

РЕАКЦИЯ ТРИГАЛОГЕНИДОВ ФОСФОРА С МЕТИЛТРИФЛАТОМ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРИФЛАТОВ МЕТИЛТРИХЛОР- И МЕТИЛТРИБРОМФОСФОНИЯ

© 2020 г. А. Т. Губайдуллин, В. Ф. Миронов*, И. А. Литвинов

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

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

Поступило в Редакцию 20 апреля 2020 г.

После доработки 20 апреля 2020 г.

Принято к печати 26 апреля 2020 г.

Показано, что длительное (~ 4 года) выдерживание смесей трихлорида или трибромиды фосфора с метилтрифлатом в защищенном от света месте при 20–25°C приводит к образованию кристаллических трифлатов метилтрихлор- и метилтрибромфосфония с содержанием в реакционной смеси 10–11% и выходом 5–6%. Строение трифлатов установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: трибромид фосфора, трихлорид фосфора, метилтрифлат, квазифосфониевая соль, молекулярная и супрамолекулярная структура

DOI: 10.31857/S0044460X20090073

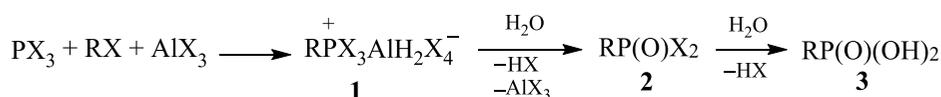
Известно, что реакции трихлорида и трибромиды фосфора с алкилгалогенидами легко протекают лишь в присутствии сильных кислот Льюиса, таких как $AlCl_3$, $AlBr_3$ и т. д., и приводят к первоначальному образованию солей алкилфосфония **1** (схема 1), которые обычно далее подвергают гидролизу до дигалогенангидридов фосфоновых кислот **2**, образующихся в этих условиях со средними выходами, или до самих фосфоновых кислот **3** (реакция Клея–Киннера–Перрена) [1–3]. Эта реакция, несмотря на неудобства, связанные с отделением соединений алюминия, является одним из важнейших методов получения соединений со связью фосфор–углерод – фосфонатов, которые рассматривают в качестве формальных аналогов фосфатов, не подвергающихся энзиматическому

гидролизу [4, 5], благодаря чему фосфонаты проявляют высокую биологическую активность. Именно поэтому интерес к новым методам получения этих соединений постоянно возрастает [6, 7].

Механизм реакции Клея–Киннера–Перрена сложен и до настоящего времени не выяснен. Предполагается, что тригалогенид фосфора как нуклеофил атакует алкилгалогенид, активированный комплексобразованием с кислотой Льюиса. Если в систему тригалогенид фосфора–алкилгалогенид вводить кислород (окислительное галогенфосфинилирование), то возможно непосредственное образование производных фосфоновых кислот **2** [8].

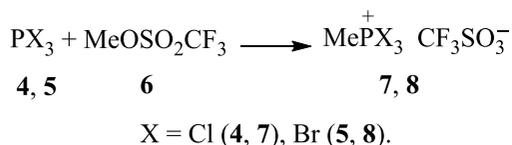
В данной работе нами впервые показано, что такие слабые нуклеофилы, как трихлорид и три-

Схема 1.



X = Cl, Br.

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 ₂ H ₃ Cl ₃ F ₃ O ₃ PS	C ₂ H ₃ Br ₃ F ₃ O ₃ 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) <i>b</i> = 8.031(2) <i>c</i> = 9.295(2)	<i>a</i> = 13.623(9) <i>b</i> = 8.077(5) <i>c</i> = 9.482(8)
Объем, Å ³	975.9(4)	1043(1)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2.052	2.768
Коэффициент поглощения μ(Мо), мм ⁻¹	1.333	11.969
Излучение, Å	0.71073	0.71073
<i>F</i> (000)	592	808
Измерено отражений	1054	1076
<i>R</i> _{int}	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> ¹ = 0.0332, <i>wR</i> ² = 0.0893	<i>R</i> ¹ = 0.0632, <i>wR</i> ² = 0.1516
Значения факторов расходимости, (все данные)	<i>R</i> ¹ = 0.0365, <i>wR</i> ² = 0.0912	<i>R</i> ¹ = 0.1165, <i>wR</i> ² = 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, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 0, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 0	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 0, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 10, 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 ³	0.980/–0.383	1.787/–1.557

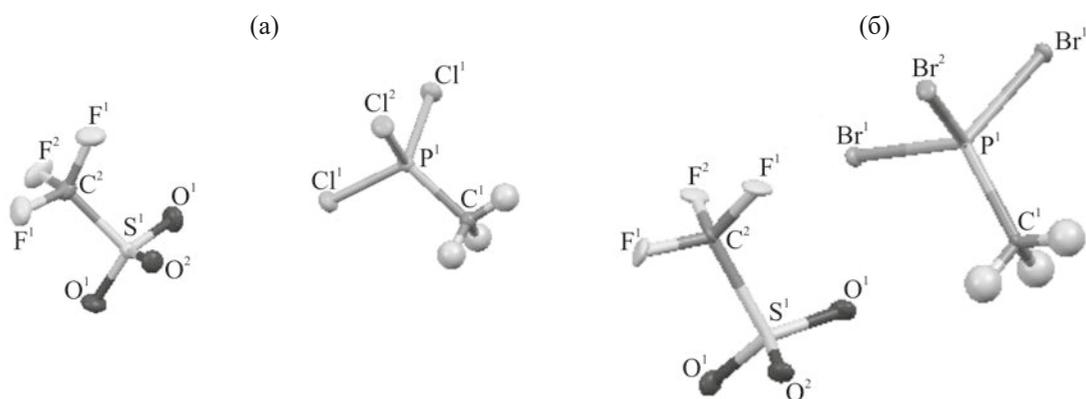


Рис. 1. Общий вид молекул метилфосфониевой соли **7** (а) и метилфосфониевой соли **8** (б) в кристалле. Неводородные атомы представлены вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$), атомы водорода – сферами произвольного радиуса.

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 $Rnma$), 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 (φ , град)

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

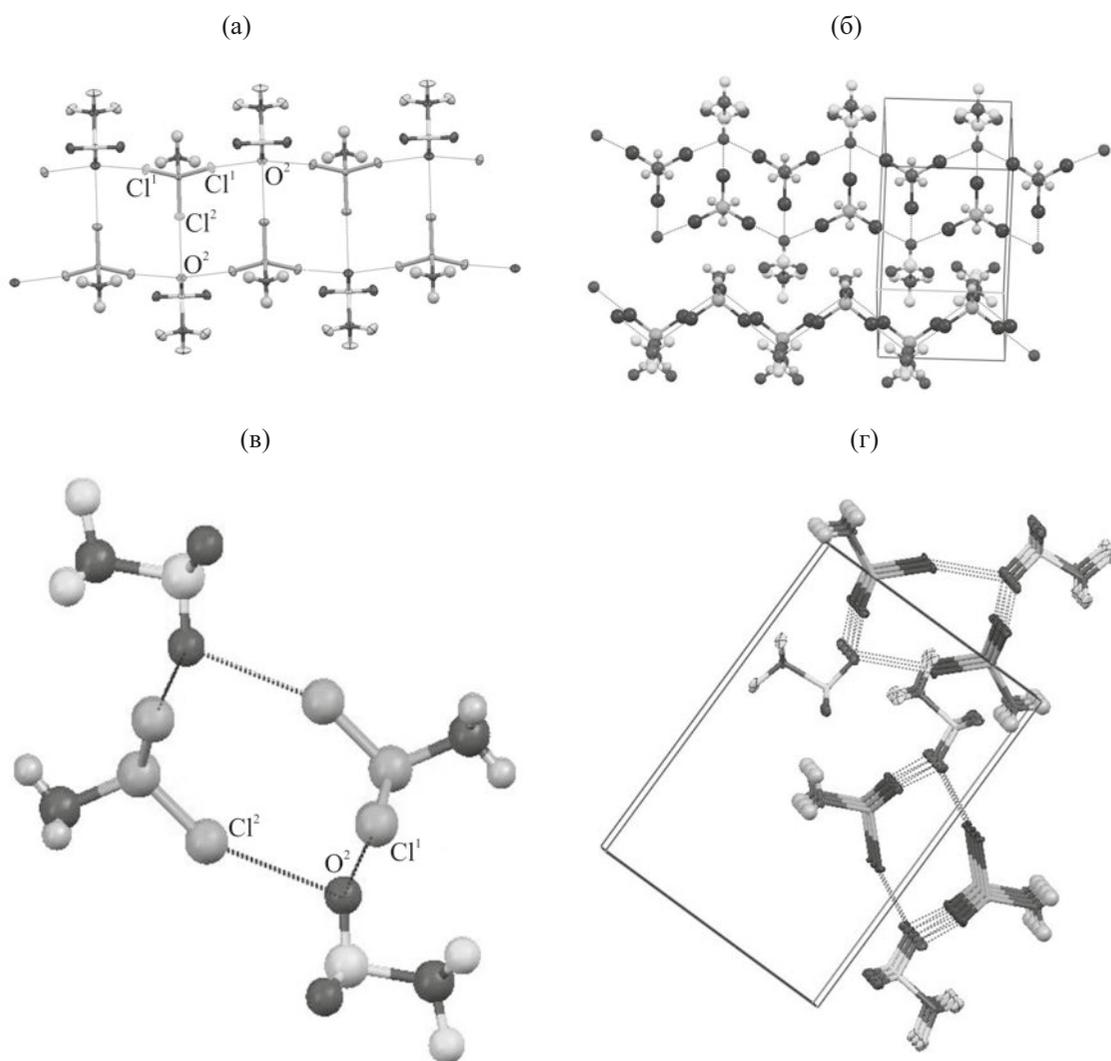


Рис. 2. Две проекции зигзагообразных супрамолекулярных структур в кристаллах солей **7** (а, в) и **8** (б, г). Вид примерно вдоль оси Oc (а, б), Ob (в, г). Взаимодействия $S-O \cdots X$ показаны пунктиром.

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-

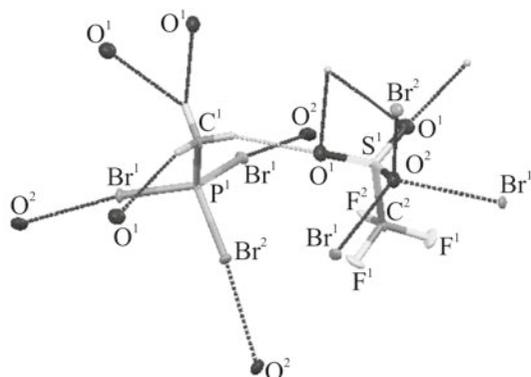


Рис. 3. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах солей **7** и **8** (показано на примере кристалла **8**). Взаимодействия $S=O \cdots X$ ($X = Cl, Br$) и $C-H \cdots O$ показаны пунктиром.

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

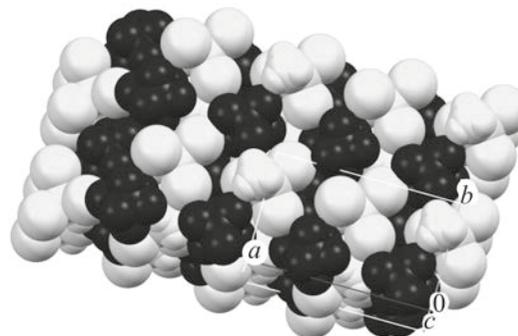


Рис. 4. Упаковка кристалла соединения **8**. Фосфониевые катионы и трифлат-анионы показаны в виде ван-дер-ваальсовых сфер светлого и темного цвета соответственно.

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 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (PCl_3): δ_{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 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