

Краткие сообщения Brief reports

Научная статья
УДК 546.87+547.53.024+547.56
DOI: 10.14529/chem240314

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АРЕНСУЛЬФОНАТОВ ТЕТРАФЕНИЛВИСМУТА $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$, $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_7-1$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$

В.В. Шарутин✉

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия
✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольных количеств 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута (синтезированного из пентафенилвисмута и 2,4,6-трибромфенола) с камфора-10-сульфоновой, 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в смеси ацетон/вода синтезированы аренсульфонаты тетрафенилвисмутония $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7-1)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (3), два из которых являлись гидратами аренсульфонатов тетрафенилвисмута. Температуры плавления и ИК-спектры полученных соединений совпадали с аналогичными характеристиками комплексов, полученных из пентафенилвисмута и аренсульфоновых кислот.

Ключевые слова: 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмут, аренсульфоновая кислота, аренсульфонат тетрафенилвисмутония, синтез

Для цитирования: Шарутин В.В. Новый способ синтеза аренсульфонатов тетрафенилвисмута $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$, $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_7-1$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 190–193. DOI: 10.14529/chem240314

Original article
DOI: 10.14529/chem240314

A NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF TETRAPHENYLBISMUTH ARENESULFONATES $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$, $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_7-1$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.
✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Reaction of equimolar amounts of 2,4,6-tribromophenoxytetraphenylbismuth (synthesized from pentaphenylbismuth and 2,4,6-tribromophenol) with camphor-10-sulfonic, 1-naphthalene sulfonic, and 2-sulfobenzoic acids in an acetone/water mixture synthesized tetraphenylbismuthonium arenesulfonates $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7-1)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (3), two of which were hydrates of tetraphenylbismuth arenesulfonates. The melting points and IR spectra of the resulting compounds coincided with similar characteristics of complexes obtained from pentaphenylbismuth and arenesulfonic acids.

Keywords: 2,4,6-tribromophenoxytetraphenylbismuth, arenesulfonic acid, tetraphenylbismuthonium arenesulfonate, synthesis

For citation: Sharutin V.V. A new method for synthesis of tetraphenylbismuth arenesulfonates $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{Ar}$, $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_7-1$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):190–193. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240314

Введение

Известно, что арильные соединения висмута(V) используют в синтетической практике в качестве арилирующих и окисляющих агентов [1–3]. Производные тетрафенилвисмутония(V) Ph_4BiX , где X – остаток карбоновой или аренсульфоновой кислот, являются селективными реагентами для фенилирования различных органических соединений [4–6], поэтому исследование способов синтеза указанных производных висмута является актуальной задачей. Одними из самых устойчивых соединений пятивалентного висмута являются аренсульфонаты тетрафенилвисмута.

Экспериментальная часть

Исходный реагент – 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмут – получали по известной методике [7]. В работе также использовали (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновую (Alfa Aesar), 1-нафталинсульфоновую (Merck) и 2-сульфобензойную (Alfa Aesar) кислоты. В качестве растворителя использовался ацетон квалификации «х. ч.». Синтез аренсульфонатов тетрафенилвисмутония осуществляли путем прибавления раствора 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута в ацетоне к раствору эквимольного количества аренсульфоновой кислоты в воде. После перемешивания реакционной смеси в течение 5 минут и удаления ацетона из оставшегося водного раствора кристаллизовались соединения 1–3 в виде неокрашенных кристаллов.

Гидрат камфора-10-сульфоната тетрафенилвисмутония (1), $T_{\text{разл}} = 113^\circ\text{C}$, выход 0,54 г (71%). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3555 ср, 3478 ср, 3063 сл, 3048 сл, 2961 ср, 2947 ср, 2884 сл, 1732 оч. с, 1624 сл, 1564 ср, 1472 с, 1437 с, 1410 ср, 1306 сл, 1233 с, 1207 оч. с, 1153 оч. с, 1036 оч. с, 989 с, 733 оч. с, 685 с, 610 с, 581 ср, 525 с, 449 с, 442 с. Найдено, %: C 53,20; H 4,98. Для $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{SBi}$. Вычислено, %: C 53,27; H 4,83.

Гидрат 1-нафталинсульфоната тетрафенилвисмутония (2), $T_{\text{разл}} = 121^\circ\text{C}$, выход 0,48 г (65 %). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3557 ср, 3487 ср, 3051 ср, 2988 сл, 1624 сл, 1562 ср, 1506 сл, 1474 ср, 1437 с, 1237 с, 1200 с, 1182 оч. с, 1146 ср, 1045 оч. с, 991 ср, 802 ср, 775 ср, 741 с, 729 с, 685 с, 652 сл, 613 с, 565 сл, 519 ср, 449 ср, 440 ср. Найдено, %: C 54,68; H 3,52. Для $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{SBi}$. Вычислено, %: C 54,99; H 3,91.

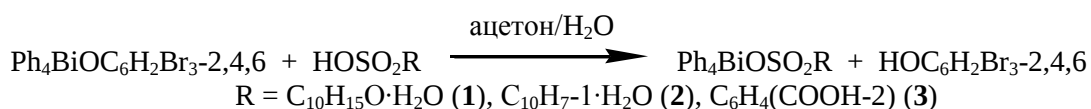
(2-Карбокси)бензолсульфонат тетрафенилвисмутония (3), $T_{\text{разл}} = 112^\circ\text{C}$, выход 0,52 г (72 %). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3046 сл, 2986 сл, 1719 оч. с, 1562 ср, 1472 ср, 1437 оч. с, 1329 сл, 1296 с, 1250 оч. с, 1171 оч. с, 1138 ср, 1076 ср, 1005 ср, 991 с, 800 ср, 758 ср, 735 оч. с, 702 ср, 685 с, 619 с, 571 ср, 525 ср, 440 с. Найдено, %: C 51,62; H 3,50. Для $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{SBi}$. Вычислено, %: C 51,82; H 3,48.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-NT.

Обсуждение результатов

Наиболее распространенным методом синтеза соединений висмута Ph_4BiX , где X – остаток H-кислоты, является способ, основанный на реакции дефенилирования пентафенилвисмута неорганическими [8–10], сульфоновыми [11–16] кислотами, фенолами [7, 10] либо диароксидами трифенилвисмута [17]. Отметим, что ранее был описан синтез ряда аренсульфонатов органилтрифенилфосфония из галогенидов органилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот, содержащих различные функциональные группы в ареновом кольце [18–24]. Можно предположить, что взаимодействие ароксидов тетрафенилвисмутония с аренсульфоновыми кислотами будет протекать по такой же схеме.

Действительно, найдено, что взаимодействие 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута с (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновой, 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в смеси ацетона и воды приводит к образованию аренсульфонатов тетрафенилвисмутония с выходом до 90 %:



В ИК-спектрах соединений **1–3** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 449–440 см^{-1} , характеризующей валентные колебания связей Bi–C. Колебания $\nu(\text{SO}_2)$ в аренсульфонатных группах характеризуются следующими частотами: 1153, 1036 см^{-1} (**1**), 1182, 1045 см^{-1} (**2**) и 1171 см^{-1} (**3**), что согласуется с данными, приведенными в [25]. Очень сильные полосы поглощения при 1732 см^{-1} в **1** и 1719 см^{-1} в **3** характеризуют валентные колебания карбонильных групп. Гидратные молекулы воды в **1** и **2** проявляются в спектрах полосами при 3555, 3478 см^{-1} для **1** и 3557, 3487 см^{-1} – для **2**. Отметим, что температуры плавления и ИК-спектры полученных соединений совпадали с аналогичными характеристиками комплексов, полученных из пентафенилвисмута и аренсульфоновых кислот.

Выводы

Таким образом, реакцией 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута с аренсульфоновыми кислотами синтезированы аренсульфонаты тетрафенилвисмутония $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7-1)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]^-$ (**3**), два первых из которых являются гидратами аренсульфонатов тетрафенилвисмута.

Список источников

1. Barton D.H.R., Finet J.-P. // Pure Appl. Chem. 1987. V. 59. P. 937. DOI: 10.1351/pac198759080937
2. Abramovitch R.A., Barton D.H.R., Finet J.-P. // Tetrahedron 1988. V. 44, № 11. P. 3039. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)85938-X
3. Finet J.-P. // Chem. Rev. 1989. V. 89, № 7. P. 1487. DOI: 10.1021/cr00097a005
4. Suzuki H., Ikegami T., Matano Y. // Synthesis. 1997. № 3. P. 249. DOI: 10.1055/s-1997-1194
5. Elliott G.I., Konopelski J.P. // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 5683. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00385-4
6. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47, No. 12. P. 791. DOI: 10.1134/S1070328421120022
7. Шарутин В.В., Егорова И.В., Циплухина Т.В. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 935.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61, No. 5. P. 734. DOI: 10.1134/S0022476620050091
9. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 11. P. 1712. DOI: 10.1134/S0036023620110170
10. Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 3. P. 323. DOI: 10.1134/S0036023620030122
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Красносельская В.В. Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
12. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. № 1. С. 16.
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1468.
14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48, No. 12. P. 2325. DOI: 10.1007/BF02498282
15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29, No. 7. P. 468. DOI: 10.1023/A:1024722812183
16. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33, No. 3. P. 168. DOI: 10.1134/S1070328407030037
17. Шарутин В.В., Циплухина Т.В., Васильева М.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 64. DOI: jbc-01/11-28-17-64
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087

20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532
21. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 0.14529/chem230103
22. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
23. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
24. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 64. DOI: 10.14529/chem220406
25. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.

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

Статья поступила в редакцию 19 марта 2024 г.
The article was submitted 19 March 2024.