

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СООБЩЕНИЕ 7

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием галогенидов органилтрифенилфосфония с галогенами в бензоле синтезированы и структурно охарактеризованы ионные производные фосфора $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}] [\text{I}_3]$ (**3**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3] [\text{I}_3]$ (**4**), в фосфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию. При эквимольном соотношении исходных реагентов образуются производные с моноядерными анионами. В случае иодидов тетраорганилфосфония при избыточном количестве иода образуются ионные комплексы с трехядерными анионами. По данным РСА **1** $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{P}_2$, M 928,22; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,19(3)$, $b = 11,20(3)$, $c = 17,54(5)$ Å; $\alpha = 74,32(11)^\circ$, $\beta = 89,27(15)^\circ$, $\gamma = 88,21(16)^\circ$; $V = 1928(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1,599$ г/см³, $\mu = 4,288$ мм⁻¹, $F(000) = 928,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,26-57,5$, размер кристалла $0,6 \times 0,25 \times 0,16$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$; всего отражений 70337; независимых отражений 9609; $R_{\text{int}} 0,0403$; $GOOF 1,052$; $R_1 = 0,0877$, $wR_2 = 0,2667$; остаточная электронная плотность $2,26/-3,59$ е/Å³; **2** $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PBr}_2$, M 478,19; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 12,144(13)$, $b = 10,411(9)$, $c = 17,21(2)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 105,40(7)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 2097(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,514$ г/см³, $\mu = 3,943$ мм⁻¹, $F(000) = 960,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,16-50,32$, размер кристалла $0,41 \times 0,19 \times 0,14$ мм; интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 20$; всего отражений 15973; независимых отражений 3698; $R_{\text{int}} 0,0910$; $GOOF 1,041$; $R_1 = 0,0544$, $wR_2 = 0,1490$; остаточная электронная плотность $1,54/-1,42$ е/Å³; **3** $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{I}_6\text{O}_2\text{P}_2$, M 1376,06; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 17,5087(8)$, $b = 8,0263(3)$, $c = 17,6892(8)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 113,365(5)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 2282,02(17)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2,003$ г/см³, $\mu = 4,185$ мм⁻¹, $F(000) = 1288,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,46-55$, размер кристалла $0,4 \times 0,16 \times 0,05$ мм; интервалы индексов отражений $-22 \leq h \leq 22$, $-10 \leq k \leq 10$, $-22 \leq l \leq 22$; всего отражений 13867; независимых отражений 5243; $R_{\text{int}} 0,0315$; $GOOF 1,041$; $R_1 = 0,0240$, $wR_2 = 0,0456$; остаточная электронная плотность $0,88/-0,53$ е/Å³; **4** $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OPI}_3$, M 700,04; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 10,313(16)$, $b = 13,276(17)$, $c = 17,23(3)$ Å; $\beta = 93,96(8)^\circ$; $V = 2354(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,976$ г/см³, $\mu = 4,060$ мм⁻¹, $F(000) = 1312,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: $6,14-54,34$, размер кристалла $0,28 \times 0,28 \times 0,07$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$; всего отражений 43863; независимых отражений 5197; $R_{\text{int}} 0,1525$; $GOOF 1,074$; $R_1 = 0,0567$, $wR_2 = 0,1330$; остаточная электронная плотность $1,85/-1,79$ е/Å³. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No 2420741 (**1**), 2419560 (**2**), 2362565 (**3**), 2332655 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: бромид, трииодид, органилтрифенилфосфоний, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Строение органических и элементоорганических соединений. Сообщение 7 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 35–40. DOI: 10.14529/chem260104

STRUCTURE OF ORGANIC AND ORGANOELEMENTAL COMPOUNDS. PART 7

V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Ionic derivatives of phosphorus [Ph₃P(CH₂)₃Br]Br (**1**), [Ph₃P(CH₂)₄Br]Br (**2**), [Ph₃PCH₂OMe][I₃] (**3**), and [Ph₃PCH₂C(O)CH₃][I₃] (**4**) were synthesized by the interaction of tetraorganylphosphonium halides with halogens in benzene; they were structurally characterized. In phosphonium cations of these derivatives, the phosphorus atoms have a distorted tetragonal coordination. At the equimolar ratio of the initial reagents, derivatives with mononuclear anions are formed. In the case of tetraorganylphosphonium iodides, ionic complexes with trinuclear anions are formed at an excess of iodine. According to the X-ray diffraction data: **1** C₄₂H₄₂Br₄P₂, *M* 928.22; triclinic syngony, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.19(3), *b* = 11.20(3), *c* = 17.54(5) Å; α = 74.32(11)°, β = 89.27(15)°, γ = 88.21(16)°; *V* = 1928(9) Å³, *Z* = 2, σ_{calc} = 1.599 g/cm³, μ = 4.288 mm⁻¹, *F*(000) = 928.0, 2θ data acquisition range, deg: 6.26–57.5, crystal size 0.6×0.25×0.16 mm; reflection index ranges -13 ≤ *h* ≤ 13, -14 ≤ *k* ≤ 14, -23 ≤ *l* ≤ 23; total reflections 70337; independent reflections 9609; *R*_{int} 0.0403; *GOOF* 1.052; *R*₁ = 0.0877, *wR*₂ = 0.2667; residual electron density 2.26/-3.9 e/Å³; **2** C₂₂H₂₃PBr₂, *M* 478.19; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 12.144(13), *b* = 10.411(9), *c* = 17.21(2) Å; β = 105.40(7)°; *V* = 2097(4) Å³, *Z* = 4, σ_{calc} = 1.514 g/cm³, μ = 3.943 mm⁻¹, *F*(000) = 960.0, 2θ data acquisition range, deg: 6.16–50.32, crystal size 0.41×0.19×0.14 mm; reflection index ranges -14 ≤ *h* ≤ 14, -12 ≤ *k* ≤ 12, -18 ≤ *l* ≤ 20; total reflections 15973; independent reflections 3698; *R*_{int} 0.0910; *GOOF* 1.041; *R*₁ = 0.0544, *wR*₂ = 0.1490; residual electron density 1.54/-1.42 e/Å³; **3** C₄₀H₄₀I₆O₂P₂, *M* 1376.06; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 17.5087(8), *b* = 8.0263(3), *c* = 17.6892(8) Å; β = 113.365(5)°; *V* = 2282.02(17) Å³, *Z* = 2, σ_{calc} = 2.003 g/cm³, μ = 4.185 mm⁻¹, *F*(000) = 1288.0, 2θ data acquisition range, deg: 6.46–55, crystal size 0.4×0.16×0.05 mm; reflection index ranges -22 ≤ *h* ≤ 22, -10 ≤ *k* ≤ 10, -22 ≤ *l* ≤ 22; total reflections 13867; independent reflections 5243; *R*_{int} 0.0315; *GOOF* 1.041; *R*₁ = 0.0240, *wR*₂ = 0.0456; residual electron density 0.88/-0.53 e/Å³; **4** C₂₁H₂₀OPI₃, *M* 700.04; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*n*; cell parameters: *a* = 10.313(16), *b* = 13.276(17), *c* = 17.23(3) Å; β = 93.96(8)°; *V* = 2354(6) Å³, *Z* = 4, σ_{calc} = 1.976 g/cm³, μ = 4.060 mm⁻¹, *F*(000) = 1312.0, data collection range for 2θ, deg: 6.14–54.34, crystal size 0.28×0.28×0.07 mm; reflection index ranges -13 ≤ *h* ≤ 13, -16 ≤ *k* ≤ 16, -22 ≤ *l* ≤ 22; total reflections 43863; independent reflections 5197; *R*_{int} 0.1525; *GOOF* 1.074; *R*₁ = 0.0567, *wR*₂ = 0.1330; residual electron density 1.85/-1.79 e/Å³. The complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre [No. 2420741 (**1**), 2419560 (**2**), 2362565 (**3**), 2332655 (**4**)]; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: tetraphenylantimony carboxylate, synthesis, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V. Structure of organic and organoelemental compounds. Part 7. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):35–40. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260104

Введение

Сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) в банке структурных данных Кембриджского университета задепонировано более 1000 структур элементоорганических, неорганических и органических производных [1], особенности строения которых обсуждались в ряде работ сотрудников ЮУрГУ, например [2–9].

Многочисленные галогениды тетраорганилфосфония применяются в различных областях химии [10]; строение некоторых из них было доказано методом рентгеноструктурного анализа сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений [11–15].

Продолжением исследований по этой теме являлась серия работ, опубликованная в журнале «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Химия» [16–21]. В настоящей публикации опубликованы кристаллические структуры четырех галогенсодержащих произ-

водных органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}]\text{Br}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{I}_3]$ (**3**) и $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3[\text{I}_3]$ (**4**).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллы соединений **1** и **2** производства фирмы Alfa Aesar, комплексы **3** и **4** получали из иодидов органилтрифенилфосфония и иода. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектры соединений **1–4** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

РСА кристаллов **1–4** 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 [22]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [23] и OLEX2 [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–4** приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2420741 (**1**), 2419560 (**2**), 2362565 (**3**), 2332655 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–4**

Параметр	1	2	3	4
Формула	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PBr}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{I}_9\text{O}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OPI}_3$
<i>M</i>	928,34	478,19	1376,06	700,04
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
<i>a</i> , Å	10,19(3)	12,144(13)	17,5087(8)	10,313(16)
<i>b</i> , Å	11,29(3)	10,411(9)	8,0263(3)	13,276(17)
<i>c</i> , Å	17,54(5)	17,21(2)	17,689(8)	17,23(3)
α , град.	74,32(11)	90,00	90,00	90,00
β , град.	89,27(15)	105,40(7)	113,365(5)	93,96(8)
γ , град.	88,21(16)	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1928(9)	2097(4)	2282,02(17)	2354(6)
<i>Z</i>	2	4	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,599	1,514	2,003	1,976
μ , мм ⁻¹	4,288	3,943	4,185	4,060
<i>F</i> (000)	928,0	960,0	1288,0	1312,0
Размер кристалла (мм)	0,6×0,25×0,16	0,41×0,19×0,14	0,3×0,21×0,08	0,28×0,28×0,07
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,26–57,5	6,16–50,32	6,46–55	6,14–54,34
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 20$	$-22 \leq h \leq 22$, $-10 \leq k \leq 10$, $-22 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	70337	15973	13867	43863
Независимых отражений	9609	3698	5243	5197
Переменных уточнения	433	226	230	236
<i>GOOF</i>	1,052	1,041	1,041	1,074
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0877$, $wR_2 = 0,2667$	$R_1 = 0,0544$, $wR_2 = 0,1490$	$R_1 = 0,0240$, $wR_2 = 0,0456$	$R_1 = 0,0567$, $wR_2 = 0,1330$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1019$, $wR_2 = 0,2808$	$R_1 = 0,0684$, $wR_2 = 0,1607$	$R_1 = 0,0318$, $wR_2 = 0,0483$	$R_1 = 0,0898$, $wR_2 = 0,1531$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	2,26/–3,50	1,54/–1,42	0,88/–0,53	1,85/–1,79

Обсуждение результатов

Показано, что в катионах органилтрифенилфосфония **1–4** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию (рис. 1–4), углы СРС в которых изменялись в интервале $106,25(13)–111,8(3)^\circ$, расстояния Р–С составляли $1,776(7)–1,828(7)$ Å. В кристалле **1** содержатся два типа кристаллографически независимых катионов бромпропилтрифенилфосфония; отметим также два типа кристаллографически независимых линейных триод-анионов в структурах **3** и **4**. Расстояния I–I в анионах [$2,866(4)–2,989(4)$ Å] несколько превышают сумму удвоенного ковалентного радиуса иода ($2,78$ Å [25]).

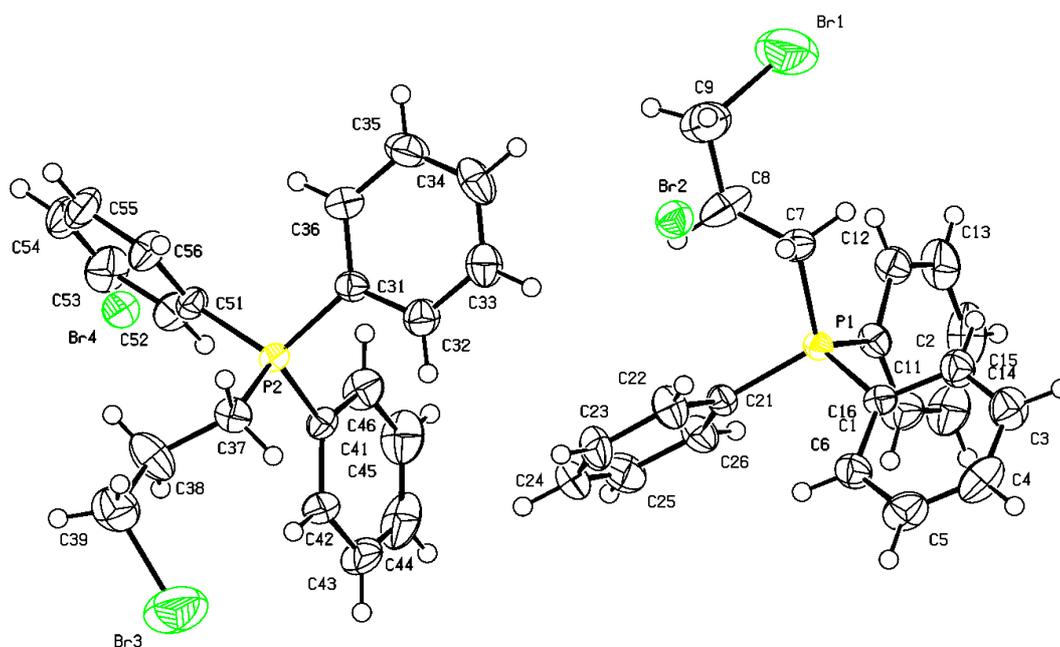


Рис. 1. Строение комплекса 1

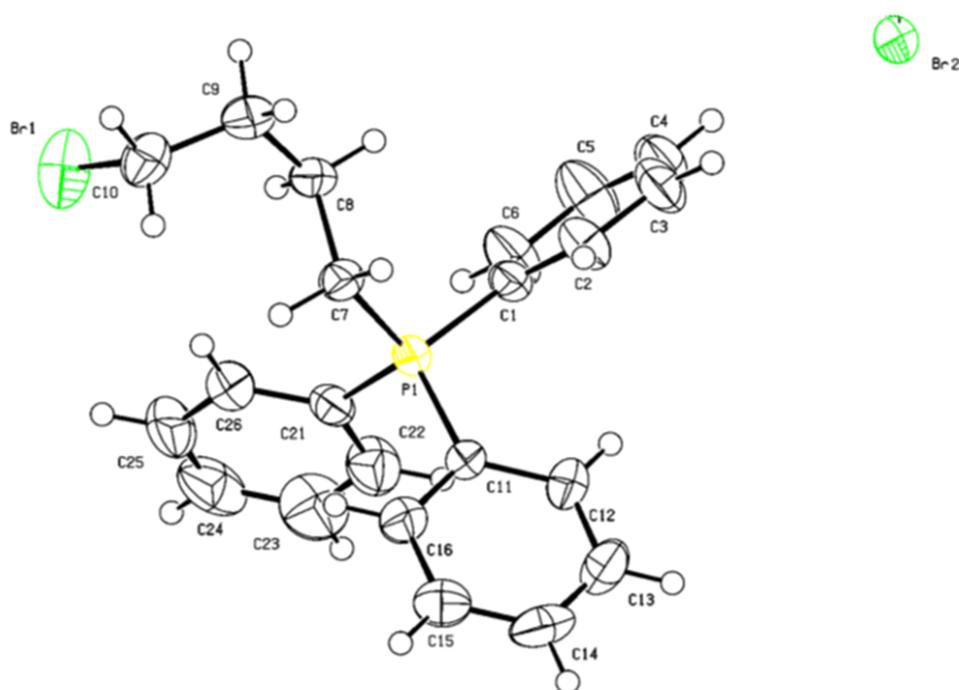


Рис. 2. Строение комплекса 2

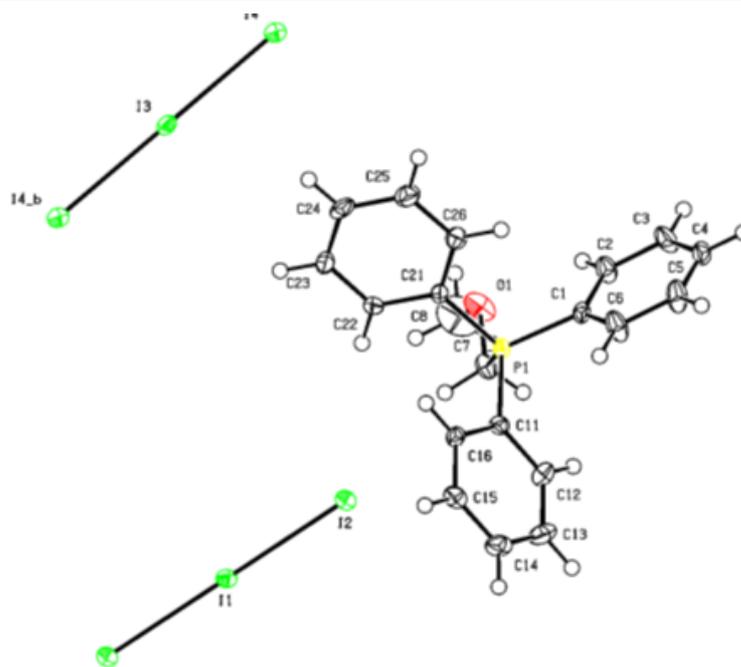


Рис. 3. Строение комплекса 3

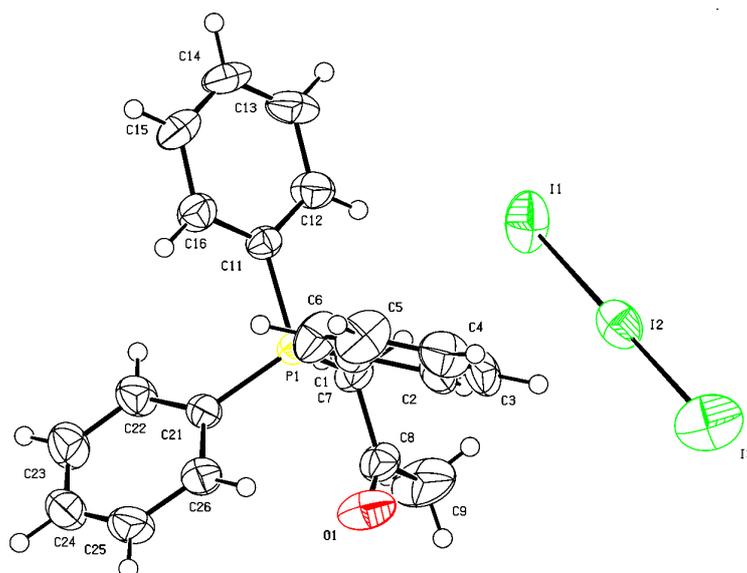


Рис. 4. Строение комплекса 4

Геометрические параметры комплексов близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора [25].

Заключение

Таким образом, галогенсодержащие производные органилтрифенилфосфония общей формулы $[Ph_3PAlk][X]$ ($X = Br, I_3$) имеют ионную структуру с тетрагональной координацией атомов фосфора в катионах органилтрифенилфосфония. Из анализа структурных данных комплексов следует, что их геометрические параметры близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора.

Список источников

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2023 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
2. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V). – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.

3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 41. EDN: WREFRJ
4. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al. // Mendeleev Comm. 2018. V. 28. P. 621. EDN: PUIJNZ
5. Sharutin V.V., Poddelsky A.I. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 957. P. 122152. EDN: IFZGCW
6. Artemeva E.V., Sharutin V.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 234. P. 111864. EDN: NIESWR
7. Artemeva E.V., Sharutin V.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. EDN: KCRQOJ
8. Sharapov A.D., Fatykhov R.F., Khalymbadzha I.A. et al. // Green Chem. 2022. V. 24, No. 6. P. 2429. EDN: PSGNSY
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A. // Mendeleev Comm. 2022. V. 32, No. 1. P. 109. EDN: WCIIDT
10. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5. DOI: 10.14529/chem200401
11. Sharutin V.V., Senchyryn V.S., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57, No. 1. P. 57. DOI: 10.1134/S0036023612010214
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47, № 8. С. 154.
13. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem180105
14. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 3. С. 40. DOI: 10.14529/chem190305
15. Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К., Баранов Е.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem250309
16. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
17. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
18. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem220301
19. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem240302
20. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 90. DOI: 10.14529/chem250107
21. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 93. DOI: 10.14529/chem250206
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
25. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG

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

*Статья поступила в редакцию 24 октября 2025 г.
The article was submitted 24 October 2025.*