

Химия элементоорганических соединений

УДК 546.185

DOI: 10.14529/chem180105

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГИДРАТА ИОДИДА ЭТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PEt}]\text{I} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

П.В. Андреев¹, В.В. Шарутин², О.К. Шарутина²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием хлорида этилтрифенилфосфония с иодистым калием в воде синтезирован гидрат иодида этилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PEt}]\text{I} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, строение которого установлено методом РСА.

Ключевые слова: гидрат, иодид, этилтрифенилфосфоний, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В настоящее время известно более 10 структурно охарактеризованных иодидов трифенилалкилфосфония; значительно меньшим числом представлены иодиды, содержащие в кристалле сольватные молекулы растворителя [1]. Гидраты кристаллов иодидов трифенилалкилфосфония к настоящему времени неизвестны.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PEt}]^+\text{I}^- \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (1). К раствору 166 мг (1,000 ммоль) иодида калия в 5 мл воды прибавляли 326 мг (1,000 ммоль) хлорида этилтрифенилфосфония в 5 мл воды. Выпавшие в осадок бесцветные кристаллы фильтровали, промывали водой и сушили. Получили 410 мг (94 %) гидрата иодида этилтрифенилфосфония с т. пл. 165 °С. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3547, 3464, 3049, 3007, 2924, 2885, 1988, 1915, 1836, 1780, 1691, 1585, 1485, 1452, 1436, 1409, 1384, 1342, 1315, 1263, 1238, 1190, 1163, 1112, 1033, 1012, 997, 862, 756, 736, 723, 690, 667, 615, 532, 507, 487, 457, 430. Найдено, %: С 55,13; Н 4,51. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{IO}_{0,5}\text{P}$. Вычислено, %: С 56,21; Н 4,92.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке КВг в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur GeminiS фирмы Oxford Diffraction (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программы *CrysAlisPro* [2]. Определение и уточнение атомной структуры кристаллов выполнено в комплексе программ *SHELX* [3] с использованием программы *SHELXL* [4]. Структура соединения **1** определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ ($1,5U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для метильных фрагментов). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома фосфора – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1554538, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Химия элементоорганических соединений

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединения 1

Параметр	Значение
M	424,82
Сингония	Моноклинная
T, K	293(2)
Пр. группа	$P 2_1/c$
$a, \text{Å}$	10,8054(2)
$b, \text{Å}$	14,2764(3)
$c, \text{Å}$	12,9748(3)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	102,677(2)
$\gamma, ^\circ$	90
$V, \text{Å}^3$	1952,73(7)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,445
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,72
$F(000)$	847
Размер кристалла, мм	$0,209 \times 0,172 \times 0,116$
Область сбора данных по 2θ , град	3,371 – 30,508
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$ $-20 \leq k \leq 20$ $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	38696
Независимых отражений	5964
R_{int}	0404
Число уточняемых параметров	299
$GOOF$	1,13
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0348$ $wR_2 = 0,076$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0439$ $wR_2 = 0,0803$
Остаточная электронная плотность (min/max), Э/Å^3	-0,523 / 0,777

Таблица 2
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре соединения 1

Связь	Длина, Å	Угол	$\omega, ^\circ$
C(1)–P(1)	1,7996(19)	C(21)P(1)C(7)	110,50(11)
C(7)–P(1)	1,798(2)	C(21)P(1)C(11)	110,75(10)
C(11)–P(1)	1,799(2)	C(7)P(1)C(11)	108,34(10)
C(21)–P(1)	1,792(2)	C(21)P(1)C(1)	107,32(9)
		C(7)P(1)C(1)	108,94(10)
		C(11)P(1)C(1)	110,99(10)

Обсуждение результатов

Известно, что иодиды тетраорганилфосфония, -стибония и -висмутония с донорами атомов иода образуют комплексы ионного строения с полиядерными анионами [5, 6] либо с набором простых анионов, например, иод-анионов и трииодид-анионов [7].

Согласно данным РСА, кристалл **1** состоит из катионов трифенилэтилфосфония, анионов иода и молекул воды. Координация атома фосфора P(1) в катионе близка к тетраэдрической, углы СРС отличаются от идеальных не более чем на 2° . В независимом фрагменте содержится один

катион $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]^+$, один анион $[\text{I}]^-$ и в среднем 0,37 молекул воды (рис. 1). Упаковка молекул в кристалле образует каналную структуру. В каналах, образованных каркасом катионов соединения **1** вдоль направления $[001]$, располагаются молекулы воды и анионы йода (рис. 2).

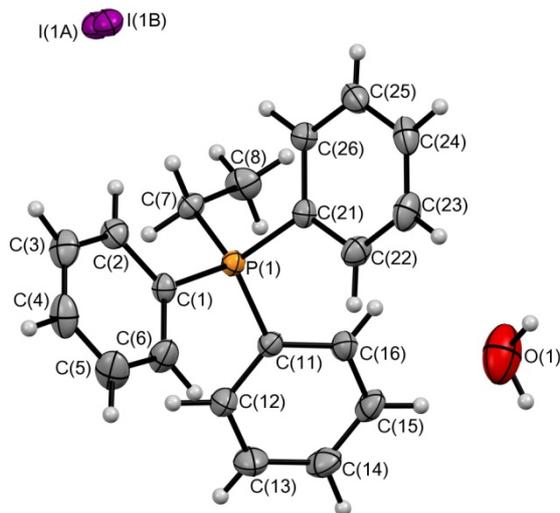


Рис. 1. Симметрично-независимый фрагмент атомной структуры кристалла **1**

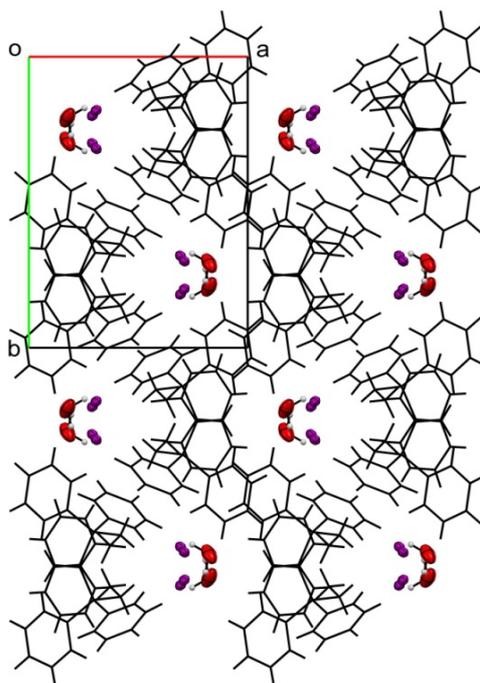


Рис. 2. Схема каналной структуры в кристалле соединения **1**

При этом положение йода в элементарной ячейке статистически разупорядочено между двумя близкими ($0,45 \text{ \AA}$) позициями, молекула воды замещает свою позицию в кристалле лишь на 37 %.

Выводы

Таким образом, из хлорида этилтрифенилфосфония и иодистого калия в воде синтезирован гидрат иодида этилтрифенилфосфония, строение которого установлено методом РСА.

Литература

1. The Cambridge Structural Database / C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot and S.C. Ward // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. – 2016. – V. 72, no. 2. – P. 171–179. DOI: 10.1107/S2052520616003954.
2. CrysAlisPro 1.171.39.6b (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).
3. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX // Acta Cryst. – 2008. – V. A64. – P. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
4. Hübschle, C.B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL / C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich // Journal of Applied Crystallography – 2011. – V. 44. – P. 1281–1284. DOI: 10.1107/S0021889811043202.
5. Adonin, S.A. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties / S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 312. – P. 1–21. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.010.
6. Синтез и строение комплексов висмута $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.М. Хисамов, В.С. Сенчуриин // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 782–793.
7. Кристаллическая структура иодида трифениламилфосфония и тетраиодида трифениламилфосфония: $[\text{PH}_3\text{AMP}]\text{I}$, $[\text{PH}_3\text{AMP}]_2\text{I}_4$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина, Б.Б. Кункуринова // Журн. неорган. химии. – 2012. – V. 57, № 1. – P. 63–67.

Андреев Павел Валерьевич – ассистент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23А. E-mail: andreev@phys.unn.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Поступила в редакцию 8 октября 2017 г.

DOI: 10.14529/chem180105

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ETHYL TRIPHENYL PHOSPHONIUM IODIDE $[\text{Ph}_3\text{PEt}]\text{I} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

P.V. Andreev¹, Andreev@phys.unn.ru

V.V. Sharutin², vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina², sharutinao@mail.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of ethyl triphenyl phosphonium with potassium iodide in water has led to synthesis of ethyl triphenyl phosphonium iodide $[\text{Ph}_3\text{PEt}]\text{I} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, whose structure has been established by the X-ray diffraction method.

Keywords: hydrate, iodide, ethyl triphenyl phosphonium, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. [The Cambridge Structural Database]. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2016, vol. 72, no. 2, pp. 171–179.
2. CrysAlisPro 1.171.39.6b (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).
3. Sheldrick G.M., [A short history of SHELX]. *Acta Cryst. A*, 2008, vol. 64, pp. 112–122.
4. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. [ShelXle: a Qt Graphical User Interface for SHELXL]. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, vol. 44, pp. 1281–1284.
5. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. [Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties]. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, no. 312, pp. 1–21.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., Senchurin V.S. [Bismuth Complexes $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_2^+$ $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ and $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$: Synthesis and Structure]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 766–776. DOI: 10.1134/S0036023617060201.
7. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B. [Crystal Structures of Triphenylamylphosphonium Iodide $[\text{Ph}_3\text{A}_m\text{P}]\text{I}_4$ and Triphenylamylphosphonium Tetraiodide $[\text{Ph}_3\text{A}_m\text{P}]\text{I}_4$]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 1, pp. 57–61. DOI: 10.1134/S0036023612010214.

Received 8 October 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Андреев, П.В. Синтез и строение гидрата иодида
этилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PEt}]\text{I} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ / П.В. Андреев,
В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ.
Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 43–47. DOI:
10.14529/chem180105

FOR CITATION

Andreev P.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis
and Structure of Ethyl Triphenyl Phosphonium Iodide
 $[\text{Ph}_3\text{PEt}]\text{I} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. *Bulletin of the South Ural State
University. Ser. Chemistry.* 2018, vol. 10, no. 1, pp. 43–47. (in
Russ.). DOI: 10.14529/chem180105