

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРЕНСУЛЬФОНАТОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.С. Механошина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств галогенида алкилтрифенилфосфония с мезитилсульфоновой, 2,5-дихлорбензолсульфоновой и сульфосалициловой кислотами в воде синтезированы аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{Ar}]$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$ (**1**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$ (**2**); $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{Br}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}$ (**3**); $\text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH-3})(\text{OH-4})$ (**4**), особенности строения которых установлены методом РСА. Кристаллы **1** $[\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}]$, M 506,57; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 13,228(9)$, $b = 14,530(12)$, $c = 14,192(10)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 101,46(3)$, $\gamma = 90,00$ град., $V = 2673(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,259$ г/см³, **2** $[\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}]$, M 518,58; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 12,569(8)$, $b = 15,888(12)$, $c = 13,819(10)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 100,16(2)$, $\gamma = 90,00$ град., $V = 2716(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,268$ г/см³, **3** $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrCl}_2\text{O}_3\text{PS}]$, M 596,28; сингония моноклинная, группа симметрии Cc ; параметры ячейки: $a = 21,731(15)$, $b = 8,974(6)$, $c = 14,794(9)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 117,928(19)$, $\gamma = 90,00$ град., $V = 2549(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,554$ г/см³, **4** $[\text{C}_{60}\text{H}_{59}\text{O}_{16,5}\text{P}_2\text{S}_2]$, M 1170,12; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 10,678(7)$, $b = 11,025(5)$, $c = 13,250(7)$ Å; $\alpha = 104,117(19)$, $\beta = 104,13(2)$, $\gamma = 91,23(3)$ град., $V = 1461,5(14)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,330$ г/см³] состоят из катионов алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатных анионов. Атомы фосфора в катионах **1–4** имеют тетраэдрическую координацию [углы СРС варьируют в интервале 104,50(8)°–115,41(9)°]. Длины связей Р–С составляют 1,7890(16)–1,823(3) Å, что несколько меньше суммы их ковалентных радиусов (1,88 Å). Расстояния S–O в аренсульфонатных анионах незначительно отличаются и равны 1,441(3)–1,454(2) Å; длины связей S–C составляют 1,7706(15)–1,807(3) Å. Структурная организация кристаллов **1–4** формируется за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами. Аренсульфонатные анионы в комплексе **4** посредством прочных водородных связей структурированы в димеры. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2161982 (**1**), 2162500 (**2**), 2162502 (**3**), 2167983 (**4**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: аренсульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Введение

Известно, что органические соединения фосфора (ОСФ) применяются в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов, гербицидов, пластификаторов, ионитов, присадок к бензинам и смазочным маслам [1]. ОСФ нашли применение и 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, которые обычно получают по реакции пентафенилфосфора с кислотами [7–10]. Синтез структурно охарактеризованных органосульфонов тетрафенилфосфония описан в работах [11–17], однако в литературе неизвестны примеры получения аренсульфонатов органилтрифенилфосфония.

Экспериментальная часть

В работе использовали галогениды алкилтрифенилфосфония производства фирмы Alfa Aesar.

Химия элементоорганических соединений

2,4,6-Триметилбензолсульфонат (метоксиметил)трифенилфосфония (1). Раствор хлорида (метоксиметил)трифенилфосфония (0,103 г, 0,300 ммоль) в 8 мл воды смешивали с 8 мл водного раствора 2,4,6-триметилбензолсульфоновой кислоты (0,060 г, 0,300 ммоль). При медленном испарении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые сушили на воздухе. Выход 0,147 г (97 %), т. пл. 101 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3078, 3053, 2972, 2934, 2914, 1585, 1481, 1435, 1246, 1217, 1206, 1179, 1159, 1109, 1084, 1043, 1016, 995, 853, 758, 725, 691, 675, 579, 535, 427. Найдено, %: С 68,68; Н 6,19. $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: С 68,70; Н 6,12.

2,4,6-Триметилбензолсульфонат (ацетонил)трифенилфосфония (2). Раствор бромида (ацетонил)трифенилфосфония (0,120 г, 0,300 ммоль) в 8 мл воды смешивали с 8 мл водного раствора 2,4,6-триметилбензолсульфоновой кислоты (0,060 г, 0,300 ммоль). При медленном испарении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые сушили на воздухе. Выход 0,148 г (95 %), т. пл. 127 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3088, 3073, 3051, 2988, 2968, 2895, 1983, 1929, 1603, 1587, 1564, 1485, 1470, 1437, 1377, 1362, 1319, 1308, 1243, 1217, 1198, 1169, 1109, 1082, 1039, 1011, 995, 982, 856, 800, 748, 721, 692, 675, 581, 548, 509, 496, 451, 411. Найдено, %: С 69,39; Н 6,01. $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: С 69,42; Н 5,98.

2,5-Дихлорбензолсульфонат (2-бромэтил)трифенилфосфония (3). Раствор бромида (2-бромэтил)трифенилфосфония (0,135 г, 0,300 ммоль) в 8 мл воды смешивали с 8 мл водного раствора 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислоты (0,068 г, 0,300 ммоль). При медленном испарении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые сушили на воздухе. Выход 0,170 г (95 %), т. пл. 92 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 3049, 2994, 2934, 2897, 1612, 1585, 1557, 1485, 1437, 1406, 1373, 1339, 1319, 1231, 1217, 1169, 1148, 1107, 1096, 1051, 1015, 995, 899, 835, 810, 741, 733, 714, 692, 619, 567, 535, 523, 482, 469, 457, 428. Найдено, %: С 52,28; Н 3,71. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrCl}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 52,33; Н 3,69.

Гидрат 3-карбокси-4-гидроксибензолсульфоната (4-карбоксибутил)трифенилфосфония (4). Раствор бромида (4-карбоксибутил)трифенилфосфония (0,133 г, 0,300 ммоль) в 8 мл воды смешивали с 8 мл водного раствора 3-карбокси-4-гидроксибензолсульфоновой кислоты (0,066 г, 0,300 ммоль). При медленном испарении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые сушили на воздухе. Выход 0,157 г (90 %), т. пл. 165 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3084, 3063, 2995, 2887, 1989, 1938, 1670, 1612, 1587, 1474, 1439, 1400, 1344, 1317, 1281, 1238, 1217, 1171, 1150, 1108, 1086, 1040, 1013, 835, 800, 779, 745, 714, 691, 660, 565, 550, 496, 467, 444. Найдено, %: С 61,50; Н 5,11. $\text{C}_{60}\text{H}_{59}\text{O}_{16,5}\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 61,53; Н 5,04.

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектры соединений 1–4 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке КВг в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [18]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [19] и OLEX-2 [20]. Структуры соединений определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. 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	$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrCl}_2\text{O}_3\text{PS}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{59}\text{O}_{16,5}\text{P}_2\text{S}_2$
<i>M</i>	506,57	518,58	596,28	1170,12
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	<i>Cc</i>	$P-1$
<i>a</i> , \AA	13,228(9)	12,569(8)	21,731(15)	10,678(7)
<i>b</i> , \AA	14,530(12)	15,888(12)	8,974(6)	11,025(5)
<i>c</i> , \AA	14,192(10)	13,819(10)	14,794(9)	13,250(7)
α , град.	90,00	90,00	90,00	104,117(19)

Окончание табл. 1

Параметр	1	2	3	4
β , град.	101,46(3)	100,16(2)	117,928(19)	104,13(2)
γ , град.	90,00	90,00	90,00	91,23(3)
V , Å ³	2673(3)	2716(3)	2549(3)	1461,5(14)
Z	4	4	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1,259	1,268	1,554	1,330
μ , мм ⁻¹	0,213	0,212	1,994	0,215
$F(000)$	1072,0	1096,0	1208,0	613,0
Размер кристалла, мм	0,34×0,32×0,08	0,5×0,26×0,19	0,45×0,32×0,1	0,5×0,5×0,3
Область сбора данных по θ , град.	5,48–56,64	5,94–65,3	6,4–60,24	5,746–57
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-18 \leq l \leq 18$	$-19 \leq h \leq 19$, $-24 \leq k \leq 24$, $-20 \leq l \leq 20$	$-30 \leq h \leq 28$, $-12 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 20$	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	109903	82287	17067	64488
Независимых отражений	6632	9896	6290	7406
R_{int}	0,0585	0,0634	0,0330	0,0285
Переменных уточнения	320	329	307	406
GOOF	1,054	1,008	1,026	1,044
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0432$, $wR_2 = 0,1115$	$R_1 = 0,0571$, $wR_2 = 0,1268$	$R_1 = 0,0340$, $wR_2 = 0,0715$	$R_1 = 0,0373$, $wR_2 = 0,0992$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0632$, $wR_2 = 0,1240$	$R_1 = 0,1193$, $wR_2 = 0,1532$	$R_1 = 0,0531$, $wR_2 = 0,0779$	$R_1 = 0,0461$, $wR_2 = 0,1067$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,22/–0,38	0,27/–0,49	0,23/–0,65	0,29/–0,22

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

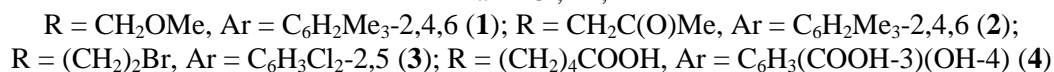
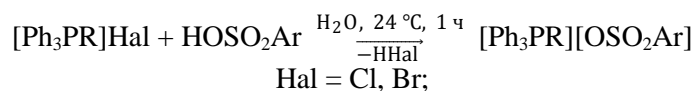
Связь d , Å		Угол ω , град.	
1			
S(1)–O(2)	1,4512(17)	O(2)S(1)O(3)	111,67(11)
S(1)–O(3)	1,4417(17)	O(2)S(1)O(4)	112,01(10)
S(1)–O(4)	1,4502(18)	O(3)S(1)O(4)	113,71(11)
S(1)–C(31)	1,800(2)	O(2)S(1)C(31)	105,83(9)
P(1)–C(1)	1,7932(19)	C(1)P(1)C(7)	111,04(9)
P(1)–C(7)	1,8048(17)	C(7)P(1)C(11)	109,21(8)
P(1)–C(11)	1,793(2)	C(11)P(1)C(21)	110,59(8)
P(1)–C(21)	1,7910(18)	C(1)P(1)C(21)	110,57(8)
C(7)–O(1)	1,415(2)	C(7)O(1)C(8)	111,27(16)
2			
S(1)–O(2)	1,442(2)	O(2)S(1)O(3)	111,97(11)
S(1)–O(3)	1,4423(17)	O(2)S(1)O(4)	114,68(12)
S(1)–O(4)	1,4459(16)	O(3)S(1)O(4)	110,44(11)
S(1)–C(31)	1,798(2)	O(2)S(1)C(31)	104,34(9)
P(1)–C(1)	1,797(2)	C(1)P(1)C(7)	110,36(9)
P(1)–C(7)	1,7999(18)	C(7)P(1)C(11)	115,41(9)
P(1)–C(11)	1,796(2)	C(11)P(1)C(21)	109,34(9)
P(1)–C(21)	1,7983(18)	C(1)P(1)C(21)	109,26(8)
O(1)–C(8)	1,206(2)	O(1)C(8)C(7)	121,57(16)
3			
S(1)–O(1)	1,441(3)	O(1)S(1)O(2)	115,01(17)

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω , град.	
S(1)–O(2)	1,454(2)	O(1)S(1)O(3)	113,51(18)
S(1)–O(3)	1,452(3)	O(2)S(1)O(3)	112,38(15)
S(1)–C(31)	1,807(3)	O(1)S(1)C(31)	105,72(15)
P(1)–C(1)	1,797(3)	C(1)P(1)C(7)	109,29(14)
P(1)–C(7)	1,823(3)	C(7)P(1)C(11)	113,48(13)
P(1)–C(11)	1,808(3)	C(11)P(1)C(21)	105,22(12)
P(1)–C(21)	1,797(3)	C(1)P(1)C(11)	111,33(13)
Br(1)–C(8)	1,939(3)	C(1)P(1)C(21)	110,56(13)
Cl(1)–C(32)	1,748(3)	C(7)P(1)C(21)	106,79(13)
Cl(2)–C(35)	1,740(3)	Br(1)C(8)C(7)	112,9(2)
4			
S(1)–O(3)	1,4505(15)	O(3)S(1)O(4)	113,56(9)
S(1)–O(4)	1,4438(13)	O(3)S(1)O(5)	111,04(9)
S(1)–O(5)	1,4497(13)	O(4)S(1)O(5)	112,23(9)
S(1)–C(31)	1,7706(15)	O(3)S(1)C(31)	106,13(8)
P(1)–C(1)	1,8004(16)	C(1)P(1)C(7)	111,52(7)
P(1)–C(7)	1,8004(17)	C(7)P(1)C(11)	110,67(7)
P(1)–C(11)	1,7890(16)	C(11)P(1)C(21)	107,79(7)
P(1)–C(21)	1,7924(15)	O(1A)C(17B)O(1B)	123,1(5)
O(1A)–C(17B)	1,195(6)	O(1A)C(17B)C(10)	125,2(4)
O(1B)–C(17B)	1,326(6)	O(1B)C(17B)C(10)	111,7(4)
O(2A)–C(17A)	1,194(4)	O(2A)C(17A)O(2B)	122,8(3)
O(2B)–C(17A)	1,318(4)	O(2A)C(17A)C(10)	126,8(4)
C(10)–C(17A)	1,383(4)	O(2B)C(17A)C(10)	110,3(3)
C(10)–C(17B)	1,688(5)	C(17A)C(10)C(9)	120,82(18)
O(6)–C(37)	1,2209(19)	C(17B)C(10)C(9)	103,7(2)
O(7)–C(37)	1,310(2)	O(6)C(37)O(7)	122,79(15)
O(8)–C(34)	1,355(2)	O(8)C(34)C(35)	118,50(15)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2161982 (1), № 2162500 (2), № 2162502 (3), № 2167983 (4), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Нами найдено, что реакции галогенидов алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде приводят к образованию аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония, выделенных из реакционной смеси с выходом до 97 %.



При испарении воды имело место образование устойчивых на воздухе бесцветных прозрачных кристаллов, хорошо растворимых в хлороформе, аренах и дихлорметане, плохо – в воде и ацетонитриле при комнатной температуре.

В ИК-спектрах соединений **1–4** наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности валентных и деформационных колебаний связей C_{Ar}–H при 3088–3049 см⁻¹ и 1171–1107 см⁻¹; внеплоскостные деформационные колебания характеризуются полосами при 872–810 см⁻¹. Колебания связей C–H в алкильных заместителях проявляются в области 2995–2934 см⁻¹ (CH₃), 2914–2887 см⁻¹ (CH₂). Полосы поглощения при 1246–1217 см⁻¹ и 1109–1082 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Интенсивные полосы поглощения при 692–691 см⁻¹ и 581–535 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям

связей S–O и C–S. Валентные и деформационные колебания связей C_{Ar}–P характеризуются полосами поглощения в областях 1439–1435 см⁻¹ и 1051–1011 см⁻¹ соответственно. Колебаниям связей C_{Ar}–Cl в спектре структуры **3** отвечают полосы высокой интенсивности при 741 и 733 см⁻¹, полоса при 523 см⁻¹ подтверждает присутствие в комплексе связи C–Br. Также в ИК-спектре комплекса **4** присутствуют три интенсивные полосы валентных колебаний карбонильной группы в области 1670–1587 см⁻¹, свидетельствующие о наличии в нем двух типов карбоксильных групп [21, 22].

По данным РСА, кристаллы **1–4** состоят из катионов алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатных анионов (рис. 1–4).

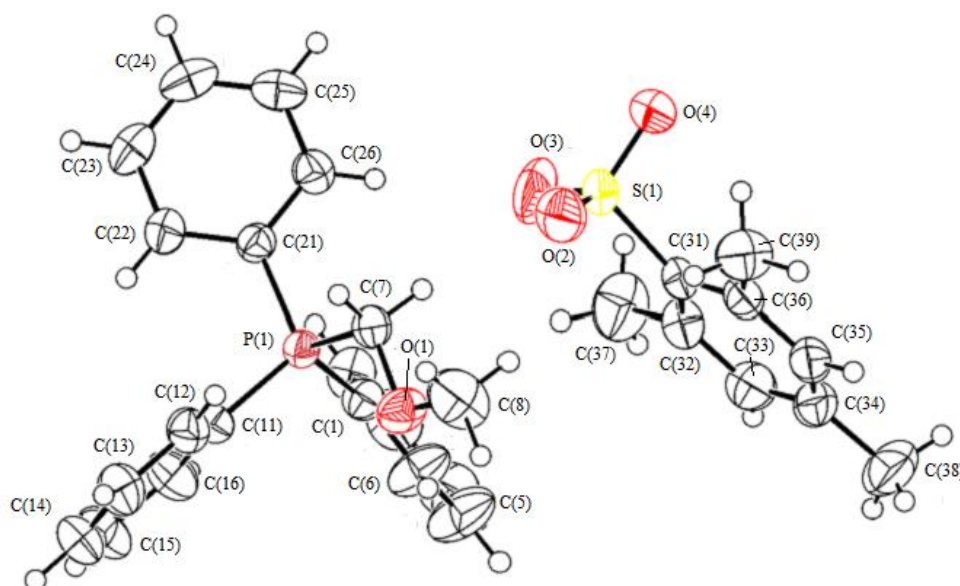


Рис. 1. Строение комплекса **1** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью

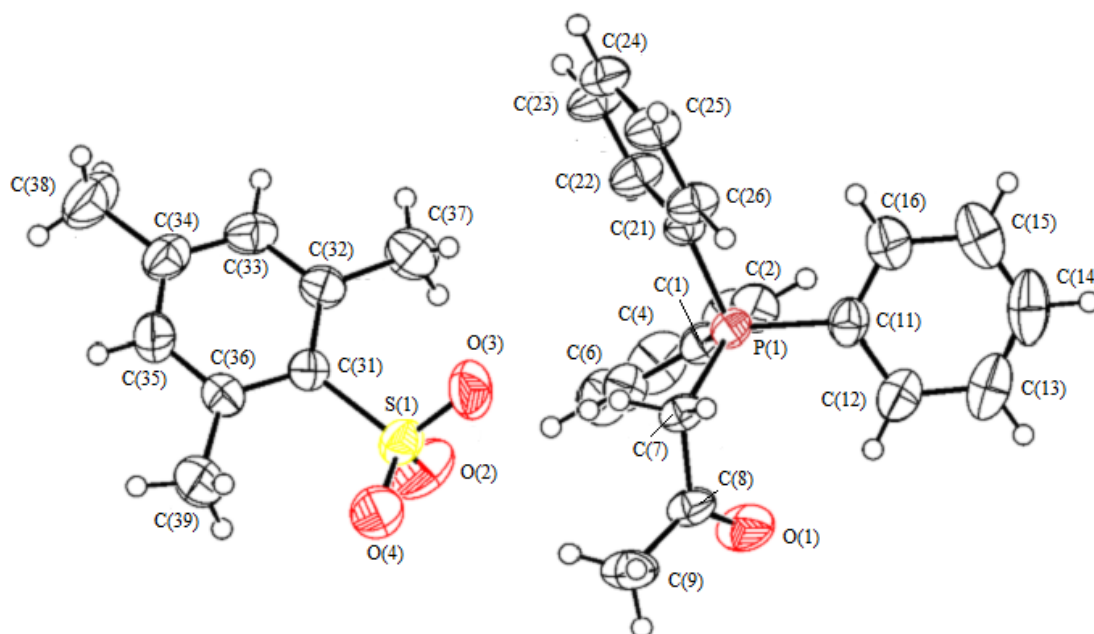


Рис. 2. Строение комплекса **2** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью

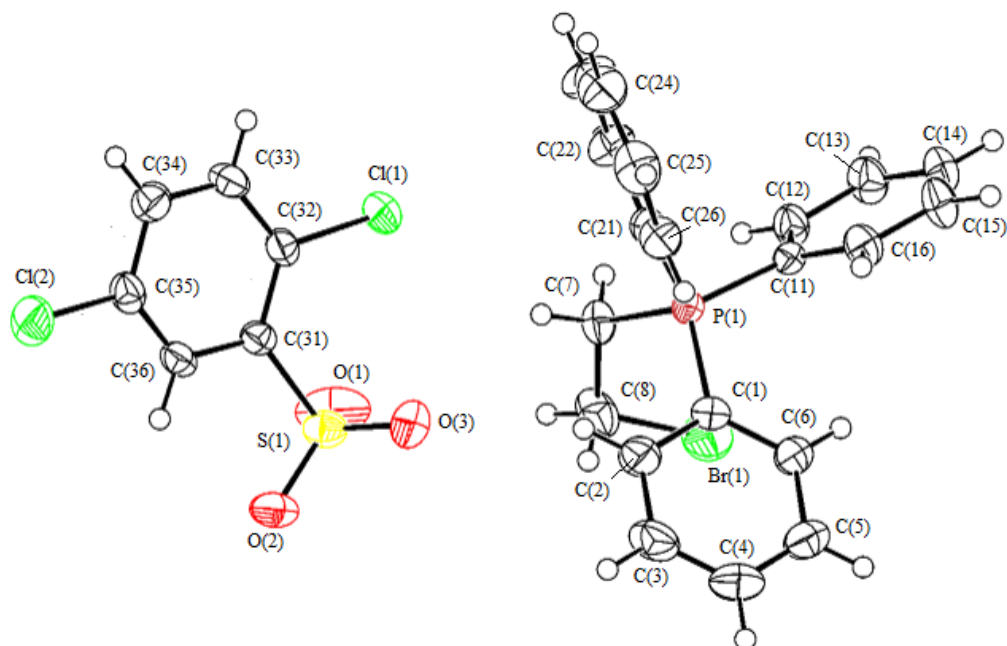


Рис. 3. Строение комплекса 3 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью

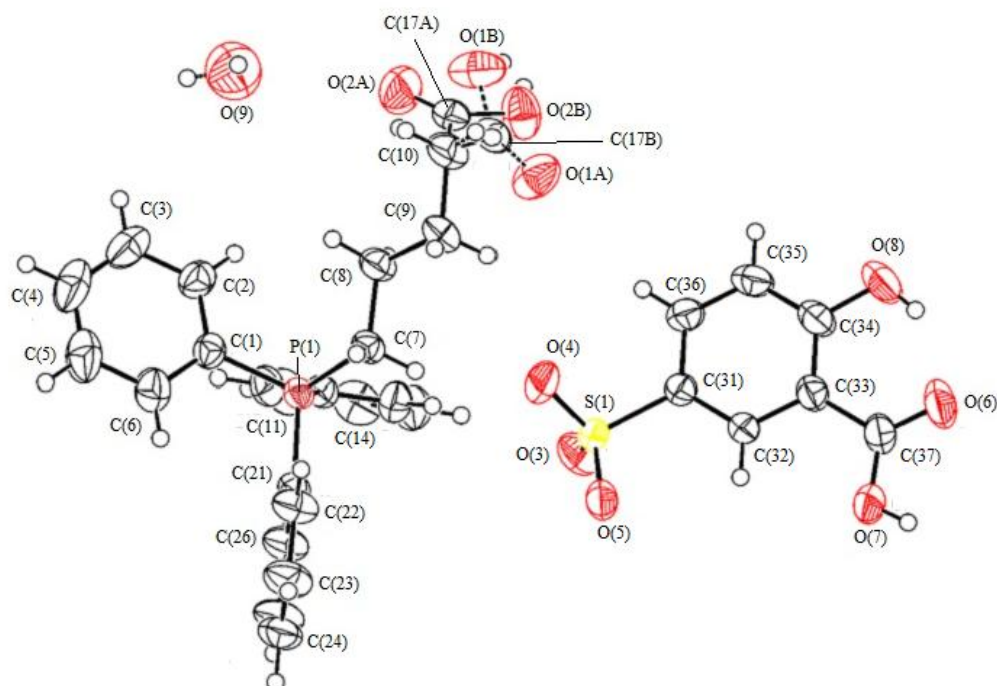


Рис. 4. Строение гидрата комплекса 4 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью

Атомы фосфора в катионах **1–4** имеют тетраэдрическую координацию (углы СРС варьируют в интервале $107,18(8)^\circ$ – $111,04(9)^\circ$ для **1**, $104,50(8)^\circ$ – $115,41(9)^\circ$ для **2**, $105,22(12)^\circ$ – $113,48(13)^\circ$ для **3**, $107,79(7)^\circ$ – $111,52(7)^\circ$ для **4**). Длины связей Р–С составляют $1,7910(18)$ – $1,8048(17)$, $1,796(2)$ – $1,7999(18)$, $1,797(3)$ – $1,823(3)$, $1,7890(16)$ – $1,8004(17)$ Å соответственно, что несколько меньше суммы их ковалентных радиусов ($1,88$ Å [23]). Расстояния S–O в аренсульфонатных анионах незначительно отличаются [$1,4417(17)$ – $1,4512(17)$, $1,442(2)$ – $1,4459(16)$, $1,441(3)$ – $1,454(2)$, $1,4438(13)$ – $1,4505(15)$ Å], однако в первом приближении можно говорить о равномерном распределении электронной плотности в группах SO_3 . Длины связей S–C состав-

ляют 1,800(2), 1,798(2), 1,807(3), 1,7706(15) Å, что сопоставимо с суммой ковалентных радиусов атомов-партнеров [1,81 Å].

Структурная организация кристаллов **1–4** формируется за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например, S=O···H–C_{Ar} (2,33–2,58, 2,34–2,62, 2,47–2,65, 2,56–2,62 Å). В кристалле **4** наблюдаются наиболее прочные водородные связи (S=O···H–OC(O) (1,83 Å)), посредством которых аренсульфонатные анионы структурируются в димеры (рис. 5).

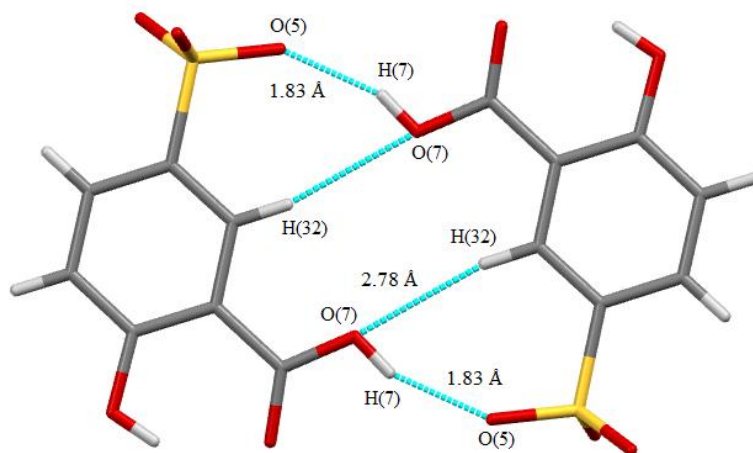


Рис. 5. Димерная организация аренсульфонатных анионов в кристалле соединения **4**

Выводы

Таким образом, взаимодействием эквимольных количеств галогенида алкилтрифенилфосфония с мезитиленсульфоновой, 2,5-дихлорбензолсульфоновой и сульфосалициловой кислотами в воде получены аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония [Ph₃PR][OSO₂Ar], R = CH₂OMe, Ar = C₆H₂Me₃-2,4,6 (**1**); R = CH₂C(O)Me, Ar = C₆H₂Me₃-2,4,6 (**2**); R = (CH₂)₂Br, Ar = C₆H₃Cl₂-2,5 (**3**); R = (CH₂)₄COOH, Ar = C₆H₃(COOH-3)(OH-4) (**4**), особенности строения которых установлены методом РСА. Кристаллы **1–4** состоят из тетраэдрических алкилтрифенилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы. Аренсульфонатные анионы в комплексе **4** посредством водородных связей структурированы в димеры.

Литература

1. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
2. Бартон Д. Общая органическая химия. Т. 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. Vol. 99, no. 1. P. 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. P. 6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
5. The Stille reaction, 38 years later / C. Cordovilla, C. Bartolome, J.M. Martinez-Irarduya et al. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. P. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
6. Chong C.C., Kinjo R. Metal-free σ -bond metathesis in 1,3,2-diazaphospholene-catalyzed hydroboration of carbonyl compounds // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 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., Мукушева Н., Уржумова А.В. Синтез и строение 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48–54. DOI: 10.14529/chem180206.

10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилфосфония // 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. Vol. 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. Vol. 4, no. 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. Vol. 11, no. 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. Vol. 40, no. 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. Vol. 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. Vol. 13, no. 11. P. 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. 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. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

21. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. 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. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. 2008. Vol. 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, заведующий 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 3 августа 2022 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM ARENESULFONATES

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

E.S. Mekhanoshina, mexev@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of equimolar amounts of alkyltriphenylphosphonium halide with mesitylene sulfonic, 2,5-dichlorobenzene sulfonic, and sulfosalicylic acids in water leads to the formation of alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{Ar}]$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}$ (**1**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}$ (**2**); $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{Br}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_{2-2,5}$ (**3**); $\text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH-3})(\text{OH-4})$ (**4**). Structures of complexes **1–4** have been established by X-ray diffraction analysis. Crystals **1** [$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$, M 506.57; monoclinic syngony, space group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 13.228(9)$, $b = 14.530(12)$, $c = 14.192(10)$ Å; $\alpha = 90.00$, $\beta = 101.46(3)$, $\gamma = 90.00$ deg.; $V = 2673(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.259$ g/cm³], **2** [$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$, M 518.58; monoclinic syngony, space group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 12.569(8)$, $b = 15.888(12)$, $c = 13.819(10)$ Å; $\alpha = 90.00$, $\beta = 100.16(2)$, $\gamma = 90.00$ deg.; $V = 2716(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.268$ g/cm³], **3** [$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrCl}_2\text{O}_3\text{PS}$, M 596.28; monoclinic syngony, space group Cc ; cell parameters: $a = 21.731(15)$, $b = 8.974(6)$, $c = 14.794(9)$ Å; $\alpha = 90.00$, $\beta = 117.928(19)$, $\gamma = 90.00$ deg.; $V = 2549(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.554$ g/cm³], **4** [$\text{C}_{60}\text{H}_{59}\text{O}_{16.5}\text{P}_2\text{S}_2$, M 1170.12; triclinic syngony, space group $P-1$; cell parameters: $a = 10.678(7)$, $b = 11.025(5)$, $c = 13.250(7)$ Å; $\alpha = 104.117(19)$, $\beta = 104.13(2)$, $\gamma = 91.23(3)$ deg.; $V = 1461.5(14)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.330$ g/cm³] consist of alkyltriphenylphosphonium cations and arenesulfonate anions. Phosphorus atoms in cations **1–4** have a tetrahedral coordination [the CPC angles vary in the range 104.50(8)–115.41(9) deg.]. The P–C bond lengths are 1.7890(16)–1.823(3) Å, which is slightly less than the sum of their covalent radii (1.88 Å). The S–O distances in arenesulfonate anions differ insignificantly and take values of 1.441(3)–1.454(2) Å; the S–C bond lengths are 1.7706(15)–1.807(3) Å. The structural organization of crystals **1–4** is due to weak hydrogen bonds between cations and anions. Arenesulfonate anions in complex **4** are structured into dimers via strong hydrogen bonds. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structures have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2161982 (**1**), No. 2162500 (**2**), No. 2162502 (**3**), No. 2167983 (**4**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: alkyltriphenylphosphonium arenesulfonate, 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;99(1):93–106. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2.
4. Wang D., Astruc D. The golden age of transfer hydrogenation. *Chem. Rev.* 2015;115:6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
5. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Irarduya J.M., Espinet P. The Stille reaction, 38 years later. *ACS Catal.* 2015;5:3040–3053. 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;127:192–196. 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;79(1):78–87. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanov Yu.O. Synthesis and structure of tetraphenylphosphorus carboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018;88(8):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;10(2):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;62(2):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;24:2126–2132. 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;4(8):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;11(12):2588–2592. DOI: 10.1039/b909519e.
14. Onoda A., Yamada Y., Doi M., Okamura T., Ueyama N. Dinuclear calcium complex with weakly NH...O hydrogen-bonded sulfonate ligands. *Inorg. Chem.* 2001;40(3):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)·H₂O where BEDT-TTF is *bis*(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and PO is the radical 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl. *Polyhedron*. 2017;136:23–29. 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;13(11):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;628:1979–1984. 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;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Tarasevich B.N. *ИК-спектры основных классов органических соединений* [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. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие* [Infrared spectroscopy of organic and natural compounds: textbook]. Saint-Petersburg, SPbGLTA Publ., 2007, 54 p.
23. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* 2008;21:2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

Received 3 August 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. Синтез и строение аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 45–54. DOI: 10.14529/chem220404

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Synthesis and structure of alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(4):45–54. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220404