

СПОСОБ СИНТЕЗА НИТРАТОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ ИЗ ХЛОРИДОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием хлоридов цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония с азотной кислотой синтезированы комплексы фосфора $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**) соответственно. Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, нитрат цианометилтрифенилфосфония (**1**) $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$, $M = 364,33$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 8,261(9)$ Å, $b = 23,05(2)$ Å, $c = 10,628(10)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 111,32(7)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 1886(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho(\text{выч.}) = 1,283$ г/см³; $\mu = 0,167$ мм⁻¹; $F(000) = 760,0$; обл. сбора по 2θ : $6,46\text{--}56,7^\circ$; $-11 \leq h \leq 11$, $-30 \leq k \leq 30$, $-14 \leq l \leq 14$; всего отражений 41975; независимых отражений 4673 ($R_{\text{int}} = 0,0607$); GOOF = 1,021; R-фактор 4,97 %] имеет ионное строение и состоит из цианометилтрифенилфосфониевого катиона с практически неискаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы CPC варьируются в пределах $107,17(10)\text{--}110,59(11)^\circ$; расстояния P–C составляют $1,792(2)\text{--}1,820(2)$ Å) и плоского тригонального нитрат-аниона (сумма углов ONO равна $359,99^\circ$). Структурная организация в кристалле **1** обусловлена межкатионными водородными связями C–H \cdots O–NO₂ ($2,25\text{--}2,57$ Å), а также слабыми контактами C–H \cdots NO₃ ($2,68$ Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитрата **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2155177; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: нитраты органилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Интерес к фосфорорганическим соединениям (ФОС) обусловлен потенциалом их применения в самых различных областях деятельности человека. ФОС широко используются в качестве смазочных материалов, топливных присадок, антипиренов, пластификаторов, фармацевтических препаратов, реагентов в органическом синтезе; некоторые ФОС обладают свойствами инсектицидов, гербицидов или нервнопаралитических агентов [1–3]. Одними из наиболее исследованных производных ФОС являются комплексы тетраорганилфосфония $[\text{R}_4\text{P}]\text{X}$ (где R – одинаковые или отличающиеся заместители), получаемые алкилированием/арилированием органофосфинов, а также по реакции соответствующих пентаорганилфосфорных прекурсоров с различными агентами (минеральные кислоты, восстановители) [4, 5]. Важнейшей областью применения солей фосфония можно считать получение из них фосфорных илидов, используемых для синтеза алкенов заданного строения, кроме того, данные соединения широко применяются в качестве объемных катионов для стабилизации различных анионов [6–8], а также в качестве ионных жидкостей [9], межфазных катализаторов [10] и антипиренов [11].

Тем не менее, несмотря на значительный объем накопленных экспериментальных данных по тетраорганилфосфониевым солям, кристаллическое строение и основные физико-химические характеристики нитратных производных $[\text{R}_4\text{P}]\text{NO}_3$ известны для достаточно небольшого числа примеров [12–17]. С целью расширения экспериментального материала по данному направлению в настоящей работе нами описан синтез нитратов цианометил- (**1**) и ацетонилтрифенилфосфония (**2**). Для комплекса **1** приведены результаты рентгеноструктурного исследования, а также рассмотрены основные особенности строения.

Экспериментальная часть

Синтез нитрата цианометилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**). К раствору 100 мг (0,30 ммоль) хлорида цианометилтрифенилфосфония в воде прибавляли при перемешивании 1 мл азотной кислоты (р-р). Фильтровали раствор от выпавшего в осадок хлорида серебра. После испарения воды из фильтрата получили 101 мг (93 %) бесцветных кристаллов комплекса **1** с т. пл. 182 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3086, 3063, 3030, 2997, 2832, 2787, 2247, 1746, 1487, 1441, 1402, 1383, 1329, 1198, 1163, 1113, 995, 839, 826, 777, 756, 743, 719, 687, 552, 503, 459, 438.

Соединение **2** получали по аналогичной методике.

Нитрат ацетонилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**) – бесцветные кристаллы, выход 96 %, т. пл. 161 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3049, 3022, 2905, 2860, 2367, 1721, 1585, 1485, 1437, 1385, 1337, 1192, 1159, 1109, 1028, 995, 934, 845, 829, 795, 783, 748, 716, 691, 615, 505, 496, 446, 409.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [18]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [19] и OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

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

Параметр	1
Формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$
<i>M</i>	364,33
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	8,261(9)
<i>b</i> , Å	23,05(2)
<i>c</i> , Å	10,628(10)
α , град.	90,00
β , град.	111,32(7)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å^3	1886(3)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см^3	1,283
μ , мм^{-1}	0,167
<i>F</i> (000)	760,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,43 × 0,19 × 0,1
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,46–56,7
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11, -30 \leq k \leq 30, -14 \leq l \leq 14$
Измерено отражений	41975
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4673 (0,0607)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4673
Переменных уточнения	235
GOOF	1,021
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0497, wR_2 = 0,1183$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0818, wR_2 = 0,1347$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	–0,29/0,31

Длины связей и валентные углы в структуре 1

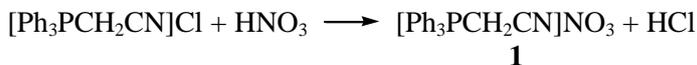
Связь d , Å		Угол ω , град.	
P(1)–C(1)	1,792(2)	C(1)P(1)C(7)	107,17(10)
P(1)–C(11)	1,796(2)	C(1)P(1)C(11)	110,49(11)
P(1)–C(21)	1,800(3)	C(1)P(1)C(21)	110,59(11)
P(1)–C(7)	1,820(2)	C(11)P(1)C(7)	109,85(11)
C(7)–C(8)	1,459(3)	C(11)P(1)C(21)	109,79(12)
C(8)–N(2)	1,138(3)	C(21)P(1)C(7)	108,90(11)
N(1)–O(1)	1,229(3)	O(1)N(1)O(2)	120,3(2)
N(1)–O(2)	1,244(3)	O(1)N(1)O(3)	119,8(2)
N(1)–O(3)	1,233(3)	O(2)N(1)O(3)	119,9(2)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2155177; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Известно, что реакции обмена галогенид-аниона в галогенидах органилтрифенилфосфония используются для получения комплексов платины, золота и серебра [6, 21, 22]. Интересный случай замещения галогенид-аниона на остаток более сильной кислоты описан авторами работы [23], в которой описываются реакции галогенидов органилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде, приводящие к образованию аренсульфонатов органилтрифенилфосфония.

В продолжение исследований в области реакций замещения галогенид-аниона в производных фосфора $[\text{Ph}_3\text{PR}]\text{Hal}$ нами получены нитраты цианометил- и ацетонилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**):



ИК-спектры полученных соединений содержат характерные для органилтрифенилфосфониевых солей полосы поглощения колебаний связей P–C_{Ph} в областях 1450–1435 см⁻¹ и 1005–995 см⁻¹: 1441, 995 (**1**) и 1437, 995 (**2**) см⁻¹. В ИК-спектре комплекса **1** наблюдается полоса валентных колебаний связи C≡N при 2247 см⁻¹; в свою очередь, ИК-спектр комплекса **2** содержит интенсивную полосу поглощения валентных колебаний связи C=O при 1720 см⁻¹. Кроме того, спектры обоих комплексов содержат достаточно интенсивные полосы поглощения при 1329 и 1337 см⁻¹, вероятно, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям N–O связи аниона NO₃⁻. В ИК-спектре соединения **1** также наблюдается слабоинтенсивная полоса поглощения при 1746 см⁻¹, что характерно для валентных колебаний N=O свободных нитратных анионов; в спектре продукта **2** аналогичная область перекрыта сильной полосой поглощения карбонильной группы. Среди прочих ИК-спектры обоих комплексов содержат типичные полосы поглощения в интервалах 3086–2997 (**1**), 3090–2994 (**2**) см⁻¹ и 2832–2787 (**1**), 2905–2860 (**2**) см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связей C–H_{Ar} и C–H_{Alk} соответственно [24, 25].

В то время как структура нитрата **1** была доказана нами впервые, кристаллическое строение продукта **2**, определенное с низким значением R-фактора, уже было описано ранее [14], и поэтому не будет обсуждаться в данной работе.

Комплекс **1**, по данным РСА, состоит из слабо искаженного тетраэдрического цианометилтрифенилфосфониевого катиона и плоского тригонального нитратного аниона (рис. 1). Углы CPC в катионе изменяются в интервале 107,17(10)–110,59(11)°; сумма углов ONO в нитрат-анионе

составляет $359,99^\circ$. Длины связей P–C варьируются от $1,792(2)$ Å до $1,820(2)$ Å и не превышают суммы ковалентных радиусов атомов фосфора и sp^3 -гибризованного углерода ($1,88$ Å [26]).

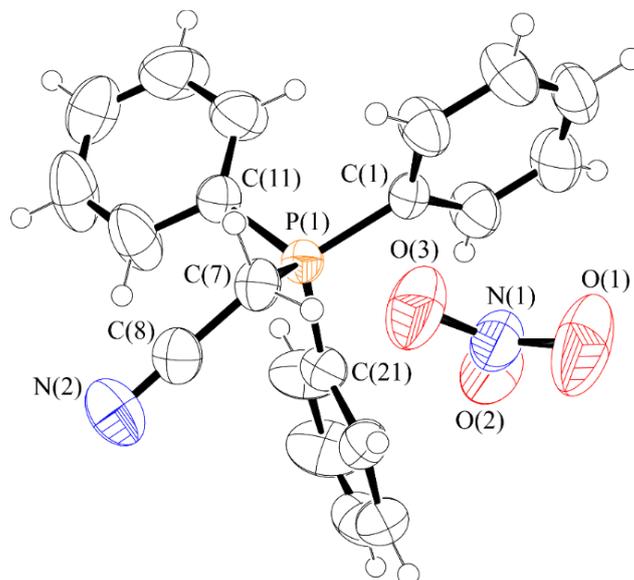


Рис. 1. Строение нитрата $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (1)

Пространственная организация нитрата **1** в основном обусловлена водородными связями C–H \cdots O–NO₂ (рис. 2), длины которых варьируются в интервале $2,25$ – $2,57$ Å и не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода (H \cdots O $2,62$ Å [27]).

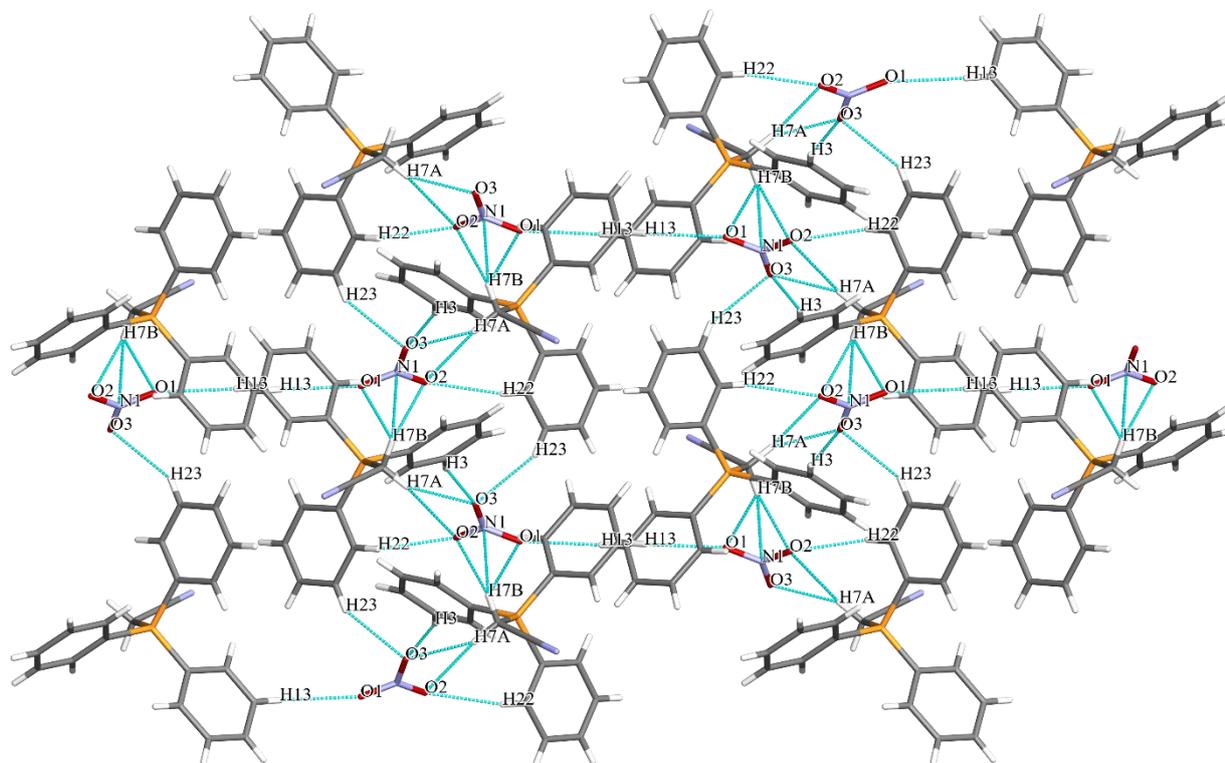


Рис. 2. Структурная организация в кристалле **1** (проекция вдоль оси *a*)

Стоит отметить, что катионы и анионы в кристалле **1** достаточно плотно упакованы, в результате чего некоторые расстояния (H)C \cdots O–NO₂ (донор \cdots акцептор) имеют достаточно малую

Химия элементоорганических соединений

длину, не превышающую сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода и кислорода ($C\cdots O$ 3,22 Å [27]). Также примечательно, что CN-группа алкильного радикала катиона фосфония не принимает участия в коротких межмолекулярных контактах. Единственным азотсодержащим межмолекулярным контактом является $C-H\cdots NO_3$, составляющий 2,68 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота ($H\cdots O$ 2,65 Å [27]). Дополнительные сведения по водородным взаимодействиям представлены в табл. 3.

Таблица 3

Геометрические параметры водородных связей в кристалле 1

$D-H\cdots A$	$H\cdots A$, Å	$D\cdots A$, Å	$D-H\cdots A$, град.
C(3)-H(3) \cdots O(3)	2,42	3,29	156,27
C(7)-H(7A) \cdots O(3)	2,32	3,21	151,41
C(7)-H(7A) \cdots O(2)	2,52	3,21	151,91
C(7)-H(7B) \cdots O(2)	2,25	3,21	171,45
C(7)-H(7B) \cdots O(1)	2,47	3,22	133,77
C(13)-H(13) \cdots O(1)	2,57	3,42	153,26
C(22)-H(22) \cdots O(2)	2,49	3,30	145,08
C(23)-H(23) \cdots O(3)	2,50	3,35	151,35
C(7)-H(7B) \cdots N(2)	2,68	3,60	158,91

Заключение

Таким образом, нами получены нитратные соли цианометил- (1) и ацетонилтрифенилфосфония (2); строение нитрата 1 впервые изучено методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, соединение 1 состоит из слабо искаженных тетраэдрических цианометилтрифенилфосфониевых катионов и плоских тригональных нитрат-анионов. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле 1 представлены водородными связями $C-H\cdots O-NO_2$ и слабыми контактами $C-H\cdots NO_3$.

Литература

1. Richardson R.J., Makhaeva G.F. Organophosphorus Compounds // Encyclopedia of Toxicology: 3rd Ed. San Diego: Academic Press Inc., 2014. P. 714–719. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00173-1.
2. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, ed. by M. Peruzzini, L. Gonsalvi / New York: Springer, 2011. 470 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3817-3.
3. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina, T.I. Zinovjeva, V.V. Sharutin // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 99, no. 1. P. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
4. The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Volume 3: Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranes, ed. by F.R. Hartley / New York: John Wiley & Sons, 1994. 442 p. DOI: 10.1002/047003436X.
5. Зыкова А.Р. Синтез и строение арильных соединений фосфора // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5–50. DOI: 10.14529/chem200401.
6. Синтез и строение комплексов платины с хлоридами органилтрифенилфосфония и ДМСО / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуринов, А.Р. Ткачева // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 7. С. 1165–1170. DOI: 10.1134/S0044460X1807017X.
7. Szell P.M.J., Gabidullin B., Bryce D.L. 1,3,5-Tri(iodoethynyl)-2,4,6-trifluorobenzene: Halogen-Bonded Frameworks and NMR Spectroscopic Analysis // Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2017. Vol. 73, no. 2. P. 153–162. DOI: 10.1107/S2052520617000944.
8. Diop M.B., Diop L., Oliver A.G. Acetonilyltriphenylphosphonium 2,3,5-Triphenyltetrazolium Tetrachloridocuprate(II) // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2018. Vol. 74, no. 1. P. 69–71. DOI: 10.1107/S205698901701800X.
9. Macarie L., Simulescu V., Iliu G. Phosphonium-Based Ionic Liquids Used as Reagents or Catalysts // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4, no. 32. P. 9285–9299. DOI: 10.1002/slct.201901712.
10. Liu S., Kumatabara Y., Shirakawa S. Chiral Quaternary Phosphonium Salts as Phase-Transfer Catalysts for Environmentally Benign Asymmetric Transformations // Green Chem. 2016. Vol. 18, № 2. P. 331–341. DOI: 10.1039/C5GC02692J.

11. Weil E.D., Levchik S.V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles // J. Fire Sci. 2008. Vol. 26, no. 3. P. 243–281. DOI: 10.1177/0734904108089485.
12. Effect of Anions on the Solid-State Interplay of Symmetric and Unsymmetric Phosphonium Cations / I. Ling, B.W. Skelton, A.N. Sobolev, Y. Alias, Z.C. Khor, C.L. Raston // New J. Chem. 2020. Vol. 44, no. 25. P. 10220–10228. DOI: 10.1039/D0NJ01975E.
13. Understanding the Structural Properties of *p*-Xylylenebis(triphenylphosphonium) Cation Under Different pH and Anion Conditions / I. Ling, A.N. Sobolev, B.W. Skelton, C.L. Raston // Cryst. Eng. Comm. 2020. Vol. 22, no. 44. P. 7704–7715. DOI: 10.1039/D0CE01274B.
14. Acetyltriphenylphosphonium Nitrate / T. Diop, L. Diop, M. Kučeráková, M. Dušek // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2013. Vol. 69, no. 2. P. o303–o303. DOI: 10.1107/S1600536813002110.
15. Neumüller B., Dehnicke K. Die Kristallstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiF}_6]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. Vol. 634, no. 14. P. 2567–2571. DOI: 10.1002/zaac.200800357
16. Mariyatra M.B., Panchanatheswaran K., Goeta A.E. Triphenyl(benzoylmethyl)phosphonium Nitrate: a Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Network // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2002. Vol. 58, no. 8. P. o807–o809. DOI: 10.1107/S1600536802011431.
17. Li S.-L., Mark T.C.W. Molecular Structures of Some Tertiary Phosphine Betaines in Their Crystalline Adducts // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 384, no. 2–3. P. 135–148. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09348-9.
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Попкова М.А., Шарутин В.В. Синтез и строение дицианоаурата цианометилтрифенилфосфония и дицианоаргентата бензилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 110–119. DOI: 10.14529/chem210409
22. Синтез и строение дицианодииодоауратов тетра(*пара*-толил)сурьмы $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ и алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$, Alk = Me, CH_2CN / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов, О.С. Ельцов // Коорд. химия. 2020. Vol. 46, № 9. С. 554–561. DOI: 10.31857/S0132344X20090030.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. Синтез и строение органосульфонов органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, R = Ph, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -2,5; R = C_6H_{11} -*cyclo*, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -2,5; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -2,4; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41–51. DOI: 10.14529/chem220205.
24. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2006. 440 с.
25. Lever A.B.P., Mantovani E., Ramaswamy B.S. Infrared Combination Frequencies in Coordination Complexes containing Nitrate Groups in various Coordination Environments. A Probe for the Metal–Nitrate Interaction // Can. J. Chem. 1971. Vol. 49, no. 11. P. 1957–1964. DOI: 10.1139/v71-315.
26. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez // Dalton Trans. 2008. no. 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
27. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, no.19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Shepherd56@gmail.com.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 4 мая 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220307

METHOD FOR SYNTHESIS OF ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM NITRATES FROM ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM CHLORIDES AND NITRIC ACID

D.P. Shevchenko, *Shepher56@gmail.com*

V.V. Sharutin, *sharutin50@mail.ru*

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

By the interaction of cyanomethyl- and acetyltriphenylphosphonium chlorides with nitric acid the $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]\text{NO}_3$ (**1**) and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]\text{NO}_3$ (**2**) phosphorus complexes were obtained, respectively. The obtained compounds were characterized by the IR spectroscopy method. Crystal structure of compound **1** was determined by the X-ray diffraction (XRD) analysis. According to the XRD data, cyanomethyltriphenylphosphonium nitrate (**1**) $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}]$, $M = 364.33$; monoclinic crystal system, $P2_1/n$ space group; cell parameters: $a = 8.261(9)$ Å, $b = 23.05(2)$ Å, $c = 10.628(10)$ Å; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 111.32(7)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1886(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho(\text{calc.}) = 1.283$ g/cm³; $\mu = 0.167$ mm⁻¹; $F(000) = 760.0$; $2\theta_{\text{max}} = 6.46\text{--}56.7^\circ$; $-11 \leq h \leq 11$, $-30 \leq k \leq 30$, $-14 \leq l \leq 14$; reflections collected 41975; independent reflections 4673 ($R_{\text{int}} = 0.0607$); GOOF = 1.021; R -factor 4.97 %] has an ionic structure and consists of cyanomethyltriphenylphosphonium cation (slightly distorted coordination of the phosphorus atom; the CPC angles vary in the range $107.17(10)\text{--}110.59(11)^\circ$; the P–C distances vary within $1.792(2)\text{--}1.820(2)$ Å) and nitrate anion (square trigonal geometry; the sum of the ONO angles equals 359.99°). The structural organization in crystal **1** is caused by the interionic C–H \cdots O–NO₂ hydrogen bonds ($2.25\text{--}2.57$ Å) of various strength and by the weak C–H \cdots NO₃ contacts (2.68 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compound **1** are deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2155177) and are available, free of charge, at deposit@ccdc.cam.ac.uk and <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: tetraorganylphosphonium nitrates, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Richardson R.J., Makhaeva G.F. Organophosphorus Compounds. Encyclopedia of Toxicology: 3rd Ed., ed. by P. Wexler. San Diego, Academic Press Inc. 2014:714–719. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00173-1.
2. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, ed. by M. Peruzzini, L. Gonsalvi. New York, Springer. 2011. 470 p. DOI: 10.1007/978-90-481-3817-3.
3. 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. Organomet. Chem.* 1975;99(1):93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
4. The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Volume 3: Phosphonium Salts, Ylides and Phosphoranes, ed. by F.R. Hartley. New York, John Wiley & Sons. 1994. 442 p. DOI: 10.1002/047003436X.
5. Zykova A.R. Synthesis and Structure of Aryl Phosphorus Compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020;12(4):5–50. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem200401.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Tkacheva A.R. Synthesis and Structure of Platinum Complexes with Organyltriphenylphosphonium Chlorides and DMSO. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018;88(7):1456–1461. DOI: 10.1134/S1070363218070174.

7. Szell P.M.J., Gabidullin B., Bryce D.L. 1,3,5-Tri(iodoethynyl)-2,4,6-trifluorobenzene: Halogen-Bonded Frameworks and NMR Spectroscopic Analysis. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2017;73(2):153–162. DOI: 10.1107/S2052520617000944.
8. Diop M.B., Diop L., Oliver A.G. Acetyltriphenylphosphonium 2,3,5-Triphenyltetrazolium Tetrachloridocuprate(II). *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2018;74(1):69–71. DOI: 10.1107/S205698901701800X
9. Macarie L., Simulescu V., Iliu G. Phosphonium-Based Ionic Liquids Used as Reagents or Catalysts. *Chemistry Select.* 2019;4(32):9285–9299. DOI: 10.1002/slct.201901712.
10. Liu S., Kumatabara Y., Shirakawa S. Chiral Quaternary Phosphonium Salts as Phase-Transfer Catalysts for Environmentally Benign Asymmetric Transformations. *Green Chem.* 2016;18(2):331–341. DOI: 10.1039/C5GC02692J.
11. Weil E.D., Levchik S.V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles. *J. Fire Sci.* 2008;26(3):243–281. DOI: 10.1177/0734904108089485.
12. Ling I., Skelton B.W., Sobolev A.N., Alias Y., Khor Z.C., Raston C.L. Effect of Anions on the Solid-State Interplay of Symmetric and Unsymmetric Phosphonium Cations. *New J. Chem.* 2020;44(25):10220–10228. DOI: 10.1039/D0NJ01975E.
13. Ling I., Sobolev A.N., Skelton B.W., Raston C.L. Understanding the Structural Properties of *p*-Xylylenebis(triphenylphosphonium) Cation Under Different pH and Anion Conditions. *CrystEngComm.* 2020;22(44):7704–7715. DOI: 10.1039/D0NJ01975E.
14. Diop T., Diop L., Kučeráková M., Dušek M. Acetyltriphenylphosphonium Nitrate. *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2013;69(2):o303–o303. DOI: 10.1107/S1600536813002110.
15. Neumüller B., Dehnicke K. Die Kristallstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiF}_6]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008;634(14):2567–2571. DOI: 10.1002/zaac.200800357.
16. Mariyatra M.B., Panchanatheswaran K., Goeta A.E. Triphenyl(benzoylmethyl)phosphonium Nitrate: a Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Network. *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2002;58(8):o807–o809. DOI: 10.1107/S1600536802011431.
17. Li S.-L., Mark T.C.W. Molecular Structures of Some Tertiary Phosphine Betaines in Their Crystalline Adducts. *J. Mol. Struct.* 1996;384(2–3):135–148. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09348-9.
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.* 2009;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Popkova M.A., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Cyanomethyltriphenylphosphonium Dicyanoargentate and Benzyltriphenylphosphonium Dicyanoargentate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2021;13(4):110–119. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem210409.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Tetra(*para*-tolyl)antimony Dicyanodiodoaurate $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ and Alkyltriphenylphosphonium Dicyanodiodoaurates $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$, Alk = Me, CH_2CN . *Russ. J. Coord. Chem.* 2020;46(9):631–638. DOI: 10.1134/S1070328420090031.
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Synthesis and Structure of Organyltriphenylphosphonium Organosulfonates $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, R = Ph, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; R = $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$, R' = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$; R = CH_2OMe , R' = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{-2}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(2):41–51. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem220205.
24. Pretsch E., Büllmann P., Affolter C. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenij. Tablitsy spektralnykh dannyxh* [Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data]. Moscow, «Mir», 2006. 440 p.
25. Lever A.B.P., Mantovani E., Ramaswamy B.S. Infrared Combination Frequencies in Coordination Complexes containing Nitrate Groups in various Coordination Environments. A Probe for the Metal–Nitrate Interaction. *Can. J. Chem.* 1971;49(11):1957–1964. DOI: 10.1139/v71-315

Химия элементоорганических соединений

26. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008;(21):2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J

27. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.* 2009;113(19):5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 4 May 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко Д.П., Шарутин В.В. Способ синтеза нитратов органилтрифенилфосфония из хлоридов органилтрифенилфосфония и азотной кислоты // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 62–70. DOI: 10.14529/chem220307

FOR CITATION

Shevchenko D.P., Sharutin V.V. Method for synthesis of organyltriphenylphosphonium nitrates from organyltriphenylphosphonium chlorides and nitric acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):62–70. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220307
