РЕАКЦИИ БРОМИДОВ БУТЕН[*БИС*(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ)] И ПЕНТАН[*БИС*(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ)] С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В.В. Шарутин[™], Е.С. Механошина, Е.А. Вершинина, В.П. Захарченкова Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия [™] sharutin50@mail.ru

> Аннотация. Реакцией эквимолярных количеств бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде с выходом до 89 % получены ионные аренсульфонаты $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3][OSO_2C_9H_3N(OH-4)(I-7)]_2 \cdot 4H_2O$ тетраорганилфосфония (1). [Ph₃P(CH₂)₅PPh₃][OSO₂C₆H₄(COOH-2)][Br] (2). Особенности строения комплексов 1, 2 установлены методом РСА. Кристаллы 1 [C₅₈H₅₄I₂N₂O₁₂P₂S₂, M 1350,89; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 9,506(8), b = 11,323(12), c = 13,662(10) Å; $\alpha = 82,21(4)^\circ$, $\beta = 89,26(2)^{\circ}, \gamma = 72,60(4)^{\circ}, V = 1390(2) \text{ Å}^3, Z = 2; \rho_{\text{выч}} = 1,614 \text{ г/сm}^3], 2 [C_{48}H_{45}O_5P_2SBr, M 875,75;$ сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 10,307(7), b = 14,226(9), c = 16,291(10) Å; $\alpha = 67,07(3)^\circ$, $\beta = 83,74(3)^\circ$, $\gamma = 74,65(3)^\circ$, V = 2122(2) Å³, Z = 2; $\rho_{\text{выч}} = 1,371$ г/см³] состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы. В кристалле комплекса 2 присутствуют также анионы [Br]⁻. Длины связей Р-С варьируют в интервале 1,779(3)-1,815(4) Å. Валентные углы СРС принимают значения 104,33(15)-112,00(10)°. Расстояния S-О изменяются в пределах 1,4397(18)-1,4576(19) Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2164291 (1), № 2165072 (2), deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc. cam.ac.uk).

> *Ключевые слова:* бромид тетраорганилфосфония, аренсульфоновая кислота, аренсульфонат тетраорганилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования

Для цитирования: Реакции бромидов бутен[бис(трифенилфосфония)] и пентан[бис(трифенилфосфония)] с аренсульфоновыми кислотами / В.В. Шарутин, Е.С. Механошина, Е.А. Вершинина, В.П. Захарченкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 58–63. DOI: 10.14529/chem240205

Original article DOI: 10.14529/chem240205

REACTIONS OF BUTENE[*BIS*(TRIPHENYLPHOSPHONIUM)] AND PENTANE[*BIS*(TRIPHENYLPHOSPHONIUM)] BROMIDES WITH ARENESULFONIC ACIDS

V.V. Sharutin, E.S. Mekhanoshina, E.A. Vershinina, V.P. Zakharchenkova South Ural State University, Chelyabinsk, Russia [™] sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of equimolar amounts of tetraorganylphosphonium bromides with arenesulfonic acids in water led to formation of ionic tetraorganylphosphonium arenesulfonates [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃][OSO₂C₉H₃N(OH-4)(I-7)]₂ · 4H₂O (1), [Ph₃P(CH₂)₅PPh₃][OSO₂C₆H₄(COOH-2)][Br] (2), yielding up to 89 %. The structural features of complexes 1, 2 were established by X-ray diffraction. Crystals 1 [C₅₈H₅₄I₂N₂O₁₂P₂S₂, *M* 1350.89; triclinic system, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 9.506(8), *b* = 11.323(12), *c* = 13.662(10) Å; α = 82.21(4)°, β = 89.26(2)°, γ = 72.60(4)°, *V* = 1390(2) Å³, Z = 2; ρ_{calc} = 1.614 g/cm³], 2 [C₄₈H₄₅O₅P₂SBr, *M* 875.75; triclinic system, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.307(7), *b* = 14.226(9), *c* = 16.291(10) Å; α = 67.07(3)°, β = 83.74(3)°,

© Шарутин В.В., Механошина Е.С., Вершинина Е.А., Захарченкова В.П., 2024.

 $\gamma = 74.65(3)^{\circ}$, V = 2122(2) Å³, Z = 2; $\rho_{calc} = 1.371$ g/cm³] consist of tetraorganylphosphonium cations and arene-sulfonate anions with a tetrahedral sulfur atom. The crystal of complex **2** also contains [Br]⁻ anions. The P–C bond lengths vary in the range 1.779(3)-1.815(4) Å. The CPC bond angles take values of $104.33(15)-112.00(10)^{\circ}$. The S–O distances vary within the range of 1.4397(18)-1.4576(19) Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structures have been deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2164291 (**1**), No. 2165072 (**2**), 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., Vershinina E.A., Zakharchenkova V.P. Reactions of butene[*bis*(triphenylphosphonium)] and pentane[*bis*(triphenylphosphonium)] bromides with arenesulfonic acids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):58–63. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240205

Введение

Известно, что фосфорорганические соединения широко используются в синтетической и практической химии [1–12]. Наиболее известными производными пятивалентного фосфора являются фосфониевые соли, которые получаются с хорошим выходом кватернизацией соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [13–16]. По другому способу их можно получить из пентафенилфосфора и кислот [17–20]. Однако данные методики имеют определенные недостатки, поэтому 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 [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃][OSO₂C₉H₃N(OH-4)(I-7)]₂ · 4H₂O (**1**), [Ph₃P(CH₂)₅PPh₃][OSO₂C₆H₄(COOH-2)][Br] (**2**), особенности строения которых установлены методом PCA.

Экспериментальная часть

В работе использовали бромиды тетраорганилфосфония и аренсульфоновые кислоты производства фирмы Alfa Aesar. Соединения 1 и 2 синтезировали по методике, описанной в [21].

Гидрат 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоната бутилен*бис*(**трифенилфосфония**) (1). Желтые кристаллы, (80 %), $T_{nn} = 143$ °C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3356, 3086, 3063, 3040, 2930, 2880, 1585, 1489, 1439, 1398, 1371, 1315, 1196, 1142, 1113, 1038, 997, 841, 816, 793, 746, 714, 689, 658, 600, 544, 492, 418. Найдено, %: C 51,45; H 4,09. $C_{58}H_{54}I_2N_2O_{12}P_2S_2$. Вычислено, %: C 51,52; H 4,00.

2-Карбоксибензолсульфонат пентан(*бис*)**трифенилфосфония бромид (2).** Бесцветные кристаллы, (75 %), Т_{пл} = 144 °C. ИК-спектр (*v*, см⁻¹): 3418, 2957, 2934, 2870, 1748, 1741, 1587, 1490, 1393, 1213, 1192, 1142, 1092, 1040, 972, 953, 918, 903, 858, 845, 812, 772, 725, 710, 683, 656, 625, 604, 534, 517, 436, 419. Найдено, %: C 65,62; H 5,23. С₄₈H₄₅BrO₅P₂S. Вычислено, %: C 65,77; H 5,14.

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**, **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000-400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (PCA) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Мо К_{α}-излучение, $\lambda = 0,71073$ 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_{H30} (H) = 1,2 U_{3KB} (C)). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл.

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Параметр	1	2
Формула	$C_{58}H_{54}I_2N_2O_{12}P_2S_2$	$C_{48}H_{45}O_5P_2SBr$
M	476,59	875,75
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,506(8)	10,307(7)
b, Å	11,323(12)	14,226(9)
<i>c</i> , Å	13,662(10)	16,291(10)
α, град.	82,21(4)	67,07(3)
β, град.	89,26(2)	83,74(3)
ү, град.	72,60(4)	74,65(3)
$V, Å^3$	1390(2)	2122(2)
Z	2	2
ρ(выч.), г/см ³	1,614	1,371
μ, мм ⁻¹	1,329	1,140
F(000)	680,0	908,0
Размер кристалла, мм	0,3 imes 0,1 imes 0,09	$0,3 \times 0,25 \times 0,17$
Область сбора данных по θ , град.	6,7–56,64	5,9–56,62
Интервалы индексов отражений	$-12 \le h \le 12,$	$-13 \le h \le 13,$
	$-14 \le k \le 15,$	$-18 \le k \le 18,$
	$-17 \le l \le 18$	$-21 \le l \le 21$
Измерено отражений	36412	36162
Независимых	6858	9762
отражении	0.000	0.0246
K _{int}	0,0692	0,0346
Переменных уточнения	362	515
GOOF	1,015	1,024
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$K_1 = 0.0421, wR_2 = 0.0843$	$K_1 = 0.0339, wR_2 = 0.0767$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0789, wR_2 = 0,0963$	$R_1 = 0,0507, wR_2 = 0,0829$
Остаточная электронная плотность (min/max), <i>e</i> /Å ³	1,54/-0,69	0,24/0,51

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1, 2

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2164291 (1), № 2165072 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc. cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Мы нашли, что прибавление к прозрачному горячему водному раствору дибромида бис(трифенилфосфония) водного раствора 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислоты приводит к образованию целевого комплекса 1, который после концентрации раствора и высушивания представляли собой устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в хлороформе, диэтиловом эфире, этаноле, аренах, ацетонитриле, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде и плохо – в воде при комнатной температуре.

$$\begin{split} \label{eq:constraint} & [Ph_3PR]Br_2+2\;HOSO_2Ar \xrightarrow[-HBr]{} [Ph_3PR][OSO_2Ar]_2\cdot 4H_2O\\ & R=CH_2CH=CHCH_2PPh_3,\; Ar=C_9H_3N(OH-4)(I-7)\;(1) \end{split}$$

Производные 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислоты ионного типа описаны в литературе [29–33]. Меньшим числом представлены ее комплексные соединения [34, 35] и ковалентные производные [36]. К комплексам последнего типа и относится полученный нами гидрат 7-иод-8оксихинолин-5-сульфоната бутен[*бис*(трифенилфосфония)]. Мы показали, что в случае избыточного количества исходного бромсодержащего соединения в реакционной смеси может наблюдаться замещение только одного атома брома, как, например, при взаимодействии дибромида пентан[*бис*(трифенилфосфония)] с 2-сульфобензойной кислотой, приводящего к образованию комплекса, содержащего как сульфоанионы, так и анионы брома.

$$[Ph_3PR]Br_2 + HOSO_2Ar \xrightarrow[-HBr]{-HBr} [Ph_3PR][OSO_2Ar]Br$$
$$R = (CH_2)_5PPh_3, Ar = C_6H_4(COOH-2) (2)$$

В ИК-спектре комплекса **1** наблюдается полоса поглощения высокой интенсивности при 3356 см^{-1} , характеризующие молекулы гидратной воды, а для комплексов **1** и **2** – при 3086–3040 см⁻¹, соответственно, отвечающие валентным колебаниям связей C_{Ar}–H. Полосы при 1192–992 и 858–725 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 1585–1489 см⁻¹. Валентным колебаниям — при 1485–1456 см⁻¹. Полосы поглощения сильной интенсивности при 1489–1439 и 1113–1038 см⁻¹ отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Интенсивные полосы при 714 и 710 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связи S–O. Валентным колебаниям связей С_{Ar}–S и C_{Ar}–P отвечают полосы высокой интенсивности при 544, 534 и 746–714 см⁻¹ соответственно [37, 38].

По данным РСА кристаллы **1** и **2** состоят из фосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы (рис. 1, 2). Соединение **1** является гидратом, молекулы воды в котором участвуют в структурировании кристалла (расстояния H…O изменяются в интервале 2,08–2,87 Å). Катион соединения **2** центросимметричен (центр инверсии находится на середине двойной связи C(8)=C(8)). Длины связей Р–С варьируют в интервале 1,786(4)–1,815(4) Å. Валентные углы СРС принимают значения 104,33(15)°–112,00(10)°. Расстояния S–О изменяются в пределах 1,4397(19)–1,4576(2) Å. Длины связей S–С составляют 1,779(3) и 1,797(2) Å соответственно.



Рис. 1. Общий вид гидрата 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоната бутилен*бис*(трифенилфосфония) (1) Рис. 2. Общий вид 2-карбоксибензолсульфоната пентан(*бис*)трифенилфосфонийбромида (2)

Выводы

Взаимодействие бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде приводит, в зависимости от соотношения исходных реагентов, к замещению одного или двух атомов брома на аренсульфонатную группу, при этом образуются ионные комплексы аренсульфонатов тетраорганилфосфония, строение которых установлено методом PCA.

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. Vol. 21. P. 9119. DOI: 10.1002/chem.201406370.

3. Werner T. // Adv. Synth. Catal. 2009. Vol. 351. P. 1469. DOI: 10.1002/adsc.200900211.

4. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J.M. et al. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. P. 3040. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.

5. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 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. Vol. 50. P. 5869. DOI: 10.1002/anie.201100283.

8. Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N. et al. // Chem. Commun. 2013. Vol. 49, No. 69. P. 7590. DOI: 10.1039/c3cc44118k.

9. Canac Y., Duhayon C., Chauvin R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 6313. DOI: 10.1002/anie.200701490.

10. *Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al.* // Molecules. 2012. Vol. 17. No. 3. P. 2567. DOI: 10.3390/molecules17032567

11. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. Vol. 10. P. 489. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.

12. *Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R. et al.* // Med. Chem. Res. 2021. Vol. 30. P. 925. DOI: 10.1007/s00044-020-02674-6.

13. Sodano F., Rolando B., Spyrakis F. et al. // ChemMedChem. 2018. Vol. 13. P. 1238. DOI: 10.1002/cmdc.201800088.

14. *Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al.* // Molecules. 2021. Vol. 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. Vol. 69. P. 2140. DOI: 10.1007/s11172-020-3012-3.

16. *Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. Vol. 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. Vol. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

29. Smith G., Wermuth U.D., Healy P.C. // Acta Cryst. 2007. V. C63, o405. DOI: 10.1107/S0108270107025772.

30. Smith G., Wermuth U.D., Healy P.C. // Acta Cryst. 2004. V. E60, o1040. DOI: 10.1107/S1600536804011274.

31. Smith G. // Acta Cryst. 2012. V. E68, o3349. DOI: 10.1107/S1600536812046247.

32. Hemamalini M., Muthiah P.T., Bocelli G., Cantoni A. // Acta Cryst. 2004. V. C60, o284. DOI: 10.1107/S0108270104001295.

33. Smith G., Wermuth U.D., Healy P.C. // Acta Cryst. 2007. V. C63, o405. DOI: 10.1107/S0108270107025772.

34. *Liu H.-Y., Wu H., Ma J.-F. //* Acta Cryst. 2006. V. E62, m1036. DOI: 10.1107/S1600536806012943.

35. Balasubramani K., Hemamalini M., Francis S. et al. // J. Chem. Cryst. 2010. V. 40. P. 316. DOI: 10.1007/s10870-009-9653-6

36. Balasubramani K., Thomas P., Bocelli G., Cantoni A. // J. Coord. Chem. 2005. V. 58. P. 1689.

37. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

38. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

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

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

Вершинина Евгения Анатольевна – доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vershinina@susu.ru.

Захарченкова Валерия Петровна – магистрант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: lerazakhar@gmail.com.

Статья поступила в редакцию 27 октября 2023 г. The article was submitted 27 October 2023.