

Краткое сообщение
УДК546.185+547.53.024+548.312.2
DOI: 10.14529/chem250319

РЕАКЦИЯ БЕНЗОАТА ТЕТРАФЕНИЛФОСФОРА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

В.В. Шарутин✉

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольных количеств бензоата тетрафенилфосфора и бензойной кислоты в бензоле получен с выходом 62 % аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (**1**) [растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях бесцветные кристаллы с т. пл. = 135 °С, которые были идентифицированы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА)]. В ИК-спектре аддукта **1** колебания групп Р–С_{Ph} наблюдаются в виде интенсивной полосы с частотой поглощения 1438 см⁻¹, а полосы средней интенсивности при 995 и 1024 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям связей (Р–С_{Ph}). Наличие в ИК-спектре полученного комплекса двух интенсивных полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1639 и 1703 см⁻¹), свидетельствует о присутствии в аддукте двух неэквивалентных карбонильных групп. РСА проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker. По данным РСА, аддукт **1** [C₇₆H₆₂O₈P₂, *M* = 1165,2; триклинная сингония, пр. гр. *P*–1; параметры ячейки: *a* = 9,771(8) Å, *b* = 15,461(17) Å, *c* = 21,700(19) Å; α = 81,42(4)°, β = 81,34(3)°, γ = 74,07(4)°, *V* = 3096(5) Å³, *Z* = 2; ρ_{выч} = 1,250 г/см³; μ = 0,129 мм⁻¹; *F*(000) = 1224,0; обл. сбора по 2θ: 5,74–49,5°; –11 ≤ *h* ≤ 11, –18 ≤ *k* ≤ 18, –25 ≤ *l* ≤ 25; всего отражений 56155; независимых отражений 10540 (*R*_{int} = 0,1040); *GOOF* = 1,044; *R*₁ = 0,0691] имеет ионное строение и состоит из двух типов кристаллографически независимых тетрафенилфосфониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической координацией атома фосфора [углы СРС варьируют в интервалах 106,28(16)–112,56(17)° (**1a**), 106,15(16)–112,03(17)° (**1b**), расстояния Р–С равны 1,782(3)–1,800(4) (**1a**), 1,784(4)–1,794(3) Å (**1b**)] и двух типов бензоатных анионов, в которых связи С–О составляют: С(107)–О(5) 1,250(5) Å и С(107)–О(6) 1,227(5) Å (**1a**), С(87)–О(1) 1,297(5) Å и С(87)–О(2) 1,216(4) Å (**1b**)]. Валентные углы в анионах О(6)С(107)О(5) (**1a**) и О(2)С(87)О(1) (**1b**) равны 125,9(4) и 123,6(4)° соответственно. Следует отметить, что сольватные молекулы бензойной кислоты попарно связаны с бензоатными анионами водородными связями С–СООН…ОС(О)Ph (1,375 и 1,395 Å). 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: аддукт, бензоат тетрафенилфосфора, бензойная кислота, синтез, строение

Для цитирования: Шарутин В.В. Реакция бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 182–187. DOI: 10.14529/chem250319

Brief report

DOI: 10.14529/chem250319

REACTION OF TETRAPHENYLPHOSPHORUS BENZOATE
WITH BENZOIC ACID

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of equimolar amounts of tetraphenylphosphorus benzoate and benzoic acid in benzene gave an adduct of tetraphenylphosphorus benzoate with benzoic acid (**1**) yielding 62% [colorless crystals with m.p. = 135 °C, soluble in aromatic hydrocarbons and polar organic solvents, which were identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD)]. In the IR spectrum of adduct **1**, vibrations of the P–C_{Ph} groups are observed as an intense band with an absorption frequency of 1438 cm^{–1}, while the medium intensity bands at 995 and 1024 cm^{–1} correspond to deformation vibrations of the (P–C_{Ph}) bonds. The presence in the IR spectrum of the obtained complex of two intense absorption bands in the region of stretching vibrations of carbonyl groups (1639 and 1703 cm^{–1}) indicates the presence of two nonequivalent carbonyl groups in the adduct. XRD was performed on a D8 QUEST Bruker diffractometer. According to the X-ray diffraction data, adduct **1** [C₇₆H₆₂O₈P₂, *M* = 1165.2; triclinic syngony, space group P–1; cell parameters: *a* = 9.771(8) Å, *b* = 15.461(17) Å, *c* = 21.700(19) Å; α = 81.42(4)°, β = 81.34(3)°, γ = 74.07(4)°, *V* = 3096(5) Å³, *Z* = 2; ρ_{calc} = 1.250 g/cm³; μ = 0.129 mm^{–1}; *F*(000) = 1224.0; collection range by 2θ: 5.74–49.5°; –11 ≤ *h* ≤ 11, –18 ≤ *k* ≤ 18, –25 ≤ *l* ≤ 25; total reflections 56155; independent reflections 10540 (*R*_{int} = 0.1040); *GOOF* = 1.044; *R*₁ = 0.0691] has an ionic structure and consists of two types of crystallographically independent tetraphenylphosphonium cations with a slightly distorted tetrahedral coordination of the phosphorus atom (the CPC angles vary within 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**)] and two types of benzoate anions, in which the C–O bonds 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 bond angles in anions O(6)C(107)O(5) (**1a**) and O(2)C(87)O(1) (**1b**) are 125.9(4) and 123.6(4)°, respectively. It should be noted that the solvate molecules of benzoic acid are pairwise linked with the benzoate anions by hydrogen bonds C–COOH...OC(O)Ph (1.375 and 1.395 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles are deposited in Cambridge Structural Data Centre (no. 1983589; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: adduct, tetraphenylphosphorus benzoate, benzoic acid, synthesis, structure

For citation: Sharutin V.V. Reaction of tetraphenylphosphorus benzoate with benzoic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 182–187 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250319

Введение

Методы получения и особенности строения органических соединений пятиковалентного фосфора достаточно хорошо известны и описаны в литературе [1–19]. Отметим, что для органических производных пятивалентной сурьмы, являющихся аналогами фосфорорганических производных, подобные примеры известны [20, 21]. Показано также, что соли тетраарилсурьмы могут реагировать с избыточным количеством кислоты в реакционной смеси. Действительно, ацетат и нитрат тетрафенилсурьмы с эквимоллярными количествами уксусной и азотной кислот образуют соответствующие аддукты Ph₄SbOC(O)CH₃ · CH₃C(O)OH и Ph₄SbONO₂ · HNO₃ [22, 23]. С целью изучения подобных реакций в ряду арильных соединений пятивалентного фосфора изучено взаимодействие эквимоллярных количеств бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой в бензоле.

Экспериментальная часть

Синтез аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой [Ph₄P][OC(O)Ph]·НОС(O)Ph (1**).** Смесь 230 мг (0,5 ммоль) бензоата тетрафенилфосфора и 61 мг (0,5 ммоль) бензойной кислоты в 3 мл бензола нагревали в запаянной ампуле на водяной бане при 80 °C в течение часа. После охлаждения к смеси прибавляли 0,5 мл октана и концентрирова-

ли раствор до объема 0,5 мл. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Получили 180 мг (62 %) соединения **1** с т. пл. 135 °С. ИК-спектр, ν , см^{-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 78,27; Н 5,32.

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

Рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **1** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, 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 [24]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [25], OLEX2 [26]. 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 (№ 983589; 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
Стехиометрическая формула	$\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{Sb}_2$
<i>M</i>	1165,20
Сингония	Триклинная
Пространственная 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
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,250
μ , мм ^{–1}	0,129
<i>F</i> (000)	1224,0
Размер кристалла, мм	0,6 × 0,12 × 0,06
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	5,74–49,5
Диапазон индексов	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -25 \leq l \leq 25$
Число измеренных рефлексов	56155
Чисто независимых рефлексов	10540
<i>R</i> _{int}	0,1040
<i>GOOF</i>	1,044
Число параметров	330
<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0691, wR_2 = 0,1215$
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,1333, wR_2 = 0,1431$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,29/–0,33

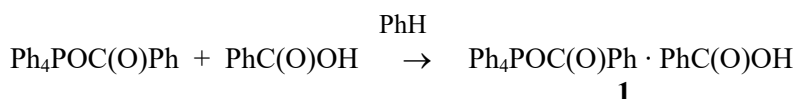
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
P(1)–C(31)	1,791(4)	C(21)–P(1)–C(1)	112,56(17)
P(1)–C(1)	1,798(4)	C(21)–P(1)–C(11)	110,72(16)
P(1)–C(11)	1,800(4)	C(11)–P(1)–C(1)	106,79(16)
P(1)–C(21)	1,782(3)	C(31)–P(1)–C(1)	109,63(16)
P(2)–C(41)	1,794(3)	C(31)–P(1)–C(21)	106,28(16)
P(2)–C(71)	1,786(4)	C(31)–P(1)–C(11)	110,91(17)
P(2)–C(51)	1,784(4)	O(6)–C(107)–O(5)	125,9(4)
P(2)–C(61)	1,785(4)	C(51)–P(2)–C(61)	112,03(17)
H(1)⋯O(1)	1,375(8)	C(41)–P(2)–C(51)	106,15(16)
H(5A)⋯O(5)	1,398(8)	C(41)–P(2)–C(61)	110,39(16)
C(107)–O(5)	1,250(5)	C(41)–P(2)–C(71)	110,23(17)
C(107)–O(6)	1,227(5)	C(71)–P(2)–C(51)	111,82(17)
C(87)–O(1)	1,297(5)	C(71)–P(2)–C(61)	106,29(16)
C(87)–O(6)	1,216(4)	O(2)–C(87)–O(1)	123,6(4)

Обсуждение результатов

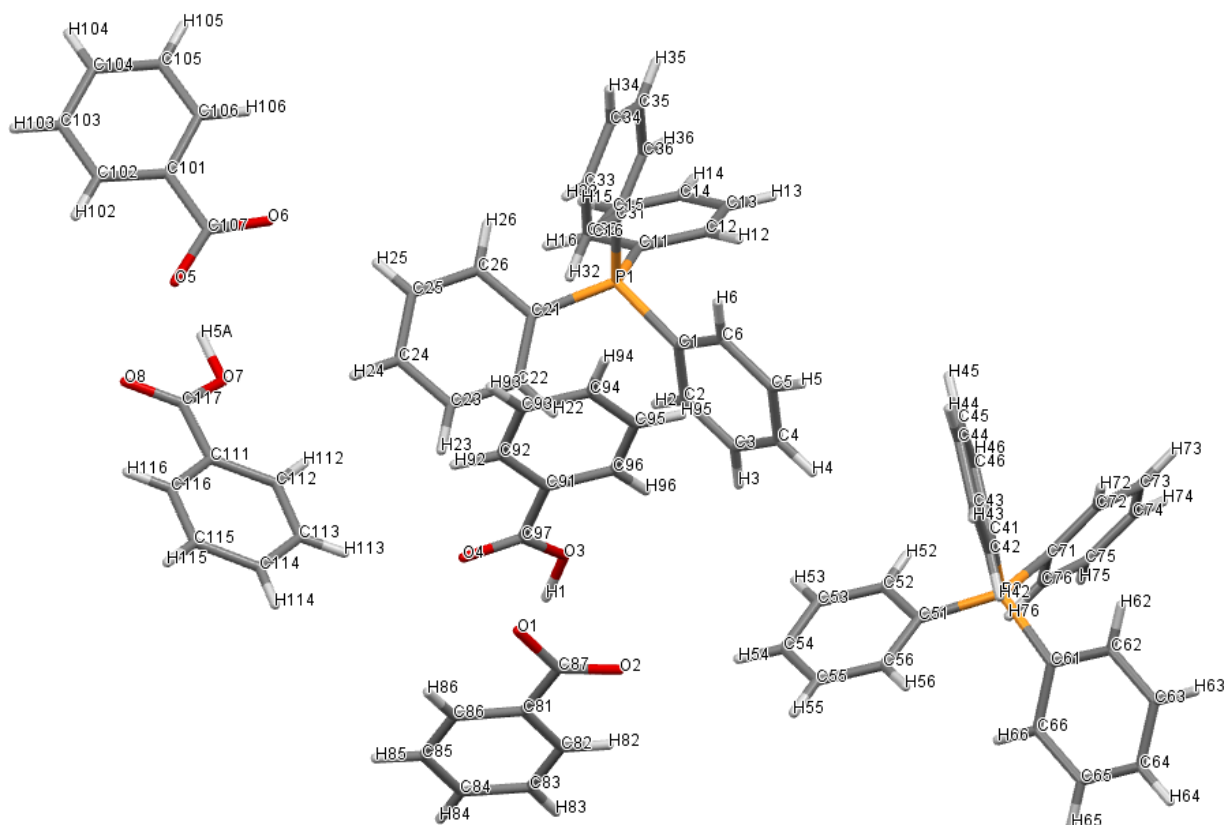
Известно, что реакция пентафенилфосфора с двумя эквивалентами бензойной кислоты в бензоле протекает с образованием аддукта $\text{Ph}_4\text{POC}(\text{O})\text{Ph} \cdot \text{PhC}(\text{O})\text{OH}$ [7], синтез которого, как предполагается, проходит вначале с отщеплением бензола от пентафенилфосфора и последующем присоединении к образующемуся бензоату тетрафенилфосфора второго эквивалента бензойной кислоты. Для подтверждения этой гипотезы было исследовано взаимодействие эквимольных количеств бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой в бензоле. Найдено, что единственным продуктом этой реакции являлся аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (**1**), выделенный из реакционной смеси с выходом 62 %.



Наличие в ИК-спектре полученного комплекса двух интенсивных полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1639 и 1703 см^{-1}), свидетельствует о присутствии в аддукте двух неэквивалентных карбонильных групп [27]. В ИК-спектре **1** также присутствуют полосы поглощения валентных колебаний фрагмента SbC_4 при $457, 445 \text{ см}^{-1}$ и полосы валентных колебаний углеродного скелета арильных групп ($1477, 1436 \text{ см}^{-1}$). Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ отвечают полосы поглощения средней интенсивности при 3107 и 3061 см^{-1} , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – интенсивные полосы при 732 и 702 см^{-1} .

С целью подтверждения строения комплекса **1** было проведено его рентгеноструктурное исследование. По данным рентгеноструктурного анализа атомы фосфора в двух кристаллографически независимых катионах **1** имеют тетрагональную координацию (см. рисунок).

По данным РСА, в кристалле присутствуют два типа (**а** и **б**) кристаллографически независимых ионных пар и два типа сольватных кристаллографически независимых молекул бензойной кислоты. Катионы тетрафенилфосфония имеют малоискаженную тетраэдрическую конфигурацию. Валентные углы CPC изменяются в интервалах $106,28(16) \text{--} 112,56(17)^\circ$ (**1а**), $106,15(16) \text{--} 112,03(17)^\circ$ (**1б**). Расстояния P--C равны $1,782(3) \text{--} 1,800(4) \text{ \AA}$ (**1а**), $1,784(4) \text{--} 1,794(3) \text{ \AA}$ (**1б**). В карбоксилат-анионах связи C--O несколько отличаются и составляют для **1а** [$\text{C}(107)\text{--O}(5) 1,250(5) \text{ \AA}$ и $\text{C}(107)\text{--O}(6) 1,227(5) \text{ \AA}$] и для **1б** [$\text{C}(87)\text{--O}(1) 1,297(5) \text{ \AA}$ и $\text{C}(87)\text{--O}(2) 1,216(4) \text{ \AA}$]. Валентные углы при карбоксильных атомах углерода в анионах $\text{O}(6)\text{C}(107)\text{O}(5)$ (**1а**) и $\text{O}(2)\text{C}(87)\text{O}(1)$ (**1б**) равны $125,9(4)$ и $123,6(4)^\circ$ соответственно. Отметим, что сольватные молекулы бензойной кислоты попарно связаны с бензоатными анионами водородными связями $\text{C--COOH} \cdots \text{OC}(\text{O})\text{Ph}$ ($1,375$ и $1,395 \text{ \AA}$).



Строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (1)

Выводы

Таким образом, взаимодействием бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой в бензоле с выходом 62 % получен аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (1). По данным PCA кристалл 1 состоит из двух типов кристаллографически независимых тетрафенилфосфониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической координацией атома фосфора, двух типов бензоатных анионов и двух типов кристаллографически независимых сольватных молекул бензойной кислоты, которые связаны с бензоатными анионами водородными связями C-COOH...OC(O)Ph (1,375 и 1,395 Å).

Список источников

1. Wheatley P.J. // Chem. Soc. 1964. P. 2206. DOI: 10.1039/JR9640002206
2. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. и др. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325. EDN: ZSMQSC
3. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. // J. Organometal. Chem. 1975. V. 99, № 1. P. 93. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636
4. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Бояркина Е.А. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 1. С. 80. EDN: ZSWLTS
5. Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem190108.
6. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
7. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 3. С. 88. DOI: 10.14529/chem200304
8. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5. DOI: 10.14529/chem200401

9. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 16. DOI: 10.14529/chem200202
10. Губанова Ю.О., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 3. С. 79. DOI: 10.14529/chem200303
11. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem210103
12. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem210403
13. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
14. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
15. Yang G.-D., Dai J.-C., Wu W.-S. et al. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Onlin. 2007. V. E63, P. o1010. DOI: 10.1107/S1600536807004163
16. Bawa S., Cole M.L., Dubois P. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2004. V. 60, P. 438. DOI: 10.1107/S0108768104012686
17. Paital A.R., Zhan J., Kim R. et al. // Polyhedron. 2013. V. 64. P. 328. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003
18. Dean P.A.W., Craig D.C., Scudder M.L., Dance I.G. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2008. V. 64. P. o243. DOI: 10.1107/S160053680706463X
19. Murphy L.J., Robertson K.N., Harroun S.G. et al. // Science. 2014. V. 344. P. 75. DOI: 10.1126/science.1250808
20. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
21. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
22. Schmidbaur H., Mitschke K.H. // Angew. Chem. 1971. V. 83, No. 4. P. 149. DOI: 10.1002/ange.19710830414
23. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53, No. 7. С. 1110. DOI: 10.1134/S0036023608070206
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
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. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
27. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 марта 2025 г.

The article was submitted 20 March 2025.