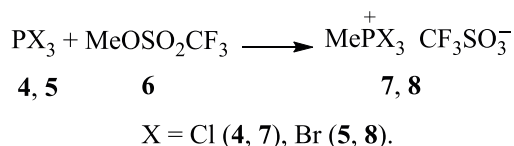




Схема 2.



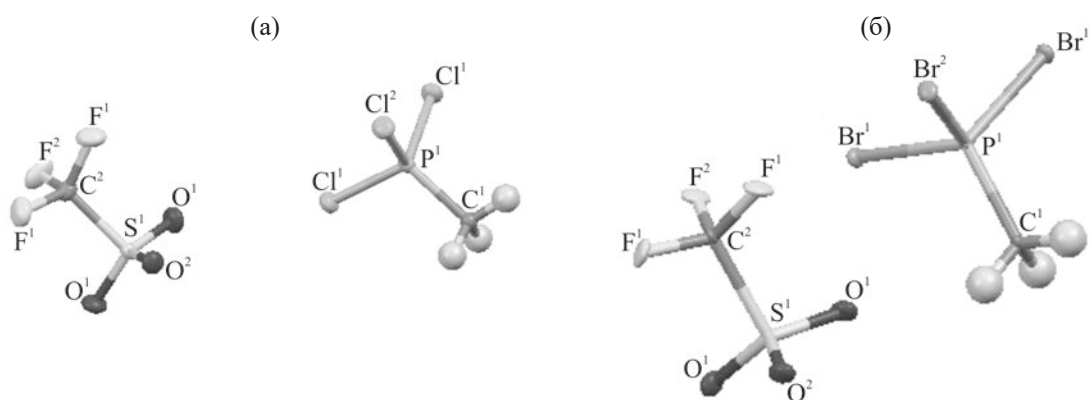
бромид фосфора (4, 5) способны в кинетически контролируемых условиях (20°C, запаянная ампула, ~4 года) реагировать с достаточно сильным электрофилом – метилтрифлатом 6 – с образованием солей метилфосфония 7, 8 (схема 2) с содержанием в реакционной смеси 10–11%. Этот весьма

примечательный экспериментальный факт может стать основой для создания новой технологии получения производных метилфосфоновой кислоты.

Фосфониевые соли 7 и 8, которые частично кристаллизовались при столь длительном выдерживании в крупнокристаллические осадки, были выделены из реакционных масс фильтрованием в атмосфере аргона. Их строение было установлено методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Учитывая чрезвычайную гидролитическую неустойчивость данных соединений, эксперименты проводились при низких температурах с кристал-

Таблица 1. Параметры кристаллов соединений 7, 8 и условия рентгеноструктурных экспериментов

| Параметр   | 7  | 8  |
|--|--|--|
| Цвет, габитус  | Бесцветные, призматической формы   |  |
| Размеры кристалла, мм  | 0.50×0.41×0.36   | 0.50×0.43×0.41   |
| Брутто-формула   | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS                     |
| <i>M</i>   | 301.42   | 434.80   |
| <i>T</i> , К   | 100(2)   | 100(2)   |
| Сингония   | Ромбическая  | Ромбическая  |
| Пространственная группа  | <i>Pnma</i>  | <i>Pnma</i>  |
| Параметры элементарной ячейки, Å   | <i>a</i> = 13.073(2)<br><i>b</i> = 8.031(2)<br><i>c</i> = 9.295(2)             | <i>a</i> = 13.623(9)<br><i>b</i> = 8.077(5)<br><i>c</i> = 9.482(8)                                 |
| Объем, Å <sup>3</sup>  | 975.9(4)   | 1043(1)  |
| <i>Z</i>   | 4  | 4  |
| <i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>                                      | 2.052  | 2.768  |
| Коэффициент поглощения μ(Мо), мм <sup>-1</sup>                                   | 1.333  | 11.969   |
| Излучение, Å   | 0.71073  | 0.71073  |
| <i>F</i> (000)   | 592  | 808  |
| Измерено отражений   | 1054   | 1076   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>  | 0.0212   | 0.03   |
| Число наблюдаемых независимых отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )              | 969  | 712  |
| Значения факторов расходимости, <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )                        | <i>R</i> <sup>1</sup> = 0.0332,<br><i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0893             | <i>R</i> <sup>1</sup> = 0.0632,<br><i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1516                                 |
| Значения факторов расходимости, (все данные)                                     | <i>R</i> <sup>1</sup> = 0.0365,<br><i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.0912             | <i>R</i> <sup>1</sup> = 0.1165,<br><i>wR</i> <sup>2</sup> = 0.1736                                 |
| Параметр подгонки (goodness of fit)  | 1.094  | 1.009  |
| Число уточняемых параметров  | 77   | 59 (наложены условия одинаковых параметров анизотропных смещений на атомы С, О, F по типам атомов) |
| Область измерений по индексам  | -16 ≤ <i>h</i> ≤ 0,<br>-10 ≤ <i>k</i> ≤ 0,<br>-11 ≤ <i>l</i> ≤ 0               | -16 ≤ <i>h</i> ≤ 0,<br>0 ≤ <i>k</i> ≤ 10,<br>0 ≤ <i>l</i> ≤ 11                                     |
| Область измерений по углам θ, град   | 3.12–26.29   | 2.99–26.31   |
| Максимальный/минимальный пики остаточной электронной плотности, е/Å <sup>3</sup> | 0.980/–0.383   | 1.787/–1.557   |



**Рис. 1.** Общий вид молекул метилфосфониевой соли **7** (а) и метилфосфониевой соли **8** (б) в кристалле. Неводородные атомы представлены вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний ( $p = 50\%$ ), атомы водорода – сферами произвольного радиуса.

лами, защищенными криопротектором. На рис. 1 приведен общий вид молекул фосфониевых солей **7** и **8** в кристалле, а в табл. 2 представлены избранные геометрические параметры (длины связей и валентные углы). Несмотря на простое химическое строение этих фосфониевых солей, в литературе найдены сведения только об одной подобной структуре метилтригалогенфосфония – иодиде метилтрийодфосфония **9** [9].

Следует отметить, что кристаллы соединений **7** и **8** изоструктурны (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ), причем в случае бромзамещенного параметра ячейки увеличены по всем трем кристаллографическим осям, что несколько необычно, так

как чаще в изоструктурных кристаллах меняется один или только два параметра из трех. Кристалл соединения **9**, также относящийся к ромбической сингонии, им не изоструктурен (пространственная группа  $Pbcm$ ). Тем не менее, во всех трех кристаллах анионы и катионы находятся в частном положении на плоскости  $m$ .

Во всех трех структурах атом фосфора имеет искаженную тетраэдрическую конфигурацию, обычную для фосфониевого атома. Геометрические параметры трифлат-анионов в структурах **7** и **8** обычные, и в пределах экспериментальных погрешностей одинаковые. При закономерном увеличении длин связей P–X в катионах кристаллов

**Таблица 2.** Геометрические параметры молекул соединений **7** и **8** и валентные углы ( $\varphi$ , град)

| Связь                           | $d$ , Å   |          | $\varphi$ , град                              | $\omega$ , град |          |
|---------------------------------|-----------|----------|---|-----------------|----------|
|                                 | <b>7</b>  | <b>8</b> |   | <b>7</b>        | <b>8</b> |
| X <sup>1</sup> –P <sup>1</sup>  | 1.9505(9) | 2.120(3) | C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> X <sup>2</sup>  | 111.6(1)        | 109.4(6) |
| X <sup>2</sup> –P <sup>1</sup>  | 1.948(1)  | 2.124(5) | C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> X <sup>1</sup>  | 111.36(7)       | 111.8(3) |
| P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>  | 1.758(4)  | 1.81(2)  | X <sup>2</sup> P <sup>1</sup> X <sup>1</sup>  | 107.63(4)       | 108.2(1) |
| C <sup>1</sup> –H <sup>11</sup> | 1.02(5)   | 0.95     | X <sup>1</sup> P <sup>1</sup> X <sup>1*</sup> | 107.03(6)       | 107.2(2) |
| C <sup>1</sup> –H <sup>12</sup> | 0.97(3)   | 0.95     | O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>1*</sup> | 114.2(2)        | 114.4(8) |
| S <sup>1</sup> –O <sup>1</sup>  | 1.436(2)  | 1.420(9) | F <sup>1</sup> C <sup>2</sup> F <sup>1*</sup> | 107.3(3)        | 108(1)   |
| S <sup>1</sup> –O <sup>2</sup>  | 1.438(3)  | 1.45(1)  | P <sup>1</sup> C <sup>1</sup> H <sup>11</sup> | 106(3)          | 113(6)   |
| S <sup>1</sup> –C <sup>2</sup>  | 1.816(4)  | 1.84(1)  | P <sup>1</sup> C <sup>1</sup> H <sup>12</sup> | 106(1)          | 114(6)   |
| F <sup>1</sup> –C <sup>2</sup>  | 1.328(3)  | 1.30(1)  | O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>2</sup>  | 115.32(9)       | 114.6(4) |
| F <sup>2</sup> –C <sup>2</sup>  | 1.335(4)  | 1.32(2)  | O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> C <sup>2</sup>  | 103.4(1)        | 104.3(5) |
|                                 |           |          | O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> C <sup>2</sup>  | 102.8(1)        | 102.6(7) |
|                                 |           |          | F <sup>1</sup> C <sup>2</sup> F <sup>2</sup>  | 107.7(2)        | 109.0(9) |
|                                 |           |          | F <sup>1</sup> C <sup>2</sup> S <sup>1</sup>  | 111.4(2)        | 110.4(8) |
|                                 |           |          | F <sup>2</sup> C <sup>2</sup> S <sup>1</sup>  | 111.3(2)        | 110(1)   |

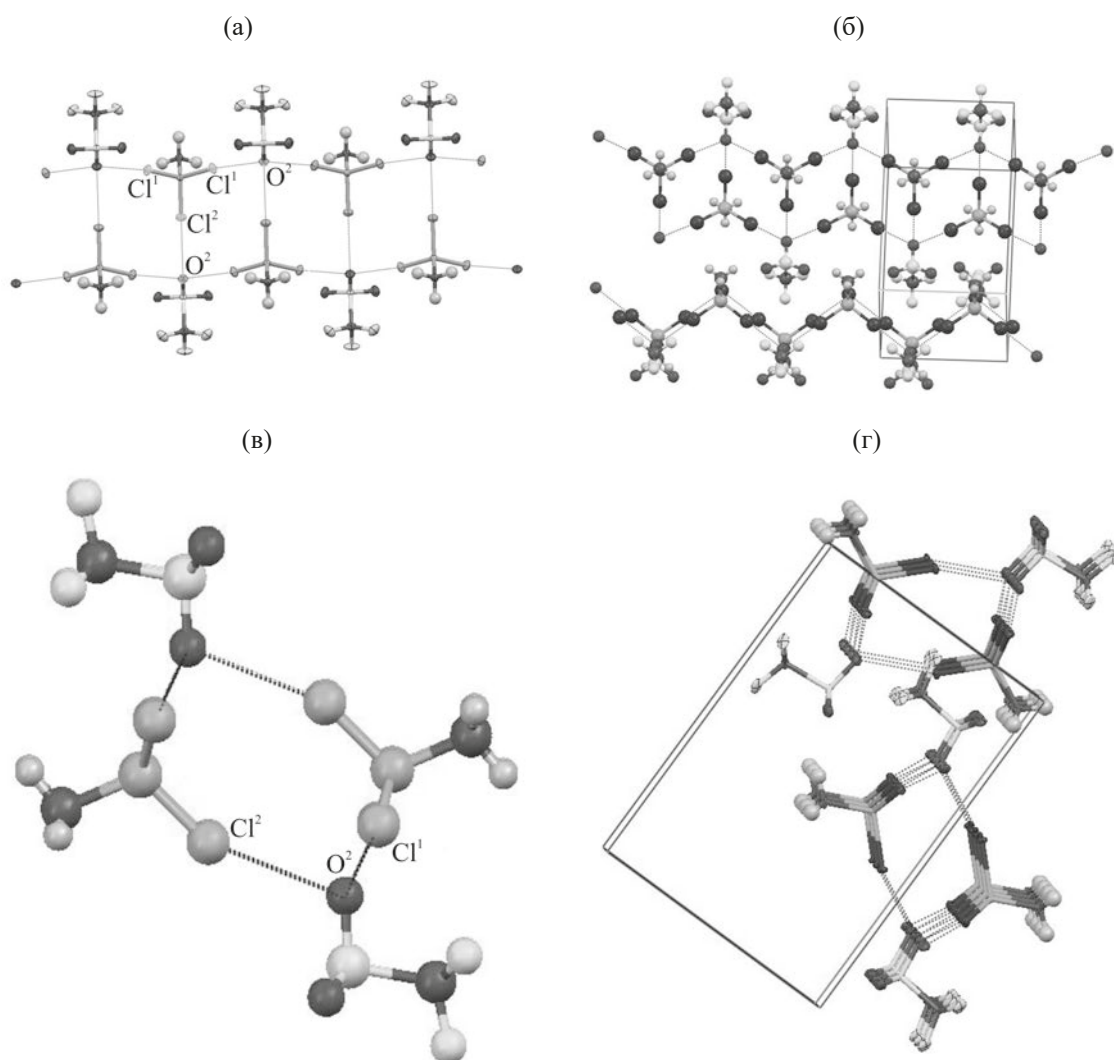


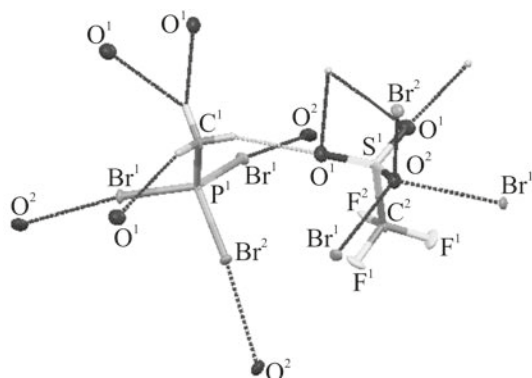
Рис. 2. Две проекции зигзагообразных супрамолекулярных структур в кристаллах солей **7** (а, в) и **8** (б, г). Вид примерно вдоль оси  $O_c$  (а, б),  $O_b$  (в, г). Взаимодействия  $S-O \cdots X$  показаны пунктиром.

**7–9** [1.950(1), 2.122(5) и 2.424(2) Å соответственно] наблюдается и тенденция к удлинению связи  $P-C$  [1.758(4), 1.81(2) и 1.83(1) Å соответственно], но из-за низкой точности определения длины этой связи в структурах с тяжелыми атомами галогена эту тенденцию нельзя считать строго доказанной. Валентные углы при атоме фосфора в катионах структур **7–9** обычные.

Кристаллическая структура исследованных соединений определяется множественными невалентными взаимодействиями гетероатомов с неподеленными электронными парами и атомами водорода, типа галоген-галогенных [10, 11], галоген-халькогенных взаимодействий [12] и водородных связей типа  $C-H \cdots X$  [13, 14].

В кристалле соединения **9** наблюдаются только галогеновые связи  $I \cdots I$  между анионом и катионом. Коротких контактов атомов водорода метильного заместителя с атомами иода, соответствующих водородным связям типа  $C-H \cdots X$ , не найдено [9].

В изоструктурных кристаллах соединений **7** и **8** структурообразующие взаимодействия одинаковые. Показано, что трифторметильные группы трифлат-аниона не имеют коротких межмолекулярных контактов с другими гетероатомами или атомами водорода. Структурообразующие взаимодействия в кристаллах **7** и **8** реализуются между  $SO_3$ -группами трифлат-анионов и тригалогенфосфониевыми группами катионов, а также с метильными группами фосфониевых катионов. В каче-

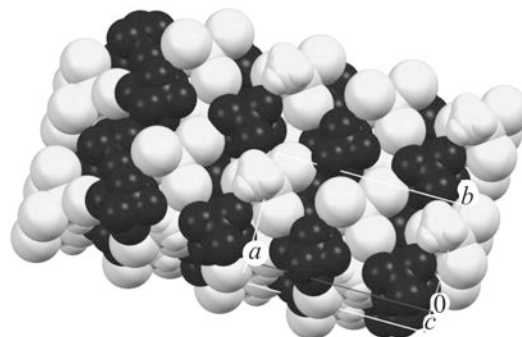


**Рис. 3.** Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах солей **7** и **8** (показано на примере кристалла **8**). Взаимодействия  $S=O \cdots X$  ( $X = Cl, Br$ ) и  $C-H \cdots O$  показаны пунктиром.

стве основного супрамолекулярного мотива для обеих структур служит зигзагообразная (гофрированная) лента из катионов и анионов, связанных взаимодействиями  $X \cdots O$  (рис. 2а, б) с расстояниями  $Cl \cdots O$  в диапазоне величин 2.931(1)–3.015(1) Å, и расстояниями  $Br \cdots O$  в диапазоне значений 2.893(2)–2.896(2) Å. При этом три атома кислорода  $SO_3$ -группы аниона оказываются в неэквивалентном положении с точки зрения реализации межмолекулярных взаимодействий с их участием. Только один из них ( $O^2$ ) принимает участие в трифуркатном межмолекулярном взаимодействии  $S-O \cdots X$ , в то время как два других участвуют в образовании связей  $C-H \cdots O$  с водородами метильных групп соседних катионов.

Отметим, что роль связей  $C-H \cdots O$  (рис. 3) (расстояния  $H \cdots O$  лежат в диапазоне 2.26–2.46 Å) заключается в объединении между собой зигзагообразных лент, в то время как направленность в кристаллах обоих соединений подобных лент одинакова – вдоль кристаллографического направления  $0y$  (рис. 2в, г). При этом взаимное расположение катионов и анионов в кристалле таково, что образуется слоевая (конденсаторная) система с чередованием положительно и отрицательно заряженных слоев вдоль кристаллографического направления  $0a$  (рис. 4).

В целом, в результате совокупного влияния взаимодействий галоген–кислород и водородных связей  $C-H \cdots O$ -типа в кристаллах данных соединений реализуется сложная трехмерная сетка анионов и катионов, так что в кристаллах не наблюдается свободных объемов, доступных для



**Рис. 4.** Упаковка кристалла соединения **8**. Фосфониевые катионы и трифлат-анионы показаны в виде ван-дер-ваальсовых сфер светлого и темного цвета соответственно.

молекул растворителей. Однако и при таком взаимном расположении молекул не удается достичь их плотнейшей упаковки – рассчитанные значения коэффициентов упаковки для кристаллов **7** и **8** равны 69.6 и 70.0%, что соответствует лишь промежуточным значениям диапазона величин, характерного для кристаллов органических соединений (65–75%). Но, так или иначе, в кристаллах наблюдается избранное направление  $0a$ , вдоль которого следует ожидать анизотропию физико-химических свойств.

Таким образом, установленный нами факт образования трифлатов метилтригалогенфосфония – продуктов реакции тригалогенидов фосфора с метилтрифлатом с высоким потенциальным барьером в кинетических условиях позволяет предположить о возможности протекания данного процесса по туннельному механизму. Кроме того, следует также отметить, что изоструктурность данных кристаллических солей свидетельствует о возможности образования смешанных кристаллов трифлат-анионом и тригалогенфосфониевыми катионами, что, в свою очередь, может позволить в дальнейшем изменять физико-химические свойства этих кристаллов путем варьирования соотношения двух катионов в них.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Трифлат метилтрихлорфосфония (7).** Смесь 4.91 мл  $PCl_3$  и 9.22 г метилтрифлата выдерживали в запаянной ампуле, заполненной аргоном, ~ 4 года (20–25°C) в защищенном от света месте. Через год наблюдалось образование небольшого количества



кристаллического осадка, количество которого заметно увеличилось через 3 года. Чрезвычайно гигроскопичный кристаллический осадок (0.95 г, 5.5%) отфильтровывали в атмосфере аргона, т. пл. 202–203°C (в запаянном капилляре). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  ( $\text{PCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  43.0 м. д. Найдено Cl, %: 36.0.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{PS}$ . Вычислено Cl, %: 35.32.

**Трифлат метилтрибромфосфония (8)** получали алогично из 3.33 мл  $\text{PBr}_3$  и 5.79 г метилтрифлата. Выход 0.8 г (5.2%), т. пл. 115–118°C (в запаянном капилляре). Найдено Br, %: 55.72.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{PS}$ . Вычислено Br, %: 55.17.

**Рентгеноструктурный анализ** монокристаллов соединений **7** и **8** проведен в Федеральном спектро-аналитическом центре коллективного пользования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН на базе Лаборатории дифракционных методов исследования. Кристаллографические характеристики соединений, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1. Эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD-4 Nonius B.V.. Кристаллы обоих соединений чрезвычайно нестабильны, на воздухе начинают расплываться и растворяться при взаимодействии с атмосферной влагой, в связи с этим эксперименты выполняли при  $-173(2)^\circ\text{C}$  (100 K) с кристаллами, предварительно изолированными криопротектором (силиконовое масло) от окружающей среды. Предварительная обработка данных проведена с использованием программы MolEN [15]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием программы SHELX [16] в среде программного пакета WinGX [17]. Атомы водорода выявлены из разностных рядов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. В структуре **8** применены ограничения на параметры анизотропных смещений атомов C, O и F (SIMU по типам атомов). Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программы PLATON [18] и Mercury [19].

Координаты атомов структур **7** и **8**, а также их температурные параметры депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 1989404, 1989405).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clay J.P.* // J. Org. Chem. 1951. Vol. 16. N 6. P. 892. doi 10.1021/jo01146a010
2. *Kinner A.M., Perren E.A.* // J. Chem. Soc. 1952. P. 3437. doi 10.1039/JR9520003437
3. *Freedman L.D., Doak G.O.* // Chem. Rev. 1957. Vol. 57. N 3. P. 479. doi 10.1021/cr50015a003
4. *Engel R.* // Chem. Rev. 1977. Vol. 77. N 3. P. 349. doi 10.1021/cr60307a003
5. Drug Discovery / Ed. H.A. El-Shemy. London: InTech, 2013. Ch. 12. P. 325. doi 10.5772/52504
6. *Fields S.C.* // Tetrahedron. 1999. Vol. 55. N 42. P. 12237. doi 10.1016/S0040-4020(99)00701-2
7. *Demmer C.S., Krogsgaard-Larsen N., Bunch L.* // Chem. Rev. 2011. Vol. 111 N 12. P. 7981. doi 10.1021/cr2002646
8. *Зиновьев Ю.М., Соборовский Л.З.* // Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1970. Т. 21. С. 6.
9. *du Mont W.-W., Stenzel V., Jeske J., Jones P.G., Sebald A., Pohl S., Saak W., Batcher M.* // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. N 7. P. 1502. doi 10.1021/ic00085a047
10. *Politzer P., Murray J.S.* // ChemPhysChem. 2013. Vol. 14. N 2. P. 278. doi 10.1002/cphc.201200799
11. *Politzer P., Murray J.S., Clark T.* // PhysChem ChemPhys. 2013. Vol. 14. N 27. P. 11178. doi 10.1039/C3CP00054K
12. *Lommerse J.P.M., Stone A.J., Taylor R., Allen F.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. N 13. P. 3108. doi 10.1021/ja953281x
13. *Grabowski S.J.* // Theor. Chem. Acc. 2013. Vol. 132. N 4. Article N 1347. doi 10.1007/s00214-013-1347-7
14. *Navon O., Bernstein J., Khodorkovsky V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. Vol. 36. N 6. P. 601. doi 10.1002/anie.199706011
15. *Straver L.H., Schierbeek A.J.* MOLEN. Structure Determination System. Program Description. Nonius B.V. 1994. Vol. 1. 180 p.
16. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany. 1997. 154 p.
17. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. Vol. 32. N 4. P. 837. doi 10.1107/S0021889899006020
18. *Spek A.L.* // J. Appl. Cryst. 2003. Vol. 36. N 1. P. 7. doi 10.1107/S0021889802022112
19. *Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J.* // J. Appl. Crystallogr. 2006. 39. N 3. P. 453. doi 10.1107/S002188980600731X

# Reaction of Phosphorus Trihalides with Methyl Triflate. Molecular and Supramolecular Structure of Methyltrichloro- and Methyltribromophosphonium Triflates

A. T. Gubaidullin, V. F. Mironov\*, and I. A. Litvinov

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center «Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences», Kazan, 420088 Russia*

*\*e-mail: mironov@iopc.ru*

Received April 20, 2020; revised April 20, 2020; accepted April 26, 2020

Prolonged (~ 4 years) storage of mixtures of phosphorus trichloride or tribromide with methyl triflate in a place protected from light at 20–25°C led to the formation of crystalline methyltrichloro- and methyltribromophosphonium triflates with a content of 10–11% in the reaction mixture and a yield of 5–6%. Structure of the triflates was established by X-ray diffraction analysis.

**Keywords:** phosphorus tribromide, phosphorus trichloride, methyl triflate, quasi-phosphonium salt, molecular and supramolecular structure