\text{R}]^-$

№	R	$\nu\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu\text{C}=\text{O}, \text{cm}^{-1}$
1	C_6F_5	1436	1681
2	CH_2Cl	1432	1663
3	CH_2Br	1437	1652
4	CCl_3	1436	1651
5	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}$	1438	1733
6	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-2$	1437	1713
7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$	1441	1674

Окончание таблицы 2.2

№	R	$\nu P-C_{Ar}, \text{см}^{-1}$	$\nu C=O, \text{см}^{-1}$
8	O(O)CCH=CHC(O)OH	1443	1700
9	C ₆ F ₄ (COO) ₂ -1,2	1436	1693

Для корректного отнесения полос поглощения в ИК-спектрах карбоксилатов тетрафенилфосфония нами были сняты спектры чистых карбоновых кислот, используемых для синтеза.

Таблица 2.3 – ИК-спектры карбоновых кислот RCOOH в области валентных колебаний связей C=O

№	R	$\nu(CO), \text{см}^{-1}$
1	C ₆ F ₅	1721
2	CH ₂ Cl	1734
3	CH ₂ Br	–
4	CCl ₃	1752
5	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4	1705
6	C ₆ H ₄ OCH ₃ -2	1693
7	C ₆ H ₄ NO ₂ -2	1702
8	C≡CH	–
9	HO(O)CCH=CHC(O)OH	–
10	C ₆ F ₄ (COOH) ₂ -1,2	1695

Полосы поглощения, характеризующие колебания связей C=O, соединений 1–9 сдвигаются в низкочастотную область спектра по сравнению с этими же полосами поглощения в соответствующих карбоновых кислотах. Смещение полос поглощения длин связи C=O соединений 1–9 можно объяснить удлинением связей C=O в карбоксилатах тетрафенилфосфония по сравнению с карбоновыми кислотами. Такое смещение карбонильной полосы наблюдается в ИК-спектрах карбоксилат анионов.

В ИК-спектрах исследуемых соединений присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1450–1435 и 1005–995 см^{-1} , которая согласно литературным данным относится к валентным колебаниям фрагмента P–C_{Ar} [16].

В структуре **1** и **10** наблюдаются ряд интенсивных валентных колебаний, относящаяся к валентным колебаниям C_{Ar}–F, которые находятся в интервале 1189 – 1107 см^{-1} .

Две интенсивные полосы поглощения при 723 и 691 см^{-1} в ИК-спектрах молекул **2** и **4** соответствуют валентным колебаниям С–Сl.

В ИК-спектрах молекулы **3** наблюдается полоса поглощения равная 689 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям С–Br.

В структурах соединений **5** и **7** присутствует нитрогруппа NO_2 , наличие которой четко прослеживается в ИК-спектрах данных соединений. Асимметричным колебаниям NO_2 -группы соответствует интенсивная полоса поглощения, находящаяся в интервале 1441 – 1533 см^{-1} , симметричным колебаниям – в интервале 1346 – 1334 см^{-1} , что согласуется с литературными данными [17].

В структуре **9** наблюдается полоса поглощения при 1620 см^{-1} , что соответствует поглощению кратной связи, а также поглощение гидроксильной группы при 3082 см^{-1} .

Хорошо изучены карбоксилаты тетрафенилсурьмы, а сурьма является ближайшим соседом фосфора по группе в периодической системе Менделеева. В карбоксилатах тетрафенилсурьмы атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенным карбоксилатным заместителем и фенильной группой. Три других фенильных заместителя располагаются в экваториальной плоскости.

Длины связей Sb–O в карбоксилатах тетраарилсурьмы изменяются в широком диапазоне, и значительно превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода. В ряду карбоксилатов тетрафенилсурьмы присутствует эффект *транс*-влияния лигандов: при возрастании длины связи Sb–O расстояние Sb–C_{акс} укорачивается. Отношение длин связей Sb–C_{акс}/Sb–O поэтому уменьшается с удлинением связей Sb–O. В карбоксилатах тетраарилсурьмы расстояние Sb–O зависит от величины относительного заряда на атоме кислорода, связанного с атомом сурьмы. Электронная плотность на гидроксильном атоме кислорода определяется: во-первых, индуктивным эффектом карбонильной группы; во-вторых, сопряжением π -электронов карбонильной группы с неподеленной электронной парой кислорода гидроксильной группы (n , -взаимодействие); в-третьих, природой и строением радикала R. Первые два фактора приводят уменьшению электронной плотности на кислороде гидроксильной группы: радикал R, в зависимости от знака и силы, проявляемых им влияний, может частично изменять состояние карбоксильной группы и увеличивать или уменьшать заряды на атомах кислорода.

Наличие при атоме сурьмы остатков более сильных кислот приводит к увеличению длины связи Sb–O.

Удлинение связи Sb–O в карбоксилатах тетраарилсурьмы влечет за собой искажение тригонально-бипирамидальной координации атома сурьмы в сторону тетраэдрической, что проявляется в уменьшении сумм углов в экваториальной плоскости и углов $\text{OSbC}_{\text{экв}}$, увеличении углов $\text{C}_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{экв}}$, а также сближении средних значений длин связей Sb–C_{экв} с аксиальной связью Sb–C_{акс}. Таким образом, в карбоксилатах тетрафенилсурьмы наблюдается значительное изменение тригонально-бипирамидальной конфигурации молекул,

сопровожающееся увеличением длины связи Sb–O при одновременном уменьшении расстояния Sb–C_{акс} и возрастанием углов C_{акс}SbC_{экр} по сравнению с 90°, что указывает на приближение группы Ph₄Sb к тетраэдрической структуре [18]. Установление строения карбоксилатов тетрафенилфосфония представлялся интересным.

По данным рентгеноструктурного анализа, карбоксилаты тетрафенилфосфония **6**, **7**, **9**, **10** являются соединениями ионного типа. Соединение **6** кристаллизуются из бензола в виде гидросольвата с бензолом [Ph₄P]⁺[O(O)CC₆H₄(OCH₃-2)]⁻·H₂O·½ PhH, а соединения **7** и **10** в виде гидратов состава [Ph₄P]⁺[O(O)CC₆H₄(NO₂-2)]⁻·H₂O, [Ph₄P]⁺₂[C₆F₄(COO)₂-1,2] · H₂O. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблицах 2.4 и 2.5. Основные длины связей и валентные углы в структурах **6**, **7**, **9**, **10** – в таблице 2.6.

Таблица 2.4 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **6** и **7**

Параметр	Значения	
	6	7
М	547,58	523,50
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P1 ⁻	P1 ⁻
<i>a</i> , Å	10,630(11)	9,183(9)
<i>b</i> , Å	11,058(12)	12,308(16)
<i>c</i> , Å	12,991(19)	14,088(12)
α, град.	98,54(6)	67,46(5)
β, град.	92,91(5)	72,12(3)
γ, град.	105,10(4)	68,30(5)
V/Å ³	1451(3)	1341(2)
Z	2	2
ρ _{выч} /g/cm ³	1,253	1,297
μ/mm ⁻¹	0,133	0,144
<i>F</i> (000)	578	548
Размер кристалла, мм	0,72 × 0,36 × 0,28	0,6 × 0,39 × 0,29
Область сбора данных по 2θ, град.	5,86 – 45,7	6,32 – 50,74
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Измерено отражений	21639	15595
Независимых отражений	3901 (<i>R</i> _{int} = 0,0459)	4874 (<i>R</i> _{int} = 0,0356)

Окончание таблицы 2.4

Параметр	Значения	
	6	7
Переменных уточнения	366	347
Измерено отражений	21639	15595
<i>GOOF</i>	1,050	1,036
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0372,$ $wR_2 = 0,0945$	$R_1 = 0,0437,$ $wR_2 = 0,1127$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,23/–0,24	0,38/–0,29

Таблица 2.5 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **9** и **10**

Параметр	Значения	
	9	10
<i>M</i>	227,22	932,84
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	7,810(13)	10,862(12)
<i>b</i> , Å	13,913(19)	таблицы 20,05(2)
<i>c</i> , Å	22,23(3)	21,45(2)
α , град.	90,00	90,00
β , град.	90,00	92,68(5)
γ , град.	90,00	90,00
$V/\text{Å}^3$	2415(6)	4665(9)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{выч}}/\text{g/cm}^3$	1,250	1,328
μ/mm^{-1}	0,145	0,159
<i>F</i> (000)	952,0	1936
Размер кристалла, мм	$0,37 \times 0,07 \times 0,07$	$0,43 \times 0,34 \times 0,15$
Область сбора данных по 2θ , град.	6,14 – 41,18	5,84 – 41,9
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 7,$ $-13 \leq k \leq 12,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-10 \leq h \leq 10,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-21 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	9585	43271
Независимых отражений	2429 ($R_{\text{int}} = 0,0498$)	4914 ($R_{\text{int}} = 0,0469$)

Окончание таблицы 2.5

Параметр	Значения	
	9	10
Переменных уточнения	302	608
Измерено отражений	9585	43271
<i>GOOF</i>	1,061	1,053
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0336,$ $wR_2 = 0,0689$	$R_1 = 0,0383,$ $wR_2 = 0,0880$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0441,$ $wR_2 = 0,0727$	$R_1 = 0,0533,$ $wR_2 = 0,0962$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,11/–0,15	0,17/–0,19

Таблица 2.6 – Основные длины связей и валентные углы в структурах **6, 7, 9, 10**

Связь	d, Å	Угол	, град
6			
P(1)–C(21)	1,796(2)	C(21)P(1)C(11)	107,41(11)
P(1)–C(11)	1,797(3)	C(31)P(1)C(21)	109,80(12)
P(1)–C(31)	1,793(2)	C(31)P(1)C(11)	109,47(11)
P(1)–C(1)	1,791(3)	C(1)P(1)C(21)	112,08(10)
O(3)–C(42)	1,367(3)	C(1)P(1)C(11)	110,13(13)
O(3)–C(47)	1,427(3)	C(1)P(1)C(31)	107,93(10)
O(1)–C(48)	1,225(3)	C(42)O(3)C(47)	118,2(2)
7			
P(1)–C(21)	1,814(3)	C(31)P(1)C(21)	108,64(12)
P(1)–C(31)	1,787(3)	C(31)P(1)C(1)	107,72(13)
P(1)–C(1)	1,797(2)	C(31)P(1)C(11)	109,16(11)
P(1)–C(11)	1,789(2)	C(1)P(1)C(21)	108,15(11)
O(1)–C(47)	1,228(3)	C(11)P(1)C(21)	113,07(12)
O(3)–N(1)	1,209(3)	C(11)P(1)C(1)	109,95(11)
9			
P(1)–C(31)	1,797(4)	C(31)P(1)C(21)	109,55(17)
P(1)–C(1)	1,788(4)	C(1)P(1)C(31)	110,16(18)
P(1)–C(11)	1,792(4)	C(1)P(1)C(11)	110,47(18)
P(1)–C(21)	1,795(4)	C(1)P(1)C(21)	110,25(16)
O(2)–C(41)	1,262(5)	C(11)P(1)C(31)	107,95(16)
O(3)–C(44)	1,241(5)	C(11)P(1)C(21)	108,44(19)
O(1)–C(41)	1,223(5)	C(33)C(32)C(31)	120,0(3)

Окончание таблицы 2.6

Связь	d, Å	Угол	, град
10			
P(1)–C(1)	1,788(3)	C(1)P(1)C(21)	109,18(16)
P(1)–C(11)	1,784(3)	C(11)P(1)C(1)	109,49(16)
P(1)–C(31)	1,784(3)	C(11)P(1)C(21)	108,67(15)
P(1)–C(21)	1,791(3)	C(31)P(1)C(1)	112,40(16)
P(2)–C(41)	1,788(3)	C(31)P(1)C(11)	108,74(16)
P(2)–C(51)	1,790(3)	C(31)P(1)C(21)	108,28(15)
P(2)–C(71)	1,788(3)	C(41)P(2)C(51)	108,58(14)
P(2)–C(61)	1,789(3)	C(41)P(2)C(61)	110,37(15)
F(1)–C(84)	1,355(4)	C(71)P(2)C(41)	107,77(14)
O(4)–C(88)	1,223(4)	C(71)P(2)C(51)	111,84(14)
O(3)–C(88)	1,227(4)	C(71)P(2)C(61)	109,21(13)

Катионы тетрафенилфосфония имеют мало искаженную тетраэдрическую конфигурацию (рисунок 2.1–2.4). Валентные углы С–Р–С изменяются в интервалах 107,41(11)–112,08(10)° (**6**), 107,72(13)°–113,07(12)° (**7**), 107,95(16)–110,47(18)° (**9**), 107,77(14)–111,84(14)° (**10**). Расстояния Р–С равны 1,791(3)–1,797(3) (**6**), 1,787(2)–1,814(3) (**7**), 1,788(4)–1,797(4) (**9**), 1,788(2)–1,791(3)Å (**10**).

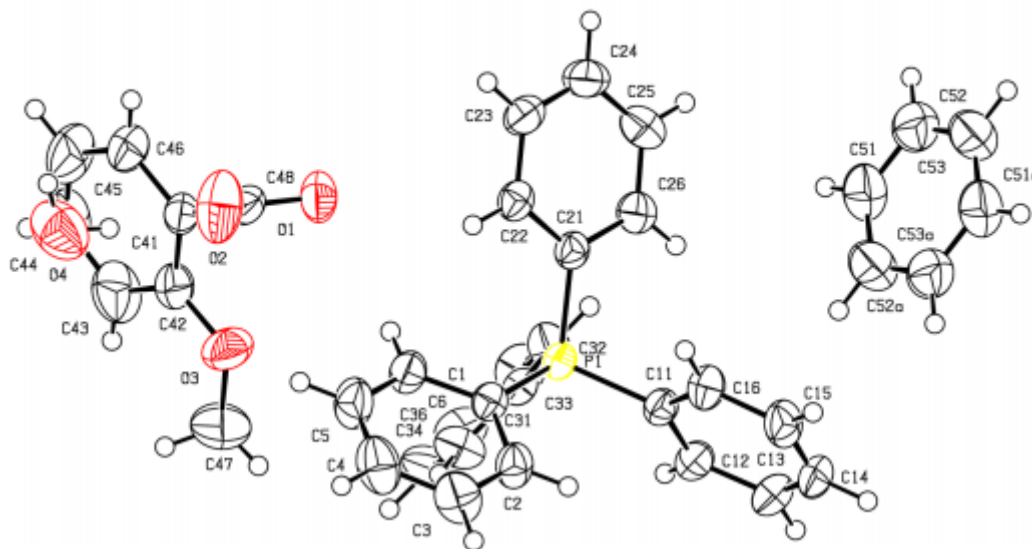


Рисунок 2.1 – Строение гидросольвата $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3\text{-}2)]^-$ (**6**) с бензолом

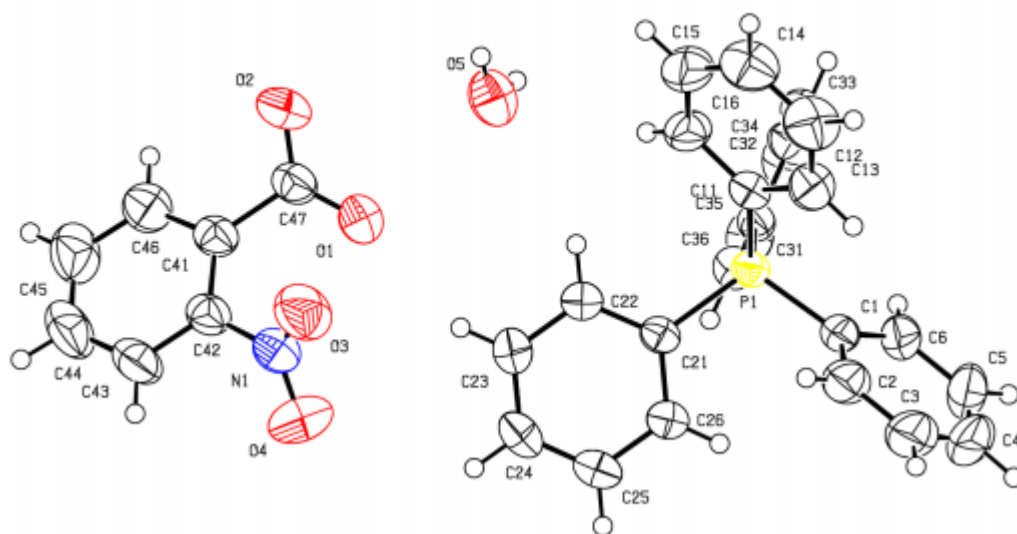


Рисунок 2.2 – Строение гидрата $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2-2)]^-$ (7)

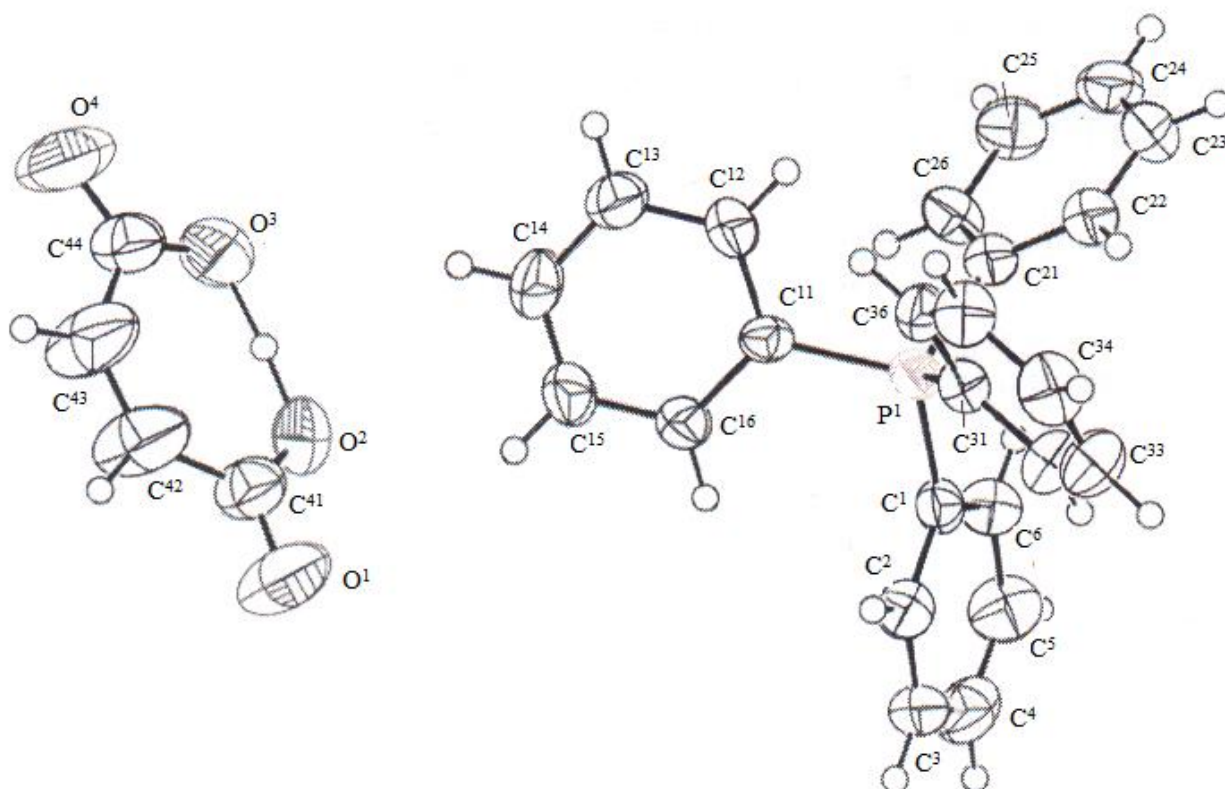


Рисунок 2.3 – Строение $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{O}(\text{O})\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}]^-$ (9)

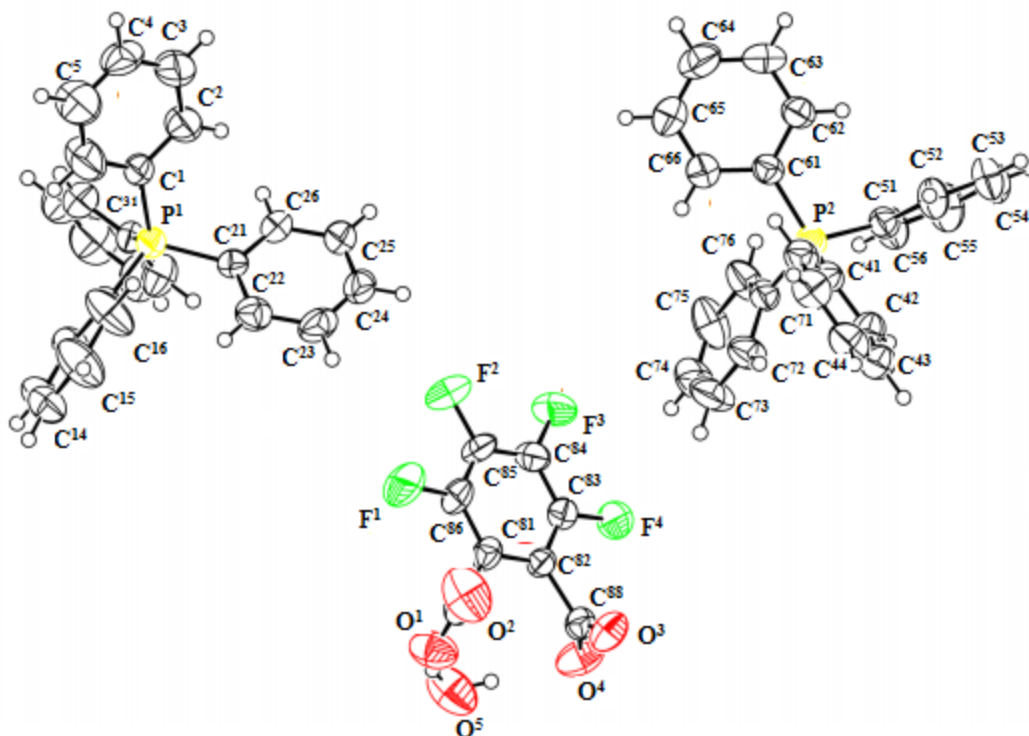


Рисунок 2.4 – Строение гидрата $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{C}_6\text{F}_4(\text{COO})_2-1,2]^{2-}$ (**10**)

В карбоксилат-анионах соединения **7** и **10** связи С–О практически выровнены (С(47)–О(1) 1,228(3) Å, С(47)–О(2) 1,232(3) Å (**7**), С(87)–О(1) 1,225(4) Å, С(87)–О(2) 1,229(4) Å (**10**)). Это было отмечено и в ИК-спектрах. Валентный угол О(1)С(47)О(2) в структуре **6** равен 126,8(3)°, в **10** аналогичные углы О(1)С(87)О(2) и О(3)С(88)О(4) составляют 128,4(4)° и 127,9(3)°.

В анионе **6** расстояние С(48)–О(1) 1,225(3) Å меньше расстояния С(48)–О(2) 1,247(3) Å, что можно объяснить наличием водородных связей с молекулами кристаллизационной воды, в образовании которых принимает участие только атом О(2). Угол О(1)С(48)О(2) (125,9(2)°) больше теоретического значения.

В карбоксилат-анионах **6**, **7**, **10** плоскости ароматических колец и карбоксильных групп не компланарны. Так, в анионах **6** и **7** двугранные углы между указанными плоскостями составляют 72,71° и 38,37°. В тетрафторфталат-анионе плоскости карбоксильных групп О(1)С(87)О(2), О(3)С(88)О(4) и ароматического кольца образуют двугранные углы 72,74° и 71,84°. Между собой плоскости карбоксилатных групп О(1)С(87)О(2) и О(3)С(88)О(4) образуют угол 66,73°.

В гидромалеинат-анионе **9** расстояния С(41)–О(1) и С(44)–О(4) равны между собой (1,223(5) Å), в то время как длины связей С(41)–О(2) (1,262(5) Å) и С(44)–О(3) (1,241(5) Å) несколько различаются. Углы О(1)С(41)О(2) (122,9(4)°) и О(3)С(44)О(4) (123,9(5)°) лишь немногим отличаются от 120°. В анионе имеет место внутримолекулярная водородная связь с параметрами: расстояния О(2)–Н

1,14(5) Å, Н О(3) 1,25(5) Å, О(2) О(3) 2,387(6) Å, угол О(2)НО(3) 176(5)°; при этом образуется практически плоский семичленный цикл.

Формирование кристаллических структур **6**, **7**, **9**, **10** обусловлено, в основном слабыми водородными связями типа С–Н О с участием карбоксилатных групп и молекул воды (для **6**, **7**, **10**). В кристалле **10**, кроме того, обнаружено множество взаимодействий С–Н F-типа между катионами и анионами.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Синтез карбоксилатовтетрафенилфосфония

Пентафторбензоат тетрафенилфосфония (1): смесь 0,20 г (0,44ммоль) пентафенилфосфорана и 0,10 г (0,44 ммоль) пентафторбензойной кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде оранжевых кристаллов, выход 91 %, $T_{пл} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

ИК-спектр(, см^{-1}): 3382, 2914, 1716,1681, 1503, 1436, 1189, 1106, 1025, 993, 762, 721, 525, 418.

Хлорацетат тетрафенилфосфония (2): смесь 0,20 г (0,44 ммоль) пентафенилфосфорана и 0,05 г (0,44 ммоль) хлоруксусной кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде бесцветного маслообразного вещества, который перекристаллизовывали из смеси дихлорметан:изооктан (2:1). После испарения растворителя целевой продукт получили в виде бесцветных кристаллов. Выход продукта составил 86 %, $T_{пл} = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр(, см^{-1}): 3431, 3049,1663, 1584, 1479,1437, 1432, 1317, 1102, 998, 762, 723, 689, 524.

Бромацетат тетрафенилфосфония (3): смесь 0,15 г (0,33ммоль) пентафенилфосфорана и 0,05 г (0,33 ммоль) бромуксусной кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителяцелевой продукт получали в виде желтых кристаллов. Выход продукта составил 93 %, $T_{пл} = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

ИК-спектр(, см^{-1}): 3733, 3545, 2924, 2852, 1716, 1652, 1506, 1106, 995, 723, 689, 526.

Трихлорацетат тетрафенилфосфония (4): смесь 0,15 г (0,33ммоль) пентафенилфосфорана и 0,05 г (0,33 ммоль) трихлоруксусной кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде коричневого порошка. Выход продукта составил 94 %, $T_{пл} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

ИК-спектр(, см^{-1}): 3853, 3648, 3566,1651, 1583, 1436, 1316, 1106, 996, 763, 723, 691, 526.

3,5-Динитробензоат тетрафенилфосфония (5): смесь 0,15 г (0,33ммоль) пентафенилфосфорана и 0,07 г (0,33 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде

бесцветных кристаллов. Выход продукта составил 89 %, $T_{пл} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

ИК-спектр (, cm^{-1}): 3095, 1733, 1623, 1535, 1483, 1438, 1351, 1109, 1004, 723, 688, 528.

2-Нитробензоат тетрафенилфосфония (6): смесь 0,15 г (0,33 ммоль) пентафенилфосфорана и 0,06 г (0,33 ммоль) 2-нитробензойной кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде бесцветных кристаллов. Выход продукта составил 90 %, $T_{пл} = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (, cm^{-1}): 3402, 3082, 1674, 1609, 1578, 1533, 1524, 1441, 1364, 1109, 725, 689, 528, 447.

2-Метоксибензоат тетрафенилфосфония (7): смесь 0,15 г (0,33 ммоль) пентафенилфосфорана и 0,05 г (0,33 ммоль) 2-метоксибензойной кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде бесцветных кристаллов. Выход продукта составил 89 %, $T_{пл} = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (, cm^{-1}): 3435, 3055, 2928, 1713, 1595, 1566, 1437, 1402, 1250, 1236, 1184, 1121, 1024, 756, 721, 696, 540, 444.

Пропилкарбоксилат тетрафенилфосфония (8): смесь 0,20 г (0,44 ммоль) пентафенилфосфорана и 0,03 г (0,44 ммоль) пропиновой кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде желтого маслообразного вещества, которое перекристаллизовывали из ацетона. Перекристаллизацией, продукт в виде кристаллов получить не удалось. Выход продукта составил 89 %.

Малеинат тетрафенилфосфония (9): смесь 0,15 г (0,33 ммоль) пентафенилфосфорана и 0,06 г (0,33 ммоль) малеиновой кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде бесцветных кристаллов. Выход продукта составил 78 %, $T_{пл} = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (, cm^{-1}): 3082, 1700, 1620, 1443, 1060, 728, 683, 532, 446.

Тетрафторфталат бис(тетрафенилфосфония) (10): смесь 0,15 г (0,33 ммоль) пентафенилфосфорана и 0,27 г (0,33 ммоль) тетрафторфталевой кислоты помещали в стеклянную ампулу, добавляли 5 мл бензола, ампулу запаивали и выдерживали при комнатной температуре в течение двух недель. Затем ампулу вскрывали и после испарения растворителя целевой продукт получали в виде бесцветных кристаллов. Выход продукта составил 95 %, $T_{пл} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (, cm^{-1}): 3473, 3084, 1693, 1616, 1585, 1510, 1436, 1375, 1107, 723, 692, 526, 445.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённой работы были выполнены поставленные задачи:

- 1) проведены реакции пентафенилфосфорана с карбоновыми кислотами и было установлено, что взаимодействие пентафенилфосфорана с одноосновными кислотами не зависимо от строения углеводородного радикала приводит к образованию карбоксилатов тетрафенилфосфония;
- 2) пентафенилфосфоран с двухосновными кислотами реагирует с образованием кислых карбоксилатов тетрафенилфосфония или карбоксилатов *бис*(тетрафенилфосфония);
- 3) впервые синтезировано 10 новых соединений, структуры 4 из них были установлены методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, карбоксилаты тетрафенилфосфония имеют ионное строение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Общая органическая химия. В 12 т. Т. 5: Соединения фосфора и серы / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса; пер. с англ. А.И. Дьяченко Н.К. Кочеткова, Ф.М. Стояновича. – М.: Химия, 1983. – 720 с.
- 2 Общая органическая химия. В 12 т. Т. 4: Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса; пер. с англ. А.И. Дьяченко, Н.К. Кочеткова, Ф.М. Стояновича. – М.: Химия, 1983. – 728 с.
- 3 Monkowius, U. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes / U. Monkowius, N.W. Annette, H. Schmidbaur // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – P. 6126–6132.
- 4 Терней, А.Л. Современная органическая химия. В 2 т. / А.Л. Терней. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – 652 с.
- 5 Nicholas, A. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the reaction of triphenylphosphane with phenylselenocyanate / A. Nicholas, A. Barnes, M. Stephen // Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 1272–1275.
- 6 Рахимов, А.И. Синтез фосфорорганических соединений: монография / А.И. Рахимов. – М.: Наука, 1985. – 248 с.
- 7 Кирби, А. Органическая химия фосфора / А. Кирби, Ф. Уорен; пер. с англ. Э.Т. Мукменева. – М.: Мир, 1971. – 408 с.
- 8 Пурдела, Д. Химия органических соединений фосфора / Д. Пурдела, Р. Вылчану; пер. с рум. М.И. Кабачника. – М.: Химия, 1972. – 752 с.
- 9 Нифантьев, Э.Е. Химия фосфорорганических соединений: монография / Э.Е. Нифантьев. – М.: Наука, 1983. – 264 с.
- 10 Пентафенилсурьма и –фосфор в реакциях фенилирования органических соединений ртути, кремния, олова и висмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 2. – С. 222–223.
- 11 Синтез и строение солей фосфония $[\text{Ph}_3\text{AlkP}]^+_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{AlkP}]^+_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Н.Н. Клепиков, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54, Вып. 2. – С. 267–273.
- 12 Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.
- 13 Шарутин, В.В. Синтез новых комплексов висмута $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ и $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, вып. 8. – С. 1393.
- 14 Синтез и строение комплексов кадмия $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$, $[\text{Ph}_3(\text{изо-Pr})\text{P}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Н.Н. Клепиков, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54, Вып. 6. – С. 987–994.

15 Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. / Журн. орг. химии. – 2009. – Т. 79, Вып. 1. – С. 80.

16 Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина. – М.: Мир, 1963. – 590 с.

17 Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер; пер. с англ. Б.Н. Тарасевич. – М.: Мир, 2006. – 439 с.

18 Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 395 с.

ABSTRACT

Kholodetskaya T.V. Synthesis and structure of carboxylate tetra-*n*-phenylphosphonium-
Chelyabinsk: SUSU, Chem-431, 2018. – 37 p., 5 fig., 6 table, 18 references.

Pentaphenylphosphorane, carboxylic acid, dephenylation, IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The research object is interaction between penthenylphosphorane with carboxylic acids.

The aim of the study is the interaction of penthenylphosphorane with carboxylic acids and determining the structure of the products.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to realize the search, compilation and analysis of the literature in the research area;
- to synthesize penthenylphosphorane;
- to realize the reactions of penthenylphosphorane with carboxylic acids;
- the obtained compounds were characterized by IR-spectroscopy;
- to determine structures of the synthesized compounds by the X-ray analysis.

The field of application includes: the obtained data can be used the reactions between penthenylphosphorane and carboxylic acids as an effective method of obtaining carboxylate tetra-*n*-phenylphosphonium.