

УДК 548.737

**НОВЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕТРАФОСФЕТАНЫ:
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ДИЭТИЛАММОНИЕВОЙ И ПИПЕРИДИНИЕВОЙ СОЛЕЙ
1,2,3,4-ТЕТРАМЕРКАПТО-1,2,3,4-ТЕТРАТИОКСОТЕТРАФОСФЕТАНА**

© 2007 А.Т. Губайдуллин*, Е.К. Бадеева, Д.Б. Криволапов, И.А. Литвинов, Э.С. Батыева,
О.Г. Сияшин

Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

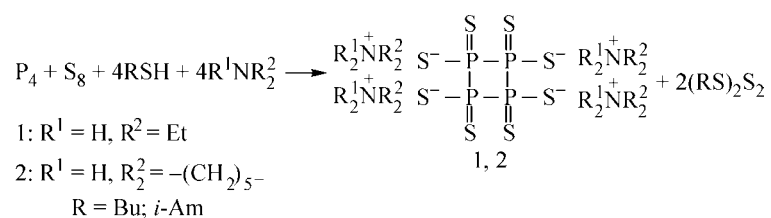
Статья поступила 11 января 2007 г.

Рентгеноструктурным методом установлено строение кристаллов новых тетраakis(диэтиламмониевой) и тетраakis(пиперидиниевой) солей 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетратиоксотетрафосфетана. Установлено, что замена диэтиламмониевого катиона на пиперидиниевый приводит к изменению типа распределения зарядов в кристаллах соединений при сохранении типа супрамолекулярных структур, образующихся в результате реализации межмолекулярных водородных связей. Стехиометрия состава и фосфорсодержащий анион оказываются идентичными в обоих случаях.

Ключевые слова: тетрафосфетановые соли, рентгеноструктурный анализ, межмолекулярные взаимодействия, элементный (белый) фосфор (P₄).

ВВЕДЕНИЕ

Реакции элементарного (белого) фосфора (P₄) и элементарной серы с протонсодержащими реагентами легко протекают в присутствии аминов. Недавно было показано новое направление в исследуемой реакции [1]. Взаимодействие P₄ и серы с алифатическими меркаптанами (3-метил-1-бутантиол и бутантиол) и аминами (диэтил-, триэтиламин, пиперидин) дает неожиданный продукт — аммониевые соли 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетратиоксотетрафосфетана (в отличие от аналогичной реакции P₄ со спиртами, которая приводит к образованию аммониевых солей диэфиров дитиофосфорных кислот).



Неизвестные ранее тетрафосфетановые соли являются новыми представителями циклических соединений фосфора. Это кристаллические соединения светло-желтого цвета, растворимые в полярных растворителях, устойчивые к окислению кислородом воздуха и гидролизу (при температуре до 45 °C).

В продолжение исследования структуры и свойств полученных соединений в настоящей статье излагаются результаты рентгеноструктурного анализа тетраakis(диэтиламмониевой) и тетраakis(пиперидиниевой) солей 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетратиоксотетрафосфетана.

* E-mail: aidar@iopc.knc.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраakis(диэтиламмониевую) соль 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетратиоксотетрафосфетана (1) получали по методике, описанной в [1].

Получение тетраakis(пиперидиниевой) соли 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетратиоксотетрафосфетана (2). К смеси P₄ (32,3 ммоль), серы (64,6 ммоль), бутантиола (32,6 ммоль) в 8—10 мл ацетонитрила добавили при перемешивании пиперидин (32,7 ммоль). Взаимодействие проводили при температуре 15—30 °С до полной конверсии P₄ (~1—1,5 ч), затем выдержали при комнатной температуре 15 ч. Образовавшиеся светло-желтые кристаллы **2** отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром. Полученные кристаллы плавятся с разложением при 195—208 °С. ЯМР ¹H (D₂O), δ: 1,67—1,78 (m, 24 H, (CH₂)₃), 3,16—3,19 (m, 16 H, N(CH₂)₂), ЯМР ³¹P, δ: 123. ИК (KBr, ν/см⁻¹): 2612, 2472 (HN⁺), 659, 565 (P(S)S). Найдено (%): С 33,45, Н 6,49, N 7,54, P 16,75, S 34,99. C₂₀H₄₈N₄P₄S₈. Вычислено (%): С 33,15, Н 6,6, N 7,7, P 17,1, S 35,3. Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker MSL-400 (162,0 МГц, ¹H) и Bruker CXP-100 (36,48 МГц, ³¹P).

Рентгеноструктурный анализ соединений **1** и **2** выполнен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при температуре 20 °С, графитовый монохроматор, ω/2θ-сканирование, скорость сканирования — переменная, 1—16,4 град./мин по θ; предварительная обработка данных проведена с использованием программы MolEN [2] на компьютере AlphaStation 200. Падения интенсивностей трех контрольных отражений за время съемки экспериментов не наблюдалось. Проведен эмпирический учет поглощения. Обе структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR [3] и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении с использованием программ SHELXL-97 [4], WinGX [5]. Впоследствии из разностных рядов электронной плотности выявлены все атомы водорода, которые в заключительных циклах МНК уточняли по модели "наездника" в структуре **1** и изотропно в структуре **2**. Кристаллографические характеристики соединений, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, а основные геометрические параметры

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1	2
Эмпирическая формула	4(C ₄ H ₁₀ NH ₂) ⁺ (P ₄ S ₈) ⁻⁴	4(C ₅ H ₁₀ NH ₂) ⁺ (P ₄ S ₈) ⁻⁴
Формульный вес	676,94	724,98
Температура, К	293	293
Излучение, длина волны, Å	CuK _α , λ = 1,54184	
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P-1
a, b, c, Å	11,175(1), 11,149(2), 13,915(1)	12,088(2), 12,360(2), 12,288(2)
α, β, γ, град.	90, 100, 216(8), 90	90, 72(1), 93, 98(1), 111, 57(1)
Объем, Å ³	1706,2(4)	1701,8(5)
Z	2	2
d _{выч} , г/см ³	1,32	1,42
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	6,73	6,79
Область съемки, θ, град.	4,69 ≤ θ ≤ 64,89	3,61 ≤ θ ≤ 74,24
Пределы h, k, l	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15
I _{hkl} измер. / I _{hkl} независ.	5046 / 2689	7227 / 6892
GOOF для F _{hkl} ²	1,056	1,052
R(I > 2σ _I)	0,058	0,040
R(I _{изм})	0,061	0,047
Число уточняемых параметров	183	518
Число наблюдаемых отражений	2494	6105

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структурах **1** и **2**

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Соединение 1		Соединение 2			
P2—P1 ¹	2,290(1)	P1A—P2A	2,2883(9)	P2A—S4A	1,965(1)
P1—P2	2,288(1)	P1A—P2A ²	2,2997(9)	P2A—S3A	1,998(1)
P1—S1	1,969(1)	P1B—P2B	2,2876(9)	P1B—S1B	1,962(1)
P1—S2	1,973(1)	P1B—P2B ³	2,297(1)	P1B—S2B	1,992(1)
P2—S4	1,968(1)	P1A—S2A	1,979(1)	S3B—P2B	1,989(1)
P2—S3	1,993(1)	P1A—S1A	1,986(1)	S4B—P2B	1,978(1)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
S1—P1—S2	119,14(5)	S2A—P1A—S1A	119,06(4)	S4A—P2A—S3A	117,89(4)
S1—P1—P2	110,68(5)	S2A—P1A—P2A	109,73(4)	S4A—P2A—P1A	111,00(4)
S2—P1—P2	110,90(5)	S1A—P1A—P2A	110,71(4)	S3A—P2A—P1A	110,59(4)
S4—P2—S3	117,83(5)	S1B—P1B—S2B	118,46(4)	S4B—P2B—S3B	118,75(5)
S4—P2—P1	112,40(4)	S1B—P1B—P2B	111,68(4)	S3B—P2B—P1B	112,29(4)
S3—P2—P1	110,32(4)	S2B—P1B—P2B	110,23(4)		
S4—P2—P1 ¹	112,85(5)	S1B—P1B—P2B ³	112,60(4)		
S3—P2—P1 ¹	109,75(4)	S2B—P1B—P2B ³	110,28(4)		
P1—P2—P1 ¹	90,39(3)	P2B—P1B—P2B ³	90,03(3)		

Примечание. Операции симметрии: ¹ 1-x, 1-y, 1-z; ² 1-x, -y, -z; ³ -x, 1-y, 1-z.

молекул — в табл. 2. Рисунки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнены с использованием программы PLATON [6].

Координаты атомов структуры **1** и **2** и их температурные параметры депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номера депозита CCDC 296387, 296388 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение 1 образует кристаллы моноклинной сингонии. Фосфорсодержащий анион соли, имея собственную некристаллографическую симметрию C_4 , теряет ее в кристалле, хотя и находится в частном положении — центре симметрии. В независимой части элементарной ячейки кристалла соединения **1** находятся половина молекулы тетратиоксотетрафосфетана и две молекулы диэтиламмония (рис. 1), так что стехиометрия состава оказывается равной 1:4. Анализ длин связей и валентных углов в молекуле тетратиоксотетрафосфетана (см. табл. 2) свидетельствует о том, что расстояния P—P оказываются достаточно близкими между собой, а связи P—S в меркапто- и тиоксогруппах выравнены между собой.

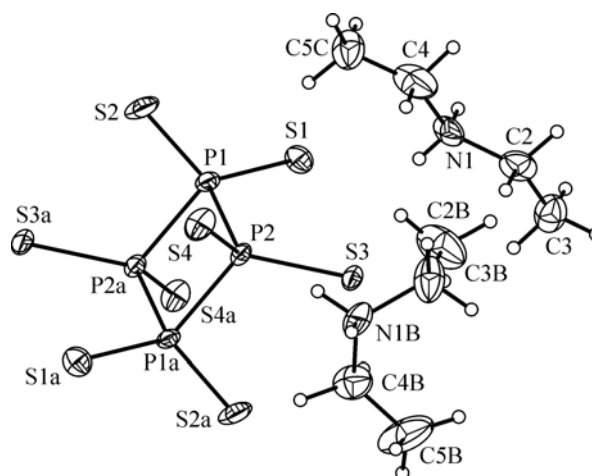


Рис. 1. Геометрия молекул в кристалле соединения **1** и схема нумерации.

Этильные фрагменты C4—C5C, C2B—C3B и C4B—C5B разупорядочены в кристалле по двум положениям с заселенностями 0,56 и 0,44 (на рисунке показаны их положения для наибольшей заселенности)

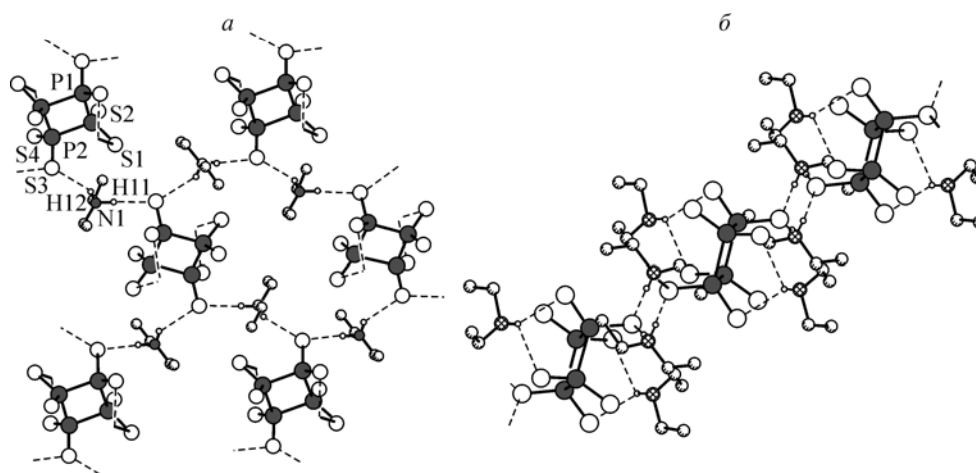


Рис. 2. Образование водородно-связанных слоев молекул в кристалле соединения **1**, вид вдоль диагонали a_0-c (а); фрагмент водородно-связанного слоя, вид вдоль оси $0c$ (б). Показаны только атомы водорода, участвующие в водородных связях (пунктир)

Можно полагать, что одной из причин кристаллизации молекул тетраиоксотетрафосфетана с понижением симметрии является образование кристаллической соли с менее жесткой и симметричной молекулой диэтиламмония. При этом геометрия двух диэтиламмониевых молекул в кристалле существенно различается (даже с учетом разупорядоченности двух этильных фрагментов в одной из них и одного фрагмента — во второй). Анализ Кембриджской базы кристаллоструктурных данных (КБСД) свидетельствует, что подобное явление достаточно часто наблюдается в кристаллах соединений, кристаллизующихся с несколькими независимыми молекулами диэтиламмония.

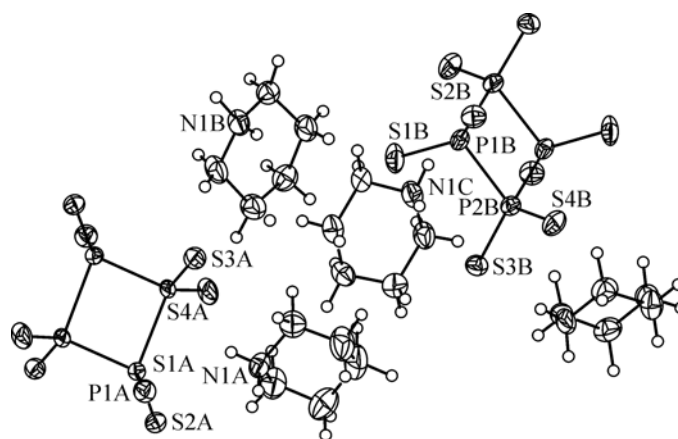
Упаковка молекул в кристалле определяется, по-видимому, развитой системой межмолекулярных взаимодействий типа $N-H...S$. В совокупности множественные водородные связи подобного типа (в том числе и бифуркатные) приводят к образованию двумерных супрамолекулярных структур — водородно-связанных слоев молекул, лежащих параллельно плоскости 10-1 (рис. 2, а).

Расстояния $H...S$ лежат в диапазоне 2,39—2,83 Å, расстояния $N...S$ в диапазоне 3,290(3)—3,564(4) Å. Часть из диэтиламмонийных катионов располагаются на внешних поверхностях таких слоев (см. рис. 2, б) и служат разделителем между параллельно расположенными слоями, причем между подобными слоями не обнаружено взаимодействий $H...S$, соответствующих формальным критериям образования водородных связей. Более того, межмолекулярных контактов между атомами серы также не обнаружено (кратчайшее расстояние между атомами серы соседних молекул оказывается равным 3,94 Å, что больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов на 0,4 Å). Таким образом, с точки зрения распределения зарядов в кристалле соединения **1** наблюдается распределение островного типа, когда не взаимодействующие между собой фосфорсодержащие анионы располагаются в непрерывной катионной матрице.

Тетраakis(пиперидиниевая) соль 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетраиоксотетрафосфетана (2). В независимой части элементарной ячейки триклинного кристалла соединения **2** находятся половины двух молекул тетраиоксотетрафосфетана и четыре молекулы пиперидиния (рис. 3). Фосфорсодержащие анионы также находятся в частном положении, так что стехиометрия состава оказывается 1:4. Ионы пиперидиния имеют обычную геометрию.

Через пиперидиниевые фрагменты молекулы связываются в двух взаимно-перпендикулярных направлениях и образуют двумерную сетку H -связанных молекул (см. рис. 4, а), параллельную плоскости 1-10, расстояния $H...S$ лежат в диапазоне 2,48—2,82 Å, расстояния $N...S$ в диапазоне 3,297(3)—3,460(3) Å. При этом взаимное расположение анионов и катионов в кристалле приводит к тому, что на внешних сторонах подобных слоев супрамолекулярных структур находятся пиперидиниевые фрагменты (см. рис. 4, б).

Рис. 3. Геометрия молекул в кристалле соединения **2** и схема нумерации



Контакты между атомами серы фосфорсодержащих анионов наблюдаются только в плоскости, образованной за счет водородных связей. Расстояния S...S в двух взаимно-перпендикулярных направлениях равны 3,448(1) и 3,660(1) Å. В то же время катионы образуют непрерывно-связанную трехмерную структуру, так как наблюдаются контакты сквозь подобные слои. То есть в отличие от распределения отрицательного заряда в виде сфероидов в структурах соединения **1** и соединения, проанализированного ранее [1], в кристалле соединения **2**, с учетом распределения заряда по всему аниону, образуются отрицательно заряженные перфорированные слои в непрерывной катионной матрице.

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов новых тетракис(диэтиламмониевой) и тетракис(пиперидиниевой) солей 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетратиоксотетрафосфетана свидетельствуют о том, что замена диэтиламмониевого катиона на пиперидиниевый приводит к изменению типа распределения зарядов в кристаллических ячейках соединений **1** и **2** при сохранении типа супрамолекулярных структур, образующихся в результате реализации межмолекулярных водородных связей. Стехиометрия состава и фосфорсодержащий анион оказываются идентичными в обоих случаях.

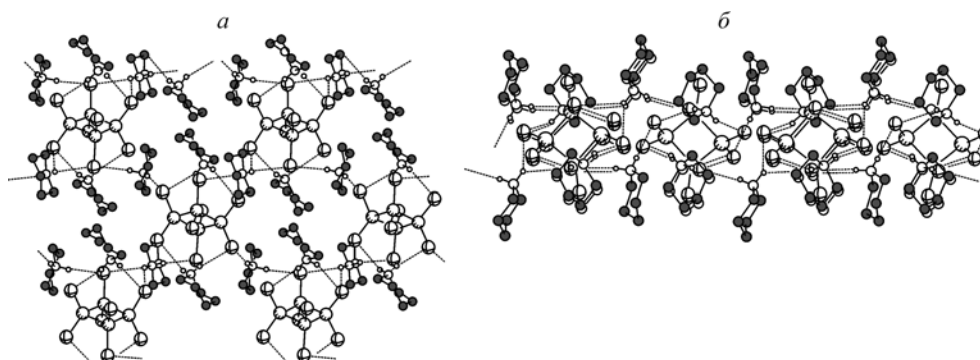


Рис. 4. Водородные связи N—H...S типа (показаны пунктиром) в кристалле соединения **2**, проекция на плоскость 1-10 — *a*, вид вдоль оси *0c* на упаковку молекул в кристалле соединения **2** — *б*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-03-33008 и 03-03-33076).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Badeeva E.K., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T. et al. // Mendeleev Commun. – 2005. – 15, N 1. – P. 22.*
2. *Straver L.H., Schierbeek A.J. MolEN. Structure Determination System. Nonius B.V. – Delft, Netherlands, 1994. – 1, 2.*
3. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1991. – 47. – P. 744.*
4. *Sheldrick G.M. SHELX-97, program for crystal structure refinement. – Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.*
5. *Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – 32. – P. 837.*
6. *Spek A.L. // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1990. – 46. – P. 34.*