

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОРГАНосульфОНАТОВ
ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ [Ph₃PR][OSO₂R'],
R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5;
R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2)**

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.С. Механошина
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств хлорида тетраорганилфосфония с 2,5-дихлорбензолсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и 2-карбокситбензолсульфоновой кислотами в воде синтезированы органосульфонаты тетраорганилфосфония [Ph₃PR][OSO₂R'], R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (1); R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (2); R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4 (3); R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2) (4). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD-детектор, Мо K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), кристаллов **1** [C₃₀H₂₇Cl₂O₃PS, M 601,45; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 10,998(5)$, $b = 11,358(6)$, $c = 12,923(10)$ Å; $\alpha = 85,54(3)$, $\beta = 67,47(2)$, $\gamma = 76,81(2)$ град., $V = 1451,5(15)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,376$ г/см³; $\mu = 0,389$ мм⁻¹; $F(000) = 624,0$; $R_{\text{int}} = 0,0393$, $GOOF = 1,034$], **2** [C₃₀H₂₉Cl₂O₃PS, M 571,46; сингония моноклинная, группа симметрии Cc; параметры ячейки: $a = 9,089(4)$, $b = 17,082(7)$, $c = 17,647(7)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 97,22(2)$, $\gamma = 90,00$ град., $V = 2718,0(19)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,397$ г/см³; $\mu = 0,406$ мм⁻¹; $F(000) = 1192,0$; $R_{\text{int}} = 0,0241$, $GOOF = 1,037$], **3** [C₂₆H₂₃N₂O₈PS, M 554,49; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 9,437(6)$, $b = 11,424(10)$, $c = 13,685(12)$ Å; $\alpha = 65,34(3)$, $\beta = 84,66(3)$, $\gamma = 72,68(3)$ град., $V = 1279,3(17)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,439$ г/см³; $\mu = 0,243$ мм⁻¹; $F(000) = 576,0$; $R_{\text{int}} = 0,0395$, $GOOF = 1,033$], **4** [C₂₇H₂₅O₆PS, M 508,50; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 8,263(11)$, $b = 12,085(17)$, $c = 12,987(14)$ Å; $\alpha = 84,17(5)$, $\beta = 86,78(4)$, $\gamma = 83,51(6)$ град., $V = 1281(3)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,319$ г/см³; $\mu = 0,229$ мм⁻¹; $F(000) = 532,0$; $R_{\text{int}} = 0,0423$, $GOOF = 1,024$], атомы фосфора в катионах характеризуются тетраэдрической координацией, органосульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C составляют 1,7665(18)–1,836(2) Å, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,88 Å). Валентные углы CPC изменяются в интервалах 103,81(6)°–113,43(7)°. Структурная организация кристаллов **1–4** формируется за счёт множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например, S=O···H–C_{Ar}, N=O···H–C_{Ar}, C=O···H–C_{Ar} и др. Аренсульфонатные анионы в комплексе **1** посредством молекул кристаллизационной воды структурированы в димеры. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2142598 (1), № 2144330 (2), № 2144708 (3), № 2145604 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: органосульфонат тетраорганилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования.

Введение

Интерес к органическим соединениям фосфора во многом определяется потенциалом их применения в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов, гербицидов, пластификаторов, ионитов, присадок к бензинам и смазочным маслам [1]. Органические соединения фосфора нашли также применение в синтетической органической химии, например, при получении олефинов по Виттигу [2] или синтезе элементоорганических соединений [3]. Сообщалось также о перспективах практического применения некоторых фосфорорганических соединений в качестве катализаторов гидрофункционализации непредельных субстратов [4], реагентов для *транс*-металлирования [5] и метатезиса σ -связей [6]. Из всех производных пятивалентного фосфора наиболее изучены соли тетрафенилфосфония,

Химия элементоорганических соединений

которые обычно получают по реакции окислительного присоединения из трифенилфосфина и галогенарена в присутствии хлористого алюминия [1] либо по реакции пентафенилфосфора с кислотами [7–10]. В работах [11–17] описан синтез других структурно охарактеризованных органо-сульфонатов тетрафенилфосфония, однако в литературе неизвестны примеры получения арен-сульфонатов органилтрифенилфосфония.

Нами впервые синтезированы и структурно охарактеризованы аренсульфонаты органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{R}']$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}2,5$ (**1**); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-}cyclo$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}2,5$ (**2**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-}2,4$ (**3**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-}2)$ (**4**).

Экспериментальная часть

В работе использовали хлориды органилтрифенилфосфония и аренсульфоновые кислоты (Alfa Aesar).

Гидрат 2,5-дихлорбензолсульфоната тетрафенилфосфония

$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}2,5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

получали из эквимольных количеств хлорида тетрафенилфосфония и 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислоты в воде. После перекристаллизации целевого продукта из воды получили бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$ (94 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3549, 3483, 3063, 1782, 1651, 1585, 1483, 1439, 1375, 1317, 1217, 1165, 1148, 1107, 1065, 1016, 995, 893, 827, 814, 768, 723, 692, 621, 528, 434. Найдено, %: С 58,77; Н 4,56. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PS}$. Вычислено, %: С 59,01; Н 4,52.

2,5-Дихлорбензолсульфонат циклогексилтрифенилфосфония

$[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-}цикло][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}2,5]$ (**2**),

бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 195^\circ\text{C}$ (95 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3078, 3042, 2930, 2884, 2853, 1585, 1485, 1441, 1371, 1346, 1327, 1238, 1219, 1165, 1146, 1107, 1090, 1061, 1015, 997, 901, 885, 853, 829, 804, 743, 721, 692, 621, 528, 513, 471, 417. Найдено, %: С 62,86; Н 5,14. $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 63,05; Н 5,11.

2,4-Динитробензолсульфонат метоксиметилтрифенилфосфония

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-}2,4]$ (**3**),

бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$ (97 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3088, 3019, 2893, 2833, 1600, 1587, 1545, 1528, 1485, 1437, 1352, 1236, 1165, 1130, 1115, 1097, 1063, 1028, 997, 943, 903, 851, 833, 797, 746, 727, 691, 635, 557, 532, 507, 494, 467, 447. Найдено, %: С 56,17; Н 4,36. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$. Вычислено, %: С 56,32; Н 4,18.

2-Карбоксибензолсульфонат метоксиметилтрифенилфосфония

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH-}2)]$ (**4**),

бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 134^\circ\text{C}$ (97 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3460, 3065, 3024, 2934, 2833, 1715, 1589, 1566, 1487, 1439, 1292, 1248, 1171, 1140, 1115, 1094, 1020, 997, 872, 798, 760, 719, 691, 619, 569, 528, 503, 446. Найдено, %: С 63,63; Н 4,99. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PS}$. Вычислено, %: С 63,77; Н 4,95.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu в таблетках КВг. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводили на анализаторе Еуго ЕА3028-НТ, РСА – на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker при 293 К. Сбор данных, определение и уточнение структур проведено по программам [18–20].

Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

Параметр	1	2	3	4
Формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PS}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PS}$
M	601,45	571,46	554,49	508,50
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	Cc	$P-1$	$P-1$
a , Å	10,998(5)	9,089(4)	9,437(6)	8,263(11)
b , Å	11,358(6)	17,082(7)	11,424(10)	12,085(17)
c , Å	12,923(10)	17,647(7)	13,685(12)	12,987(14)
α , град.	85,54(3)	90,00	65,34(3)	84,17(5)

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4
β , град.	67,47(2)	97,22(2)	84,66(3)	86,78(4)
γ , град.	76,81(2)	90,00	72,68(3)	83,51(6)
V , Å ³	1451,5(15)	2718,0(19)	1279,3(17)	1281(3)
Z	2	4	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,376	1,397	1,439	1,319
μ , мм ⁻¹	0,389	0,406	0,243	0,229
$F(000)$	624,0	1192,0	576,0	532,0
Размер кристалла, мм	0,4 × 0,25 × 0,12	0,5 × 0,3 × 0,19	0,32 × 0,23 × 0,17	0,43 × 0,35 × 0,17
Область сбора данных по θ , град.	6,14–56,7	5,84–66,34	6,14–72,92	6–57
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$, $-26 \leq k \leq 26$, $-27 \leq l \leq 26$	$-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 11$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	49272	49456	76725	52567
Независимых отражений	7189	10159	11319	6475
R_{int}	0,0393	0,0241	0,0395	0,0423
Переменных уточнения	358	334	344	339
GOOF	1,034	1,037	1,033	1,024
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0409$, $wR_2 = 0,1015$	$R_1 = 0,0317$, $wR_2 = 0,0773$	$R_1 = 0,0521$, $wR_2 = 0,1302$	$R_1 = 0,0414$, $wR_2 = 0,0999$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0592$, $wR_2 = 0,1116$	$R_1 = 0,0413$, $wR_2 = 0,0814$	$R_1 = 0,0856$, $wR_2 = 0,1455$	$R_1 = 0,0623$, $wR_2 = 0,1104$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,47/–0,65	0,22/–0,27	0,37/–0,62	0,27/–0,30

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

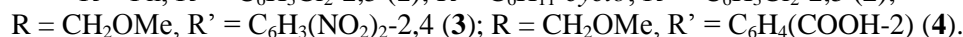
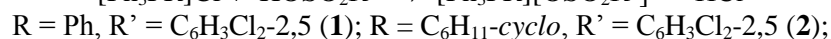
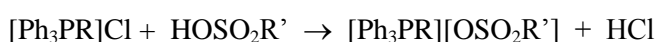
Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
S(1)–O(1)	1,4498(18)	O(1)S(1)O(2)	112,92(12)
S(1)–O(2)	1,4499(18)	O(1)S(1)O(3)	113,78(11)
S(1)–O(3)	1,4535(18)	O(2)S(1)O(3)	112,83(12)
S(1)–C(41)	1,7852(19)	O(1)S(1)C(41)	106,54(9)
P(1)–C(1)	1,8036(19)	C(1)P(1)C(11)	107,44(9)
P(1)–C(11)	1,7981(19)	C(11)P(1)C(21)	108,72(8)
P(1)–C(21)	1,7984(19)	C(21)P(1)C(31)	107,53(9)
P(1)–C(31)	1,7999(19)	C(1)P(1)C(31)	110,24(8)
Cl(1)–C(42)	1,735(2)	Cl(1)C(42)C(43)	117,98(14)
Cl(2)–C(45)	1,738(2)	Cl(2)C(45)C(46)	118,59(16)
2			
S(1)–O(1)	1,4497(14)	O(1)S(1)O(2)	113,32(9)
S(1)–O(2)	1,4502(15)	O(1)S(1)O(3)	113,43(10)
S(1)–O(3)	1,4365(13)	O(2)S(1)O(3)	114,84(10)
S(1)–C(41)	1,8063(16)	O(1)S(1)C(41)	104,53(7)
P(1)–C(1)	1,7897(13)	C(1)P(1)C(11)	110,56(5)
P(1)–C(11)	1,7972(13)	C(11)P(1)C(21)	104,95(5)
P(1)–C(21)	1,7984(13)	C(21)P(1)C(31)	111,14(6)
P(1)–C(31)	1,8173(13)	C(1)P(1)C(31)	109,81(6)
Cl(1)–C(42)	1,7386(15)	Cl(1)C(42)C(43)	116,31(12)
Cl(2)–C(45)	1,7391(14)	Cl(2)C(45)C(46)	118,81(12)
3			
S(1)–O(2)	1,4620(16)	O(2)S(1)O(3)	111,67(10)
S(1)–O(3)	1,3968(18)	O(2)S(1)O(4)	115,86(10)
S(1)–O(4)	1,4146(17)	O(3)S(1)O(4)	113,03(11)

Связь d , Å		Угол ω , °	
S(1)–C(31)	1,8422(18)	O(2)S(1)C(31)	107,06(9)
P(1)–C(1)	1,8085(17)	C(1)P(1)C(7)	111,80(8)
P(1)–C(7)	1,8081(18)	C(7)P(1)C(11)	103,81(6)
P(1)–C(11)	1,7875(16)	C(11)P(1)C(21)	111,47(7)
P(1)–C(21)	1,7665(18)	C(1)P(1)C(21)	105,91(8)
N(1)–O(5)	1,252(3)	O(5)N(1)O(6)	128,42(19)
N(1)–O(6)	1,224(2)	O(7)N(2)O(8)	123,3(2)
N(2)–O(7)	1,202(3)	C(7)O(1)C(8)	108,73(13)
N(2)–O(8)	1,211(4)	P(1)C(7)O(1)	104,14(9)
O(1)–C(7)	1,3975(18)		
4			
S(1)–O(2)	1,465(2)	O(2)S(1)O(3)	111,65(12)
S(1)–O(3)	1,440(2)	O(2)S(1)O(4)	112,50(12)
S(1)–O(4)	1,464(2)	O(3)S(1)O(4)	114,63(11)
S(1)–C(31)	1,791(2)	O(2)S(1)C(31)	104,47(11)
P(1)–C(1)	1,793(2)	C(1)P(1)C(7)	107,96(11)
P(1)–C(7)	1,836(2)	C(7)P(1)C(11)	112,08(11)
P(1)–C(11)	1,807(3)	C(11)P(1)C(21)	108,91(12)
P(1)–C(21)	1,799(2)	C(1)P(1)C(21)	112,67(11)
O(1)–C(7)	1,409(2)	C(7)O(1)C(8)	114,92(18)
O(5A)–C(37)	1,184(9)	O(5A)C(37)O(6A)	115,4(6)
O(5B)–C(37)	1,190(6)	O(5B)C(37)O(6B)	121,2(3)
O(6A)–C(37)	1,371(5)	C(32)C(37)O(5A)	124,1(5)
O(6B)–C(37)	1,347(4)	C(32)C(37)O(6A)	118,6(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2142598 (1), 2144330 (2), 2144708 (3), 2145604 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Комплексы **1–4** получены при смешивании водных растворов хлоридов органилтрифенилфосфония и соответствующей аренсульфоновой кислоты. При медленном испарении воды имело место образование устойчивых на воздухе прозрачных кристаллов, хорошо растворимых в хлороформе, аренах и дихлорметане, плохо – в воде и ацетонитриле при комнатной температуре.



Отметим, что комплекс **1** был синтезирован также из пентафенилфосфора и 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислоты в бензоле и выделен после перекристаллизации из воды в виде гидрата с выходом 93 %:



Полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в ИК-спектрах соединений **1–4** проявляются в области 1600–1483 cm^{-1} . Также наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности валентных и деформационных колебаний связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ при 3088–3019 cm^{-1} и 1165–1130 cm^{-1} , внеплоскостные деформационные колебания характеризуются полосами при 872–797 cm^{-1} . Полосы поглощения при 1248–1217 cm^{-1} и 1116–1090 cm^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO_3 . Интенсивные полосы поглощения при 692–691 cm^{-1} и 532–528 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связей S-O и C-S . Валентные и деформационные колебания связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-P}$ характеризуются полосами поглощения в областях 1441–1437 cm^{-1} и 1028–995 cm^{-1} соответственно [21].

Колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Cl}$ в спектрах структур **1, 2** отвечают полосы высокой интенсивности при 723 и 721 cm^{-1} . В ИК-спектрах комплекса **3** ассиметричным и симметричным колебаниям

NO_2 -группы соответствуют интенсивные полосы поглощения при 1545, 1528 и 1352 cm^{-1} . ИК-спектры соединений **3**, **4** содержат при 2833 cm^{-1} полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей $O-CH_3$. Наличие молекул воды в кристалле гидрата 2,5-дихлорбензолсульфоната тетрафенилфосфония подтверждается присутствием в его ИК-спектре полос при 3549 и 3483 cm^{-1} . В ИК-спектре комплекса **4** проявляется интенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы (при 1715 cm^{-1}) и широкая полоса валентных колебаний гидроксильной группы (3460 cm^{-1}) [22], что свидетельствует о наличии свободной карбоксильной группы.

По данным РСА, кристалл **1** состоит из катионов тетрафенилфосфония ($P-C$ 1,7981(19)–1,8036(19) Å, CPC 107,44(9)°–112,23(9)°), 2,5-дихлорбензолсульфонатных анионов ($S-O$ 1,4498(18)–1,4535(18) Å, OSO 112,83(12)°–113,78(11)°) и молекул воды (рис. 1).

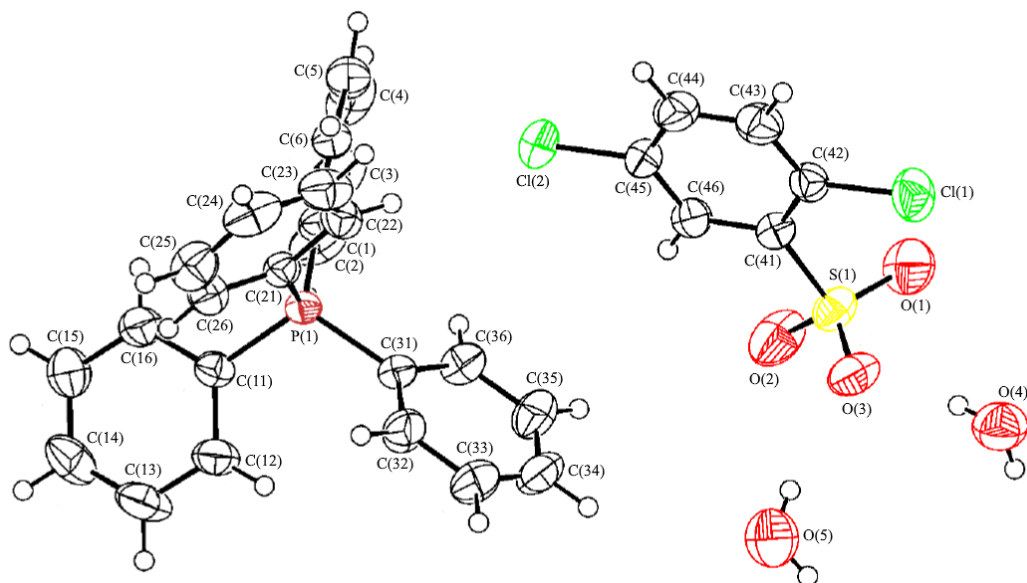


Рис. 1. Общий вид соединения **1**

Молекулы воды связывают водородными связями два 2,5-дихлорбензолсульфонатных аниона в димер ($H\cdots O$ 2,07–2,17 Å), кроме того, имеют место внутримолекулярные контакты между *орто*-атомом хлора и одним из атомов кислорода сульфонатной группы ($Cl\cdots O$ 3,193(5) Å) (рис. 2).

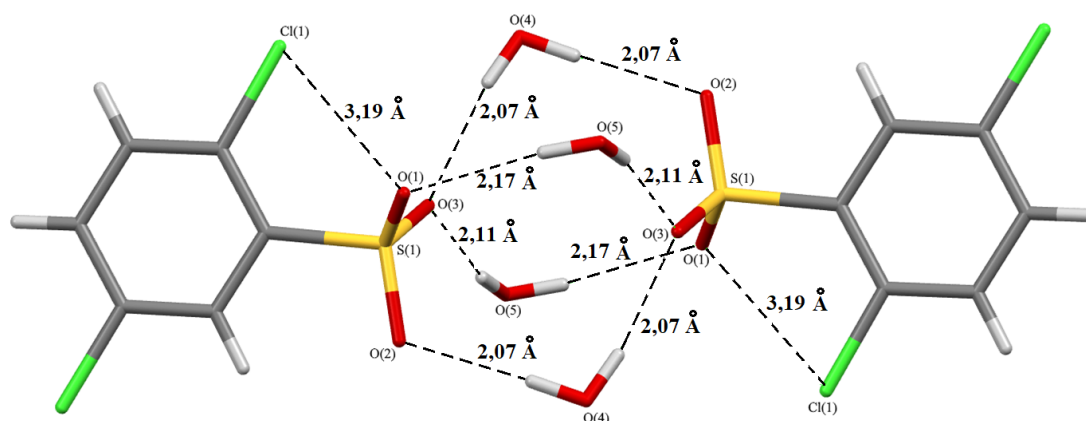


Рис. 2. Димерная организация аренсульфонатных анионов в кристалле соединения **1**

О подобном структурировании аренсульфонатных анионов посредством молекул воды сообщалось в работах [23, 24].

Химия элементоорганических соединений

Из данных рентгеноструктурного анализа соединений **2–4** следует, что их кристаллы включают катионы алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатные анионы (рис. 3–5).

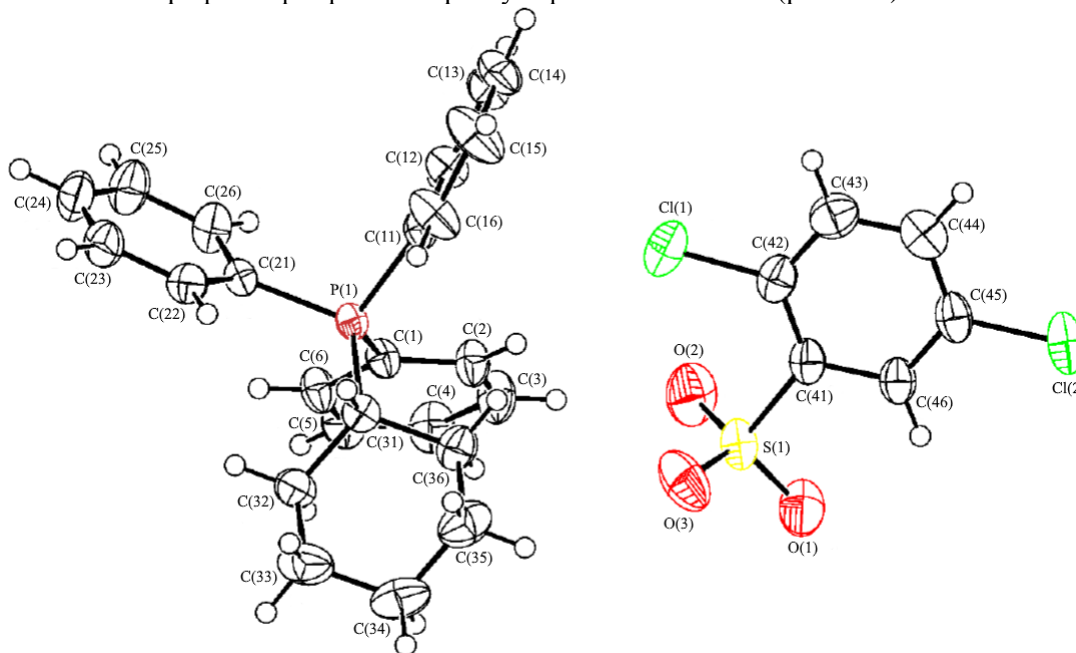


Рис. 3. Общий вид соединения **2**

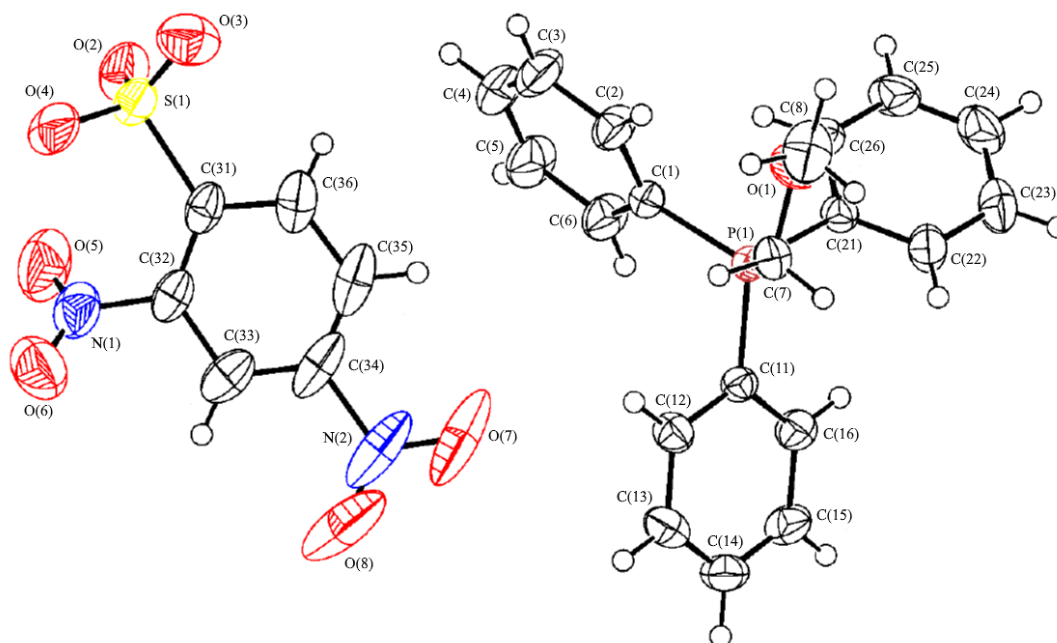


Рис. 4. Общий вид соединения **3**

Атомы фосфора в катионах **2, 3, 4** имеют тетраэдрическую координацию [углы СРС варьируют в интервале $104,95(5)^\circ$ – $111,14(6)^\circ$ для **2**, $103,81(6)^\circ$ – $113,43(7)^\circ$ для **3**, $105,90(12)^\circ$ – $112,67(11)^\circ$ для **4**]. Длины связей Р–С составляют $1,7897(13)$ – $1,8173(13)$, $1,7665(18)$ – $1,8085(17)$, $1,793(2)$ – $1,836(2)$ Å соответственно, что несколько меньше суммы их ковалентных радиусов ($1,88$ Å [25]). Расстояния S–O в аренсульфонатных анионах незначительно отличаются [$1,4365(13)$ – $1,4502(15)$, $1,3968(18)$ – $1,4620(16)$, $1,440(2)$ – $1,465(2)$ Å], однако в первом приближении можно говорить о равномерном распределении электронной плотности в группах SO_3 . Длины связей S–C составляют $1,8063(16)$, $1,8422(18)$, $1,791(2)$ Å, что сопоставимо с аналогичным значением в соединении **1** [$1,791(2)$ Å].

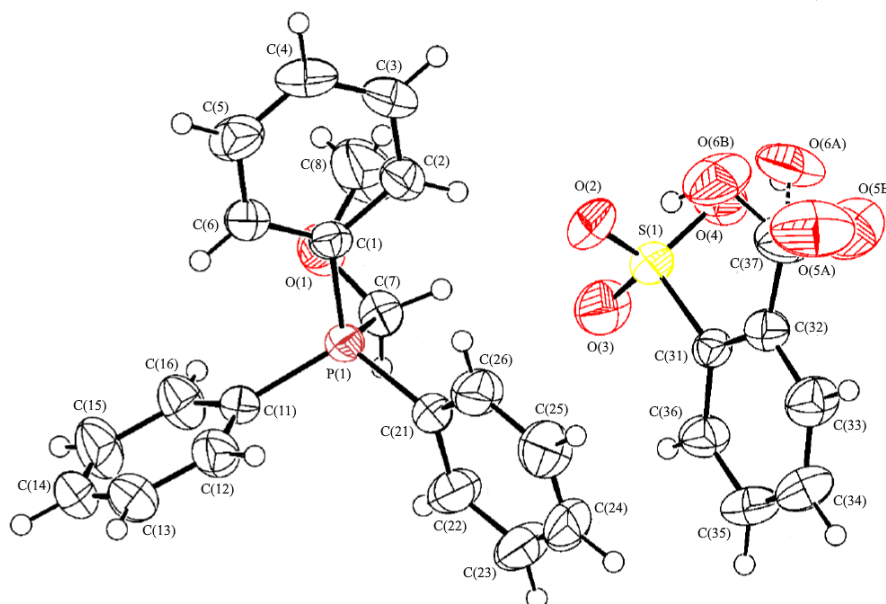


Рис. 5. Общий вид соединения 4

Структурная организация кристаллов **1–4** формируется за счёт множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например, $S=O \cdots H-C_{Ar}$, $N=O \cdots H-C_{Ar}$, $C=O \cdots H-C_{Ar}$ и др.

Выводы

Установлено, что реакции замещения доступных хлоридов органилтрифенилфосфония с аренсульфовыми кислотами в воде являются эффективным способом синтеза аренсульфонатов органилтрифенилфосфония, который может рассматриваться как альтернативный способ их получения из пентаорганилфосфора и сульфоновых кислот.

Литература

1. Пурдела, Д. Химия органических соединений фосфора / Д. Пурдела, Р. Вылчану. – М.: Химия, 1972. – 752 с.
2. Бартон, Д. Общая органическая химия. Том 5. Соединения фосфора и серы / Д. Бартон, У.Д. Оллис. – М.: Химия, 1983. – 720 с.
3. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
4. Wang, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation / D. Wang, D. Astruc // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
5. The Stille Reaction, 38 Years Later / C. Cordovilla, C. Bartolome, J.M. Martinez-Parduya et al. // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448
6. Chong, C.C. Metal-Free σ -Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds / C.C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 127. – P. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760
7. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурина, О.К. Шарутина и др. // *Журн. общей химии.* – 2009. – Т. 79. – С. 80–89. DOI: 10.1134/S1070363209010125
8. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова и др. // *Журн. общей химии.* – 2018. – Т. 88, № 8. – С. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139
9. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, Н. Мукушева, А.В. Уржумова // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 48–54. DOI: 10.14529/chem180206
10. Шарутин, В.В. Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2019. – Т. 62, № 2. – С. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823

11. New Organic Free Radical Anions TEMPO–A–CO–(*o*-; *m*-; *p*-)C₆H₄SO₃⁻ (A = NH; NCH₃; O) and their TTF and/or BEDT-TTF Salts / H. Akutsu, K. Masaki, K. Mori et al. // *Polyhedron*. – 2005. – V. 24. – P. 2126–2132. DOI: 10.1016/j.poly.2005.03.023
12. Tunable GUMBOS-Based Sensor Array for Label-Free Detection and Discrimination of Proteins / W.I.S. Galpothdeniya, F.R. Fronczek, M. Cong et al. // *J. Mater. Chem. B*. – 2016. – V. 4, № 8. – P. 1414–1422. DOI: 10.1039/C5TB02038G
13. A New Anionic Acceptor, 2-Sulfo-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone and its Charge-Transfer Salts / H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji et al. // *CrystEngComm*. – 2009. – V. 11, № 12. – P. 2588–2592. DOI: 10.1039/b909519e
14. Dinuclear Calcium Complex with Weakly NH…O Hydrogen-Bonded Sulfonate Ligands / A. Onoda, Y. Yamada, M. Doi et al. // *Inorg. Chem*. – 2001. – V. 40, № 3. – P. 516–521. DOI: 10.1021/ic0003067
15. Anion Polarity-Induced Self-Doping in a Purely Organic Paramagnetic Conductor, α - α' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONH-*m*-C₆H₄SO₃)·H₂O where BEDT-TTF is *Bis*(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and PO is the Radical 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl / H. Akutsu, K. Ishihara, S. Ito et al. // *Polyhedron*. – 2017. – V. 136. – P. 23–29. DOI: 10.1016/j.poly.2017.02.001
16. Correlation between Metal–Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal δ -(BEDT-TTF)₄[2,6-Anthracene-*bis*(sulfonate)]·(H₂O)₄ / F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn et al. // *Cryst. Growth Des*. – 2013. – V. 13, № 11. – P. 5135–5145. DOI: 10.1021/cg401416h
17. Ferrer, E.G. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study / E.G. Ferrer, P.A.M. Williams, E.E. Castellano // *Z. Anorg. Allg. Chem*. – 2002. – V. 628. – P. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Cryst*. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726
21. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
22. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Шукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
23. Ruther, R. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Aryl-Sulphonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulphonate Hydrate / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *J. Organomet. Chem*. – 1985. – V. 295, № 1. – P. 21–28. DOI: 10.1016/0022-328X(85)88068-2
24. Синтез и кристаллическая структура гидрата бензолсульфоната и 3,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // *Коорд. химия*. – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 502–507. DOI: 10.1023/A:1024722812183.
25. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalton Trans*. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

Механошина Евгения Сергеевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mexev@mail.ru.

Поступила в редакцию 18 марта 2022 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM ORGANOSULFONATES $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2)

V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.S. Mekhanoshina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of equimolar amounts of tetraorganylphosphonium chloride with 2,5-dichlorobenzenesulfonic, 2,4-dinitrobenzenesulfonic, and 2-carboxybenzenesulfonic acids in water leads to the formation of organyltriphenylphosphonium organosulfonates $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (**1**); R = C₆H₁₁-*cyclo*, R' = C₆H₃Cl₂-2,5 (**2**); R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4 (**3**); R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2) (**4**). Structures of complexes **1–4** have been established by X-ray diffraction analysis, carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (CCD detector, MoK $_{\alpha}$ -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at 293 K. Crystals **1** [C₃₀H₂₇Cl₂O₅PS, *M* 601.45; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.998(5), *b* = 11.358(6), *c* = 12.923(10) Å; $\alpha = 85.54(3)$, $\beta = 67.47(2)$, $\gamma = 76.81(2)$ deg., *V* = 1451.5(15) Å³, *Z* = 2; $\rho_{\text{calc}} = 1.376$ g/cm³; $\mu = 0.389$ mm⁻¹; *F*(000) = 624.0; *R*_{int} = 0.0393, *GOOF* = 1.034], **2** [C₃₀H₂₉Cl₂O₃PS, *M* 571.46; monoclinic syngony, space group *Cc*; cell parameters: *a* = 9.089(4), *b* = 17.082(7), *c* = 17.647(7) Å; $\alpha = 90.00$, $\beta = 97.22(2)$, $\gamma = 90.00$ deg., *V* = 2718.0(19) Å³, *Z* = 4; $\rho_{\text{calc}} = 1.397$ g/cm³; $\mu = 0.406$ mm⁻¹; *F*(000) = 1192.0; *R*_{int} = 0.0241, *GOOF* = 1.037], **3** [C₂₆H₂₃N₂O₈PS, *M* 554.49; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 9.437(6), *b* = 11.424(10), *c* = 13.685(12) Å; $\alpha = 65.34(3)$, $\beta = 84.66(3)$, $\gamma = 72.68(3)$ deg., *V* = 1279.3(17) Å³, *Z* = 2; $\rho_{\text{calc}} = 1.439$ g/cm³; $\mu = 0.243$ mm⁻¹; *F*(000) = 576.0; *R*_{int} = 0.0395, *GOOF* = 1.033], and **4** [C₂₇H₂₅O₆PS, *M* 508.50; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 8.263(11), *b* = 12.085(17), *c* = 12.987(14) Å; $\alpha = 84.17(5)$, $\beta = 86.78(4)$, $\gamma = 83.51(6)$ deg., *V* = 1281(3) Å³, *Z* = 2; $\rho_{\text{calc}} = 1.319$ g/cm³; $\mu = 0.229$ mm⁻¹; *F*(000) = 532.0; *R*_{int} = 0.0423, *GOOF* = 1.024]. The coordination of phosphorus atoms in cations **1–4** is tetrahedral; organosulfonate anions have the usual geometry with a tetrahedral sulfur atom. The values of the P–C bond lengths are 1.7665(18)–1.836(2) Å, which is less than the sum of the covalent radii of the partner atoms (1.88 Å). The CPC valence angles vary in range of values 103.81(6)–113.43(7) deg. The structural organization in crystals **1–4** is due to weak hydrogen bonds between cations and anions, for example, S=O⋯H–C_{Ar}, N=O⋯H–C_{Ar}, C=O⋯H–C_{Ar}, etc. The arenesulfonate anions in complex **1** are structured into dimers by means of the crystallization water molecules. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structures have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2142598 (**1**), No. 2144330 (**2**), No. 2144708 (**3**), No. 2145604 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: organyltriphenylphosphonium organosulfonate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Purdela D., Vilceanu R. *Chimia Compusilor Organici al Fosforului si al Acizilor Lui*. Bucharest, Academici, 1965, 734 p.
2. Barton D., Ollis W.D. *Comprehensive Organic Chemistry. Volume 2. Phosphorus Compounds. Volume 3. Sulphur Compounds*. Oxford, Pergamon, 1979, 709 p.
3. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., T.I. Zinovjeva, V.V. Sharutin. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V). *J. Organomet. Chem.*, 1975, vol. 99, no. 1, pp. 93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
4. Wang D., Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, pp. 6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
5. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Illarduya J.M., Espinet P. The Stille Reaction, 38 Years Later. *ACS Catal.*, 2015, vol. 5, pp. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.

6. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. Metal-Free σ -Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 127, pp. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760.
7. Shatutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 1., pp. 78–87. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphorus Carboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 8, pp. 1629–1634. DOI: 10.1134/S1070363218080133.
9. Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium 2,4-Dinitrobenzenesulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 2, pp. 48–54. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180206.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Arenesulfonates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2019, vol. 62, no. 2, pp. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
11. Akutsu H., Masaki K., Mori K., Yamada J., Nakatsuji S. New Organic Free Radical Anions TEMPO–A–CO–(*o*-; *m*-; *p*-)C₆H₄SO₃⁻ (A = NH; NCH₃; O) and their TTF and/or BEDT-TTF Salts. *Polyhedron*, 2005, vol. 24, pp. 2126–2132. DOI: 10.1016/j.poly.2005.03.023.
12. Galpothdeniya W.I.S., Fronczek F.R., Cong M., Bhattarai N., Siraj N., Warner I.M. Tunable GUMBOS-Based Sensor Array for Label-Free Detection and Discrimination of Proteins. *J. Mater. Chem. B.*, 2016, vol. 4, no. 8, pp. 1414–1422. DOI: 10.1039/C5TB02038G.
13. Akutsu H., Yamada J., Nakatsuji S., Turner S.S. A New Anionic Acceptor, 2-Sulfo-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone and its Charge-Transfer Salts. *CrystEngComm.*, 2009, vol. 11, no. 12, pp. 2588–2592. DOI: 10.1039/b909519e.
14. Onoda A., Yamada Y., Doi M., Okamura T., Ueyama N. Dinuclear Calcium Complex with Weakly NH \cdots O Hydrogen-Bonded Sulfonate Ligands. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, no. 3, pp. 516–521. DOI: 10.1021/ic0003067.
15. Akutsu H., Ishihara K., Ito S., Nishiyama S., Yamada J., Nakatsuji S., Turner S.S., Nakazawa Y. Anion Polarity-Induced Self-Doping in a Purely Organic Paramagnetic Conductor, α - α' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONH-*m*-C₆H₄SO₃)₂·H₂O where BEDT-TTF is *Bis*(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and PO is the Radical 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl. *Polyhedron*, 2017, vol. 136, pp. 23–29. DOI: 10.1016/j.poly.2017.02.001.
16. Camerel F., Le Helloco G., Guizouarn T., Jeannin O., Fourmigue M., Frąckowiak A., Olejniczak I., Swietlik R., Marino A., Collet E., Toupet L., Auban-Senzier P., Canadell E. Correlation between Metal–Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal δ -(BEDT-TTF)₄[2,6-Anthracene-*bis*(sulfonate)]·(H₂O)₄. *Cryst. Growth Des.*, 2013, vol. 13, no 11, pp. 5135–5145. DOI: 10.1021/cg401416h.
17. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, vol. 628, pp. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V.
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Tarasevich B.N. *IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Reference Materials*. Moscow, MSU Publ., 2012, 54 p.
22. Vasiliev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Textbook*. Saint-Petersburg, SPbGLTA Publ., 2007, 54 p.
23. Ruther R., Huber F., Preut H. Synthesis of Tetraphenylstibonium Alkyl- and Aryl-Sulphonates. Crystal Structure of Tetraphenylstibonium Benzenesulphonate Hydrate. *J. Organomet. Chem.*, 1985, vol. 295, no 1, pp. 21–28. DOI: 10.1016/0022-328X(85)88068-2.

24. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Popov D.Yu. Synthesis and Crystal Structure of Tetraphenylbismuth Benzenesulfonate Hydrate and Tetraphenylbismuth 3,4-Dimethylbenzenesulfonate. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, pp. 468–473. DOI: 10.1023/A:1024722812183.

25. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

Received 18 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение органосульфонов органилтрифенилфосфония $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-cyclo, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.С. Механошина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 41–51. DOI: 10.14529/chem220205

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Synthesis and structure of organyltriphenylphosphonium organosulfonates $[Ph_3PR][OSO_2R']$, R = Ph, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = C₆H₁₁-cyclo, R' = C₆H₃Cl₂-2,5; R = CH₂OMe, R' = C₆H₃(NO₂)₂-2,4; R = CH₂OMe, R' = C₆H₄(COOH-2). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 41–51. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220205
