

УДК 539.26:547.81:547.815

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРХЛОРАТА (9Н-КСАНТЕН-9-ИЛ) И (4Н-ХРОМЕН-4-ИЛ) ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

А.Н. Утёнышев¹, В.В. Ткачёв^{1,2}, Н.С. Ткачёва¹, **А.А. Бумбер¹**¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: uten@icp.ac.ru

²Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

Статья поступила 14 октября 2015 г.

С доработки — 5 мая 2016 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование (РСИ) новых производных перхлората (9Н-ксантен-9-ил) и (4Н-хромен-4-ил) трифенилфосфония. Показано, что изменение молекулярной структуры, приводящее к изменению степени бензоаннелирования, не влияет на длину связи фосфор—углерод. Установлено, что перхлорат (2-фенил-4Н-хромен-4-ил) трифенилфосфония кристаллизуется в двух полиморфных модификациях.

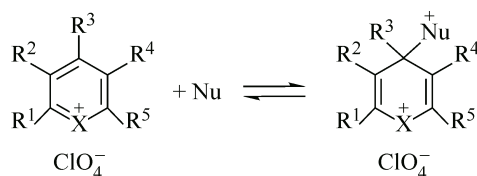
DOI: 10.15372/JSC20170116

Ключевые слова: рентгеноструктурное исследование, производные перхлората (9Н-ксантен-9-ил) и (4Н-хромен-4-ил) трифенилфосфония, полиморфы.

ВВЕДЕНИЕ

Продукты нуклеофильного присоединения — σ -аддукты встречаются в реакциях катионов гетероциклов — пиридиниевых, пирилеиных, тиопирилеиных и селенопирилеиных солей и их бензо- и ксантилиевых аналогов. К этим гетероароматическим системам присоединяются галоген- и гидроксил-анионы, трифенилфосфин, различные амины, кислород- и серосодержащие анионы и могут быть выделены пиранообразные продукты [1—7].

В работе [8] методами УФ, ЯМР ¹H спектроскопии, циклической вольтамперометрии и рентгеноструктурного анализа исследовалась реакция присоединения некоторых нуклеофилов к гетероциклическим катионам (1—8):



1: X=O, R2=R3=R4=H, R1=R5=Ph; 2: X=S, R2=R3=R4=H, R1=R5=Ph; 3: X=O, R3=R4=H, R5=Ph, R1+R2=(—CH=CH—)₂; 4: X=O, R3=H, R4=CH₃, R5=Ph, R1+R2=(—CH=CH—)₂; 5: X=O, R3=H, R1+R2=R4+R5=(—CH=CH—)₂; 6: X=S, R3=H, R1+R2=R4+R5=(—CH=CH—)₂; 7: X=Se, R3=H, R1+R2=R4+R5=(—CH=CH—)₂; 8: X=Te, R3=H, R1+R2=R4+R5=(—CH=CH—)₂

На ряде модельных систем показано, что процессы присоединения в ацетонитриле протекают обратимо. Наблюдается симбатность между силой электроноакцепторных свойств катиона, электронодонорных свойств нуклеофила и легкостью их взаимодействия. Чем легче восста-

навливается гетерокатион и легче окисляется нуклеофил, тем более прочно они связаны в соответствующие σ -аддукты и тем менее склонны к диссоциации. Поскольку потенциал восстановления сдвигается в анодную область, с увеличением степени бензоаннелирования катионов (5—8), происходит необратимое и количественное присоединение Cl, Br, OH, PPh₃ и P(OEt)₃. Образование подобных мейзенгеймеровских комплексов может быть использовано на практике [9, 10].

Определенную роль играют и факторы пространственного затруднения реакции: в катионе 2,6-дифенилпирилия перхлората (1) длина связи P—C равна 1,854 Å [11]. Очевидно заместители (атомы водорода) при углеродных атомах исходной молекулы препятствуют сближению с нуклеофилом PPh₃.

С целью выяснения влияния изменения степени бензоаннелирования катионов на величину связи P—C были проведены РСИ перечисленных соединений данного класса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РСИ соединений 1—3 проведены на монокристаллах на дифрактометре KM4 фирмы KUMA DIFFRACTION, Польша ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -сканирование). Кристаллографические данные и основные параметры уточнения представлены в таблице. Структуры расшифрованы

Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для соединений 1—3

| Характеристика | Исследуемые соединения | | | |
|--|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3a | 3b |
| Формула | $[\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{OP}]^+\text{ClO}_4^-$ | $[\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{OP}]^+\text{ClO}_4^-$ | $[\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{OP}]^+\text{ClO}_4^-$ | $[\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{OP}]^+\text{ClO}_4^-$ |
| M_r | 542,92 | 582,98 | 568,96 | 568,96 |
| Температура | 295(2) | 295(2) | 295(2) | 298(2) |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пр. группа | $P2_1/n$ | Cc | $P2_1/c$ | $P2_1/n$ |
| $a, \text{ \AA}$ | 11,850(2) | 10,217(2) | 10,689(2) | 13,493(2) |
| $b, \text{ \AA}$ | 15,576(3) | 15,647(3) | 18,175(3) | 12,907(2) |
| $c, \text{ \AA}$ | 14,205(3) | 18,304(4) | 14,614(2) | 16,484(2) |
| β , град. | 90,58(3) | 93,62(3) | 92,83(2) | 91,94(2) |
| Z | 4 | 4 | 4 | 4 |
| d_c , г/см ³ | 1,375 | 1,326 | 1,333 | 1,317 |
| V , Å ³ | 2621,8(9) | 2920,3(1) | 2835,6(8) | 2869,1(7) |
| μ , мм ⁻¹ | 0,247 | 0,227 | 0,232 | 0,230 |
| Форма кристалла, размер, мм | Призма, 0,30×0,21×0,18 | Призма, 0,17×0,16×0,06 | Призма, 0,35×0,31×0,24 | Призма, 0,38×0,36×0,34 |
| Измер. / независ. отражений | 4873 / 4636 | 2878 / 2664 | 5179 / 4970 | 5247 / 5020 |
| $I > 2\sigma(I)$ | 2971 | 2452 | 3828 | 4036 |
| Число уточн. параметров | 343 | 373 | 361 | 361 |
| Область скан., град. | 1,94—25,05 | 2,23—25,03 | 1,79—25,02 | 1,92—25,00 |
| GOOF | 1,053 | 1,046 | 1,129 | 1,080 |
| R -фактор по $F^2 > \sigma(F^2)$ | 0,0476 | 0,0604 | 0,0493 | 0,0369 |
| R -фактор по всем отражениям | 0,1010 | 0,0647 | 0,0649 | 0,0493 |
| wR_2 для всех отражений | 0,1438 | 0,1732 | 0,1517 | 0,1088 |
| Остаточная электр. плотность (min / max), e/Å ³ | -0,362 / 0,503 | -0,302 / 0,596 | -0,436 / 0,046 | -0,316 / 0,281 |
| Номер депонирования | 1423800 | 1423801 | 1423802 | 1423803 |

прямым методом [12]. Положения и температурные параметры неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным МНК. Положения атомов водорода выявлены из разностных синтезов и в дальнейшем уточнялись с наложением ограничений по модели "всадника" [13]. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [13].

CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в CCDC под номерами, указанными в таблице, и могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Расчеты энергии межмолекулярных взаимодействий сделаны с помощью программы RPLUTO [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид соединения **1** представлен на рис. 1.

В исследованных соединениях атом фосфора имеет тетраэдрическое строение. Величины валентных углов при атоме фосфора C21—P—C15, C21—P—C27, C15—P—C27, C21—P—C9, C15—P—C9, C27—P—C9 равны 109,52(13), 107,25(13), 112,25(13), 107,89(13), 108,50(12), 111,34(13)° соответственно. Расстояния между атомом фосфора и атомами углерода фенильных колец практически одинаковы: P—C21 1,792(3), P—C15 1,799(3), P—C27 1,800(3) Å. Длина связи P—C9 сильно отличается от аналогичных и составляет 1,860(3) Å. Общий вид соединения **2** представлен на рис. 2.

Величины валентных углов при атоме фосфора C18—P1—C24, C18—P1—C30, C24—P1—C30, C18—P1—C4, C24—P1—C4, C30—P1—C4 равны 109,9(3), 113,5(3), 103,9(2), 105,8(2), 112,7(3), 111,3(3)° соответственно. Расстояния между атомом фосфора и атомами углерода фенильных колец практически одинаковы: P1—C18 1,781(6), P1—C24 1,806(5), P1—C30 1,806(5) Å. Длина связи P1—C4 так же, как и в соединении **1**, сильно отличается от аналогичных и составляет 1,856(7) Å.

Соединения **3a** и **3b** представляют собой одно соединение. Общий вид соединений **3a** и **3b** представлен на рис. 3.

Величины валентных углов при атоме фосфора C17—P1—C29, C17—P1—C23, C29—P1—C23, C17—P1—C4, C29—P1—C4, C(23)—P1—C4 равны 112,94(11), 109,84(11), 106,42(11), 106,54(11), 110,60(11), 110,54(11)° в молекуле **3a** и 110,04(8), 111,10(8), 105,98(8), 107,09(8), 112,87(8), 109,82(8)° в молекуле **3b** соответственно. Расстояния между атомом фосфора и атомами углерода фенильных колец практически одинаковы для обеих молекул: P1—C17 1,792(2), P1—C29 1,796(2), P1—C23 1,801(2) Å (1,7902(16), 1,7920(16), 1,7975(17) Å — в соединении **3b**). Длина связи P1—C4 так же, как и в соединениях **1** и **2**, сильно отличается от аналогичных и составляет 1,858(2) Å для соединения **3a** и 1,8601(17) Å для соединения **3b**. Соединения **3a** и **3b** кристаллизуются в двух различных кристаллических системах с различным характером упаковки, одной моноклинной сингонии, но различных пространственных групп: в $P2_1/c$ — молекула **3a** и $P2_1/n$ — молекула **3b** (см. таблицу). Так как объем молекулы практически одинаковый в обеих кристаллических структурах, а по данным РСА объем элементарной ячейки **3a** несколько меньше объема элементарной ячейки **3b** (см. таблицу), то и плотность кристалла **3a** ($d_{\text{выч}} = 1,333 \text{ г/см}^3$) несколько больше по сравнению с аналогичной величиной для кристаллической формы **3b** ($d_{\text{выч}} = 1,317 \text{ г/см}^3$) соответственно, т.е. молекулы в кри-

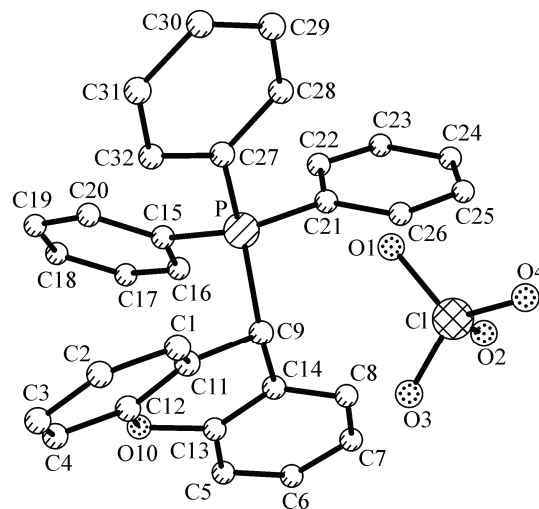


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1** (без атомов водорода)

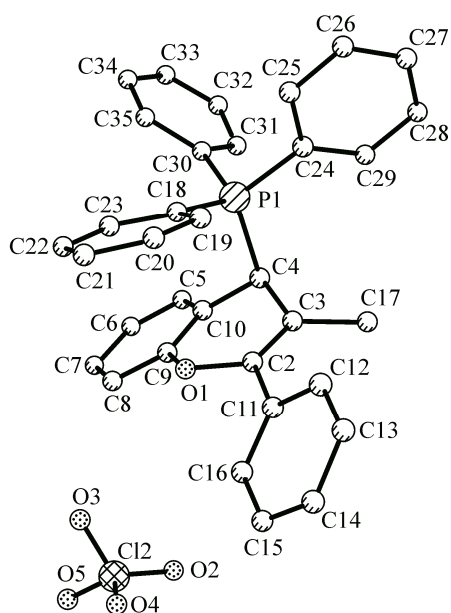


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **2**
(без атомов водорода)

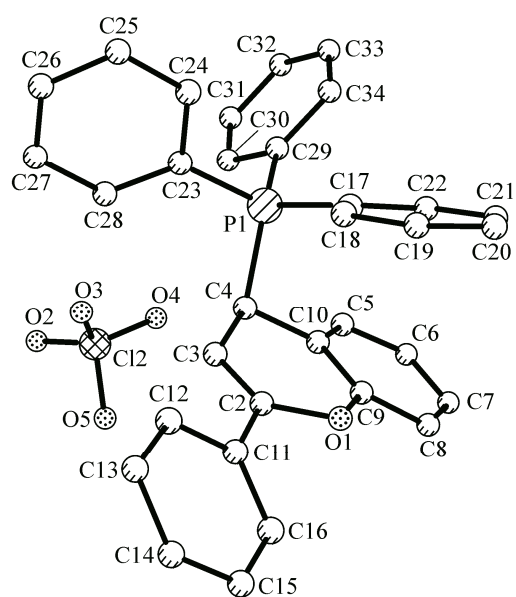


Рис. 3. Общий вид молекул соединений **3a** и **3b**
(без атомов водорода)

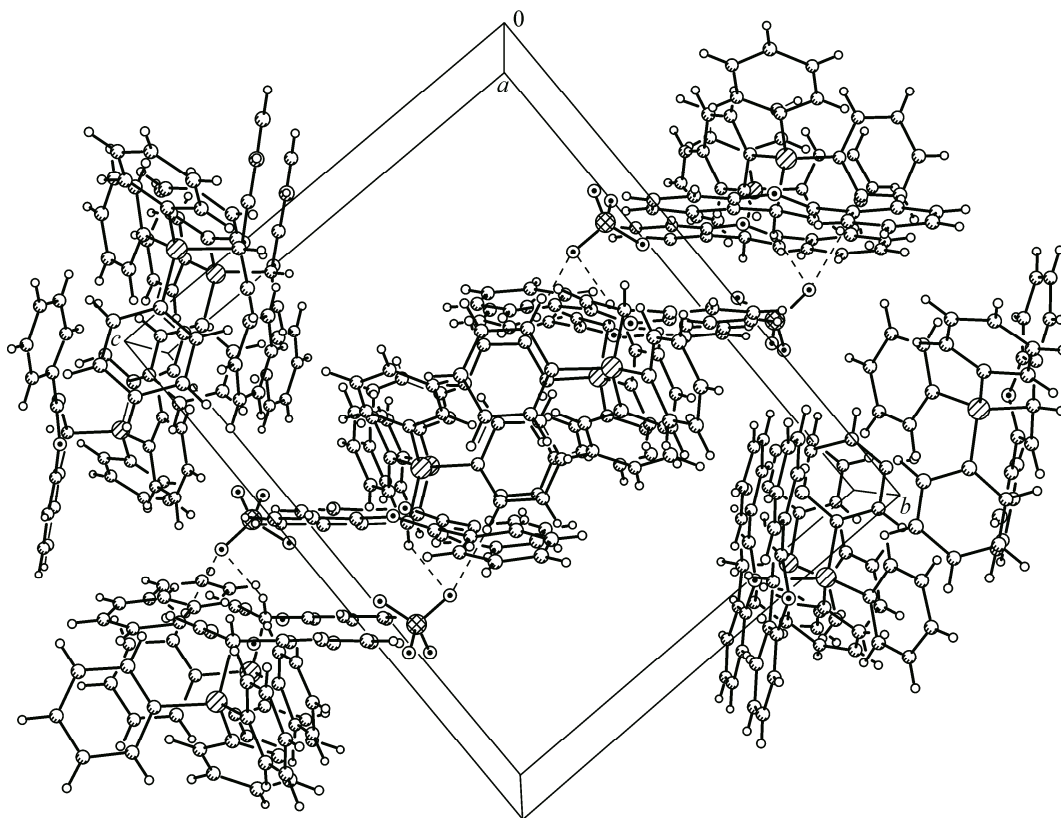


Рис. 4. Фрагмент кристаллической решетки **3a** (пространственная группа $P2_1/c$)

статке **3a** упакованы более плотно. В пользу этого говорит и общая энергия кристаллических структур. Для кристалла **3a** общая энергия межмолекулярных взаимодействий составляет 59,1 ккал/моль, а для кристалла **3b** — 58,1 ккал/моль. Рассмотрим характер кристаллической

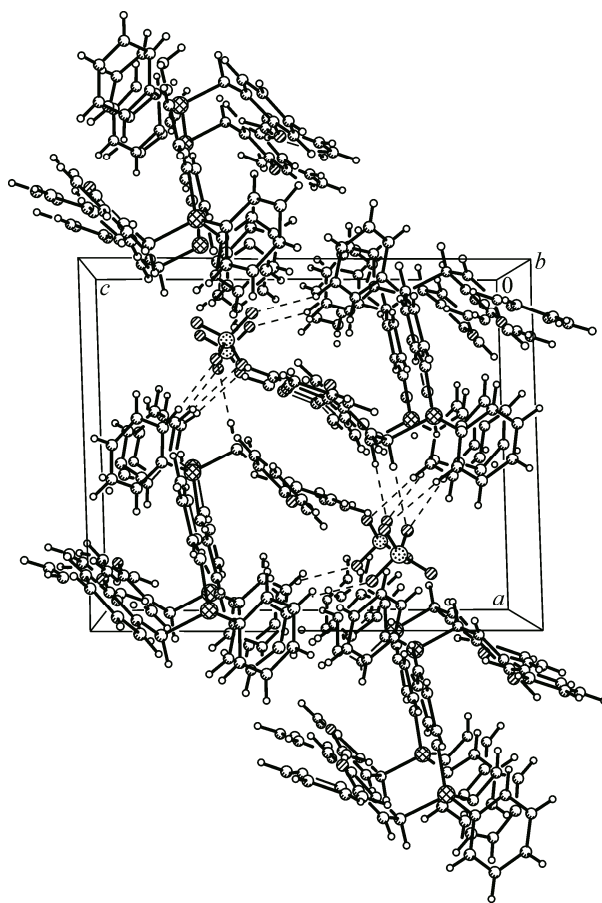


Рис. 5. Фрагмент кристаллической решетки кристалла **3b**
(пространственная группа $P2_1/n$)

упаковки в **3a** и **3b**, а также распределение парных межмолекулярных взаимодействий в структурах. Характер кристаллического строения **3a** представлен на рис. 4.

В кристалле **3a** молекулы образуют стопки вдоль кристаллографического направления *a*, и расположены в стопке относительно друг друга как показано на рис. 4. Основной вклад в энергию кристаллической решетки вносят энергии парных межмолекулярных взаимодействий между молекулами в стопке, равные $-16,76$ и $-10,67$ ккал/моль. В межстопочном пространстве локализованы перхлорат-анионы, которые связывают стопки друг с другом через систему слабых межмолекулярных водородных связей типа $C-H \dots O$ (см. рис. 4).

Кристалл **3b** также имеет стопочное строение (рис. 5). Молекулы **3b** образуют стопки в кристаллографическом направлении *b*, однако в стопке молекулы ориентированы иначе, как показано на рис. 5.

Как указывалось выше, общая энергия кристаллической решетки **3b** незначительно отличается от **3a** и составляет $-58,1$ ккал/моль. Основной вклад в общую энергию вносит энергия парных межмолекулярных взаимодействий между молекулами в самой стопке $-15,06$ и $-12,08$ ккал/моль, как и в случае кристалла **3a**. Стопки молекул связаны между собой слабыми межмолекулярными водородными связями типа $C-H \dots O$ между атомами кислорода перхлорат-ионами и периферийными атомами водорода молекул в стопках.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Изменение степени бензоаннелирования не влияет на длину связи фосфор—углерод.
2. Соединение **3** кристаллизуется в одной сингонии, но различных пространственных группах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Онисько П.П., Гололобов Г.Г.* // Журн. общей химии. – 1979. – **49**, № 1. – С. 39.
2. *Alavosus T.J., Sweigart D.A.* // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – **107**. – P. 985.
3. *Кривун С.В.* // Докл. АН СССР. – 1968. – **182**, № 2. – С. 347.
4. *Doddi G., Ercolani G.* // J. Org. Chem. – 1986. – **51**. – P. 4385.
5. *Абаев В.Т., Кисарова Л.И., Бумбер А.А., Михайлов И.Е., Эмануилиди С.Е., Охлобыстин О.Ю.* // Докл. АН СССР. – 1988. – **301**, № 2. – С. 359.
6. *Иванов Г.Е., Павлюк Г.В.* // Журн. общей химии. – 1987. – **57**, № 5. – С. 1128.
7. *Hori M., Kataoka T., Asahi Yu., Mizuta E.* // Chem. Pharm. Bull. – 1973. – **21**, N 7. – P. 1415.
8. *Костогрыз М.А., Бумбер А.А., Профатилова В.В., Ткачев В.В., Утёнышев А.Н.* // Тез. докл. "IV Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов ЯМР, хроматография/масс-спектроскопия, ИК—Фурье спектроскопия и их комбинации для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых научно-образовательных центров России". – Ростов-на-Дону, 2007.
9. *Yung Y.K., Tae J.* // Org. Lett. – 2006. – **25**, N 7. – P. 5721.
10. *Ладатко А.А., Бумбер А.А., Садеков И.Д., Арутюняц А.А., Браславец В.И., Садеков Е.И.* // А.С. СССР. – 1992. – № 1735295.
11. *Абаев В.Т., Кисарова Л.И., Эмануилиди С.Е., Михайлов И.Е., Кларк И.Б., Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Охлобыстин О.Ю.* // Журн. общей химии. Изв. АН СССР. – 1989. – **59**, № 7. – С. 1506.
12. *Sheldrik G.M.* SHELX-86, Program for the Crystal Structure Determination, University of Cambridge (England), 1986.
13. *Sheldrik G.M.* SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison (Wisconsin, USA), 2000.
14. *Gavezzotti A.* // Crystal. Rev. – 1998. – **7**. – P. 5.