

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТА БЕНЗОАТА ТЕТРАФЕНИЛФОСФОРА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

А.В. Рыбакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Особый интерес к изучению особенностей строения аддуктов карбоксилатов тетрафенилфосфора связан с тем, что они ранее не описаны в литературе. Нами впервые представлены данные о синтезе и особенностях строения аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (**1**) на основе данных рентгеноструктурного анализа. Аддукт **1** был получен нами взаимодействием пентафенилфосфора с бензойной кислотой в мольном соотношении 1:2 в бензоле. Кристаллы бледно-желтого цвета с четкой температурой плавления хорошо растворимы в ароматических углеводородах и полярных растворителях. В ИК-спектре аддукта **1** колебания групп P-Ph наблюдаются в виде интенсивной полосы с частотой поглощения 1438 см^{-1} . Полосы средней интенсивности при 995 и 1024 см^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей (P-Ph). По данным РСА, в кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых ионных пар и два типа сольватной молекулы бензойной кислоты. Катионы тетрафенилфосфония имеют малоискаженную тетраэдрическую конфигурацию. Валентные углы СРС составляют $106,28(16)–112,56(17)^\circ$ (**1a**), $106,15(16)–112,03(17)^\circ$ (**1b**). Расстояния P–C равны $1,782(3)–1,800(4)\text{ \AA}$ (**1a**), $1,784(4)–1,794(3)\text{ \AA}$ (**1b**). Связи C–O в карбоксилат-анионах составляют: C(107)–O(5) $1,250(5)\text{ \AA}$ и C(107)–O(6) $1,227(5)\text{ \AA}$ (**1a**), C(87)–O(1) $1,297(5)\text{ \AA}$ и C(87)–O(2) $1,216(4)\text{ \AA}$ (**1b**). Валентные углы в анионах O(6)C(107)O(5) (**1a**) и O(2)C(87)O(1) (**1b**) равны $125,9(4)$, $123,6(4)^\circ$ соответственно. Следует отметить, что сольватные молекулы бензойной кислоты находятся в полостях между катионами тетрафенилфосфония. При этом их карбоксильные группы направлены к COO^- группам карбоксилат-анионов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1983589; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: пентафенилфосфор, бензойная кислота, бензоат тетрафенилфосфора, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Некоторые методы получения и особенности строения органических соединений пятивалентного фосфора известны и описаны в литературе [1–10]. Значительно меньше данных о реакционной способности таких соединений. В частности, в литературе имеются сведения о реакциях пентафенилфосфора с такими соединениями, как спирты, оксиды неметаллов и кислоты, приводящие к отщеплению фенильных лигандов от атома фосфора [10–12]. 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 состав которых кроме катионов тетрафенилфосфония входят 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]. Следует отметить, что 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, 22]. Однако продуктом взаимодействия бромида 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 тетрафенил-

фосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ [16]. 2-Гидроксиизофталевая кислота реагирует с бромидом тетрафенилфосфония как замещенный фенол, образуя фенолят тетрафенилфосфония [14]. Пентафенилфосфор реагирует с 2,6-дигидроксибензойной и янтарной кислотами (мольное соотношение 2:1 и 1:1) в растворе ароматического углеводорода (бензол или толуол, запаянная ампула, 0,5 часа, 60 °С) с образованием карбоксилатов тетрафенилфосфония в форме сольватов с растворителем $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}] \cdot \text{PhH}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]_2 \cdot \text{ToIH}$ [23]; его же реакция с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в растворе бензола приводит к синтезу 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония [24].

В настоящей работе изучена реакция пентафенилфосфора с бензойной кислотой (мольное соотношение 1:2) и установлено строение выделенного аддукта $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{HOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Синтез аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой

$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{Ph}] \cdot \text{HOC}(\text{O})\text{Ph}$ (**1**)

Смесь 200 мг (0,48 ммоль) пентафенилфосфора и 117 мг (0,96 ммоль) бензойной кислоты в 3 мл бензола нагревали в запаянной ампуле на водяной бане при 80 °С в течение часа. После охлаждения к смеси прибавляли 0,5 мл октана и концентрировали раствор до объема 0,5 мл. Выпавшие бледно-желтые кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Получили 430 мг (92 %) соединения **1** с т. пл. 135 °С.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3502, 3475, 3448, 3427, 3080, 3059, 2956, 2924, 2852, 1703, 1691, 1598, 1585, 1550, 1483, 1438, 1367, 1315, 1276, 1193, 1166, 1109, 1064, 1024, 995, 935, 854, 817, 790, 761, 752, 719, 692, 659, 615, 528, 501, 435, 418.

Найдено, %: С 78,32; Н 5,50. $\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{P}_2$. Вычислено, %: С 78,34; Н 5,36.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках КВг в области 4000–400 cm^{-1} .

Элементный анализ на С, Н проведен на Carlo-Erba1106.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [25]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [26], OLEX2 [27]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1983589; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	1
<i>M</i>	1165,20
Сингония	triclinic
Пр. группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,771(8)
<i>b</i> , Å	15,461(17)
<i>c</i> , Å	21,700(19)
α , град.	81,42(4)
β , град.	81,34(3)
γ , град.	74,07(4)
<i>V</i> , Å ³	3096(5)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	1,250
μ , мм ⁻¹	0,129

$F(000)$	1224,0
Размер кристалла, мм	$0,6 \times 0,12 \times 0,06$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,74 to 49,5
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	56155
Независимых отражений	10540 [$R_{\text{int}} = 0,1040, R_{\text{sigma}} = 0,0737$]
Переменных уточнения	10540/0/783
$GOOF$	1,044
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0691, wR_2 = 0,1215$
R -факторы по все отражениям	$R_1 = 0,1333, wR_2 = 0,1431$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,29/-0,33

Таблица 2

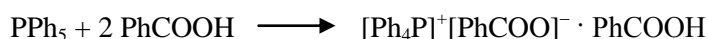
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах 1 и 2

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1a			
P(1)–C(31)	1,791(4)	C(21)P(1)C(1)	112,56(17)
P(1)–C(11)	1,798(4)	C(21)P(1)C(11)	110,72(16)
P(1)–C(21)	1,800(4)	C(11)P(1)C(1)	106,79(16)
P(1)–C(1)	1,782(3)	C(31)P(1)C(1)	109,63(16)
C(107)–O(5)	1,250(5)	C(31)P(1)C(21)	106,28(16)
C(107)–O(6)	1,227(5)	C(31)P(1)C(11)	110,91(17)
		O(6)C(107)O(5)	125,9(4)
1b			
P(2)–C(41)	1,794(3)	C(51)P(2)C(61)	112,03(17)
P(2)–C(71)	1,786(4)	C(41)P(2)C(51)	106,15(16)
P(2)–C(51)	1,784(4)	C(41)P(2)C(61)	110,39(16)
P(2)–C(61)	1,785(4)	C(41)P(2)C(71)	110,23(17)
C(87)–O(1)	1,297(5)	C(71)P(2)C(51)	111,82(17)
C(87)–O(2)	1,216(4)	C(71)P(2)C(61)	106,29(16)
		O(2)C(87)O(1)	123,6(4)

Обсуждение результатов

Обсуждение особенностей строения многих органических соединений фосфора, а также сурьмы и висмута, встречается в ряде работ [10–12, 28–34]. Весьма интересно строение аддуктов $\text{Ph}_4\text{SbX} \cdot \text{HX}$, полученных взаимодействием пентафенилсурьмы с уксусной или азотной кислотами (молярное соотношение 1:2) в бензоле [35, 36]. Об особенностях строения аддукта бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой сообщалось в работе [37], однако о синтезе и особенностях строения аддуктов карбоксилатов тетрафенилфосфора с карбоновой кислотой ранее не сообщалось.

Аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой был получен из пентафенилфосфора и бензойной кислоты (молярное соотношение 1:2) в бензоле:



Соединение **1** представляет собой кристаллы бледно-желтого цвета с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях. Строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре аддукта **1** колебания групп P-Ph наблюдаются в виде интенсивной полосы с частотой поглощения 1438 см^{-1} . Полосы средней интенсивности при 995 и 1024 см^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей (P-Ph). Интенсивные полосы поглощения при

1692 и 1703 cm^{-1} характеризуют валентные колебания карбонильной группы. ИК-спектр также содержит характерные полосы валентных колебаний ароматического углеродного скелета фенольных лигандов: 1585, 1550, 1483 cm^{-1} . Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ соответствует полоса поглощения средней интенсивности при 3059 cm^{-1} , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 719 и 692 cm^{-1} .

По данным РСА, в кристалле присутствуют два типа (*a* и *b*) кристаллографически независимых ионных пар и два типа сольватной молекулы бензойной кислоты. Катионы тетрафенилфосфония имеют малоискаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1). Валентные углы CPS изменяются в интервалах 106,28(16)°–112,56(17)° (**1a**), 106,15(16)°–112,03(17)° (**1b**). Расстояния $\text{P}-\text{C}$ равны 1,782(3)–1,800(4) Å (**1a**), 1,784(4)–1,794(3) Å (**1b**).

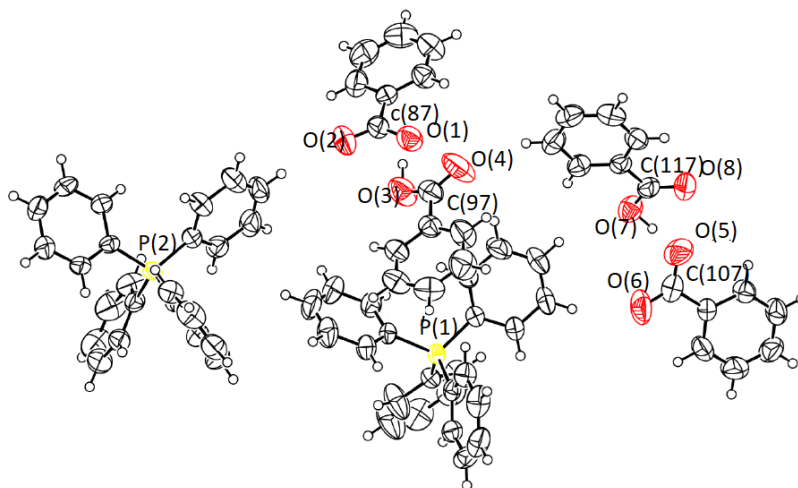


Рис. 1. Строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (**1**) (атомы водорода не указаны)

В карбоксилат-анионах связи $\text{C}-\text{O}$ практически выравнены и составляют: $\text{C}(107)-\text{O}(5)$ 1,250(5) Å и $\text{C}(107)-\text{O}(6)$ 1,227(5) Å (**1a**), $\text{C}(87)-\text{O}(1)$ 1,297(5) Å и $\text{C}(87)-\text{O}(2)$ 1,216(4) Å (**1b**). Валентные углы при карбоксильных атомах углерода в анионах $\text{O}(6)\text{C}(107)\text{O}(5)$ (**1a**) и $\text{O}(2)\text{C}(87)\text{O}(1)$ (**1b**) равны 125,9(4)° и 123,6(4)°, соответственно.

Упаковка молекул в проекции вдоль оси *a* представлена на рис. 2. Следует отметить, что сольватные молекулы бензойной кислоты располагаются в полостях между катионами тетрафенилфосфония. При этом их карбоксильные группы ориентированы к COO^- группам карбоксилат-анионов.

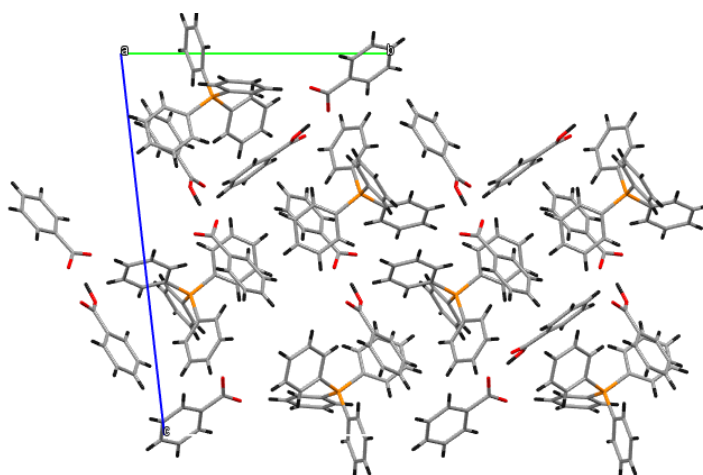


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле соединения **1** (вдоль оси *a*)

Формирование кристаллической структуры обусловлено в основном множественными короткими контактами $H\cdots O$ с участием кислородов карбоксилатных групп и карбоксильных групп сольватной молекулы бензойной кислоты (рис. 3). Внутри ионных пар наблюдаются короткие контакты $C\cdots H$ с участием водородов фенильных заместителей и карбоксилатных атомов углерода. Кроме того, организация в кристалле обусловлена короткими контактами $O\cdots O$ и $O\cdots C$ с участием кислорода бензоат-иона и атомов кислорода и углерода карбоксильной группы бензойной кислоты.

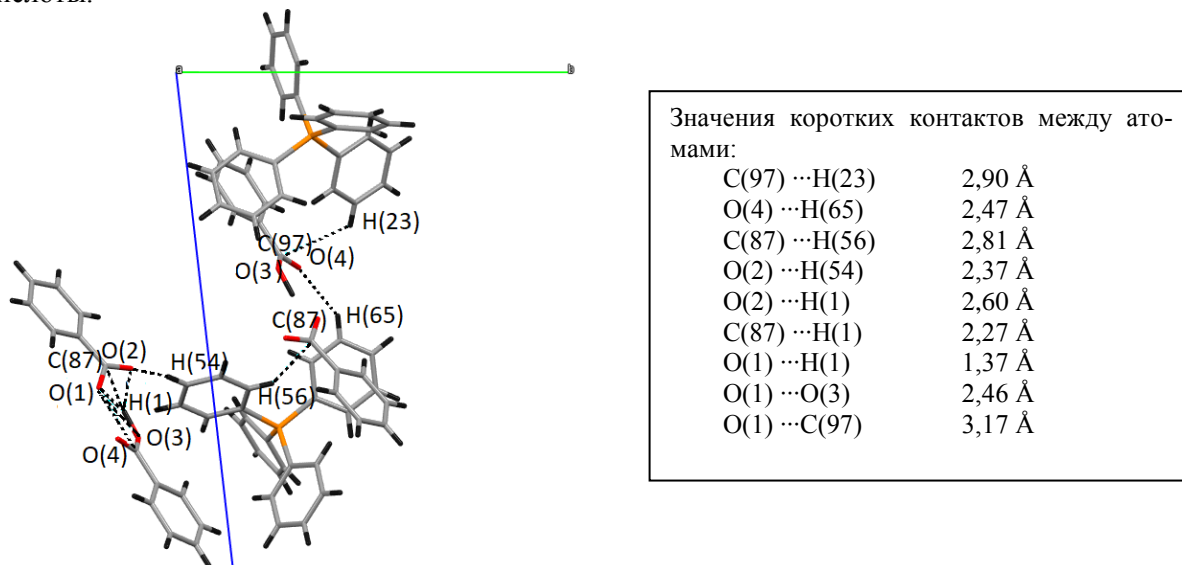


Рис. 3. Короткие контакты в кристалле аддукта 1 (показаны в проекции вдоль оси а)

Выводы

Таким образом, в настоящей работе по реакции пентафенилфосфора с бензойной кислотой в бензоле получен с высоким выходом и структурно охарактеризован аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой. Формирование пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием водородных связей с участием карбонильных атомов кислорода и водородов фенильных колец, при этом ионные пары в кристалле образуют слои, разделенные между собой сольватными молекулами бензойной кислоты.

Благодарности

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

Литература

1. Wheatley, P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus / P.J. Wheatley // Chem. Soc. – 1964. – P. 2206–2222. DOI: 10.1039/JR9640002206.
2. Carbodicarbenes: Unexpected π -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. Diphosphanlyketenimines: 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(C₆H₅)₅·0.5 THF / 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.
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 λ 5,3 λ 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 PV and SbV / 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. Сенчурина, О.К. Шарутина, Е.А. Бояркина // *Журнал общей химии.* – 2009. – Т. 79. – С. 80–89.
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 Cyanofornate 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 *p*-H-фосфониевыми солями / Н.Р. Хасиятуллина, А.М. Вазыхова, Ю.К. Воронина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87, № 9. – P. 1451–1457.
22. 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.
23. Шарутина, О.К. Реакции пентафенилфосфора с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами / О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.В. Рыбакова // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 68–76. DOI: 10.14529/chem190108.

24. Шарутин, В.В. Синтез и структура 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, Н. Мукушева, А.В. Уржумова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 48 – 54. DOI: 10.14529/chem180206.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. 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.
28. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
29. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid / Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
30. Synthesis and Structure of Bis(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – P. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018/11/019.
31. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V) / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // Acta Cryst. – 2013. – V. E69, № 6. – m 333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
32. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Bis[3-(2-Furyl)Acrylate] $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ and Triphenylbismuth Di-*meta*-nitrocinnamate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$ / A.A. Gusakovskaya, O.S. Kalistratova, P.V. Andreev et al. // Cryst. Rep. – 2018. – V. 63, № 2. – P. 186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.
33. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакушина и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1536–1541.
34. Синтез и строение бис(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 1630–1633.
35. Schmidbaur, H. Hydrogendicarboxylat-Ionen als Wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen / H. Schmidbaur, K.H. Mitschke // Angew. Chem. – 1971. – V. 83, № 4. – P. 149–150. DOI: 10.1002/ange.19710830414.
36. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1194–1198.
37. Андреев, П.В. Строение аддукта бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой / П. В Андреев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 59–65. DOI: 10.14529/chem190307.

Рыбакова Анастасия Владимировна – доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2020 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF INCLUSION COMPLEX OF TETRAPHENYLPHOSPHONIUM BENZOATE WITH BENZOIC ACID

A. V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Special interest in studying the structure of adducts of tetraphenylphosphonium carboxylates is due to the fact that they have not been previously described in the literature. For the first time we have described the data, based on X-ray diffraction analysis, for synthesis and structure of the inclusion complex of tetraphenylphosphonium benzoate with benzoic acid (**1**). Inclusion complex **1** has been obtained by interaction of pentaphenylphosphorus with benzoic acid at the mole ratio of 1:2 in benzene. Pale yellow crystals with a clear melting point are highly soluble in aromatic hydrocarbons and polar solvents. In the IR spectrum of adduct **1**, vibrations of the P-Ph groups are observed as an intense band with an absorption frequency of 1438 cm⁻¹. Bands of average intensity at 995 and 1024 cm⁻¹ can be related to the deformation vibrations of the P-Ph groups. According to the X-ray diffraction data, in crystal **1** there are two types of crystallographically independent ion pairs and solvate molecules of benzoic acid. Tetraphenylphosphonium cations have a slightly distorted tetrahedral configuration. The CPC valence angles are 106.28(16)–112.56(17)° (**1a**), 106.15(16)–112.03(17)° (**1b**). The P–C distances are 1.782(3)–1.800(4) Å (**1a**), 1.784(4)–1.794(3) Å (**1b**). The C–O bond lengths in the carboxylate anions are: C(107)–O(5) 1.250(5) Å and C(107)–O(6) 1.227(5) Å (**1a**), C(87)–O(1) 1.297(5) Å and C(87)–O(2) 1.216(4) Å (**1b**). The O(6)C(107)O(5) (**1a**) and O(2)C(87)O(1) (**1b**) valence angles in the anions are 125.9(4)° and 123.6(4)°, respectively. It should be noted that the solvate molecules of benzoic acid are located in the cavities between tetraphenylphosphonium cations. In this case, their carboxyl groups are directed to the COO⁻ groups of carboxylate anions. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data (№ 1983589; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: pentaphenylphosphorus, benzoic acid, tetraphenylphosphonium benzoate, X-ray diffraction analysis.

References

1. Wheatley P.J. The Crystal and Molecular Structure of Aspirin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, pp. 6036–6048. DOI: 10.1039/JR9640006036.
2. Chen W.-C., Shih W.-C., Jurca T., Andrada D.M., Peng C.-J., Chang C.-C., Liu S.-K., Wang Y.-P., Wen Y.-S. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, 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)-spirophosphoranes. *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., Prichard R.D. Form Formation of a Dicyano-triorganophosphorane 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., Garsia-Granda S., Díaz M.R. Diphosphanylketenimines: new Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles. *Chem.-Eur. J.*, 2002, vol. 8, pp. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
7. Muller G., Bildmann U.J. [Crystal and Molecular Structure of P(C₆H₅)₅·0.5 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)phosphorene]. *Inorg. Chem.*, 1980, vol. 19, pp. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.

9. Bestmann H.J., Oechsner H.P., Egerer-Sieber C., Kisielowski L., Hampel F. [A Facile Access to λ^5 , $3\lambda^5$ -Benzodiphospholes]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, vol. 34, pp. 2017–2020. DOI:10.1002/anie.199520171.
10. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A., Bochkova R.I., Kuz'min Je.A [Thermolysis of Pentaphenylphosphorane in the Presence of Carbon Dioxide]. *J. of 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, pp. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, 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 Cyanofomate 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. 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 Thiosalicylic 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.
23. Sharutina O.K., Gubanov Yu.O., Rybakova A.V. Reactions of Pentaphenylphosphorus with 2,6-Dihydroxybenzoic and Succinic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 68–76. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190108
24. Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium 2,4-Dinitrobenzenesulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2018, vol. 10, no. 2, pp. 48–54. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180206
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.

27. 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.
28. Sharutina O.K., Sharutin V.V. Molekulyarnyye Strukturny Organicheskikh Soyedineniy Sur'my (V) [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, *South Ural St. Univ. Publ.*, 2012, 395 p.
29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 798, pp. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
30. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of bis(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate. *Mendeleev Commun.*, 2018, vol. 28, pp. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018/11/019.
31. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2013, vol. 69, № 6, m333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
32. Gusakovskaya A.A., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Bis[3-(2-Furyl)Acrylate] $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ and Triphenylbismuth Di-meta-nitrocinnamate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4)$. *Crystallography Reports*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.
33. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reaction of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. of Gen. Chem.], 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
34. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(phenylcarboranylcarboxylate). *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 10, pp. 1941–1944. DOI: 10.1134/S1070363210100117.
35. Schmidbaur H., Mitschke K.H. Hydrogendicarboxylat-Ionen als Wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen. *Angew. Chem.*, 1971, vol. 83, no. 4, pp. 149–150. DOI: 10.1002/ange.19710830414.
36. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. Adducts of Tetraphenylstibium Nitrate with Nitric Acid and of Tetraphenylstibium Acetate with Acetic Acid: Syntheses and Structures. *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 7, pp. 1110–1114. DOI: 10.1134/S0036023608070206.
37. Andreev P.V. Atomic Structure of Inclusion Complex of 3(o-tolyl)bismuth Bis(Chloroacetate) with Chloroacetic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 59–65. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190307.

Received 15 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рыбакова, А.В. Синтез и строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой / А.В. Рыбакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 88–97. DOI: 10.14529/chem200304

FOR CITATION

Rybakova A.V. Synthesis and Structure of Inclusion Complex of Tetraphenylphosphonium Benzoate with Benzoic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 88–97. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200304