

## Висновок

Встановлено, що реакції монометилітових естерів поліетиленгліколю з фосфору (V) оксихлоридом або з фосфор (V) оксидом призводять до утворення відповідних фосфатних похідних. На основі малеїнатного мономера, що містить поліетиленгліколевий фрагмент, було отримано відповідний мономер з кінцевою фосфатною групою. Отримані сполуки є типовими поверхнево-активними речовинами, знижуючи поверхневий натяг на межі водний розчин-повітря.

1. Fendler J.H. *Characterization and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems and Polyions.* // *Membrane Mimetic Chemistry*: Wiley. – New York, 1982.  
2. Birdi K.S. *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces.* // *Plenum Press, London.*, 1989.  
3. Senhoji O., Robin S.S., Achchoubi M. *Macromolecular Chemistry and Physics V205 issue 8. 1039-5250, 2004.*  
4. Beilstein J. *Org. Chem.* – 2010. – Vol. 6. – P. 766–772. 5. Козут А.М. Синтез і властивості поверхнево-активних мономерів і пероксидів: Дис. ... канд. хім. наук. – Львів, 2006. 6. Абрамзон А., Зайченко Л. *Поверхностно-активные вещества.* – Ленинград: Химия, 1988. 7. Вайсберг А., Проскауер Е. *Органические растворители.* – М.: Иностранная литература, 1958. 8. Сиггва С., Ханна Дж.Г. *Количественный органический анализ по функциональным группам.* – М.: Химия, 1983.

УДК 548.736: 546.571: 546.183

Н.Ф. Салівон, Т.П. Ленківська

Національний лісотехнічний університет України

## КАТІОН АЛІЛТРИФЕНІЛФОСФОНІЮ ЯК ТЕКТОН ДЛЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ

© Салівон Н.Ф., Ленківська Т.П., 2012

**Катіон алілтрифенілфосфонію, незважаючи на обмежену конформаційну гнучкість, володіє значною структурною лабільністю, що відкриває можливості для використання його як тектону для створення нековалентно зв'язаних кристалічних архітектур.**

**Ключові слова:** алілтрифенілфосфоній, багатократна феніл-фенільна взаємодія, тектон, кристалічна інженерія.

**Despite of the low conformational flexibility of allyltriphenylphosphonium cations, they possess high structural lability. This enables to use allyltriphenylphosphonium cations as tectons for the construction of noncovalent bonded crystal architectures.**

**Keywords:** allyltriphenylphosphonium, phenyl embrace, tecton, crystal engineering.

### Постановка проблеми

Кристалічна інженерія – один із напрямків супрамолекулярної хімії, у межах якого раціональний підбір молекулярних компонентів та використання особливостей взаємодії між ними дає змогу цілеспрямовано створювати кристалічні структури із заданими властивостями. Дослідження можливостей щодо синтезу нових структур передбачає аналіз та інтерпретацію вже отриманих сьогодні даних. Взаємозв'язок: гнучкість тектону – загальна структура на прикладі катіону алілтрифенілфосфонію є основним завданням цієї роботи.

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

Традиційно серед міжмолекулярних нековалентних взаємодій лише водневі зв'язки розглядаються як ключові взаємодії в супрамолекулярній хімії, а відтак і в кристалічній інженерії, з огляду як на їх високу міцність (до 120 кДж/моль), так і відчутну напрямленість зв'язку [1]. Разом з

тим, дослідження Денса та співроб. показали, що між молекулами та йонами, що містять три або більше фенільних груп, можлива реалізація багатократної феніл-фенільної взаємодії (*multiple phenyl embrace*), енергія якої (50–80 кДж/моль) [2] співвимірною з енергією водневих зв'язків середньої сили. На основі цієї взаємодії в структурах типу  $R-P^+Ph_3$  ( $R = Alk$  або  $Ph$ ) та  $M(PPh_3)_n^z$  ( $M$  – метал,  $z$  – заряд сполуки) [3] формуються найрізноманітніші кристалічні топології: від одно- до тривимірних. Яскравим прикладом модельованих структур з наперед визначеною симетрією є комплекси з метилтрифенілфосфонієм, в яких формуються каркасні діамантові сітки на основі шестикратної феніл-фенільної взаємодії [2]. Структури ж на основі етил-, пропіл- та ізобутилтрифенілфосфонію вирізняються формуванням лише чотирихв'язних гофрованих сіток за участі чотирикратних феніл-фенільних взаємодій [4].

### Постановка задачі

Введення  $C=C$  групи до йонів алкілтрифенілфосфонію урізноманітнить топологію структур на основі катіона  $R-P^+Ph_3$  з огляду на можливість утворення  $\pi$ - $\pi$  взаємодії між олефіноюю та фенільною групами. Катіон алілтрифенілфосфонію в цьому контексті є цікавим об'єктом досліджень, оскільки аліл-фенільна взаємодія (*allyl-phenyl interaction (API)*) в структурах за його участю незначно слабша (50–60 кДж/моль) [5] ніж багатократна феніл-фенільна взаємодія і може бути не лише допоміжним, а й орієнтуючим фактором при формуванні надмолекулярних композицій. Також вибір саме алільного з-посеред інших алкенільних замісників дає можливість використання в складі аніона металів, які є м'якими кислотами Пірсона. Внаслідок  $\beta$ -ефекту позитивно зарядженого атома фосфору алільна група не здатна до  $\pi$ -взаємодії з йонами зазначених металів, що, своєю чергою, звільняє структуру від жорстких обмежень, продиктованих геометрією координаційного поліедра та розширює простір для формування гнучкіших взаємодій. Отже, було проаналізовано структурні топології, сформовані за участю алілтрифенілфосфонію. Сьогодні відомо лише п'ять комплексів з алілтрифенілфосфонієм (*таблиця*) з протийонами, в яких є як невеликі моноядерні однозарядні аніони:  $CuCl_2^-$  і  $CuBr_2^-$  [6], так і крупні, здатні до самоасоціації металокомплексні аніони:  $[RhCl_4(P(C_6H_5)_3)_2]^-$ ,  $[Rh_2Br_7(P(C_6H_5)_3)_2]^-$  [7] та двозарядний моноядерний аніон –  $CuBr_4^{2-}$  [8] (*табл.* 1). Самооб'єднання катіонів у зазначених структурах відбувається за допомогою багатократної феніл-фенільної взаємодії. Найпоширенішою та найгнучкішою є взаємодія за участі чотирьох фенільних груп від двох молекул партнерів, яка містить паралельну та T-стекинг взаємодію фенільних груп (*рис.1а*) (*parallel four fold phenyl embrace (P4PE)*). Інша взаємодія (*six-fold phenyl embrace (6PE)*) реалізується за участі шести фенільних груп – по три від кожного з катіонів партнерів, як показано на *рис. 1б*. Такий тип взаємодії передбачає колінеарність  $C-P$  та  $P'-C'$  зв'язків сусідніх йонів, а відтак і жорстке зв'язування катіонів у межах димерів. Аліл-фенільна взаємодія реалізується за умови практично паралельного розміщення площин алільної та фенільної груп катіонів партнерів (*рис. 1в*).

### Характеристика надмолекулярних мотивів, сформованих алілтрифенілфосфонієм

№	Аніон	Надмолекулярні утворення	Тип зв'язування катіонів	Відстань $P \cdots P$ , Å	Кут між площинами Ph-Ph, °	Літ.
I	$CuBr_2^-$	Сітки (4,4)	P4PE, T-стекинг	6,78; 9,63	60,86; 64,93; 75,26	[6]
II	$CuCl_2^-$	Сітки (4,4)	P4PE, T-стекинг	7,00; 8,56; 8,58	72,02; 79,06; 82,62	[6]
III	$CuBr_4^{2-}$	Ланцюги	6PE, API,	6,27; 6,54	51,16; 65,81; 82,40	[8]
		Сітки (3,6)	P4PE	7,74; 7,85; 7,90	66,25; 67,67; 86,40	
IV	$[RhCl_4(P(C_6H_5)_3)]^-$	мономери	–	–	56,53; 66,79; 69,45	[7]
V	$[Rh_2Br_7(P(C_6H_5)_3)_2]^-$	димери	паралел. стекинг	8,22	51,11; 74,05; 76,75	[7]

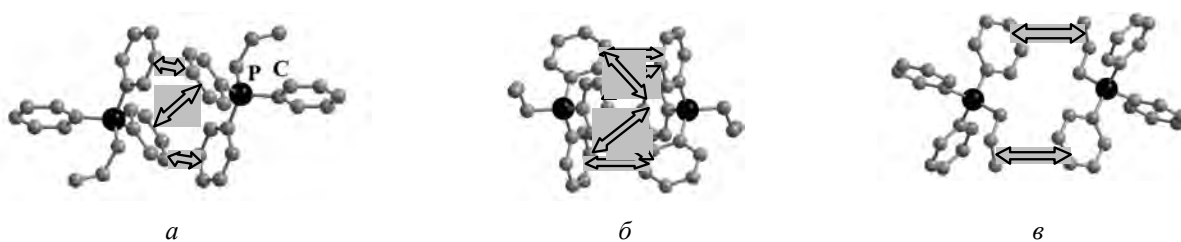


Рис. 1. Нековалентні  $\pi$ - $\pi$  взаємодії в структурах солей алілтрифенілфосфонію. Чотирикратна феніл- фенільна взаємодія ( $P4PE$ ) (а), шестикратна феніл-фенільна взаємодія ( $6PE$ ) (б), аліл-фенільна взаємодія ( $API$ ) (в)

Для зручності розгляду кристалічних структур за участі катіона алілтрифенілфосфонію спочатку розглянемо комплекси з невеликими аніонами, де катіон відіграє вирішальну структуроформульовальну роль. Так, у комплексі **I** катіони за допомогою  $P4PE$  утворюють зигзагоподібні ланцюги (рис. 2а), які  $\pi$ - $\pi$ -стекингом фенільних груп об'єднуються у чотиризв'язні квадратні гофровані сітки (4,4- нотація Уелса [9]). Також квадратні сітки, утворені чергуванням  $P4PE$  та  $\pi$ - $\pi$ -стекингом фенільних груп, формуються у структурі **I** (рис. 2б). Тут слід зауважити, що заміна атомів Броду на Хлор в неорганічному аніоні лише незначно змінює характер нековалентних взаємодій між катіонами алілтрифенілфосфонію (чергування  $P4PE$  та  $\pi$ - $\pi$  стекингу), тоді як двозарядний аніон  $CuVg_4^{2-}$  сприяє появі в структурі **III** вже двох кристалографічно незалежних катіонів, а відтак і двох типів надмолекулярних формувань за їх участю (рис. 3). Один з кристалографічно незалежних катіонів алілтрифенілфосфонію за допомогою  $P4PE$  формує гофровані сітки, але, на відміну від структур **I** і **II**, сітки складаються з шестичленних циклів з тризв'язними вузлами (6, 3 – нотація Уелса) (рис. 3а), схожі на ті, що спостерігаються у чорному фосфорі [10]. Інший, кристалографічно незалежний катіон формує димери за рахунок  $6PE$ . Димери, аліл-фенільною взаємодією та  $\pi$ - $\pi$  стекингом фенільних груп об'єднуються в практично плоскі шари (рис.3б), схожі на ті що формуються (водневими зв'язками) в структурі  $\gamma$ -гідрокінону [9]. Це єдиний випадок самоасоціації алілтрифенілфосфонію, з залученням до  $\pi$ -взаємодій всіх фенільних та алільних груп. Сітки в структурі **III** розміщуються так, що формують наскрізні тунелі, з перерізом гексагону (рис. 3в).

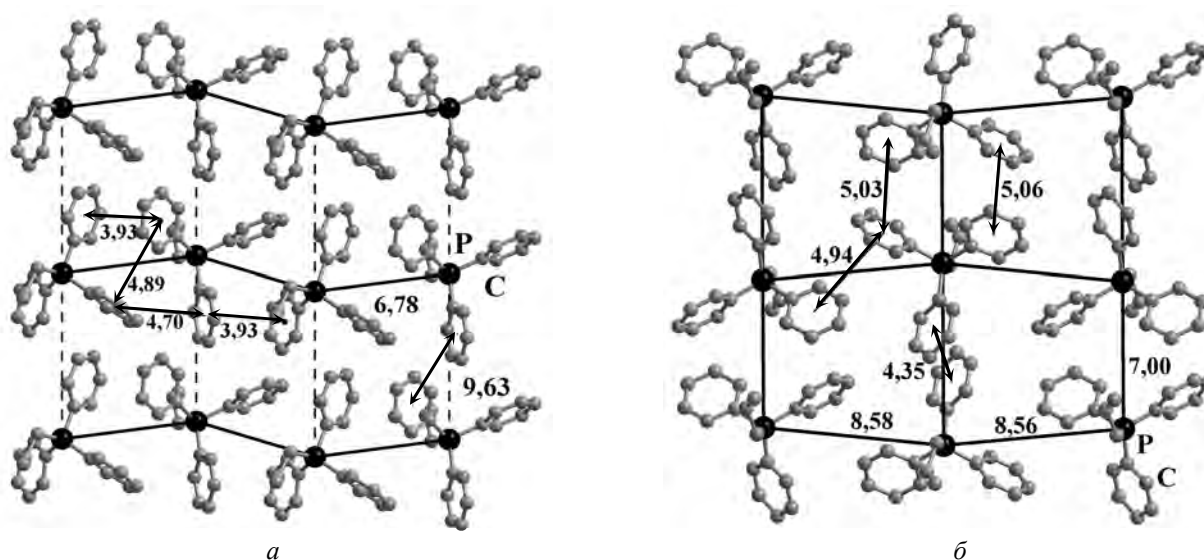


Рис. 2. Супрамолекулярні сітки в структурах **I** (а) та **II** (б). Стрілками показано феніл-фенільну взаємодію. Підписи під стрілками вказують на відстань між центрами фенільних кілець, що взаємодіють. Суцільні лінії між атомами фосфору вказують на багатократну феніл-фенільну взаємодію між катіонами, пунктирні – на  $\pi$ - $\pi$ -стекинг фенільних груп

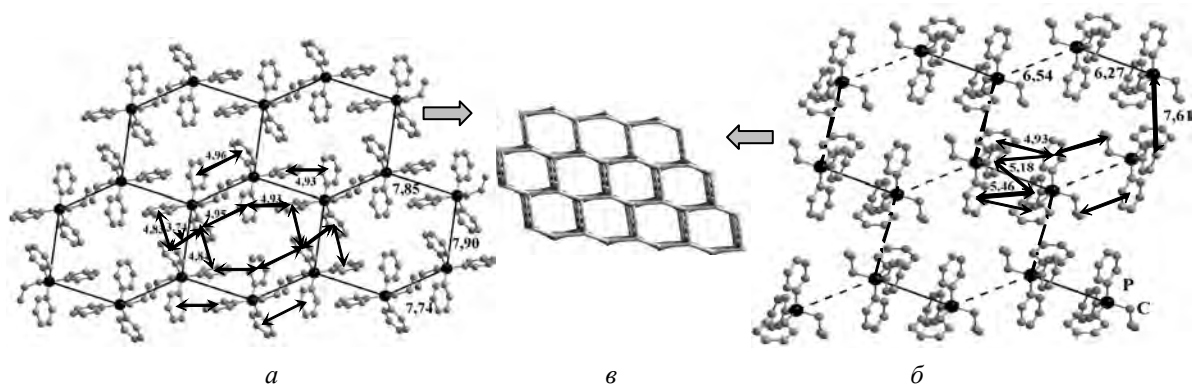


Рис. 3. Надмолекулярні утворення в структурі III. Гексагональні сітки утворені за допомогою P4PE (а). Об'єднання димерів, сформованих бРЕ(суцільні зв'язки між атомами фосфору), аліл-фенільною взаємодією (б) (пунктирні зв'язки між атомами фосфору). Слабкі взаємодії між ланцюгами зображені штрих-пунктирною лінією. Гексагональні тунелі, утворені в структурі III (в)

В усіх структурах аніони електростатичною взаємодією або слабкими водневими контактами утримуються між шарами органічних катіонів. Розміри порожнин у сітках доволі малі (не перевищують 6 Å). Отже, катіон алілтрифенілфосфонію як господар формує шари структури, між якими розміщуються йони гостей (рис. 4). Такі шари є доволі рухливі і залежно від розмірів гостей можуть зменшувати або розширювати міжшарову область (рис. 4 а, б), або змінюючи конформацію (кути між площинами фенільних груп ліганду, змінюються від 51 до 86° (табл. 1)), забезпечувати часткове включення гостя в окремі зони (рис. 4в). Тобто, гнучкість на рівні тектону призводить до гнучкості утворених на його основі структурних топологій.

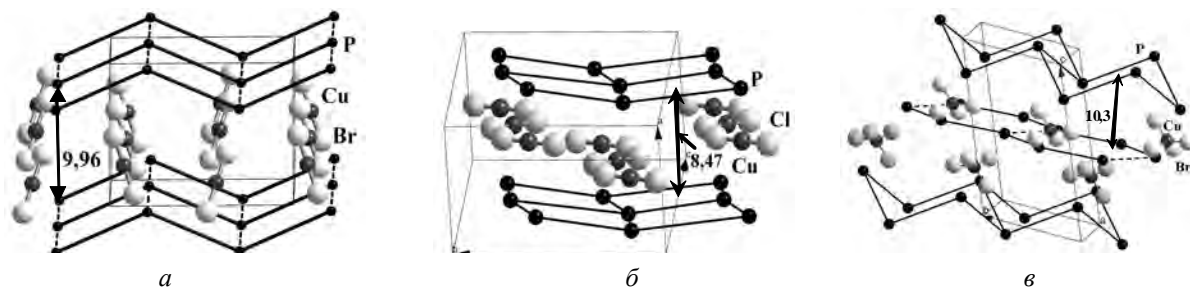


Рис. 4. Структурні топології в структурах I-III, сформовані алілтрифенілфосфонієм

Абсолютно інакше поводить катіон алілтрифенілфосфонію в присутності таких крупних лігандів, як  $M(PPh_3)_2^+$ , самосполучення яких обумовлене феніл-фенільною взаємодією з утворенням метало-органічних клатратів. Самосполученням аніонів у цих структурах формуються подвійні та одинарні гофровані ланцюги (рис. 5), у міжшарових областях яких за допомогою  $\pi$ - $\pi$  стекингу фенільних груп закріплені катіони алілтрифенілфосфонію. Тобто наявність крупних аніонів, значно обмежує (утворенням димерів (рис. 5а) чи мономерів (рис. 5б)) здатність алілтрифенілфосфоній до самоорганізації.

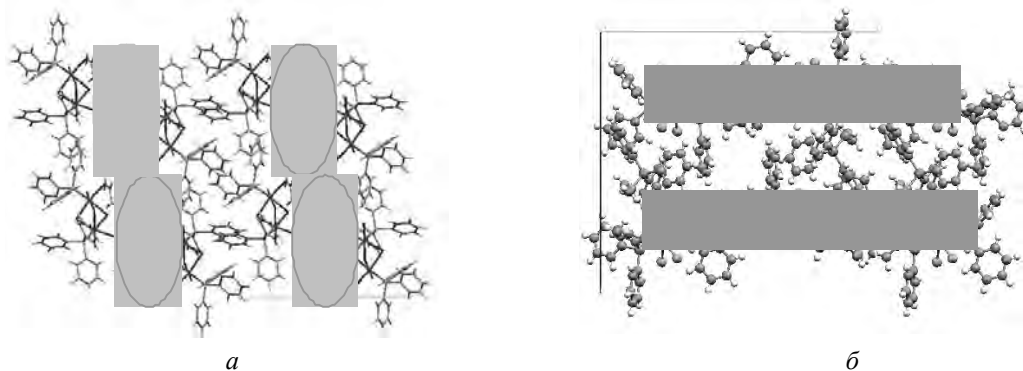


Рис. 5. Димери (а) та мономери (б) алілтрифенілфосфонію в міжшарових областях катіонів  $M(PPh_3)_n^+$

## Висновки

Катіон алілтрифенілфосфонію, незважаючи на обмежену конформаційну гнучкість, володіє значною структурною лабільністю, що відкриває можливості для використання його як тектону при створенні нековалентно зв'язаних шаруватих структур, аналогів неорганічних твердофазних клатратних сполук [1]. Перспективним є підхід щодо передбачення ряду можливих супрамолекулних ізомерів на основі катіона алілтрифенілфосфонію та практичних досліджень щодо контролю за їх утворенням, зокрема, за допомогою підбору аніона, його розмірів, форми, заряду тощо.  $\beta$ -ефект, що проявляє позитивно заряджений атом фосфору катіона алілтрифенілфосфонію, значно розширює можливості підбору необхідних металовмісних інтеркалятних аніонів. Крупні аніони (здатні до самоасоціації) пригнічують можливості алілтрифенілфосфонію до формування власних архітектурних топологій.

1. Стідж Дж. В., Этеуд Дж. Л. *Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т.* – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – Т. 1. – 2007. – 480 с. 2. Hasselgren C., Dean Ph. A. W., Scudder M. L. et al. *Dominant cation–cation supramolecular motifs in crystals. Hexagonal arrays of sextuple phenyl embraces in halometalate salts of MePh<sub>3</sub>P<sup>+</sup>* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 2019–2027. 3. Dance I., Scudder M. *Molecules embracing in crystals* // *Cryst. Eng. Comm.* 2009. Vol. 11. P. 2233–2247. 4. Arnby C.H., Jagner S., Dance I. *Questions for crystal engineering of halocuprate complexes: concepts for a difficult system* // *Cryst. Eng. Comm.* – 2004. – Vol. 6, Is. 46. – P. 257–275. 5. Oliveira F. G., Esteves P. M. *Interaction of allylic carbocations with benzene: a theoretical model of carbocationic intermediates in terpene biosynthesis* // *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. – Vol. 22, – P. 1979–1986. 6. Cambridge Structural Database, deposition number CCDC 824259 (хлоридний комплекс), 824413 (бромідний комплекс). 7. Cambridge Structural Database, deposition number CCDC BEDSUY ((хлоремісний комплекс), BEDREN (бромвмісний комплекс). 8. Cambridge Structural Database, deposition number CCDC 849330. 9. Уэллс А. *Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 1: Пер. с англ.* – М.: Мир, 1987. – 408 с. 10. Lange S., Schmidt P., Nilges T. *Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub> - Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus* // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, Is.10. – P. 4028–4035.