

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138.2:547.241:547.599.2

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРХЛОРАТА
(2,2-ДИМЕТИЛ-3-МЕТИЛИДЕННОРБОРНАН)ТРИЭТИЛФОСФОНИЯ© 2012 В.А. Загуменнов^{1*}, Н.А. Сизова¹, О.А. Лодочникова²,
И.А. Литвинов²¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань²Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Статья поступила 16 декабря 2010 г.

Методом РСА проведен анализ кристаллической структуры триэтилкамфенилфосфониевой соли, полученной при электрохимическом окислении триэтилфосфина в присутствии камфена.

Ключевые слова: РСА, фосфониевые соли, терпены, камфен, триэтилфосфоний, конгломератная кристаллизация.

Фосфониевые соли с камфеновым заместителем, получаемые электрохимическим способом [1, 2], благодаря потенциальному использованию в асимметрическом межфазном катализе привлекают внимание исследователей [3]. С целью получения более подробной информации о пространственном строении камфенилтриэтилфосфониевой соли были предприняты попытки получения чистых кристаллических образцов и проведен анализ их структуры методом РСА. Результаты исследований изложены в настоящей работе.

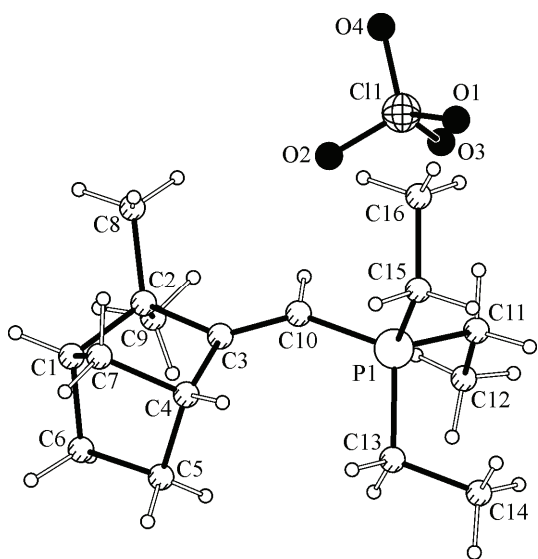
Экспериментальная часть. Условия препаративного электрохимического синтеза и хроматографического концентрирования перхлората (2,2-диметил-3-метиленноборнан)триэтилфосфония (**I**) описаны в работе [1]. При выращивании кристаллов 1,0 г хроматографической фракции с повышенным содержанием **I** (~75 %) растворяли при нагревании в 10 мл сухого метанола. При медленном остывании выделился белый кристаллический осадок, форма кристаллов игольчатая (0,2 г, $T_{пл} = 107—110$ °С).

Рентгеноструктурное исследование кристалла **I** проведено на дифрактометре Bruker SMART Apex II (графитовый монохроматор, $\lambda_{MoK_{\alpha}} = 0,71073$ Å). Проведен полуэмпирический учет поглощения программой SADABS [4]. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS [5]. Неводородные атомы уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [6]. Атомы водорода помещены в вычисленные положения и уточнены по модели "наездника". Все расчеты проведены с помощью программ WinGX [7] и APEX2 [8]. Рисунки выполнены с помощью программы PLATON [9].

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 804831, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллы соединения **I** ромбические. При 20 °С: $a = 7,7555(5)$, $b = 14,171(1)$, $c = 17,191(1)$ Å, $V = 1889,4(2)$ Å³, $Z = 4$, $d_{выч} = 1,24$ г/см³, пространственная группа $P2_12_12_1$, $\mu_{Mo} = 3,01$ см⁻¹. Измерены интенсивности 16012 отражений, 3459 из которых с $I \geq 2\sigma(I)$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0496$, $R_w = 0,1366$. Значение параметра Флэка 0,16(9).

* E-mail: zagum@ksu.ru



Геометрия катион-анионной пары в кристалле I

Обсуждение результатов. Структура соединения I расшифрована в пространственной группе $P2_12_12_1$. Учитывая использование в реакции рацемического камфена, мы наблюдаем конгломератную кристаллизацию этого соединения, что является интересным фактом. Абсолютная структура кристалла установлена достаточно точно, на что указывает значение параметра Флэка (см. Экспериментальную часть). Таким образом, в исследованном кристалле соединение I представлено 1(S) энантиомером.

Пространственное строение катион-анионной пары перхлората триэтилкамфенилфосфония показано на рисунке.

Анализ структуры I показал, что кратная связь камфена, несмотря на объемистый триэтилфосфониевый заместитель при атоме C10, не скручивается (торсионные углы $C^2C^3C^{10}P^1 = -177,6(2)^\circ$, $C^4-C^3-C^{10}-P^1 = 0,7(4)^\circ$) и не удлиняется (длина связи $C^3=C^{10} = 1,323(4) \text{ \AA}$). Влияние фосфониевой группы на параметры двойной связи проявляется менее отчетливо, чем в соединениях с другими акцепторными заместителями, как, например, в 10-(1-фенилтетразол-5-илтио-10-хлорометилкамфене II (торсионные углы $C^2C^3C^{10}P^1 = -172^\circ$, $C^4-C^3-C^{10}-P^1 = 4,4^\circ$, $C^3=C^{10} = 1,328 \text{ \AA}$) [10]. Стерические затруднения в I проявляются в увеличении валентных углов $C^3C^{10}P^1$ до $128,5(2)^\circ$ и $C^{10}C^3C^4$ до $131,1(2)^\circ$. Гемдиметильная группа и триэтилфосфониевый фрагмент расположены по разные стороны кратной связи (*транс*-конформация). В фосфониевой группе атом фосфора имеет тетраэдрическую координацию, вдоль связей $P^1-C(sp^3)$ наблюдается стерически выгодная скрещенная конформация. Длины связей $P^1-C(sp^3)$ в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы ($1,795(3) \text{ \AA}$ средн.), P^1-C^{10} — несколько меньше ($1,772(3) \text{ \AA}$). Геометрические параметры норборнанового фрагмента практически совпадают с такими для II [10], за исключением длин связей C^2-C^3 ($1,532 \text{ \AA}$ в I, $1,544 \text{ \AA}$ в II) и C^4-C^5 ($1,533 \text{ \AA}$ в I, $1,559 \text{ \AA}$ в II). Интересно, что если сравнивать геометрические параметры норборнанового кольца в I с характеристиками, найденными для соли камфанил(*трис*-гидроксиметил)фосфония III [11], то длины связи в этих соединениях практически совпадают в пределах ошибки измерений. Можно отметить, что триэтилфосфониевая группа менее искажает геометрию бицикла, чем тригидроксиметилфосфониевая — валентные углы связей $C^1C^2C^3$ и $C^2C^1C^6$ в I равны между собой (106°), тогда как в соединении III отличаются ($C^1C^2C^3 = 103^\circ$, $C^2C^1C^6 = 110^\circ$). Катионы и анионы связаны $C-H \dots O$ водородными связями с участием атомов кислорода перхлорат-аниона, атома водорода при кратной связи и атомов водорода метиленовых групп при атоме фосфора. Характеристики водородного связывания приведены в таблице.

Характеристики водородного связывания ионной пары
(перхлорат анион—катион триэтилкамфенилфосфония) в кристалле I

Связь	Симметрическое преобразование	Расстояние O—H, \AA	Расстояние C—H...O, \AA	Расстояние C...O, \AA	Угол $\angle C-H \dots O$, град.
$C^{10}-H^{10} \dots O^2$	$-1/2+x, 3/2-y, 1-z$	0,9300	2,4700	3,385(6)	169,00
$C^{11}-H^{11A} \dots O^1$	$-1/2+x, 3/2-y, 1-z$	0,9700	2,5100	3,465(6)	168,00
$C^{13}-H^{13B} \dots O^1$	$1/2+x, 3/2-y, 1-z$	0,9700	2,5400	3,482(5)	166,00
$C^{15}-H^{15A} \dots O^4$	$3/2-x, 2-y, -1/2+z$	0,9700	2,5300	3,455(5)	160,00

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загуменнов В.А., Сайфутдинов А.М., Никитин Е.В. и др. // Журн. общ. химия. – 2005. – **75**, № 10. – С. 1746. [Russ. Journal of Gen. Chem. – 2005. – **75**, N 10. – P. 1667].
2. Загуменнов В.А., Сизова Н.А., Никитин Е.В. // Журн. общ. химия. – 2009. – **79**, № 7. – С. 1116. [Russ. Journal of Gen. Chem. – 2009. – **79**. – N 7. – P. 1473.].
3. Кабачник М.И., Мастрюкова Т.А. Межфазный катализ в фосфорорганической химии. – Киев: Эдиториал УРСС, 2002.
4. *Sheldrick G.M.* SADABS. – Germany, University of Göttingen, 2004.
5. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Section A. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112.
6. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97. – Germany, University of Goettingen, 1997.
7. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**, N 4. – P. 837.
8. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Version 7.31A. – Bruker Advanced X-ray Solutions, BrukerAXS Inc., USA, Madison, Wisconsin, 2006.
9. *Spek A.L.* // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**, N 1. – P. 7.
10. Лодочникова О.А., Никитина Л.Е., Племенков В.В. и др. // Журн. орган. химия. – 1999. – **35**, № 2. – С. 248. [Russ. Journal of Org. Chem. – 1999. – **35**, N 2. – P. 229].
11. *Berrigan R.A., Russell D.K., Henderson W. et al.* // New J. Chem. – 2001. – **25**. – P. 322.