

СТРОЕНИЕ БРОМИДОВ БРОМПРОПИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ И 2-ГИДРОКСИ,5-БРОМБЕНЗИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин^{1✉}, П.А. Слепухин^{2,3}

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Структурно охарактеризованы ионные комплексы фосфора $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]\text{Br}$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{VC}_6\text{H}_3(\text{OH}-2)(\text{Br}-5)]\text{Br}$ (**2**), в фосфониевых катионах которых атомы фосфора имеют искаженную тетрагональную координацию. По данным РСА **1** $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{P}$, M 464,17; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,1690(4)$, $b = 10,1561(2)$, $c = 17,5963(6)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 104,957(3)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 1928,38(13)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,599$ г/см³, $\mu = 4,286$ мм⁻¹, $F(000) = 928,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: 4,68–57, размер кристалла 0,51×0,23×0,14 мм; интервалы индексов отражений $-14 \leq h \leq 9$, $-7 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 23$; всего отражений 7693; независимых отражений 4783; $R_{\text{int}} 0,0154$; $GOOF$ 1,011; $R_1 = 0,0441$, $wR_2 = 0,1006$; остаточная электронная плотность 1,75/–1,14 е/Å³; **2** $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{OP}$, M 528,21; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 9,1189(3)$, $b = 10,0544(3)$, $c = 24,2296(7)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 95,732(3)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 2210,39(12)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,587$ г/см³, $\mu = 3,754$ мм⁻¹, $F(000) = 1056,0$, диапазон сбора данных по 2θ , град: 4,64–57, размер кристалла 0,35×0,26×0,18 мм; интервалы индексов отражений $-11 \leq h \leq 5$, $-13 \leq k \leq 6$, $-32 \leq l \leq 32$; всего отражений 8157; независимых отражений 5416; $R_{\text{int}} 0,0214$; $GOOF$ 1,061; $R_1 = 0,0810$, $wR_2 = 0,2433$; остаточная электронная плотность 1,57/–2,28 е/Å³. В катионах органилтрифенилфосфония **1** и **2** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы СРС в которых изменялись в интервалах 106,95(14)–111,08(15)° и 107,3(3)–112,6(3)° соответственно, расстояния Р–С составляли 1,791(3)–1,797(3) Å и 1,791(6)–1,844(6) Å, что несколько ниже суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No 2522435 (**1**), No 2522473 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: бромид, бромпропилтрифенилфосфоний, 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфоний, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Слепухин П.А. Строение бромидов бромпропилтрифенилфосфония и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 54–59. DOI: 10.14529/chem260204

STRUCTURE OF BROMOPROPYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM AND 2-HYDROXY,5-BROMOBENZYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDES

V.V. Sharutin^{1✉}, P.A. Slepukhin^{2,3}¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia² Postovsky Institute of Organic Synthesis, Yekaterinburg, Russia³ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

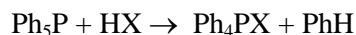
Abstract. The ionic phosphorus complexes [Ph₃P(CH₂)₃Br]Br (**1**) and [Ph₃PCH₂C₆H₃(OH-2)(Br-5)]Br (**2**) in whose the phosphorus atoms have distorted tetragonal coordination are structurally characterized. According to the X-ray diffraction data **1** C₂₁H₂₁Br₂P, *M* 464,17; monoclinic syngony, symmetry group P2₁/c; cell parameters: *a* = 11,1690(4), *b* = 10,1561(2), *c* = 17,5963(6) Å; α = 90,00°, β = 104,957(3)°, γ = 90,00°; *V* = 1928,38(13) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc} = 1,599 g/cm³, μ = 4,286 mm⁻¹, *F*(000) = 928,0, 2θ data acquisition range, deg: 4,68–57, crystal size 0,51×0,23×0,14 mm; reflection index ranges -14 ≤ *h* ≤ 9, -7 ≤ *k* ≤ 13, -14 ≤ *l* ≤ 23; total reflections 7693; independent reflections 4783; *R*_{int} = 0,0154; *GOOF* 1,011; *R*₁ = 0,0441, *wR*₂ = 0,1006; residual electron density 1,75/-1,14 e/Å³; **2** C₂₅H₂₁Br₂OP, *M* 528,21; monoclinic syngony, symmetry group P2₁/n; cell parameters: *a* = 9,1189(3), *b* = 10,0544(3), *c* = 24,2296(7) Å; α = 90,00, β = 95,732(3)°, γ = 90,00°; *V* = 2210,39(12) Å³, *Z* = 4, ρ_{calc} = 1,587 g/cm³, μ = 3,754 mm⁻¹, *F*(000) = 1056,0, 2θ data acquisition range, deg: 4,64–57, crystal size 0,35×0,26×0,18 mm; reflection index ranges -11 ≤ *h* ≤ 5, -13 ≤ *k* ≤ 6, -32 ≤ *l* ≤ 32; total reflections 8157; independent reflections 5416; *R*_{int} = 0,0214; *GOOF* 1,061; *R*₁ = 0,0810, *wR*₂ = 0,2433; residual electron density 1,57/-2,28 e/Å³. In organyltriphenylphosphonium cations **1** and **2**, the phosphorus atoms have tetragonal coordination, the CPC angles in which varied in the ranges of 106,95(14)–111,08(15)° and 107,3(3)–112,6(3)°, respectively, the P–C distances were 1,791(3)–1,797(3) Å and 1,791(6)–1,844(6) Å, which is slightly lower than the sum of the covalent radii of the partner atoms (1,83 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2522435 (**1**), No. 2522473 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: bromide, bromopropyltriphenylphosphonium, 2-hydroxy,5-bromobenzyltriphenylphosphonium, structure, X-ray structural analysis

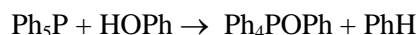
For citation: Sharutin V.V., Slepukhin P.A. Structure of bromopropyltriphenylphosphonium and 2-hydroxy,5-bromobenzyltriphenylphosphonium bromides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):54–59. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260204

Введение

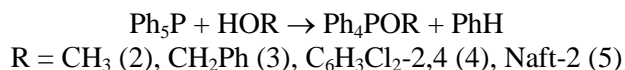
Способы синтеза производных фосфора общей формулы Ph₄PX (X – электроотрицательный лиганд) хорошо известны [1, 2]. Так, пентафенилфосфор, который Г. Виттиг получил в 1953 году, является базовым реагентом для синтеза новых производных фосфора общей формулы Ph₄PX по реакции деарилрования Ph₅P кислотами HX [3].



Показано, что пентафенилфосфор охотно отщепляет в мягких условиях один фенильный лиганд при действии фенола, при этом с высоким выходом образуется феноксид тетрафенилфосфора [4].

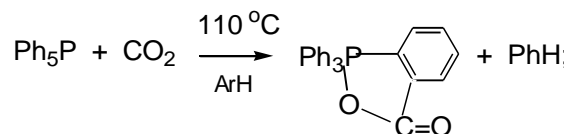


Найдено, что взаимодействие спиртов и других фенолов с пентафенилфосфором приводило к образованию алкоксидов и ароксидов тетрафенилфосфора с выходом до 99 % [5].



Позднее аналогичные реакции были приведены в публикации А.П.Зыковой [6].

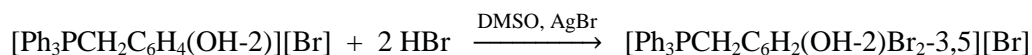
Весьма интересна реакция пентафенилфосфора с углекислым газом, когда из реакционной смеси было выделено гетероциклическое соединение – 5-оксо-2,2,2-трифенилбенз[с]1,2-оксафосфан [7–9].



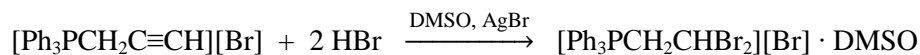
Бензолсульфонат тетрафенилфосфония был также получен внедрением оксида серы(VI) по связи P–C в пентафенилфосфоре [10]. После пропускания оксида серы SO₃ через раствор Ph₅P в бензоле с последующим удалением растворителя и перекристаллизации остатка из воды с высоким выходом был получен гидрат бензолсульфоната тетрафенилфосфония.

Известно, что пентафенилфосфор при действии карбоновых или аренсульфоновых кислот превращается в карбоксилаты или аренсульфонаты тетрафенилфосфора, которые представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, тетрагидрофуране, диоксане [10–12]. По данным рентгеноструктурного анализа, все перечисленные выше соединения тетрафенилфосфония являются ионными комплексами, как и галогениды тетрафенилфосфония и алкилтрифенилфосфония, которые можно синтезировать по реакции кватернизации из органилгалогенида и триорганилфосфина [1, 2, 13–16].

Иодиды тетраорганилфосфония, которые синтезируют из соответствующих хлоридов или бромидов и иодистого калия в воде, также имеют ионное строение [17–19] и могут быть использованы для синтеза трииодидов тетраорганилфосфония [20, 21]. В свою очередь, бромиды тетраорганилфосфония используются в синтезе полифункциональных бромидов тетраорганилфосфония [22]. Так, из реакционной смеси, содержащей эквимолярные количества бромида серебра, бромида 2-оксибензилтрифенилфосфония и бромистоводородной кислоты в растворе диметилсульфоксида были выделены кристаллы бромида (2-окси)(3,5-дибром)бензилтрифенилфосфония, т.е. имело место бромирование фенильного фрагмента 2-оксибензилтрифенилфосфония, т.е. при действии бромистоводородной кислоты в условиях реакции имело место электрофильное замещение атомов водорода в бензольном кольце бензильного фрагмента исходного фосфорсодержащего соединения:



В растворе диметилсульфоксида при комнатной температуре реакция бромида пропинилтрифенилфосфония с бромистоводородной кислотой в присутствии бромистого серебра имеет место образование сольвата бромида дибромметилтрифенилфосфония с диметилсульфоксидом:



Преобразование пропинилового заместителя в дибромметильный при действии бромистоводородной кислоты на исходный бромид пропинилтрифенилфосфония протекает против правила Марковникова, а бромистое серебро, как и в предыдущей реакции, не было задействовано в образовании конечного продукта.

В настоящей публикации опубликованы кристаллические структуры бромидов бромпропилтрифенилфосфония (1) и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония (2).

Экспериментальная часть

В работе использовали кристаллы соединения 1 и 2 производства фирмы Alfa Aesar.

ИК-спектр соединения 1 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла 1 проводили на оборудовании ЦКП «САОС» ИОС УрО РАН в соответствии с темой НИР 124020200072-0 на автоматическом 4-кружном ди-

фрактметре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при T = 295(2) К). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структуры определены прямым статистическим методом и уточнены полноматричным МНК по F² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода C-H связей помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели «наездника». Все расчеты проведены в программной оболочке Olex2 [23] с использованием программного пакета SHELX [24].

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1** и **2** приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No 2522435 (**1**), No 2522473 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	C ₂₁ H ₂₁ Br ₂ P	C ₂₅ H ₂₁ Br ₂ OP
<i>M</i>	464,17	528,21
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	11,1690(4)	9,1189(3)
<i>b</i> , Å	10,1561(2)	10,0544(3)
<i>c</i> , Å	17,5963(6)	24,2296(7)
α , град.	90,00	90,00
β , град.	104,957(3)	95,732(3)
γ , град.	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1928,38(10)	2210,39(12)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,599	1,587
μ , мм ⁻¹	4,286	3,754
<i>F</i> (000)	928,0	1056,0
Размер кристалла, мм	0,51×0,23×0,14	0,35×0,26×0,18
Область сбора данных по 2 θ , град.	4,68–57	4,64–57
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Измерено отражений	7693	8157
Независимых отражений	4783	5416
Переменных уточнения	217	273
<i>GOOF</i>	1,011	1,061
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0441, <i>wR</i> ₂ = 0,1006	<i>R</i> ₁ = 0,0810, <i>wR</i> ₂ = 0,2433
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0638, <i>wR</i> ₂ = 0,1114	<i>R</i> ₁ = 0,1215, <i>wR</i> ₂ = 0,2807
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1,75/-1,14	1,57/-2,28

Обсуждение результатов

Показано, что структуры бромидов бромпропилтрифенилфосфония (**1**) и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония (**2**) состоят из катионов алкилтрифенилфосфония и бром-анионов (рис. 1, 2). В катионах **1** и **2** атомы фосфора имеют тетрагональную координацию, углы СРС в которых изменялись в интервале 106,95(14)–111,08(15)° и 107,3(3)–112,6(3)°, длины связей Р–С составляли 1,791(3)–1,797(3) Å и 1,791(6)–1,806(6) Å соответственно, что несколько ниже суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров [25].

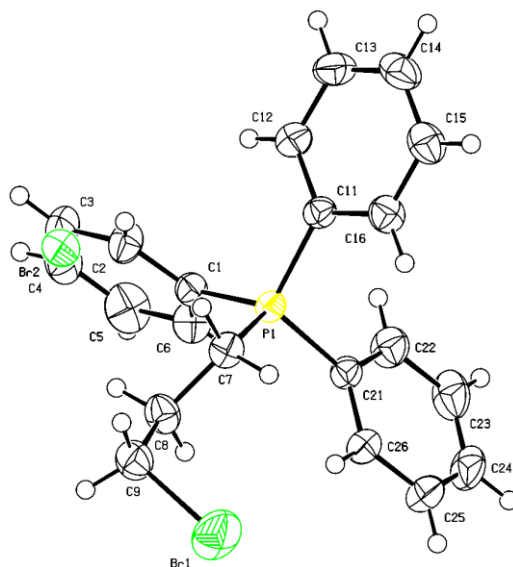


Рис. 1. Строение комплекса 1

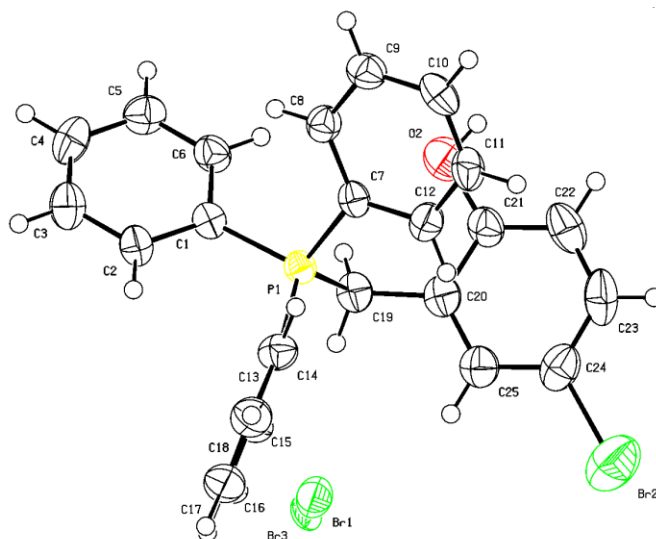


Рис. 2. Строение комплекса 2

Расстояния С–Вг в **1** и **2** составляли 1,934(4) и 1,874(8) Å соответственно, другие геометрические параметры комплексов близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора [26].

Заключение

Таким образом, бромиды бромпропилтрифенилфосфония (**1**) и 2-гидрокси,5-бромбензилтрифенилфосфония (**2**) имеют ионную структуру с тетрагональной координацией атомов фосфора в катионах тетраорганилфосфония. Структурные характеристики комплексов **1** и **2** близки к наблюдаемым в аналогичных соединениях фосфора.

Список источников

1. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 276 с.
2. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия. Т. 5. Соединения фосфора и серы. М.: Химия, 1983. 720 с.
3. Wittig G., Geissler G. // Ann. 1953. Bd. 580. S. 44.
4. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Григорьева И.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 10. С. 2234.

5. Razuvayev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99, No. 1. P. 93.
6. Зыкова А.Р. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 4. С. 5.
7. Лебедев В.А., Бочкова Р.И., Кузьмин Э.А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 1. С. 91.
8. Шарутин В.В., Бычков В.Т., Лебедев В.А. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 2. С. 325.
9. Шарутин В.В. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58, № 10. С. 2305.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // J. Gen. Chem. 2009. V. 79, No. 1. P. 80. DOI: 10.1134/S1070363209010125
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Губанова Ю.О. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139
12. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
13. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 3. С. 40. DOI: 10.14529/chem190305
14. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem210201
15. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 89. DOI: 10.14529/chem240302
16. Шарутин В.В., Слепухин П.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 185. DOI: 10.14529/chem260116
17. Андреев П.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 1. С. 43. DOI: 10.14529/chem180105
18. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Кункурдонова Б.Б. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 10. С. 73. EDN: NCYUMOT
19. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Кункурдонова Б.Б. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57, № 1. С. 63. EDN: OOWPAJ
20. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 5. DOI: 10.14529/chem210301
21. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Гуцин А.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 5. С. 81. EDN: PCFIRR
22. 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
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
24. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64, P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930
25. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPIJG
26. Cambridge Crystallographic Data Center. 2023 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, руководитель группы РСА, Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник, научная лаборатория медицинской химии и перспективных органических материалов, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Статья поступила в редакцию 26 января 2026 г.

The article was submitted 26 January 2026.