

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,6}]$ , $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]$

**Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Взаимодействием пентафенилфосфора (солюват с 0,5 мол. бензола) с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами (1:1 мол) в растворе бензола при комнатной температуре синтезированы сольват 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония с бензолом (1) и кислый сукцинат тетрафенилфосфония (2). Соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В ИК-спектре соединений, записанном на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , имеются полосы поглощения карбонильных групп, с частотой  $1637\text{ см}^{-1}$ . По данным РСА, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединений: триклинная сингония, группа симметрии  $P\bar{1}(1)$ ,  $P2_12_12_1(2)$ ;  $a$  10,914(6) (1), 7,762(6) (2),  $b$  13,701(9) (1), 13,986(9) (2),  $c$  19,661(12) (1), 22,046(14) (2) Å,  $\alpha$  99,53(3)° (1), 90,00° (2),  $\beta$  105,226(16)° (1), 90,00° (2),  $\gamma$  91,70(2)° (1), 90,00° (2),  $V$  2789(3) (1), 2393(3) (2) Å<sup>3</sup>. Кристаллы карбоксилатов тетрафенилфосфония сформированы из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония и однозарядных карбоксилатных анионов. В катионах тетрафенилфосфония валентные углы СРС составляют  $107,75(10)\text{--}112,88(10)^\circ$ ,  $106,30(10)\text{--}113,77(10)^\circ$  (1) и  $107,72(17)\text{--}110,65(17)^\circ$  (2). Длины связей Р–С равны  $1,783(2)\text{--}1,799(2)$  Å (1) и  $1,793(4)\text{--}1,799(4)$  Å (2). Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями типа  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{--H}\cdots\text{O}$  с участием карбоксилатных групп. В случае сольвата 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония с бензолом также наблюдаются водородные связи  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{--H}\cdots\text{O}$  с участием атома водорода сольватной молекулы растворителя.

*Ключевые слова:* пентафенилфосфор, 2,6-дигидроксibenзойная кислота, янтарная кислота, карбоксилаты, тетрафенилфосфоний, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

В литературе описаны методы получения и особенности строения органических соединений пентавалентного фосфора [1–10]. Значительно меньше изучена реакционная способность таких соединений. Например, описаны реакции пентафенилфосфора со спиртами, оксидами неметаллов и кислотами, протекающие с отщеплением фенильного лиганда от атома фосфора [10–13]. Кроме того, описаны способы получения карбоксилатов тетрафенилфосфония взаимодействием галогенидов тетрафенилфосфония с различными кислотами [13, 14] либо с солями кислот [15, 16]. Цианоформиат тетрафенилфосфония был получен при обработке углекислым газом концентрированного раствора  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$  [17]. Изучены комплексы, в составе которых кроме катионов тетрафенилфосфония присутствуют карбоксилат-анионы, содержащие атомы переходных металлов [18–20]. На примере реакции трифторацетата трифенилфосфония с производным хинона осуществлен синтез карбоксилата 2,5,3,6-замещенного фенил(трифенил)фосфония [21].

Показано, что продуктами реакции пентафенилфосфора с 2-метоксибензойной и 2-нитробензойной кислотами являются карбоксилаты тетрафенилфосфония, представляющие собой комплексы ионного типа с тетрафенилфосфониевыми катионами и карбоксилат-анионами [22]. Полифункциональные карбоновые кислоты реагируют с солями фосфония не всегда однозначно. Так, при наличии сульфогруппы в составе карбоновой кислоты ожидаемо карбоксильная группа не принимает участия в реакции [12, 23]. Однако продуктом взаимодействия бромид тетрафенилфосфония с оксалатом серебра в мольном соотношении 2:1 является гидрооксалат тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{HC}_2\text{O}_4]^-$ , который, по мнению авторов, образуется в результате гидролиза оксалата тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}]^{2+}[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$  [16]. 2-

## Химия элементоорганических соединений

гидроксиизофталева кислота реагирует с бромидом тетрафенилфосфония как замещенный фенол, образуя фенолят тетрафенилфосфония [14].

### Экспериментальная часть

**Синтез сольвата 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония с бензолом (1).** Смесь из 0,20 г (0,44 ммоль) пентафенилфосфора и 0,13 г (0,44 ммоль) 2,6-дигидроксibenзойной кислоты в 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Выход 0,212 г (91 %), т. пл. 162–163 °С бесцветных кристаллов. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3559, 3494, 3417, 3232, 1637, 1622, 741, 625, 420, 417. Найдено, %: С 76,75; Н 5,40. Для  $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2$  вычислено, %: С 76,82; Н 5,31.

**Синтез кислого сукцината тетрафенилфосфония (2).** Получен из пентафенилфосфора и янтарной кислоты аналогично. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Выход 0,28 г (78 %) бесцветных кристаллов, т. пл. 189 °С (с разложением). ИК-спектр 3553, 3476, 3416, 3237, 2368, 1739, 1637, 1617, 729, 695, 625, 439, 418. Найдено, %: С 73,53; Н 5,62. Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$  вычислено, %: С 73,67; Н 5,67.

ИК-спектр соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** осуществлен с использованием автоматического четырехкружного дифрактометра D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программы SMART SAINT-Plus [24]. Определение и уточнение структуры кристаллов выполнено с помощью программ SHELX/PC [25] и OLEX2 [26]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели *наездника*.

Кристаллы соединения **1** бесцветные, призматические, триклинные,  $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2$ ,  $M$  1063,07 г/моль;  $a$  10,914(6),  $b$  13,701(9),  $c$  19,661(12)  $\text{ \AA}$ ,  $\alpha$  99,53(3)°,  $\beta$  105,226(16)°,  $\gamma$  91,70(2)°,  $V$  2789(3)  $\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}}$  1,266 г/см<sup>3</sup>,  $Z$  2, пространственная группа  $P\bar{1}$ . Измерено всего 176760 отражений, 17093 независимых отражений,  $\mu$  0,136  $\text{мм}^{-1}$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R_1$  0,1550 и  $wR_2$  0,1697 (по всем рефлексам),  $R_1$  0,0685 и  $wR_2$  0,1382 (по рефлексам  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ).

Кристаллы соединения **2** бесцветные, призматические, ромбические,  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ ,  $M$  456,45 г/моль;  $a$  7,762(6),  $b$  13,986(9),  $c$  22,046(14)  $\text{ \AA}$ ,  $\alpha$  90,00°,  $\beta$  90,00°,  $\gamma$  90,00°,  $V$  2393(3)  $\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}}$  1,267 г/см<sup>3</sup>,  $Z$  4, пространственная группа  $P2_12_12_1$ . Измерено всего 71111 отражений, 4760 независимых отражений,  $\mu$  0,147  $\text{мм}^{-1}$ . Окончательные значения факторов расходимости:  $R_1$  0,0937 и  $wR_2$  0,1463 (по всем рефлексам),  $R_1$  0,0737 и  $wR_2$  0,1391 (по рефлексам  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ). Основные длины связей и валентные углы соединений **1** и **2** приведены в таблице.

Таблица

Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре соединения **1**

Связь	$d$ , $\text{ \AA}$	Угол	$\omega$ , град.
<b>1</b>			
P(1)–C(1)	1,794(2)	C(1)P(1)C(21)	108,56(9)
P(1)–C(11)	1,789(2)	C(11)P(1)C(1)	107,97(9)
P(1)–C(31)	1,787(2)	C(11)P(1)C(21)	111,30(10)
P(1)–C(21)	1,795(2)	C(31)P(1)C(1)	112,88(10)
P(2)–C(51)	1,796(2)	C(31)P(1)C(11)	108,41(10)
P(2)–C(41)	1,795(2)	C(31)P(1)C(21)	107,75(10)
P(2)–C(61)	1,799(2)	C(51)P(2)C(61)	109,09(11)
P(2)–C(71)	1,783(2)	C(41)P(2)C(51)	107,23(11)
C(87)–O(1)	1,251(3)	C(41)P(2)C(61)	113,77(10)
C(97)–O(2)	1,253(3)	C(71)P(2)C(51)	110,28(11)
C(97)–O(5)	1,253(3)	C(71)P(2)C(41)	110,18(10)
C(97)–O(6)	1,258(4)	C(71)P(2)C(61)	106,30(10)
		O(5)C(97)O(6)	125,2(3)
		O(1)C(87)O(2)	124,5(2)

Окончание таблицы

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
<b>2</b>			
P(1)–C(1)	1,793(4)	C(1)P(1)C(37)	110,29(16)
P(1)–C(37)	1,797(4)	C(1)P(1)C(11)	110,07(17)
P(1)–C(11)	1,797(4)	C(1)P(1)C(21)	107,96(18)
P(1)–C(21)	1,799(4)	C(1)P(1)C(21)	110,10(18)
C(41)–O(1)	1,207(5)	C(37)P(1)C(11)	107,72(17)
C(41)–O(2)	1,275(5)	C(37)P(1)C(21)	110,65(17)
C(44)–O(3)	1,191(6)		
C(44)–O(4)	1,269(6)		

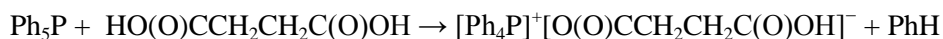
### Обсуждение результатов

Нами установлено, что дефенилирование пентафенилфосфора эквимольным количеством 2,6-дигидроксibenзойной кислоты в бензоле приводит к количественному образованию 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония (**1**), который представлял собой бесцветные кристаллы, растворимые в ароматических углеводородах, тетрагидрофуране, выделенные из реакционной смеси с выходом 91 %.



Отметим, что проведение указанной реакции с избыточным количеством пентафенилфосфора не приводило к замещению атомов водорода в гидроксильных группах.

Взаимодействие пентафенилфосфора с янтарной кислотой при мольном соотношении 1:1 приводит к образованию кислого сукцината тетрафенилфосфония (**2**):



Ранее было показано, что взаимодействие эквимольных количеств фталевой кислоты или малеиновой кислоты с пентафенилфосфором в растворе бензола приводит к образованию кислых карбоксилатов тетрафенилфосфония [12], однако взаимодействие избыточного количества пентафенилфосфора с тетрафторфталевой кислотой протекает с участием двух карбоксильных групп и образованием тетрафторфталата *бис*(тетрафенилфосфония) [22].

В ИК-спектре соединений имеются полосы поглощения карбонильных групп, с частотой 1637 см<sup>-1</sup>, смещенные в более низкочастотную область по сравнению со справочным значением [27].

По данным рентгеноструктурного анализа, карбоксилаты тетрафенилфосфония **1,2** являются соединениями ионного типа, причем соединение **1** кристаллизовалось из бензола в виде сольвата (рис. 1, 2).

В кристалле **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых ионных пар 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония. Катионы тетрафенилфосфония в структурах **1** и **2** находятся в малоискаженной тетраэдрической конфигурации. Валентные углы CPC изменяются в интервалах 107,75(10)–112,88(10)°, 106,30(10)–113,77(10)° (**1**), 107,72(17)–110,65(17)° (**2**). Расстояния P–C составляют 1,783(2)–1,799(2) Å (**1**), 1,793(4)–1,799(4) Å (**2**).

В карбоксильных группах анионов соединения **1** длины связей C–O практически выровнены: C(87)–O(1) 1,251(3), C(87)–O(2) 1,253(3); C(97)–O(6) 1,258(4), C(97)–O(5) 1,253(3) Å, и короче связей C(82)–O(4), C(86)–O(3) (1,348(3), 1,344(3) Å); C(92)–O(7), C(96)–O(8) (1,354(3), 1,343(3) Å) в гидроксильных группах, что свидетельствует о различной кратности этих связей. Валентные углы ОСО составляют 124,5(2)° и 125,2(3)°. 2,6-Дигидроксibenзоат-анионы имеют практически плоское строение, поскольку углы между плоскостями карбоксильных групп и бензольных колец составляют 2,13° и 1,38° соответственно. *Орто*-расположение гидроксильных групп по отношению к карбоксильной обуславливает образование в анионах внутримолекулярных водородных связей: O(1)⋯H(3)–O(3) (расстояния O(1)⋯O(3) 2,485(3) Å, O(1)⋯H(3) 1,75 Å, H(3)–O(3) 0,82 Å, угол O(1)H(3)O(3) 149,2°), O(2)⋯H(4)–O(4) (расстояния O(2)⋯O(4) 2,478(3) Å, O(2)⋯H(4) 1,74 Å, H(4)–O(4) 0,82 Å, угол O(2)H(4)O(4) 149,1°) и O(5)⋯H(7)–O(7) (расстояния O(5)⋯O(7) 2,495(4) Å, O(5)⋯H(7) 1,78 Å, H(7)–O(7) 0,82 Å, угол O(5)H(7)O(7) 144,3°), O(6)⋯H(8)–O(8) (расстояния O(6)⋯O(8) 2,455(3) Å, O(6)⋯H(8) 1,73 Å, H(8)–O(8) 0,82 Å, угол O(6)H(8)O(8) 143,8°).

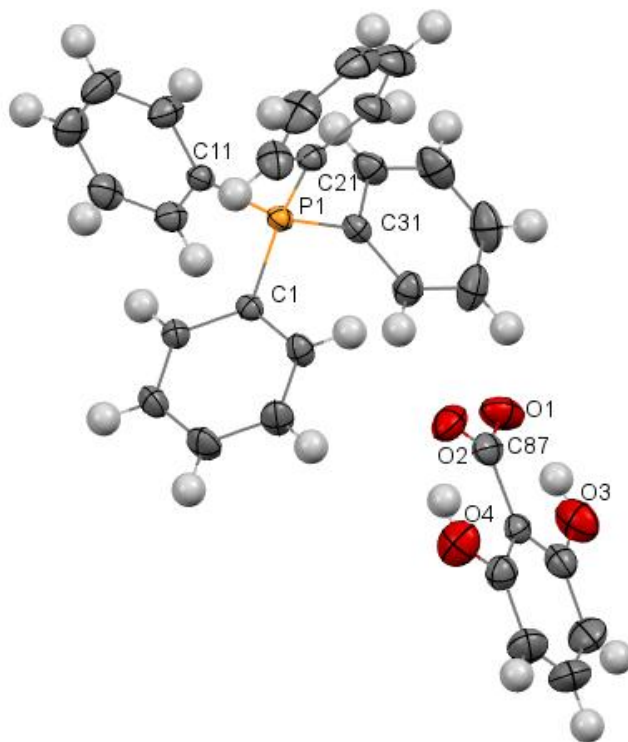


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 1

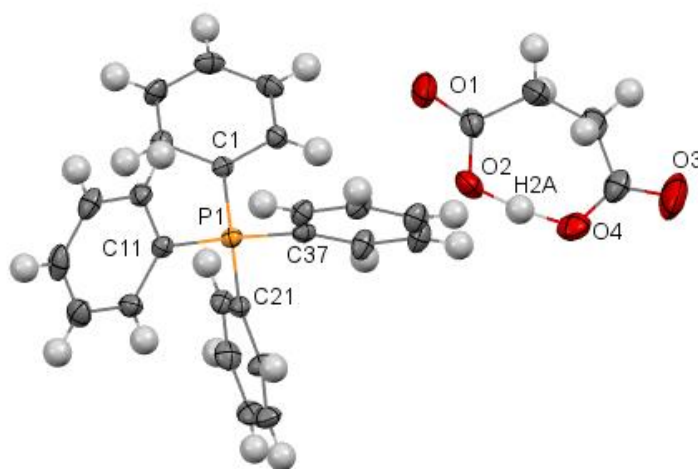


Рис. 2. Молекулярная структура соединения 2

Анион соединения 2 представляет собой семичленный цикл  $[C(4)O(2)H]$ , образованный за счет внутримолекулярной водородной связи  $O(2)-H(2)\cdots O(4)$ , при этом расстояния  $O-H$  примерно одинаковы (1,18 и 1,22 Å соответственно). В карбоксильных группах связи  $C-O$  неравнозначны:  $C(41)-O(1)$  1,207(5),  $C(41)-O(2)$  1,275(5) Å и  $C(44)-O(3)$  1,191(6),  $C(44)-O(4)$  1,269(6) Å. Углы  $OCO$  равны  $121,9(4)^\circ$  и  $122,8(6)^\circ$ .

Катионы и анионы соединения 1 связаны между собой водородными связями типа  $C_{Ph}-H\cdots O$  (2,42–2,69 Å) с участием водородов при углеродах катиона тетрафенилфосфония и атомов кислорода карбоксилатных групп (рис. 3). Такой же тип связывания наблюдается в кристалле 2 (расстояния  $C_{Ph}-H\cdots O$  составляют 2,43–2,69 Å (рис. 4)

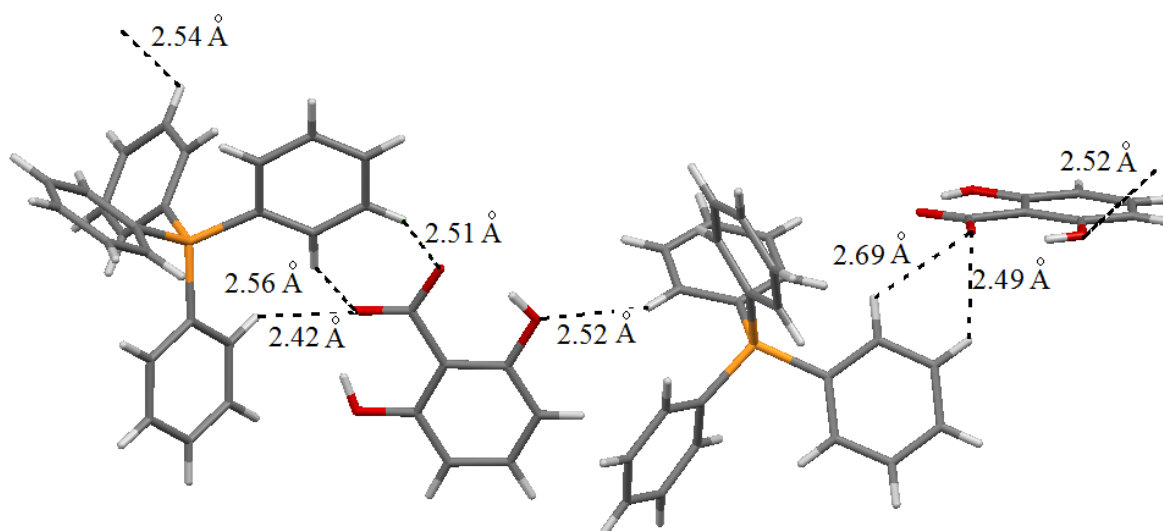


Рис. 3. Межионные контакты в кристалле соединения 1

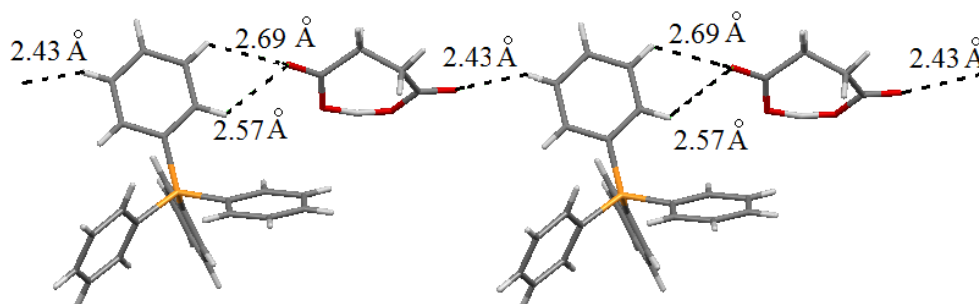


Рис. 4. Межионные контакты в кристалле соединения 2

### Вывод

Дефенилированием пентафенилфосфора эквимолярным количеством 2,6-дигидроксибензойной и янтарной кислот в бензоле синтезированы сольват 2,6-дигидроксибензоата тетрафенилфосфония с бензолом (1) и кислый сукцинат тетрафенилфосфония (2), соответственно. Строение карбоксилатов тетрафенилфосфония установлено с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

### Благодарности

Выражаем благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90061.

### Литература

1. Wheatley, P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus / P.J. Wheatley // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 2206–2222. DOI: 10.1039/JR9640002206.
2. Carbodicarbenes: Unexpected  $\pi$ -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules / W.-Ch. Chen, W.-Ch. Shih, T. Jurca et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
3. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16. An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl bis(2,2'-

biphenylene)-spiroposphoranes / D.W. Allen, L.A. March, I.W. Nowell et al. // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 1983. – Bd. 38. – P. 465–469. DOI: 0340-5087/83/0400-0465/\$ 01.00/0.

4. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate / N.A. Barnes, S.M. Godfrey, R.T.A. Halton et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.

5. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes / U. Monkowius, N.W. Mitzel, A. Schier et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g

6. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles / J. Ruiz, F. Marquínez, V. Riera et al. // *Chem.-Eur. J.* – 2002. – V. 8. – P. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.

7. Muller, G. Crystal and Molecular Structure of  $P(C_6H_5)_5 \cdot 0.5THF$  / G. Muller, U. J. Bildmann // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 2004. – Bd. 59, № 11–12. – P. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207. DOI: 10.1021/ic50214a011.

8. Day, R.O. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of *Bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane / R.O. Day, S. Husebye, R.R. Holmes // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – P. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.

9. A Facile Access to  $\lambda^5, 3\lambda^5$ -Benzodiphospholes / H.J. Bestmann, H.P. Oechsner, C. Egerer-Sieber et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – P. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.

10. Термолиз пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, В.А. Лебедев и др. // *Журн. общ. химии.* – 1986. – Т. 56, № 2. – С. 325–328.

11. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // *J. Organometal. Chem.* – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.

12. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Журнал общей химии.* – 2009. – Т. 79. – С. 80–89. DOI: org/10.1134/S1070363209010125.

13. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate / G.-D. Yang, J.-C. Dai, W.-S. Wu et al. // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2007. – V. E63. – P. o1010–o1011. DOI: 10.1107/S1600536807004163.

14. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization / S. Bawa, M.L. Cole, P. Dubois et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2004. – V. 60. – P. 438–446. DOI: 10.1107/S0108768104012686.

15. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes With the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands / A.R. Paital, J. Zhan, R. Kim et al. // *Polyhedron.* – 2013. – V. 64. – P. 328–338. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003.

16. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate / P.A.W. Dean, D.C. Craig, M.L. Scudder et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2008. – V. 64. – P. o243. DOI: 10.1107/S160053680706463X

17. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofamate Ion / L.J. Murphy, K.N. Robertson, S.G. Harroun et al. // *Science.* – 2014. – V. 344. – P. 75–78. DOI: 10.1126/science.1250808.

18. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to N-Hydroxyiminodipropionic Acid / S.M. Harben, P.D. Smith, R.L. Beddoes et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – № 16. – P. 2777–2784. DOI: 10.1039/A701015J.

19. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine / M. Chatterjee, B. Achari, S. Das et al. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 5424–5430. DOI: 10.1021/ic970577q.

20. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc-Terephthalate Polymeric Networks / Y.-X. Lian, G.-D. Yang, Z.-Y. Fu et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 3901–3909. DOI: 10.1016/j.ica.2009.05.009.

21. Взаимодействие 1,4-бензохинонов с Р-Н-фосфониевыми солями / Н.Р. Хасиятуллина, А.М. Вазыхова, Ю.К. Воронина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87, № 9. – С. 1451–1457. DOI: 10.1134/S1070363217090079.

22. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова и др. // Журн. общ. химии. – 2018. – Т. 88, № 8. – С. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.

23. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study / E.G. Ferrer, P.A.M. Williams, E.E. Castellano et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – V. 628. – P. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.

24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

25. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

26. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.

27. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

**Губанова Юлия Олеговна** – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ulchik\_7757@mail.ru.

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinaok@susu.ru.

Поступила в редакцию 3 июня 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200303

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLPHOSPHONIUM CARBOXYLATES [Ph<sub>4</sub>P][OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2-2,6</sub>], [Ph<sub>4</sub>P][OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH]

*Yu.O. Gubanova, ulchik\_7757@mail.ru*

*O.K. Sharutina, sharutinaok@susu.ru*

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

Tetraphenylantimony 2,6-dihydroxybenzoate benzene solvate (**1**) and hydrogen succinate (**2**) were obtained by the interaction between pentaphenylphosphorus (0.5 mol benzene solvate) with dihydroxybenzoic and succinic acids at room temperature in benzene solution. The compounds have been characterized by IR-spectroscopy and X-ray analysis. The absorption bands of the carbonyl groups are present in the IR-spectra, recorded on a Shimadzu IRAffinity-1SIR-Fourier spectrometer in the 4000–400 cm<sup>-1</sup> area in KBr pellets, at the 1637 cm<sup>-1</sup> frequency. According to the X-ray analysis, carried out on a D8 QUEST Bruker diffractometer, the compound unit cell parameters are: triclinic syngony, *P* $\bar{1}$ (**1**), *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>(**2**) symmetry group; *a* 10.914(6) (**1**), 7.762(6) (**2**), *b* 13.701(9) (**1**), 13.986(9) (**2**), *c* 19.661(12) (**1**), 22.046(14) (**2**) Å,  $\alpha$  99.53(3)° (**1**), 90.00° (**2**),  $\beta$  105.226(16)° (**1**), 90.00° (**2**),  $\gamma$  91.70(2)° (**1**), 90.00° (**2**), *V* 2789(3) (**1**), 2393(3) (**2**) Å<sup>3</sup>. The crystals of tetraphenylphosphonium carboxylates consist of the tetrahedral tetraphenylphosphonium cations and single-charged carboxylate anions. The valence angles in tetraphenylphosphonium cations equal 107.75(10)–112.88(10)°, 106.30(10)–113.77(10)° (**1**) and 107.72(17)–110.65(17)° (**2**). The P–C distances equal 1.783(2)–1.799(2) Å (**1**) and 1.793(4)–1.799(4) Å (**2**). The structural organization of the crystals is due to the weak interionic C<sub>ph</sub>–H $\cdots$ O-type hydrogen bonds with the involvement of the carboxylate groups. In the case of tetraphenylphosphonium

2,6-dihydroxybenzoate benzene solvate the  $C_{Ph}-H\cdots O$  hydrogen bonds with the involvement of the hydrogen atom of the benzene solvating molecule are also observed.

*Keywords:* pentaphenylphosphorus, 2,6-dihydroxybenzoic acid, succinic acid, carboxylates, tetraphenylphosphonium, X-ray analysis.

### References

1. Wheatley P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus. *J. Chem. Soc.*, 1964, pp. 2206–2222. DOI: 10.1039/JR9640002206.
2. Chen W.-Ch., Shih W.-Ch., Jurca T., Zhao L., Andrada D.M., Peng Ch.-J., Chang Ch.-Ch., Liu Sh., Wang Yi-P., Wen Yuh-Sh., Yap G. P. A., Hsu Ch.-P., Frenking G., Ong T.-G. Carbodicarbenes: Unexpected  $\pi$ -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, no. 36, pp. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
3. Allen D.W., March L.A., Nowell I.W., Tebby J.C. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16. An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)*bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl *bis*(2,2'-biphenylene)-spiroposphoranes. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 1983, bd. 38, pp. 465–469. DOI: 0340-5087/83/0400-0465/\$ 01.00/0.
4. Barnes N.A., Godfrey S.M., Halton R.T.A., Law S., Pritchard R.G. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, pp. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
5. Monkowius U., Mitzel N. W., Schier A., Schmidbaur H. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.
6. Ruiz J., Marquínez F., Riera V., Vivanco M., García-Granda S., Díaz M. R. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles. *Chem.-Eur. J.*, 2002, vol. 8, no. 17, pp. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
7. Muller G., Bildmann U.J. Crystal and Molecular Structure of  $P(C_6H_5)_5 \cdot 0.5$  THF. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 2004, bd. 59, no. 11–12, pp. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
8. Day R.O., Husebye S., Holmes R.R. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of *Bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane. *Inorg. Chem.*, 1980, vol. 19, no. 12, pp. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
9. Bestmann H.J., Oechsner H.P., Egerer-Sieber C., Hampel F. A Facile Access to  $\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, vol. 34, no. 18, pp. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
10. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A. [Pentaphenylantimony Thermolysis in the Presence of Carbon Dioxide]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1986, vol. 56, no. 2, pp. 325–328. (in Russ.)
11. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V). *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 99, no. 1, pp. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.C., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 1, pp. 78–87. DOI: org/10.1134/S1070363209010125.
13. Yang G.-D., Dai J.-C., Wu W.-S., Lib H.-P., Liub G.-X. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Onlin.*, 2007, vol. E63, pp. o1010–o1011. DOI: 10.1107/S1600536807004163.
14. Bawa S., Cole M.L., Dubois P., Lalancette R.A., Thompson H.W. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2004, vol. 60, pp. 438–446. DOI: 10.1107/S0108768104012686.
15. Paital A.R., Zhan J., Kim R., Kampf J., Collins P., Coucouvanis D. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes with the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands. *Polyhedron*, 2013, vol. 64, pp. 328–338. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003.
16. Dean P.A.W., Craig D.C., Scudder M.L., Dance I.G. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, o243 p. DOI: 10.1107/S160053680706463X.



17. Murphy L.J., Robertson K.N., Harroun S.G., Brosseau Ch.L., Werner-Zwanziger U., Moilanen J., Tuononen H.M., Clyburne J.A.C. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofornate Ion. *Science*, 2014, vol. 344, pp. 75–78. DOI: 10.1126/science.1250808.
18. Harben S.M., Smith P.D., Beddoes R.L., Collison C.D. Garner. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to N-Hydroxyiminodipropionic Acid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1997, no. 16, pp. 2777–2784. DOI: 10.1039/A701015J.
19. Chatterjee M., Achari B., Das S., Banerjee R., Chakrabarti Ch., Dattagupta J.K., Banerjee S. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine. *Inorg. Chem.*, 1998, vol. 37, pp. 5424–5430. DOI: 10.1021/ic970577q.
20. Lian Y.-X., Yang G.-D., Fu Z.-Y., Wang X.-Li, Liu Li, Dai J.-C. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc–Terephthalate Polymeric Networks. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, vol. 362, pp. 3901–3909. DOI: 10.1016/j.ica.2009.05.009.
21. Khasiyatullina N.R., Vazykhova A.M., Voronina Yu.K., Mironov V.F. Reaction of 1,4-Benzoquinones with Ph-Phosphonium Salts. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 9, pp. 1934–1940. DOI: 10.1134/S1070363217090079.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Carboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 8, pp. 1629–1634. DOI: 10.1134/S1070363218080133.
23. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E., Carlos S., Piro O.E. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, vol. 628, pp. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
25. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
27. Tarasevich B.N. *Ik-spektry Osnovnykh Klassov Organicheskikh Soedineniy. Spravochnye Materialy*. [IR-spectrum of The Main Classes of Organic Compounds: Background Information]. Moscow. MSU, 2012, 55 p.

Received 3 June 2020

## ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Губанова, Ю.О. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония [Ph<sub>4</sub>P][OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2-2,6</sub>], [Ph<sub>4</sub>P][OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH] / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 79–87. DOI: 10.14529/chem200303

## FOR CITATION

Gubanova Yu.O., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Carboxylates [Ph<sub>4</sub>P][OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2-2,6</sub>], [Ph<sub>4</sub>P][OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OH]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 79–87. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200303