

РЕАКЦИИ ПЕНТАФЕНИЛФОСФОРА С 2,6-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТАМИ

О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.В. Рыбакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием пентафенилфосфора с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами (мольное соотношение 2:1 и 1:1) в растворе ароматического углеводорода (бензол или толуол, запаянная ампула, 0,5 часа, 60 °С) синтезированы карбоксилаты тетрафенилфосфония в форме сольватов с растворителем $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-2,6]^- \cdot \text{PhH}$ (**1**) и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]^{2-} \cdot \text{ToIH}$ (**2**). Соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и РСА. По данным РСА, кристаллы карбоксилатов тетрафенилфосфония **1** и **2** сформированы из тетраэдрических катионов $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ (углы СРС 106,4(3)–113,5(3)° (**1**), 107,8(2)–111,5(2)° (**2**), расстояния Р–С 1,771(6)–1,809(6) Å в **1**, 1,791(4)–1,804(4) Å в **2**), однозарядных (**1**) или двухзарядных (**2**) карбоксилатных анионов и молекул сольватного арена. В кристалле соединения **1** присутствуют по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов (*a*, *b*). Анионы в соединении **2** центросимметричны. В карбоксилат-анионах связи С–О выровнены (1,263(9), 1,273(9) Å **1a**, 1,24(1), 1,257(9) Å **1b**, 1,254(6), 1,272(5) Å **2**), углы при карбоксильном атоме углерода ОСО близки к теоретическому значению 120°. В анионах **1** имеют место внутримолекулярные водородные связи О–Н…О–С между атомами кислорода карбоксильной группы и *орто*-гидроксильными группами (расстояния Н…О 1,73–2,03 Å, О…О 2,450(8)–2,484(8) Å). Структурная организация в кристаллах обусловлена слабыми водородными связями типа С–Н…О с участием карбоксилатных групп и атомов кислорода гидроксильных групп (в кристалле **1**). В комплексе **2** наблюдаются короткие контакты карбоксилатных атомов кислорода с атомом водорода метильной группы сольватированной молекулы толуола.

Ключевые слова: пентафенилфосфор, 2,6-диоксibenзойная, янтарная, кислота, карбоксилаты тетрафенилфосфония, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В литературе описаны методы получения и особенности строения органических соединений пятиковалентного фосфора [1–10]. Значительно меньше изучена реакционная способность таких соединений. Например, известны реакции пентафенилфосфора со спиртами, оксидами неметаллов и кислотами, протекающие с отщеплением фенильных лигандов от атома фосфора [10–12]. Кроме того, описаны способы получения карбоксилатов тетрафенилфосфония взаимодействием галогенидов тетрафенилфосфония с различными кислотами [13, 14] либо с солями кислот [15, 16]. Цианоформат тетрафенилфосфония был получен при обработке углекислым газом концентрированного раствора $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ [17]. Изучены комплексы, в состав которых кроме катионов тетрафенилфосфония входят карбоксилат-анионы, содержащие атомы переходных металлов [18–20]. На примере реакции трифторацетата трифенилфосфония с производным хинона осуществлен синтез карбоксилата 2,5,3,6-замещенного фенил(трифенил)фосфония [21].

Следует отметить, что полифункциональные карбоновые кислоты реагируют с солями фосфония не всегда однозначно. Так, при наличии сульфогруппы в составе карбоновой кислоты ожидаемо карбоксильная группа не принимает участия в реакции [12, 22]. Однако продуктом взаимодействия бромидов тетрафенилфосфония с оксалатом серебра в мольном соотношении 2:1 является гидрооксалат тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{HC}_2\text{O}_4]^-$, который, по мнению авторов, образуется в результате гидролиза оксалата тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ [16]. 2-гидроксиизофталевая кислота реагирует с бромидом тетрафенилфосфония как замещенный фенол, образуя фенолят тетрафенилфосфония [14].

В настоящей работе нами изучены реакции пентафенилфосфора с полифункциональными кислотами (2,6-дигидроксibenзойной и янтарной) и установлено строение выделенных продуктов методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Синтез сольвата 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония с бензолом $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}]^- \text{PhH}$ (**1**). Смесь 0,200 г (0,44 ммоль) сольвата пентафенилфосфора с бензолом ($\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$) и 0,134 г (0,44 ммоль) 2,6-дигидроксibenзойной кислоты в 5 мл бензола выдерживали в стеклянной запаянной ампуле 0,5 ч при 60 °С, охлаждали. После вскрытия ампулы медленно концентрировали раствор до объема 1 мл. Образовавшиеся светло-желтые кристаллы фильтровали и сушили. Выход 0,198 г (85 %), т. пл. 148 °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3556, 3482, 3418, 1643, 1618, 1128, 789, 735, 696, 623, 473.

Синтез сольвата сукцината бис(тетрафенилфосфония) с толуолом $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]^{2-} \cdot 2\text{ТолН}$ (**2**). Смесь 0,200 г (0,44 ммоль) сольвата пентафенилфосфора с бензолом ($\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$) и 0,051 г (0,22 ммоль) янтарной кислоты в 5 мл толуола выдерживали в стеклянной ампуле 0,5 ч при 60 °С, охлаждали. После вскрытия ампулы медленно концентрировали раствор до объема 1 мл. Образовавшиеся бесцветные кристаллы фильтровали и сушили. Выход 0,280 г (76 %), т. пл. 204 °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3522, 3450, 3266, 2924, 2851, 1630, 1586, 1433, 1360, 1317, 1105, 993, 762, 727, 694, 527.

ИК-спектры соединений **1**, **2** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках КВг в области 4000–400 cm^{-1} .

РСА кристаллов **1**, **2** 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 [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [24] и OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1**, **2** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

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

Параметр	Значение	
	1	2
<i>M</i>	1063,07	489,54
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	10,945(13)	10,636(8)
<i>b</i> , Å	13,681(14)	19,849(15)
<i>c</i> , Å	19,68(2)	12,410(10)
α , град.	99,82(6)	90,00
β , град.	105,34(4)	94,01(4)
γ , град.	91,78(6)	90,00
<i>V</i> , Å^3	2792(5)	2614(3)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см^3	1,265	1,244
μ , мм^{-1}	0,136	0,134
<i>F</i> (000)	1116,0	1036,0
Размер кристалла, мм	$0,16 \times 0,12 \times 0,07$	$0,46 \times 0,21 \times 0,21$
Область сбора данных по 2θ , град.	3,88–59,08	6,38 – 50,04
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -27 \leq l \leq 27$	$-12 \leq h \leq 12, -23 \leq k \leq 23, -14 \leq l \leq 14$
Измерено отражений	101169	25481
Независимых отражений	15223 ($R_{\text{int}} = 0,3125$)	4593 ($R_{\text{int}} = 0,1635$)
Переменных уточнения	707	327
<i>GOOF</i>	0,933	0,999
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1132,$ $wR_2 = 0,2956$	$R_1 = 0,0678,$ $wR_2 = 0,1628$

Параметр	Значение	
	1	2
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2878, wR_2 = 0,4300$	$R_1 = 0,1618, wR_2 = 0,2135$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,47/-0,72	0,42/-0,46

Таблица 2

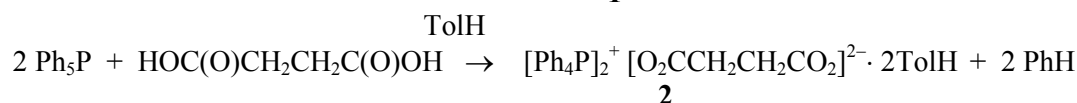
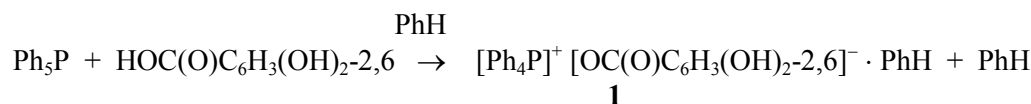
 Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах 1 и 2

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
1			
P(1)–C(1)	1,809(6)	C(21)P(1)C(1)	106,4(3)
P(1)–C(21)	1,776(6)	C(21)P(1)C(11)	110,2(3)
P(1)–C(11)	1,798(6)	C(11)P(1)C(1)	113,5(3)
P(1)–C(31)	1,771(6)	C(31)P(1)C(1)	109,0(3)
P(2)–C(51)	1,787(6)	C(31)P(1)C(21)	111,1(3)
P(2)–C(61)	1,803(6)	C(31)P(1)C(11)	106,7(3)
P(2)–C(41)	1,783(5)	C(51)P(2)C(61)	107,7(3)
P(2)–C(71)	1,784(6)	C(41)P(2)C(51)	111,5(3)
O(1)–C(97)	1,244(8)	C(41)P(2)C(61)	108,7(3)
O(2)–C(97)	1,256(8)	C(41)P(2)C(71)	108,0(2)
O(4)–C(92)	1,343(8)	C(71)P(2)C(51)	108,5(3)
O(3)–C(96)	1,363(8)	C(71)P(2)C(61)	112,5(3)
O(8)–C(82)	1,351(9)	O(1)C(97)O(2)	124,8(7)
O(6)–C(87)	1,273(9)	O(1)C(97)C(91)	119,1(7)
2			
P(1)–C(31)	1,801(4)	C(31)P(1)C(1)	109,9(2)
P(1)–C(11)	1,791(4)	C(11)P(1)C(31)	111,5(2)
P(1)–C(1)	1,804(4)	C(11)P(1)C(1)	107,8(2)
P(1)–C(21)	1,795(5)	C(11)P(1)C(21)	110,3(2)
O(1)–C(7)	1,254(6)	C(21)P(1)C(31)	108,5(2)
O(2)–C(7)	1,272(5)	C(21)P(1)C(1)	108,8(2)
C(8)–C(7)	1,515(7)	O(1)C(7)O(2)	122,9(5)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1849657 (1), № 1849663 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Нами установлено, что дефенилирование пентафенилфосфора 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами независимо от соотношения исходных реагентов в растворе бензола или толуола приводит к практически количественному образованию карбоксилатов тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}]^- \cdot \text{PhH}$ (1) и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]^{2-} \cdot \text{TolH}$ (2):



Соединения 1 и 2 представляют собой растворимые в ароматических углеводородах, тетрагидрофуране и диоксане бесцветные кристаллические вещества, выделенные из реакционной смеси с выходом 85 и 76 % соответственно.

По данным РСА, карбоксилаты тетрафенилфосфония **1**, **2** являются соединениями ионного типа, которые кристаллизуются из бензола и толуола в виде сольватов. В кристалле соединения **1** присутствуют по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов (**а**, **б**).

Катионы тетрафенилфосфония имеют мало искаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1, 2). Валентные углы СРС изменяются в интервалах 106,4(3)°–113,5(3)° (**1а**), 107,7(3)°–112,5(3)° (**1б**), 107,8(2)°–111,5(2)° (**2**). Расстояния Р–С равны 1,771(6)–1,809(6) Å (**1а**), 1,783(5)–1,803(5) Å (**1б**), 1,791(4)–1,804(4) Å (**2**).

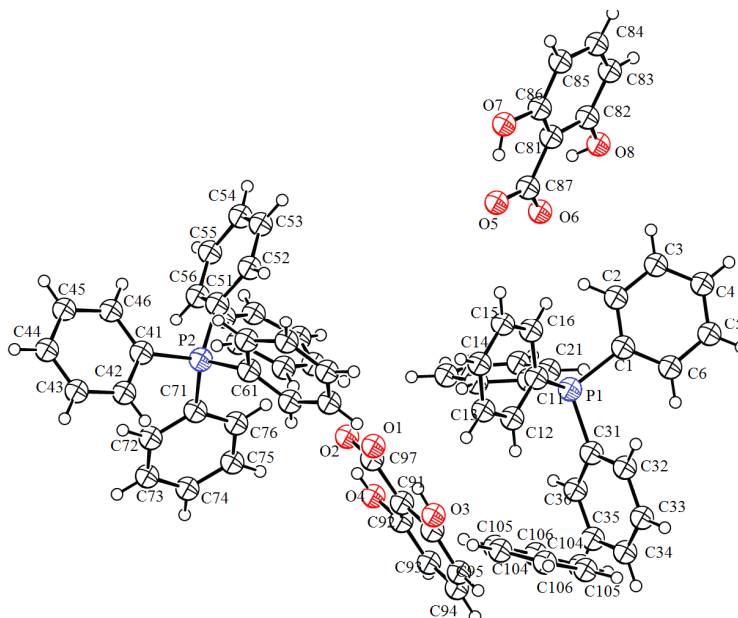


Рис. 1. Строение сольвата 2,6-дигидроксибензоата тетрафенилфосфония с бензолом $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-2,6]^- \cdot \text{PhH}$ (**1**)

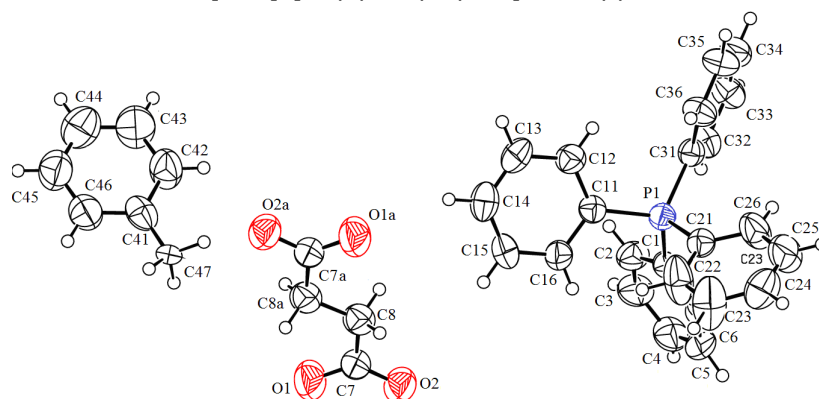


Рис. 2. Строение сольвата сукцината бис(тетрафенилфосфония) с толуолом $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]^{2-} \cdot 2 \text{ TolH}$ (**2**)

В анионах **1 а**, **б** плоскости бензольных колец и карбоксильных групп практически совпадают (углы между соответствующими плоскостями составляют 1,53° и 1,76° соответственно). Сукцинат-дианион в кристалле **2** является центросимметричным, центр симметрии располагается на середине связи С(8)–С(8а).

В карбоксилат-анионах **1** и **2** связи С–О практически выровнены: С(87)–О(5) 1,263(9) Å, С(87)–О(6) 1,273(9) Å (**1а**), С(97)–О(1) 1,24(1) Å, С(97)–О(2) 1,257(9) Å (**1б**), С(7)–О(1) 1,254(6) Å, С(7)–О(2) 1,272(5) Å (**2**). Валентные углы при карбоксильных атомах углерода О(1)С(97)О(2), О(5)С(87)О(6) (**1 а, б**) и О(1)С(7)О(2) (**2**) равны 125,7(7)°, 124,8(7)°, 122,9(5)° соответственно.

Химия элементоорганических соединений

В анионах **1 а**, **б** ожидаемо имеют место внутримолекулярные водородные связи между атомами кислорода карбоксильной группы и *орто*-гидроксильными группами со следующими параметрами: H(3)⋯O(1) 1,75 Å, H(4)⋯O(2) 1,73 Å, H(7)⋯O(5) 1,74 Å, H(8)⋯O(6) 2,03 Å. Отметим, что аналогичное расстояние в остатке салициловой кислоты молекулы салицилата тетрафенилсурьмы равно 1,82 Å [26].

Формирование кристаллических структур **1** и **2** обусловлено, в основном, слабыми водородными связями типа C–H⋯O с участием карбоксилатных групп и кислорода гидроксильных групп (в кристалле соединения **1**). Короткие (опорные) контакты в кристалле **1** представлены на проекции вдоль оси *a* на рис. 3. В комплексе **2** имеет место наличие короткого контакта карбоксилатных атомов кислорода с атомом водорода метильной группы сольватированной молекулы толуола (рис. 4), при этом расстояние O(2)⋯H(47) составляет 1,59 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов [27].

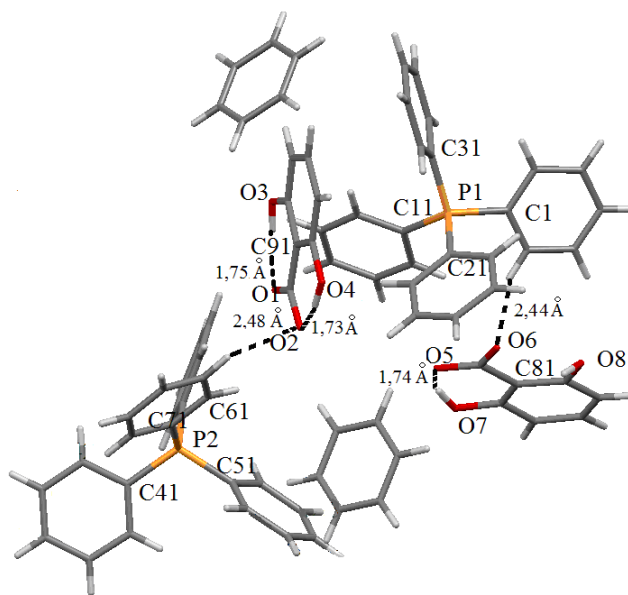


Рис. 3. Короткие (опорные) контакты в кристалле комплекса **1**

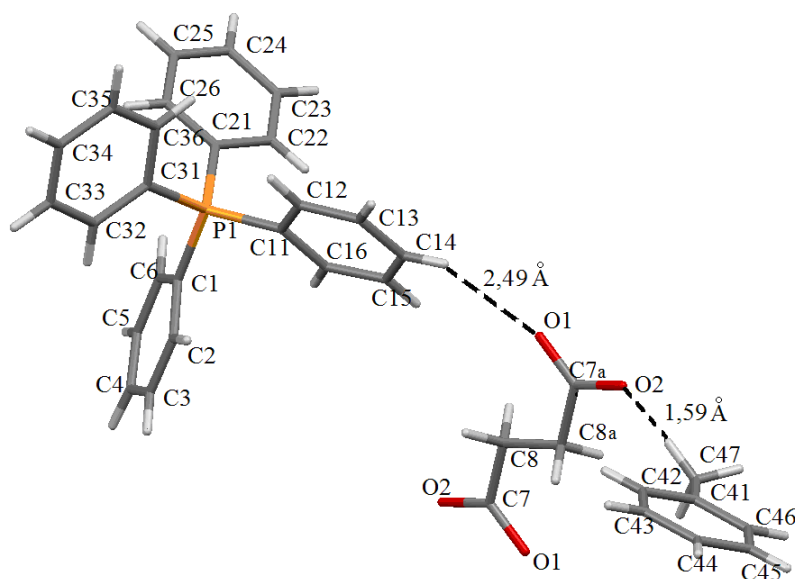


Рис. 4. Короткие (опорные) контакты в кристалле комплекса **2**

Выводы

Таким образом, в реакции пентафенилфосфора с янтарной кислотой независимо от мольного соотношения реагентов участвуют обе карбоксильных группы. Гидроксигруппы 2,6-дигидроксibenзойной кислоты остаются инертными даже при избытке пентафенилфосфора в реакционной среде. 2,6-Дигидроксibenзоат тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-2,6]^- \cdot \text{PhH}$ и сукцинат бис(тетрафенилфосфония) $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]^{2-} \cdot \text{ToIH}$ в кристаллах имеют ионное строение.

Литература

1. Wheatley, P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus / P.J. Wheatley // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 2206–2222.
2. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules / W.-Ch. Chen, W.-Ch. Shih, T. Jurca et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 12830–12836.
3. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16. An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl bis(2,2'-biphenylene)-spiroposphoranes / D.W. Allen, L.A. March, I.W. Nowell et al. // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 1983. – Bd. 38. – P. 465–469.
4. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate / N.A. Barnes, S.M. Godfrey, R.T.A. Halton et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 1272–1275.
5. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes / U. Monkowius, N.W. Mitzel, A. Schier et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 6126–6132.
6. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles / J. Ruiz, F. Marquínez, V. Riera et al. // *Chem.-Eur. J.* – 2002. – V. 8. – P. 3872–3878.
7. Muller, G. Crystal and Molecular Structure of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 0.5 \text{ THF}$ / G. Muller, U. J. Bildmann // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 2004. – Bd. 59, № 11–12. – P. 1411–1414.
8. Day, R.O. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of Bis(2,2'-biphenylene)phosphorane / R.O. Day, S. Husebye, R.R. Holmes // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – P. 3616–3622.
9. A Facile Access to $\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholes / H.J. Bestmann, H.P. Oechsner, C. Egerer-Sieber et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – P. 2017–2020.
10. Термолиз пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, В.А. Лебедев и др. // *Журн. общ. химии.* – 1986. – Т. 56, № 2. – С. 325–328.
11. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of PV and SbV / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // *J. Organometal. Chem.* – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106.
12. Карбоксилаты и сульфونات тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, Е.А. Бояркина // *Журнал общей химии.* – 2009. – Т. 79. – С. 80–89.
13. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate / G.-D. Yang, J.-C. Dai, W.-S. Wu et al. // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2007. – V. E63. – P. o1010–o1011.
14. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization / S. Bawa, M.L. Cole, P. Dubois et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2004. – V. 60. – P. 438–446.
15. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes With the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands / A.R. Paital, J. Zhan, R. Kim et al. // *Polyhedron.* – 2013. – V. 64. – P. 328–338.
16. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate / P.A.W. Dean, D.C. Craig, M.L. Scudder et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2008. – V. 64. – P. o243.
17. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofornate Ion / L.J. Murphy, K.N. Robertson, S.G. Harroun et al. // *Science.* – 2014. – V. 344. – P. 75–78.
18. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to *N*-Hydroxyiminodipropionic Acid / S.M. Harben, P.D. Smith, R.L. Beddoes et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – № 16. – P. 2777–2784.

19. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine / M. Chatterjee, B. Achari, S. Das et al. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 5424–5430.
20. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc–Terephthalate Polymeric Networks / Y.-X. Lian, G.-D. Yang, Z.-Y. Fu et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 3901–3909.
21. Взаимодействие 1,4-бензохинонов с Р-Н-фосфониевыми солями / Н.Р. Хасиятуллина, А.М. Вазыхова, Ю.К. Воронина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87, № 9. – P. 1451–1457.
22. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study / E. G. Ferrer, P. A. M. Williams, E. E. Castellano et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – V. 628. – P. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341.
26. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакусина и др. // *Журн. общ. химии.* – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1536–1541.
27. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорган. химии.* – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinaok@susu.ru.

Губанова Юлия Олеговна – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ulchic_7757@mail.ru

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru.

Поступила в редакцию 22 ноября 2018 г.

DOI: 10.14529/chem190108

REACTIONS OF PENTAPHENYLPHOSPHORUS WITH 2,6-DIHYDROXYBENZOIC AND SUCCINIC ACID

O.K. Sharutina, sharutinaok@susu.ru

Yu.O. Gubanova, ulchic_7757@mail.ru

A.V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetraphenylphosphonium carboxylates as solvates of $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2,6}]^- \times \text{PhH}$ (**1**) and $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]^{2-} \times \text{ToIH}$ (**2**) types were synthesized by the reactions of pentaphenylphosphorus with 2,6-dihydroxybenzoic and succinic acids at the mole ratio of 2:1 and 1:1, respectively. The reactions were accomplished by heating the benzene or toluene solutions of the mixture of compounds inside an evacuated glass ampoule at 60 °C for 0.5 hour. The structure of compounds was characterized by IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction study. According to X-ray diffraction data, the crystals of tetraphenylphosphonium carboxylates **1** and **2** consist of the $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ tetrahedral cations (the CPC angles are 106.4(3)–113.5(3)° (**1**), 107.8(2)–111.5(2)° (**2**), and the P-C bond lengths are 1.771(6)–1.809(6) Å (**1**), 1.791(4)–1.804(4) Å (**2**)), single charged (**1**) or double charged (**2**) carboxylate anions and solvate arene molecules. Two

types of crystallographically independent cations and anions (*a*, *b*) exist in crystals **1**. Anions of the compound **2** are centrosymmetric. In the carboxylate anions the C–O bonds are aligned (1.263(9), 1.273(9) Å **1a**, 1.24(1), 1.257(9) Å **1b**, 1.254(6), 1.272(5) Å **2**), and the OCO angles at the carboxyl carbon atom are close to the theoretical value of 120°. The anions **1** are characterized by the presence of intermolecular short contacts O–H...O–C between oxygen atoms of the carboxyl group and *o*-hydroxyl groups; the H...O and O...O distances are 1.73–2.03 Å and 2.450(8)–2.484(8) Å, respectively. Structural organization in the crystals is caused by weak hydrogen bonds of the C–H...O type between the carboxylate groups and oxygen atoms of the hydroxyl groups (in crystal **1**). Short contacts between the carboxylate oxygen atoms and a hydrogen atom of the methyl group of the solvated toluene molecule are observed in complex **2**.

Keywords: pentaphenylphosphorus, 2,6-dihydroxybenzoic acid, succinic acid, tetraphenylphosphonium carboxylates, X-ray diffraction study.

References

1. Wheatley P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus. *J. Chem. Soc.*, 1964, pp. 2206–2222. DOI: 10.1039/JR9640002206.
2. Chen W.-Ch., Shih W.-Ch., Jurca T., Zhao L., Andrada D.M., Peng Ch.-J., Chang Ch.-Ch., Liu Sh., Wang Yi-P., Wen Yuh-Sh., Yap G. P. A., Hsu Ch.-P., Frenking G., Ong T.-G. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, no. 36, pp. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
3. Allen D.W., March L.A., Nowell I.W., Tebby J.C. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16. An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl bis(2,2'-biphenylene)-spiroposphoranes. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 1983, bd. 38, pp. 465–469. DOI: 0340-5087/83/0400-0465/\$ 01.00/0.
4. Barnes N.A., Godfrey S.M., Halton R.T.A., Law S., Pritchard R.G. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, pp. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
5. Monkowius U., Mitzel N. W., Schier A., Schmidbaur H. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.
6. Ruiz J., Marquínez F., Riera V., Vivanco M., García-Granda S., Díaz M. R. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles. *Chem.-Eur. J.*, 2002, vol. 8, no. 17, pp. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
7. Muller G., Bildmann U.J. Crystal and Molecular Structure of P(C₆H₅)₅·0.5 THF. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 2004, bd. 59, no. 11–12, pp. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
8. Day R.O., Husebye S., Holmes R.R. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of Bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. *Inorg. Chem.*, 1980, vol. 19, no. 12, pp. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
9. Bestmann H.J., Oechsner H.P., Egerer-Sieber C., Hampel F. A Facile Access to $\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, vol. 34, no. 18, pp. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
10. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A. Pentaphenylantimony Thermolysis in the Presence of Carbon Dioxide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1986, vol. 56, no. 2, pp. 325–328. (in Russ.)
11. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of PV and SbV. *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 99, no. 1, pp. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.C., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 1, pp. 78–87. DOI: org/10.1134/S1070363209010125.
13. Yang G.-D., Dai J.-C., Wu W.-S., Lib H.-P., Liub G.-X. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Onlin.*, 2007, vol. E63, pp. o1010–o1011. DOI: 10.1107/S1600536807004163.
14. Bawa S., Cole M.L., Dubois P., Lalancette R.A., Thompson H.W. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2004, vol. 60, pp. 438–446. DOI: 10.1107/S0108768104012686.

15. Paital A.R., Zhan J., Kim R., Kampf J., Collins P., Coucouvanis D. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes with the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands. *Polyhedron*, 2013, vol. 64., pp. 328–338. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003.
16. Dean P.A.W., Craig D.C., Scudder M.L., Dance I.G. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, o243 p. DOI: 10.1107/S160053680706463X.
17. Murphy L.J., Robertson K.N., Harroun S.G., Brosseau Ch.L., Werner-Zwanziger U., Moilanen J., Tuononen H.M., Clyburne J.A.C. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofomate Ion. *Science*, 2014, vol. 344, pp. 75–78. DOI: 10.1126/science.1250808.
18. Harben S.M., Smith P.D., Beddoes R.L., Collison C.D. Garner. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to *N*-Hydroxyiminodipropionic Acid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1997, no. 16, pp. 2777–2784. DOI: 10.1039/A701015J.
19. Chatterjee M., Achari B., Das S., Banerjee R., Chakrabarti Ch., Dattagupta J.K., Banerjee S. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine. *Inorg. Chem.*, 1998, vol. 37, pp. 5424–5430. DOI: 10.1021/ic970577q.
20. Lian Y.-X., Yang G.-D., Fu Z.-Y., Wang X.-Li, Liu Li, Dai J.-C. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc–Terephthalate Polymeric Networks. *Inorg. Chim. Acta.*, 2009, vol. 362, pp. 3901–3909. DOI: 10.1016/j.ica.2009.05.009.
21. Khasiyatullina N.R., Vazykhova A.M., Voronina Yu.K., Mironov V.F. Reaction of 1,4-Benzoquinones with Ph-Phosphonium Salts. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 9, pp. 1934–1940. DOI: 10.1134/S1070363217090079.
22. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E., Carlos S., Piro O. E. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, vol. 628, pp. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
26. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reaction of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
27. Batsanov S.S. The Atomic Radii of the Elements. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 22 November 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутина, О.К. Реакции пентафенилфосфора с 2,6-дигидроксибензойной и янтарной кислотами / О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.В. Рыбакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 68–76. DOI: 10.14529/chem190108

FOR CITATION

Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Rybakova A.V. Reactions of Pentaphenylphosphorus with 2,6-Dihydroxybenzoic and Succinic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 68–76. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190108
