

НОВЫЕ АРЕНСУЛЬФОНАТЫ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин[✉], Е.С. Механошина, М.С. Головин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Аннотация. Реакцией эквимольярных количеств бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде с выходом до 89 % получены ионные аренсульфонаты тетраорганилфосфония $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7-1]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**6**), $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**7**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**9**). Особенности строения комплексов **1–9** установлены методом РСА. Кристаллы **1** $[\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{PS}, M 476,59$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 10,15(2)$, $b = 16,15(6)$, $c = 16,65(4)$ Å; $\beta = 92,62(4)$, $V = 2703(13)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,171$ г/см³], **2** $[\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PS}, M 498,55$; сингония ромбическая, группа симметрии P_{bca} ; параметры ячейки: $a = 18,344(10)$, $b = 12,947(8)$, $c = 21,051(12)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град., $V = 5000(5)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,325$ г/см³], **3** $[\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}, M 548,49$; сингония ромбическая, группа симметрии $Pca2_1$; параметры ячейки: $a = 13,25(2)$, $b = 12,098(17)$, $c = 16,65(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ град., $V = 2669(7)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,365$ г/см³], **4** $[\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}, M 578,63$; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 11,357(5)$, $b = 21,717(10)$, $c = 13,135(6)$ Å; $\beta = 115,479(18)$ град., $V = 2925(2)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,314$ г/см³], **5** $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}, M 613,46$; сингония ромбическая, группа симметрии P_{bca} ; параметры ячейки: $a = 14,945(15)$, $b = 15,291(19)$, $c = 25,06(3)$ Å; $V = 5728(11)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,423$ г/см³] состоят из тетраэдрических тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы. В кристаллах комплексов **6** и **7** $[\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{PS}, M 570,57$; rhombic syngony, symmetry group $P2_12_12_1$; cell parameters: $a = 11,174(18)$, $b = 20,98(3)$, $c = 23,73(4)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ deg., $V = 5565(16)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,362$ г/см³] and **7** $[\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{S}_2, M 1059,04$; rhombic syngony, symmetry group $Pbca$; cell parameters: $a = 13,704(8)$, $b = 17,611(8)$, $c = 41,64(4)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ deg., $V = 10050(16)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,400$ г/см³] присутствуют аналогичные пары тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов. Комплекс **8** $[\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2, M 1038,70$; triclinic syngony, symmetry group $-C 1$; cell parameters: $a = 22,911(7)$, $b = 10,797(3)$, $c = 20,488(6)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 106,884(11)$, $\gamma = 90,00$ deg., $V = 4850(2)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,423$ г/см³] состоит из двухзарядных фосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых аренсульфонатных анионов, в отличие от **9** $[\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PS}, M 530,51$; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 9,09(7)$, $b = 10,797(3)$, $c = 20,488(6)$ Å; $\alpha = 90,00$, $\beta = 106,884(11)$, $\gamma = 90,00$ deg., $V = 4850(2)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1,423$ г/см³], в котором содержатся аренсульфонатные анионы одного типа. Соединения **4**, **5**, **7** и **9** являются гидратами, молекулы воды в которых участвуют в структурировании кристалла (расстояния Н...О изменяются в интервале 2,08–2,72 Å). Длины связей Р–С варьируют в интервале 1,453(4)–2,316(4) Å. Валентные углы СРС принимают значения 91,0(3)–128,38(19)°. Расстояния S–O изменяются в пределах 1,314(2)–1,599(2) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2172943 (**1**), № 2183774 (**2**), № 2292652 (**3**), № 2177234 (**4**), № 2177802 (**5**), № 2219877 (**6**), № 2172945 (**7**), № 2175821 (**8**), № 2175822 (**9**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бромид тетраорганилфосфония, аренсульфоночная кислота, аренсульфонат тетраорганилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования

Для цитирования: Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. Новые аренсульфонаты тетраорганилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68–76. DOI: 10.14529/chem240104

Original article
DOI: 10.14529/chem240104

NEW TETRAORGANYLPHOSPHONIUM ARENESULFONATES

V.V. Sharutin[✉], E.S. Mekhanoshina, M.S. Golovin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation
[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of equimolar amounts of tetraorganylphosphonium bromides with arenesulfonic acids in water leads to ionic tetraorganylphosphonium arenesulfonates [Bu₄P][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (1), [Ph₃PEt][OSO₂C₁₀H₇-1] (2), [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4] (3), [Ph₃PCH₂CN][OSO₂Naft-1)] · H₂O (4), [Ph₃PCH₂C₆H₄(OH-2)] [OSO₂C₆H₃Cl₂-2,5] · H₂O (5), [Ph₃PCH₂Ph][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (6), [Ph₃PC₃H₅-cyclo] [OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (7), [Ph₃PCH=CHPh₃][OSO₂C₆H₃Cl₂-2,5]₂ · 2H₂O (8), [Ph₃PCH=CHPh₃][OSO₂C₆H₄(COOH-2)]₂ · 6H₂O (9), yielding up to 89%. The structural features of complexes 1–9 were established by X-ray diffraction. Crystals 1 [C₂₃H₃₄I₀O₆PS, *M* 476.59; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 10.15(2), *b* = 16.15(6), *c* = 16.65(4) Å; β = 92.62(4), *V* = 2703(13) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.171 g/cm³], 2 [C₃₀H₂₇O₃PS, *M* 498.55; rhombic syngony, symmetry group *P*bca; cell parameters: *a* = 18.344(10), *b* = 12.947(8), *c* = 21.051(12) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 5000(5) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.325 g/cm³], 3 [C₂₇H₂₁N₂O₇PS, *M* 548.49; rhombic syngony, symmetry group *P*ca2₁; cell parameters: *a* = 13.25(2), *b* = 12.098(17), *c* = 16.65(3) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 2669(7) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.365 g/cm³], 4 [C₃₅H₃₁O₄PS, *M* 578/63; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 11.357(5), *b* = 21.717(10), *c* = 13.135(6) Å; β = 115.479(18) deg., *V* = 2925(2) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.314 g/cm³], 5 [C₃₁H₂₇Cl₂O₅PS, *M* 613.46; rhombic syngony, symmetry group *P*bca; cell parameters: *a* = 14.945(15), *b* = 15.291(19), *c* = 25.06(3) Å; *V* = 5728(11) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.423 g/cm³] consist of tetrahedral tetraorganylphosphonium cations and arenesulfonate anions with a tetrahedral sulfur atom. The crystals of complexes 6 [C₃₂H₂₇O₆PS, *M* 570.57; rhombic syngony, symmetry group *P*2₁2₁2₁; cell parameters: *a* = 11.174(18), *b* = 20.98(3), *c* = 23.73(4) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 5565(16) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.362 g/cm³] and 7 [C₅₆H₅₂O₁₃P₂S₂, *M* 1059.04; rhombic syngony, symmetry group *P*bca; cell parameters: *a* = 13.704(8), *b* = 17.611(8), *c* = 41.64(4) Å; α = β = γ = 90.00 deg., *V* = 10050(16) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.400 g/cm³] contain similar pairs of tetraorganylphosphonium cations and arenesulfonate anions. Complex 8 [C₅₀H₄₂Cl₄O₈P₂S₂, *M* 1038.70; triclinic syngony, symmetry group *-C* 1; cell parameters: *a* = 22.911(7), *b* = 10.797(3), *c* = 20.488(6) Å; α = 90.00, β = 106.884(11), γ = 90.00 deg., *V* = 4850(2) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.423 g/cm³] consists of doubly charged phosphonium cations and two types of crystallographically independent arenesulfonate anions, unlike 9 [C₂₆H₂₇O₈PS, *M* 530.51; triclinic syngony, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 9.09(7), *b* = 10.797(3), *c* = 20.488(6) Å; α = 90.00, β = 106.884(11), γ = 90.00 deg., *V* = 4850(2) Å³, *Z* = 8; ρ_{calc} = 1.423 g/cm³], which contains arenesulfonate anions of the same type. Compounds 4, 5, 7, and 9 are hydrates, in which the water molecules participate in crystal structuring (H...O distances vary in the range of 2.08–2.72 Å). The P–C bond lengths vary in the range 1.453(4)–2.316(4) Å. The CPC bond angles take the values 91.0(3)°–128.38(19)°. The S–O distances vary within 1.314(2)–1.599(2) Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for the structures were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (no. 2172943 (1), no. 2183774 (2), no. 2292652 (3), no. 2177234 (4), no. 2177802 (5), no. 2219877 (6), no. 2172945 (7), no. 2175821 (8), no. 2175822 (9), deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: tetraorganylphosphonium bromide, arenesulfonic acid, tetraorganylphosphonium arenesulfonate, synthesis, structure, X-ray diffraction studies

For citation: Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S., Golovin M.S. New tetraorganylphosphonium arenesulfonates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(1):68–76. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240104

Введение

Органические соединения фосфора (ОФС) активно исследуются во всех научных центрах мира, что связано с их химическими достоинствами и широкими возможностями практического применения. Так, фосфорорганические соединения используются в качестве пластификаторов, инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов и гербицидов [1]. ОФС – важнейшие промежуточные

продукты в синтетической химии, в частности в реакции Виттига [2]. Фосфониевые соли также являются органокатализаторами в асимметрическом межфазном катализе [3], реагентами для транс-металлирования [4] и метатезиса σ -связей [5]. В нефтехимической промышленности ОФС используют как присадки к маслам и бензинам с целью улучшения их качества [6]. Следует отметить огромное значение солей фосфония в создании новых материалов, каталитических систем, ионных жидкостей, проявляющих уникальные свойства [7–9]. Кроме того, ОФС применяются в качестве антимикробных, антигрибковых соединений, которые обладают высокой биологической активностью и низкой токсичностью [10–12].

Наиболее распространенным способом синтеза фосфониевых солей является кватернизация соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [13–16]. Иной способ получения основан на реакции пентафенилфосфора с кислотами [17–20]. Однако данные методики имеют определенные недостатки: длительность, достаточно жесткие условия и сравнительно невысокие выходы целевого продукта. Таким образом, разработка новых простых методик получения солей фосфония, содержащих разнообразные функциональные группы, является актуальным направлением современной органической химии. В работах [21–25] нами был получен и структурно охарактеризован ряд аренсульфонатов тетраорганилфосфония из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот. Достоинствами данного одностадийного способа являются мягкие условия проведения эксперимента и высокие выходы комплексов.

В настоящей работе представлен синтез новых ионных аренсульфонатов тетраорганилфосфония $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7-1]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CCH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**6**), $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (**7**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$ (**9**), особенности строения которых установлены методом РСА.

Экспериментальная часть

В работе использовали бромиды тетраорганилфосфония и аренсульфоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar. Соединения **1–9** синтезировали по методике, описанной в [21].

(4-Окси)(3-карбокситетрабутил)бензолсульфонат тетрабутилфосфония (1). Бесцветные кристаллы (80 %), $T_{\text{пл}} = 103^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3449, 2963, 2936, 2874, 1655, 1607, 1477, 1468, 1368, 1317, 1287, 1236, 1165, 1119, 1078, 1024, 916, 881, 837, 810, 783, 752, 714, 665, 592, 565, 536, 446. Найдено, %: С 57,76; Н 9,00. $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{PS}$. Вычислено, %: С 57,91; Н 8,91.

1-Нафталинсульфонат (этил)трифенилфосфония (2). Бесцветные кристаллы (75 %), $T_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2972, 2941, 2903, 2820, 1585, 1504, 1477, 1458, 1439, 1422, 1385, 1341, 1314, 1263, 1233, 1206, 1192, 1165, 1142, 1111, 1043, 995, 972, 926, 876, 812, 791, 773, 760, 737, 723, 683, 613, 561, 528, 507, 484, 447. Найдено, %: С 72,11; Н 5,52. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 72,21; Н 5,42.

2,4-Динитробензолсульфонат (пропинил)трифенилфосфония (3). Бесцветные кристаллы (83 %), $T_{\text{пл}} = 155^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3242, 3267, 3150, 3019, 2876, 2822, 1585, 1547, 1528, 1485, 1439, 1395, 1369, 1344, 1256, 1223, 1115, 1065, 997, 854, 835, 748, 719, 689, 631, 557, 540, 492, 471, 426. Найдено, %: С 58,98; Н 3,91. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$. Вычислено, %: С 59,07; Н 3,83.

Гидрат 1-нафталинсульфоната (бензил)трифенилфосфония (4). Бесцветные кристаллы (86 %), $T_{\text{пл}} = 138^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3387, 2941, 2887, 1506, 1435, 1317, 1225, 1198, 1109, 1045, 997, 972, 914, 860, 802, 770, 754, 719, 687, 613, 582, 565, 496, 449, 419. Найдено, %: С 72,50; Н 5,42. $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: С 72,59; Н 5,36.

Гидрат 2,5-дихлорбензолсульфоната (2-оксипропинил)трифенилфосфония (5). Бесцветные кристаллы (83 %), $T_{\text{пл}} = 107^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3649 (синглет), 3450 (широкая), 3072, 3061, 1638, 1587, 1506, 1485, 1441, 1393, 1373, 1319, 1273, 1246, 1198, 1150, 1115, 1065, 1016, 997, 862, 827, 813, 779, 748, 719, 680, 617, 525, 492, 432. Найдено, %: С 60,29; Н 4,49. $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 60,64; Н 4,40.

(4-Окси)(3-карбокситетрабутил)бензолсульфонат (бензил)трифенилфосфония (6). Бесцветные кристаллы, (81 %), $T_{\text{пл}} = 147^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3059, 2990, 2897, 1655, 1585, 1477, 1437, 1406,

1364, 1321, 1290, 1231, 1165, 1111, 1078, 1028, 1016, 883, 835, 787, 752, 718, 691, 664, 590, 581, 542, 496, 446. Найдено, %: С 67,12; 4,64. C₃₂H₂₇O₆PS. Вычислено, %: С 67,30; Н 4,73.

Гидрат (4-окси)(3-карбокситрифенилфосфония) (7). Бесцветные кристаллы (81 %), T_{пл} = 169 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3516, 3084, 2924, 2853, 1668, 1645, 1472, 1439, 1344, 1290, 1238, 1182, 1157, 1115, 1074, 1030, 889, 841, 791, 754, 723, 692, 662, 590, 527, 432. Найдено, %: С 63,32; 4,99. C₅₆H₅₂O₁₃P₂S₂. Вычислено, %: С 63,45; Н 4,91.

Гидрат (2,5-дихлор)бензолсульфоната этилен[бис(трифенилфосфония)] (8). Бесцветные кристаллы (80 %), T_{пл} = 81 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3568, 3497, 3086, 3053, 2974, 1618, 1585, 1485, 1439, 1371, 1342, 1319, 1217, 1146, 1111, 1088, 1065, 1016, 995, 895, 829, 808, 775, 754, 727, 683, 617, 586, 527, 486. Найдено, %: С 57,65; 4,16. C₅₀H₄₂Cl₄O₈P₂S₂. Вычислено, %: С 57,76; Н 4,04.

Гидрат (2-карбокситрифенилфосфония) (9). Бесцветные кристаллы (84 %), T_{пл} = 138 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3418, 3001, 2884, 2806, 1713, 1587, 1483, 1437, 1410, 1296, 1258, 1170, 1142, 1111, 1076, 999, 748, 727, 687, 613, 569, 527, 488, 419. Найдено, %: С 58,68; 5,12. C₅₂H₅₄O₁₆P₂S₂. Вычислено, %: С 58,81; Н 5,09.

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

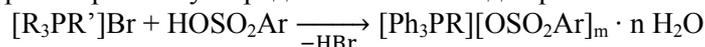
ИК-спектры соединений 1–9 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [26–28]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника (U_{изо}(H) = 1,2U_{эвк}(C)). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в таблице.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2172943 (1), № 2183774 (2), № 2292652 (3), № 2177234 (4), № 2177802 (5), № 2219877 (6), № 2172945 (7), № 2175821 (8), № 2175822 (9); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Мы нашли, что прибавление к прозрачному горячему водному раствору бромида тетраорганилфосфония водного раствора соответствующей аренсульфоновой кислоты приводит к образованию целевых комплексов 1–9, которые после концентрации раствора и высушивания представляли собой устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы аренсульфонатов тетраорганилфосфония, хорошо растворимые в хлороформе, диэтиловом эфире, этаноле, аренах, ацетонитриле, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде и плохо – в воде при комнатной температуре.



№	R	R'	Ar	n	m
1	Bu	Bu	C6H3(OH-4)(COOH-3)	0	0
2	Ph	Et	C10H7-1	0	0
3	Ph	CH2C≡CH	C6H3(NO2)2-2,4	0	0
4	Ph	CH2CN	C10H7-1	1	0
5	Ph	CH2C6H4(OH-2)	C6H3Cl2-2,5	1	0
6	Ph	CH2Ph	C6H3(OH-4)(COOH-3)	0	0
7	Ph	C3H5-cyclo	C6H3(OH-4)(COOH-3)	0	0
8	Ph	CH=CHPh3	C6H3Cl2-2,5	2	2
9	Ph	CH=CHPh3	C6H4(COOH)-2	6	2

В ИК-спектрах комплексов 1–9 наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности при 3096–3003 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям связей CAr–H. Полосы при 1126–984 и 885–781 см⁻¹ относятся соответственно к плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей. Также присутствуют характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1609–1456 см⁻¹.

Таблица

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–9

Параметр	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Формула	$C_{23}H_{41}O_6PS$	$C_{30}H_{27}O_3PS$	$C_{27}H_{21}N_2O_7PS$	$C_{26}H_{27}O_9PS$	$C_{31}H_{27}Cl_2O_3PS$	$C_{32}H_{27}O_6PS$	$C_{35}H_{32}O_{13}P_2S_2$	$C_{50}H_{42}Cl_4O_8P_2S_2$	$C_{26}H_{27}O_8PS$
<i>M</i>	476,59	498,55	599,45	578,63	613,46	570,57	1059,04	1038,70	546,50
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$Pbca$	$Rca2_1$	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_12_12_1$	$Pbca$	$C-1$	$P-1$
<i>a</i> , Å	10,15(2)	18,344(10)	13,25(2)	11,357(5)	14,945(15)	11,174(18)	13,704(8)	22,911(7)	9,09(3)
<i>b</i> , Å	16,15(6)	12,947(8)	12,098(17)	21,717(10)	15,291(19)	20,98(3)	17,611(8)	10,797(3)	10,67(2)
<i>c</i> , Å	16,65(4)	21,051(12)	16,65(3)	13,135(6)	25,06(3)	23,73(4)	41,64(2)	20,488(6)	14,49(2)
α , град.	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	104,14(8)
β , град.	97,72(8)	90,00	90,00	115,479(18)	90,00	90,00	90,00	106,884(11)	96,60(10)
γ , град.	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	107,89(9)
<i>V</i> , Å ³	2703(13)	5000(5)	2669(7)	2925(2)	5728(11)	5565(16)	10050(9)	4850(2)	1269(5)
<i>Z</i>	4	8	4	4	8	8	8	8	2
ρ (выч.), г/см ³	1,171	1,325	1,365	1,314	1,423	1,362	1,400	1,423	1,388
μ , мм ⁻¹	0,211	0,224	0,230	0,204	0,396	0,219	0,237	0,450	0,239
<i>F</i> (000)	1032,0	2096,0	1136,0	1216,0	2544,0	2384,0	4432,0	2144,0	556,0
Размер кристалла, мм	0,5×0,44×0,25	0,35×0,28×0,2	0,52×0,1×0,06	0,57×0,53×0,3	0,59×0,3×0,02	0,54×0,12×0,05	0,49×0,22×0,08	0,16×0,16×0,14	0,51×0,26×0,11
Область сбора данных по θ , град.	5,62–45,58	5,78–56,72	4,9–56,96	6,28–69,08	6,18–44,5	5,6–36,7	4,72–57	6,24–69,96	5,16–77,78
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 11$	$-19 \leq h \leq 24$, $-17 \leq k \leq 17$, $-27 \leq l \leq 28$	$-17 \leq h \leq 17$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$	$-17 \leq h \leq 17$, $-29 \leq k \leq 29$, $-15 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-21 \leq l \leq 25$	$-9 \leq h \leq 9$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 20$	$-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-55 \leq l \leq 55$	$-36 \leq h \leq 36$, $-17 \leq k \leq 17$, $-32 \leq l \leq 32$	$-14 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	5327	80187	52245	120183	6983	28842	92830	83946	57765
Независимых отражений	1275	6180	5689	7843	1084	4008	10648	20835	11598
R_{int}	0,0345	0,8457	0,1115	0,0484	0,0946	0,0747	0,1092	0,0494	1,2149
Переменных уточнения	286	317	345	377	365	725	682	601	335
GOOF	1,161	1,021	1,050	1,067	1,146	1,093	1,032	1,029	0,986
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0643$, $wR_2 = 0,1596$	$R_1 = 0,1085$, $wR_2 = 0,2613$	$R_1 = 0,0842$, $wR_2 = 0,2160$	$R_1 = 0,0576$, $wR_2 = 0,1563$	$R_1 = 0,0641$, $wR_2 = 0,1498$	$R_1 = 0,0416$, $wR_2 = 0,0842$	$R_1 = 0,0815$, $wR_2 = 0,2046$	$R_1 = 0,0525$, $wR_2 = 0,1089$	$R_1 = 0,1405$, $wR_2 = 0,2952$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0677$, $wR_2 = 0,1624$	$R_1 = 0,1816$, $wR_2 = 0,3337$	$R_1 = 0,1128$, $wR_2 = 0,2423$	$R_1 = 0,0761$, $wR_2 = 0,1712$	$R_1 = 0,0812$, $wR_2 = 0,1581$	$R_1 = 0,0559$, $wR_2 = 0,0898$	$R_1 = 0,1550$, $wR_2 = 0,2442$	$R_1 = 0,1285$, $wR_2 = 0,1288$	$R_1 = 0,2625$, $wR_2 = 0,3668$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,32/–0,20	0,56/–0,85	1,13/–0,65	0,40/–0,65	0,33/–0,28	0,39/–0,18	0,67/–0,54	0,32/–0,48	0,64/–1,51

Валентным колебаниям метиленовых групп соответствуют полосы при 2999–2837 см^{-1} , деформационным колебаниям – при 1485–1456 см^{-1} . Полосы поглощения высокой интенсивности при 1439–1437 и 1115–1111 см^{-1} отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO_3 . Интенсивные полосы в области 719–689 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи S-O . Валентным колебаниям связей C-Cl и C-Br отвечают полосы сильной интенсивности при 532–528 и 754–721 см^{-1} соответственно [29, 30]. В структурах комплексов **4**, **5**, **8**, **9** присутствуют гидратные молекулы воды, валентным колебаниям гидроксильных групп которых соответствуют широкие полосы при 3387, 3450, 3497, 3418 см^{-1} . Кроме того, в спектре **5** присутствует интенсивная узкая полоса при 3649 см^{-1} , соответствующая гидроксильной группе в 2 оксибензилтрифенилфосфониевом катионе. Интенсивные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в комплексах **1**, **6**, **7** и **9** расположены при 1655–1585 см^{-1} . Валентным колебаниям связей C-O в спектрах указанных соединений отвечают полосы в области 1319–1279 см^{-1} . В спектре соединения **3** асимметричным колебаниям NO_2 -групп соответствует интенсивная полоса поглощения при 1528 см^{-1} , симметричным колебаниям – при 1344 см^{-1} . Полоса валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в спектре комплекса **3** расположена при 3267 см^{-1} .

По данным РСА, кристаллы **1–7** состоят из тетраэдрических тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы (рис. 1–5).

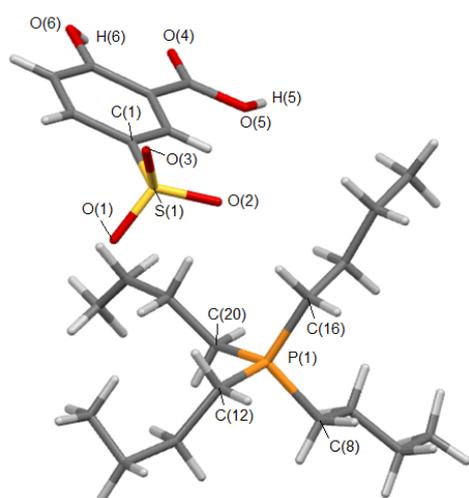


Рис. 1. Общий вид (3-карбокси)4-оксибензолсульфоната тетрабутилфосфония (1)

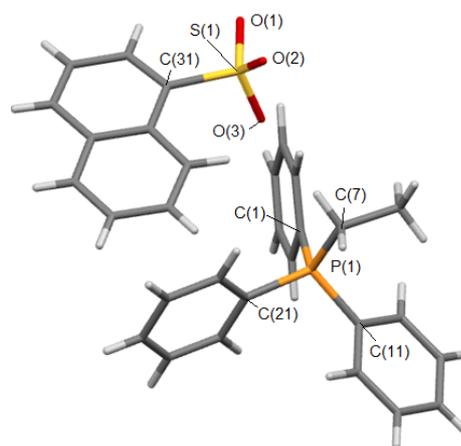


Рис. 2. Общий вид 1-нафталинсульфоната (этил)трифенилфосфония (2)

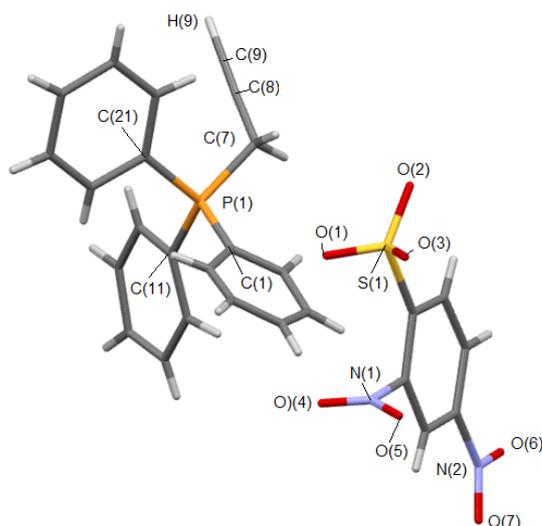


Рис. 3. Общий вид 2,4-динитробензолсульфоната (пропил)трифенилфосфония (3)

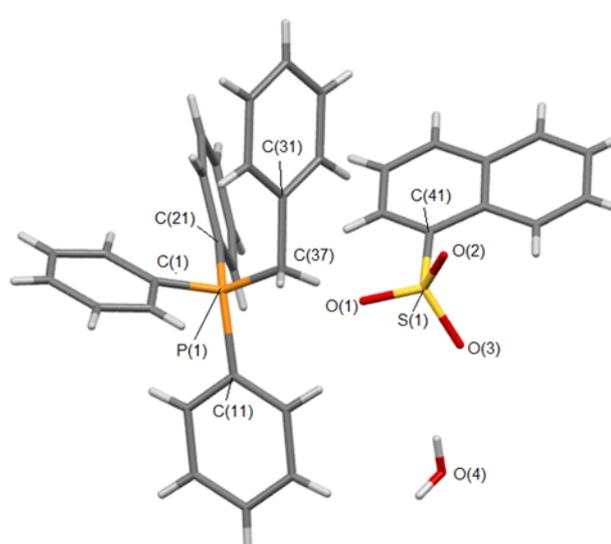


Рис. 4. Общий вид гидрата 1-нафталинсульфоната (бензил)трифенилфосфония (4)

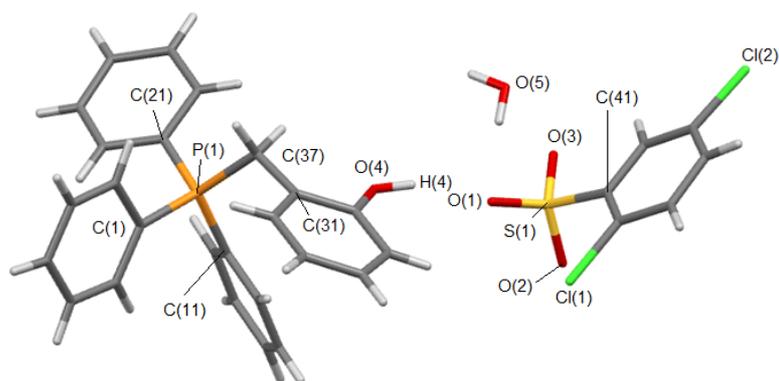


Рис. 5. Общий вид гидрата 2,5-дихлорбензолсульфоната (2-оксибензил)трифенилфосфония (5)

В кристаллах комплексов 6 и 7 присутствуют аналогичные пары тетраорганилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов (рис. 6, 7).

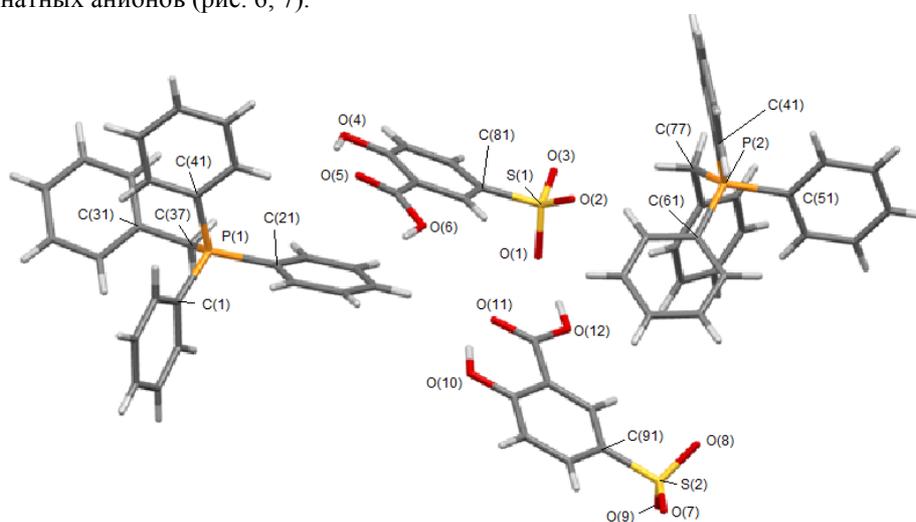


Рис. 6. Общий вид (3-карбокси)(4-окси)бензолсульфоната (бензил)трифенилфосфония (6)

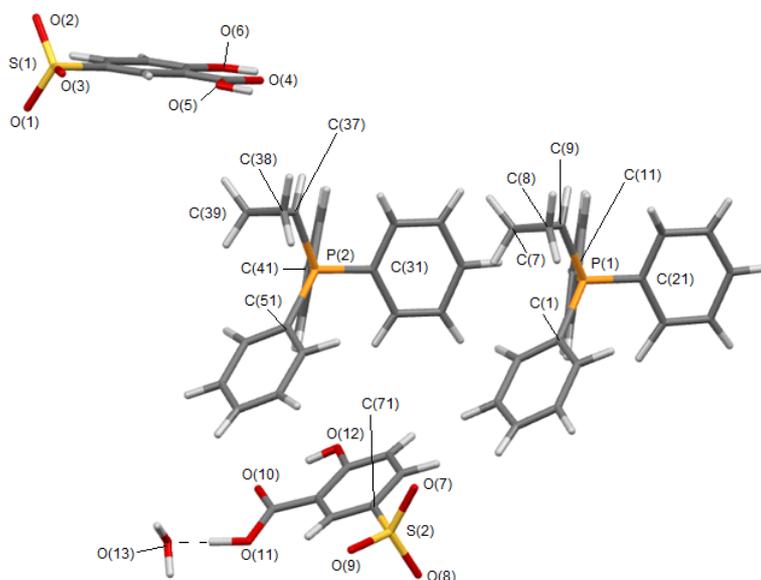


Рис. 7. Общий вид гидрата (3-карбокси)(4-окси)бензолсульфоната (циклопропил)трифенилфосфония (7)

Комплекс **8** состоит из двухзарядных фосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых аренсульфонатных анионов (рис. 8), в отличие от **9**, в котором содержатся аренсульфонатные анионы одного типа (рис. 9). Соединения **4**, **5**, **8**, **9** являются гидратами, молекулы воды в которых участвуют в структурировании кристалла (расстояния Н...О изменяются в интервале 2,08–2,72 Å). Длины связей Р–С варьируют в интервале 1,453(4)–2,316(4) Å. Валентные углы СРС принимают значения 91,0(3)°–128,38(19)°. Расстояния S–O изменяются в пределах 1,314(2)–1,599(2) Å.

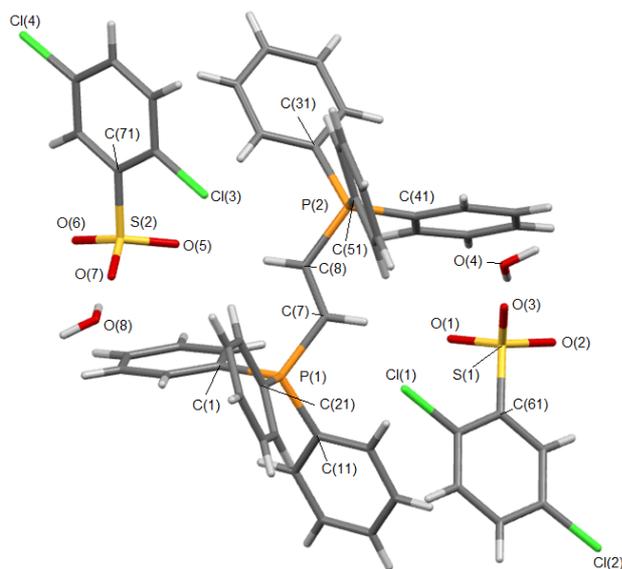


Рис. 8. Общий вид гидрата
(2,5-дихлор)бензолсульфоната этилен-
ди(трифенилфосфония) (**8**)

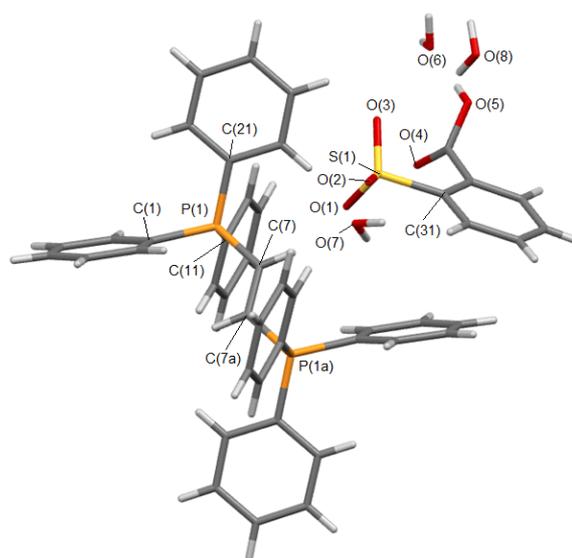


Рис. 9. Общий вид гидрата
(2-карбокси)бензолсульфоната этилен-
ди(трифенилфосфония) (**9**)

Выводы

Взаимодействие бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфовыми кислотами в воде приводит к синтезу новых ионных комплексов аренсульфонатов тетраорганилфосфония, строение которых установлено методом РСА.

Список источников

1. *Hartley F.R.* The chemistry of organophosphorus compounds. Vol. 3. Phosphonium salts, ylides and phosphoranes / F.R. Hartley. John Wiley & Sons, Ltd., 1983. 458 p.
2. *Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 9119. DOI: 10.1002/chem.201406370.
3. *Werner T.* // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 1469. DOI: 10.1002/adsc.200900211.
4. *Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Irarduya J.M. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3040. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
5. *Chong C.C., Hirao H., Kinjo R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 127. P. 192. DOI: 10.1002/ange.201408760.
6. *Luiz J.F., Spikes H.* // Tribology Letters. 2020. Vol. 68. P. 75. DOI: 10.1007/s11249-020-01315-8.
7. *Zhu Ch.-L., Zhang F.-G., Meng W. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5869. DOI: 10.1002/anie.201100283.
8. *Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49, No. 69. P. 7590. DOI: 10.1039/c3cc44118k.
9. *Canac Y., Duhayon C., Chauvin R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 6313. DOI: 10.1002/anie.200701490.
10. *Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al.* // Molecules. 2012. V. 17, No. 3. P. 2567–2578. DOI: 10.3390/molecules17032567

11. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. V. 10. P. 489. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.
12. Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R. et al. // Med. Chem. Res. 2021. V. 30. P. 925. DOI: 10.1007/s00044-020-02674-6.
13. Sodano F., Rolando B., Spyraakis F. et al. // ChemMedChem. 2018. V. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmdc.201800088.
14. Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6350. DOI: 10.3390/molecules26216350.
15. Khasiyatullina N.R., Gubaidullin A.T., Shinkareva A.M. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2020. V. 69. P. 2140. DOI: 10.1007/s11172-020-3012-3.
16. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121130. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121130
17. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. С. 80. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1308. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
19. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, № 2. С. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структурной химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
24. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103
25. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
26. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
27. 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.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
29. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ. 2012. 54 с.
30. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА. 2007. 54 с.

Информация об авторах:

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Механошина Евгения Сергеевна – магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mexev@mail.ru

Головин Михаил Сергеевич – аспирант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: golovin-mixail@mail.ru

Статья поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

The article was submitted 27 October 2023.