

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРЕНСУЛЬФОНАТОВ
ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ [Ph₃PEt] [OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6],
[Ph₃PEt] [OSO₂C₆H₄(COOH-2)],
[Me₄P] [OSO₂C₁₀H₅(OH-1)(NO₂)₂-2,4],
[Ph₃PCH₂C≡CH] [OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)]**

В.В. Шарутин[✉], Е.С. Механошина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Аренсульфонаты тетраорганилфосфония [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6] (1), [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₄(COOH-2)] (2), [Me₄P][OSO₂C₁₀H₅C(OH-1)(NO₂)₂-2,4] (3), [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (4) получены по реакции замещения из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот в воде с выходом до 90 %. Строение комплексов 1–4 доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА кристаллы комплексов имеют ионную структуру и состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов. Кристаллы (1) [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6], C₂₉H₃₁O₃PS, *M* 490,57; сингония моноклиная, группа симметрии *P2₁/c*; параметры ячейки: *a* = 13,05(2), *b* = 14,624(18), *c* = 13,69(2) Å; β = 99,07(7)°, *V* = 2579(7) Å³; *Z* = 8; ρ_{выч} = 1,263 г/см³; 2θ 6,02–56,9 град.; всего отражений 53758; независимых отражений 6447; число уточняемых параметров 311; *R*_{int} = 0,0787; *GOOF* 1,130; *R*₁ = 0,0473, *wR*₂ = 0,1127; остаточная электронная плотность (max/min); 0,21/–0,49 е/Å³, (2) [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₄(COOH-2)], C₂₇H₂₅O₅PS, *M* 492,50; сингония триклинная, группа симметрии *P*–1; параметры ячейки: *a* = 8,645(6), *b* = 11,385(6), *c* = 13,194(7) Å; α = 74,954(17)°, β = 73,72(3)°, γ = 89,24(3)°; *V* = 1201,3(12) Å³; *Z* = 2; ρ_{выч} = 1,362 г/см³; 2θ 5,96–65,22 град.; всего отражений 63751; независимых отражений 8716; число уточняемых параметров 309; *R*_{int} = 0,0466; *GOOF* 1,019; *R*₁ = 0,0500, *wR*₂ = 0,1129; остаточная электронная плотность (max/min); 0,23/–0,45 е/Å³, (3) [Me₄P][OSO₂C₁₀H₅C(OH-1)(NO₂)₂-2,4], C₁₄H₁₇N₂O₈PS, *M* 404,33; сингония моноклиная, группа симметрии *P2₁/n*; параметры ячейки: *a* = 7,927(6), *b* = 8,303(8), *c* = 26,780(19) Å; β = 93,62(2) град., *V* = 1759(2) Å³; *Z* = 4; ρ_{выч} = 1,527 г/см³; 2θ 6,66–56,64 град.; всего отражений 44090; независимых отражений 4338; число уточняемых параметров 243; *R*_{int} = 0,0746; *GOOF* 1,054; *R*₁ = 0,0550, *wR*₂ = 0,1141; остаточная электронная плотность (max/min); 0,38/–0,35 е/Å³, (4) [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)], C₅₆H₄₆O₁₂P₂S₂, *M* 1036,99; сингония моноклиная, группа симметрии *P2₁/c*; параметры ячейки: *a* = 17,888(7), *b* = 19,340(9), *c* = 15,858(7) Å; β = 113,031(4)°, *V* = 5049(4) Å³; *Z* = 4; ρ_{выч} = 1,364 г/см³; 2θ 5,96–56,66 град.; всего отражений 84469; независимых отражений 12502; число уточняемых параметров 655; *R*_{int} = 0,0862; *GOOF* 1,025; *R*₁ = 0,0548, *wR*₂ = 0,1173; остаточная электронная плотность (max/min); 0,54/–0,40 е/Å³].

Ключевые слова: бромид тетраорганилфосфония, аренсульфоновая кислота, аренсульфонат тетраорганилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Механошина Е.С. Синтез и строение аренсульфонатов тетраорганилфосфония [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6], [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)], [Me₄P][OSO₂C₁₀H₅(OH-1)(NO₂)₂-2,4], [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 133–141. DOI: 10.14529/chem250112

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAORGANYLPHOSPHONIUM ARENESULFONATES [Ph₃PEt] [OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6], [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)], [Me₄P] [OSO₂C₁₀H₅(OH-1)(NO₂)₂-2,4], [Ph₃PCH₂C≡CH] [OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)]

V.V. Sharutin[✉], E.S. Mekhanoshina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Tetraorganylphosphonium arenesulfonates [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6] (1), [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₄(COOH-2)] (2), [Me₄P][OSO₂C₁₀H₅(OH-1)(NO₂)₂-2,4] (3), [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (4) were obtained by substitution reaction from tetraorganylphosphonium halides and arenesulfonic acids in water with a yield of up to 90 %. The structure of complexes 1–4 was proven by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to X-ray diffraction data, the crystals of the complexes have an ionic structure and consist of tetraorganylphosphonium cations and arenesulfonate anions. Crystals (1) [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6], C₂₉H₃₁O₃PS, *M* 490,57; monoclinic system, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 13,05(2), *b* = 14,624(18), *c* = 13,69(2) Å; β = 99,07(7)°, *V* = 2579(7) Å³; *Z* = 8; ρ_{cal} = 1,263 g/cm³; 2θ 6,02–56,9°; total reflections 53758; independent reflections 6447; number of specified parameters 311; *R*_{int} = 0,0787; *GOOF* 1,130; *R*₁ = 0,0473, *wR*₂ = 0,1127; residual electron density (max/min): 0,21/–0,49 e/Å³, (2) [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₄(COOH-2)], C₂₇H₂₅O₅PS, *M* 492,50; triclinic system, symmetry group *P*–1; cell parameters: *a* = 8,645(6), *b* = 11,385(6), *c* = 13,194(7) Å; α = 74,954(17)°, β = 73,72(3)°, γ = 89,24(3)°; *V* = 1201,3(12) Å³; *Z* = 2; ρ_{cal} = 1,362 g/cm³; 2θ 5,96–65,22°; total reflections 63751; independent reflections 8716; number of specified parameters 309; *R*_{int} = 0,0466; *GOOF* 1,019; *R*₁ = 0,0500, *wR*₂ = 0,1129; residual electron density (max/min): 0,23/–0,45 e/Å³, (3) [Me₄P][OSO₂C₁₀H₅(OH-1)(NO₂)₂-2,4], C₁₄H₁₇N₂O₈PS, *M* 404, 33; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*n*; cell parameters: *a* = 7,927(6), *b* = 8,303(8), *c* = 26,780(19) Å; β = 93,62(2)°, *V* = 1759(2) Å³; *Z* = 4; ρ_{cal} = 1,527 g/cm³; 2θ 6,66–56,64°; total reflections 44090; independent reflections 4338; number of specified parameters 243; *R*_{int} = 0,0746; *GOOF* 1,054; *R*₁ = 0,0550, *wR*₂ = 0,1141; residual electron density (max/min): 0,38/–0,35 e/Å³, (4) [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)], C₅₆H₄₆O₁₂P₂S₂, *M* 1036,99; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*c*; cell parameters: *a* = 17,888(7), *b* = 19,340(9), *c* = 15,858(7) Å; β = 113,031(4)°, *V* = 5049(4) Å³; *Z* = 4; ρ_{cal} = 1,364 g/cm³; 2θ 5,96–56,66°; total reflections 84469; independent reflections 12502; number of specified parameters 655; *R*_{int} = 0,0862; *GOOF* 1,025; *R*₁ = 0,0548, *wR*₂ = 0,1173; residual electron density (max/min): 0,54/–0,40 e/Å³.

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

For citation: Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S. Synthesis and structure of tetraorganylphosphonium arenesulfonates [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6], [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)], [Me₄P][OSO₂C₁₀H₅(OH-1)(NO₂)₂-2,4], [Ph₃PCH₂C≡CH] [OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):133–141. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250112

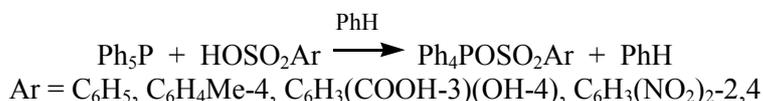
Введение

В литературе описаны синтез и особенности строения ряда аренсульфонатов тетраорганилфосфония и их производных. Так, взаимодействием пентафенилфосфора с 2-сульфобензойной кислотой в бензоле получен с выходом 90 % (2-карбоксо)бензолсульфонат тетрафенилфосфония [Ph₄P]⁺[OSO₂C₆H₄(COOH-2)][–], который был также синтезирован из хлорида тетрафенилфосфония и 2-сульфобензойной кислоты в воде с выходом 89 % [1].

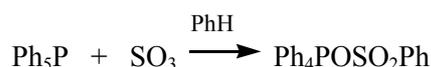
Реакция пентафенилфосфора с оксидом серы SO₂ (стеклянная ампула, 24 °С, 1 ч) с последующей перекристаллизацией целевого продукта из воды приводила к получению тиобензолсульфоната тетрафенилфосфония [Ph₄P]⁺[PhSO₂S][–], который был охарактеризован методами

рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [2]. Представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 164 °С, растворимые в аренах и полярных растворителях.

Показано, что пентафенилфосфор реагирует с аренсульфоновыми кислотами (мольное соотношение 1:1) в бензоле с образованием аренсульфонатов тетрафенилфосфония, представляющих собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и воде [3–6]:



Бензолсульфонат тетрафенилфосфония был также получен внедрением оксида серы(VI) по связи P–C в пентафенилфосфоре [3]:



Известно, что аренсульфонаты тетраорганилфосфония могут быть синтезированы с высоким выходом из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот [7–17]. Отметим, что этот же способ получения подобных соединений применим и для производных сурьмы [18].

В настоящей работе представлен синтез новых аренсульфонатов тетраорганилфосфония: [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6] (1), [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (2), [Me₄P][OSO₂C₁₀H₇C(OH-1)(NO₂)₂-2,4] (3), [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (4).

Экспериментальная часть

В работе использовали органические соединения фосфора, полученные по методикам, описанным в монографии [19].

Реакция бромида этилтрифенилфосфония с мезитиленсульфоновой кислотой.

К раствору 236 мг (1,0 ммоль) дигидрата мезитиленсульфоновой кислоты в 10 мл воды прибавляли 371 мг (1,0 ммоль) бромида этилтрифенилфосфония в 10 мл воды и перемешивали при 20 °С 1 ч. Раствор концентрировали до объема 2 мл. После охлаждения получили 440 мг (90 %) бесцветных кристаллов мезитиленсульфоната этилтрифенилфосфония [Ph₃PEt][OSO₂Mez] (1) с *t*_{пл} = 171 °С. ИК-спектр (*ν*, см⁻¹): 3082, 3055, 3017, 2934, 2891, 1605, 1585, 1560, 1485, 1439, 1211, 1195, 1115, 1084, 1013, 862, 777, 741, 723, 691, 677, 581, 550, 530, 501, 484, 457, 436. Найдено, %: С 70,82; Н 6,44. C₂₉H₃₁O₃PS. Вычислено, %: С 70,94; Н 6,32.

Аналогично получали неизвестные ранее органилсульфонаты тетраорганилфосфония, которые перекристаллизовывали из воды.

2-Карбоксибензолсульфонат этилтрифенилфосфония (2) (*t*_{пл} = 215 °С, 89 %). ИК-спектр (*ν*, см⁻¹): 3057, 3019, 2980, 2943, 2556, 1705, 1587, 1566, 1487, 1439, 1418, 1292, 1233, 1194, 1173, 1136, 1115, 1072, 1038, 1007, 908, 800, 758, 723, 689, 621, 573, 530, 501, 488, 461, 440, 422. Найдено, %: С 65,73; Н 5,11. C₂₇H₂₅O₅PS. Вычислено, %: С 65,79; Н 5,08.

1-Окси-2,4-динитронафталин-7-сульфонат тетраметилфосфония (3) (*t*_{разл} = 220 °С, 86 %). ИК-спектр (*ν*, см⁻¹): 3404, 3121, 2997, 2920, 1624, 1584, 1551, 1524, 1431, 1406, 1360, 1339, 1323, 1304, 1281, 1223, 1204, 1173, 1128, 1080, 1038, 989, 947, 897, 858, 841, 816, 779, 746, 725, 704, 677, 638, 619, 586, 563, 546, 527, 501, 474, 417. Найдено, %: С 41,49; Н 4,18. C₁₄H₁₇N₂O₈PS. Вычислено, %: С 41,55; Н 4,20.

3-Карбокси-4-оксibenзолсульфонат 2-пропинилтрифенилфосфония (4) (*t*_{пл} = 223 °С, 88 %). ИК-спектр (*ν*, см⁻¹): 3267, 3221, 3061, 2907, 2880, 2583, 2500, 1665, 1605, 1587, 1481, 1441, 1408, 1341, 1221, 1177, 1150, 1113, 1119, 1078, 1032, 997, 881, 835, 799, 746, 719, 689, 662, 594, 540, 507, 486, 428. Найдено, %: С 64,77; Н 4,38. C₅₆H₄₆O₁₂P₂S₂. Вычислено, %: С 64,80; Н 4,44.

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

Элементный анализ на С, Н проведен на анализаторе Carlo-Erba 1106. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **1–4** проводили на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 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 **1–4** выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [20–22]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–4**

Параметр	1	2	3	4
Формула	C ₂₉ H ₃₁ O ₃ PS	C ₂₇ H ₂₅ O ₃ PS	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₈ PS	C ₅₆ H ₄₆ O ₁₂ P ₂ S ₂
<i>M</i>	490,57	492,50	404,33	1036,99
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , \AA	13,05(2)	8,645(6)	7,927(6)	17,888(7)
<i>b</i> , \AA	14,624(18)	11,385(6)	8,303(8)	19,340(9)
<i>c</i> , \AA	13,69(2)	13,194(7)	26,780(19)	15,858(7)
α , град.	90,00	74,954(17)	90,00	90,00
β , град.	99,07(7)	73,72(3)	93,62(2)	113,031(15)
γ , град.	90,00	89,24(3)	90,00	90,00
<i>V</i> , \AA^3	2579(7)	1201,3(12)	1759(2)	5049(4)
<i>Z</i>	4	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,263	1,362	1,527	1,364
μ , мм ⁻¹	0,216	0,238	0,321	0,233
<i>F</i> (000)	1040,0	516,0	840,0	2160,0
Размер кристалла, мм	0,58×0,48×0,1	0,45×0,2×0,17	0,5×0,14×0,05	0,58×0,33×0,16
Область сбора данных по 2θ , град.	6,02–56,9	5,96–65,22	6,66–56,64	5,96–56,66
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-18 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$, $-17 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 19$	$-9 \leq h \leq 10$, $-11 \leq k \leq 11$, $-35 \leq l \leq 35$	$-23 \leq h \leq 23$, $-25 \leq k \leq 25$, $-21 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	53758	63751	44090	84469
Независимых отражений	6447	8716	4338	12502
<i>R</i> _{int}	0,0787	0,0466	0,0746	0,0862
Переменных уточнения	311	309	243	655
GOOF	1,030	1,019	1,054	1,025
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0473, <i>wR</i> ₂ = 0,1127	<i>R</i> ₁ = 0,0500, <i>wR</i> ₂ = 0,1129	<i>R</i> ₁ = 0,0550, <i>wR</i> ₂ = 0,1141	<i>R</i> ₁ = 0,0548, <i>wR</i> ₂ = 0,1173
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0803, <i>wR</i> ₂ = 0,1291	<i>R</i> ₁ = 0,0902, <i>wR</i> ₂ = 0,1304	<i>R</i> ₁ = 0,0953, <i>wR</i> ₂ = 0,1303	<i>R</i> ₁ = 0,1042, <i>wR</i> ₂ = 0,1389
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,21/–0,49	0,23–0,45	0,38/–0,35	0,54/–0,40

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах **1–4**

Связь	<i>d</i> , \AA	Угол	ω , град.
1			
S1–O1	1,453(2)	O1–S1–C31	104,22(9)
S1–O2	1,451(2)	O2–S1–O1	112,01(12)
S1–O3	1,445(2)	O2–S1–C31	105,48(12)
S1–C31	1,793(3)	O3–S1–O1	113,40(11)

Окончание табл. 2

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
P1-C11	1,793(3)	O3-S1-O2	112,26(13)
P1-C1	1,790(3)	O3-S1-C31	108,77(14)
P1-C7	1,793(3)	C11-P1-C21	106,05(9)
P1-C21	1,793(3)	C21-P1-C7	113,89(14)
2			
S1-O1	1,4430(16)	O1-S1-O2	113,72(9)
S1-O2	1,4490(15)	O1-S1-O3	112,97(10)
S1-O3	1,4656(16)	O1-S1-C31	105,14(8)
S1-C31	1,7878(16)	O2-S1-O3	111,23(9)
P1-C21	1,7970(17)	O2-S1-C31	107,10(9)
P1-C1	1,7941(17)	O3-S1-C31	106,00(8)
P1-C11	1,7977(16)	C21-P1-C7	106,78(8)
P1-C7	1,8094(16)	C11-P1-C7	112,48(8)
3			
S1-O1	1,437(3)	O1-S1-O3	111,5(2)
S1-O3	1,438(3)	O1-S1-C18	105,03(14)
S1-O2	1,422(3)	O3-S1-C18	106,00(13)
S1-C18	1,790(3)	O2-S1-O1	114,0(2)
P1-C3	1,779(3)	O2-S1-O3	113,4(2)
P1-C1	1,780(3)	O2-S1-C18	106,05(14)
P1-C2	1,779(3)	C2-P1-C1	107,92(17)
P1-C4	1,786(3)	C3-P1-C1	110,54(17)
4			
S1-O2	1,4440(19)	O2-S1-O3	113,18(13)
S1-O3	1,446(2)	O2-S1-O1	112,26(12)
S1-O1	1,4571(18)	O2-S1-C31	106,49(11)
S1-C31	1,769(2)	O3-S1-O1	112,76(12)
P1-C1	1,792(2)	O3-S1-C31	106,11(11)
P1-C11	1,801(2)	O1-S1-C31	105,30(11)
P1-C21	1,786(2)	C1-P1-C11	110,30(11)
P1-C7	1,805(3)	C1-P1-C7	109,24(13)
S2-O8	1,422(2)	C11-P1-C7	108,48(13)
S2-O9	1,425(2)	C21-P1-C1	109,40(11)
S2-O7	1,4418(19)	C21-P1-C11	109,96(12)
S2-C71	1,773(2)	C21-P1-C7	109,44(12)
P2-C41	1,792(2)	C41-P2-C47	106,54(11)
P2-C51	1,783(2)	C51-P2-C41	109,37(11)
P2-C61	1,792(2)	C51-P2-C61	111,36(11)
P2-C47	1,812(3)	C51-P2-C47	110,92(12)
O11-C77	1,220(3)	C61-P2-C41	108,27(10)
O10-C77	1,310(3)	C61-P2-C47	110,23(12)
O6-C34	1,351(3)	O11-C77-O10	122,9(2)
O4-C37	1,313(3)	O5-C37-O4	122,9(2)
O5-C37	1,223(3)	O6-C34-C33	122,3(2)

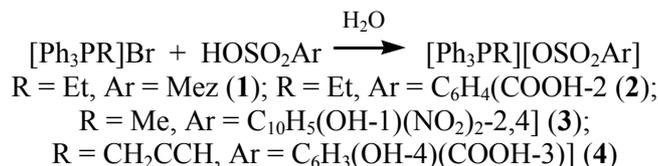
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2181919 (1), 2167285 (2), 2154756 (3), 2179473 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

В работах [7–17] был описан синтез ряда аренсульфонатов тетраорганилфосфония из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот. Достоинствами данного одностадийного способа являются мягкие условия проведения эксперимента и высокие выходы целевых продуктов, однако получение производного тетраметилфосфония, содержащего функциональные группы в орга-

нических радикалах при атоме серы, ранее не изучалось, также как и соли алкилтрифенилфосфония с сульфонатными анионами сложного строения.

Нами показано, что по аналогичной схеме реагируют аренсульфовые кислоты с бромидом тетраорганилфосфония с образованием мезитилсульфоната этилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{Mez}]$ (1), 2-карбоксібензолсульфоната этилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$ (2), 1-окси-2,4-динитронафталин-7-сульфоната тетраметилфосфония $[\text{Me}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}-1)(\text{NO}_2)_2-2,4]$ (3), 3-карбокси-4-оксибензолсульфоната 2-пропинилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (4).



Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и аренах, а при нагревании и в воде.

Строение комплексов 1–4 доказано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов присутствуют характерные полосы поглощения высокой интенсивности при 1204–1196 см⁻¹ и средней интенсивности при 1049–1013 см⁻¹, которые отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Высокоинтенсивные полосы поглощения в области 696–638 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связи S–O. Также содержатся характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов при 1624–1439 см⁻¹. Валентным колебаниям связей C_{Ar}–H принадлежат полосы при 3088–3028 см⁻¹; плоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 1165–1031 см⁻¹, внеплоскостным деформационным колебаниям – при 910–849 см⁻¹. Валентным колебаниям связей C_{Ar}–S и C_{Ar}–P отвечают интенсивные полосы в области 600–597 см⁻¹ и 760–716 см⁻¹ соответственно [23]. Неплоским деформационным колебаниям связей C–H ароматических фрагментов принадлежат полосы при 995–906 см⁻¹ [24]. В ИК-спектрах 2 и 4 присутствует интенсивная полоса в области валентных колебаний карбонильных групп при 1705 и 1665 см⁻¹ соответственно. Полосы поглощения в ИК-спектре соединения 3 при 1524 и 1364 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным колебаниям NO₂-групп соответственно. Кроме того, в ИК-спектре 4 присутствуют две узкие полосы средней интенсивности при 3267 и 3221 см⁻¹, указывающие на наличие в нем двух группировок C≡CH.

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы соединений 1–4 образованы тетраэдрическими катионами тетраорганилфосфония и аренсульфонатными анионами с четырехкоординированными атомами серы, причем кристаллы комплекса 4 включают в себя по две пары кристаллографически независимых катионов и анионов (рис. 1–4).

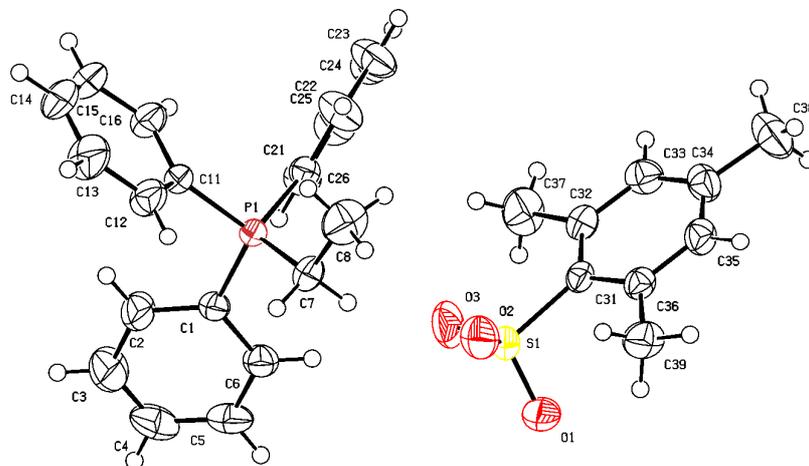


Рис. 1. Общий вид мезитилсульфоната этилтрифенилфосфония (1)

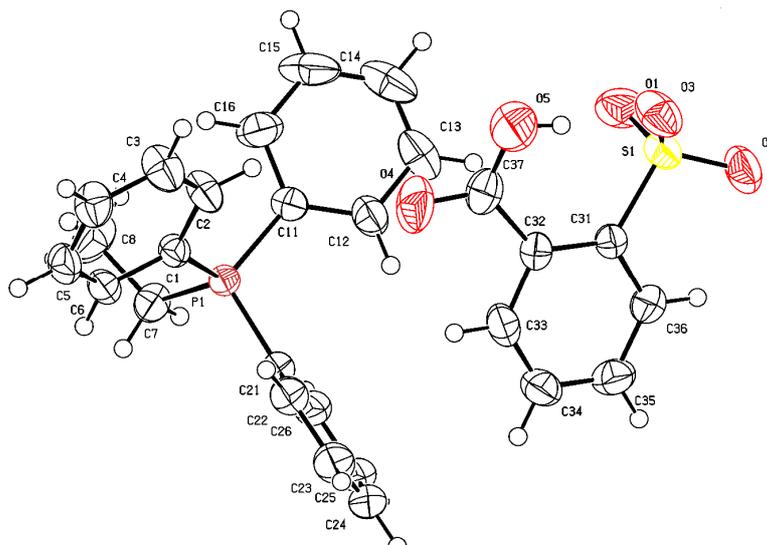


Рис. 2. Общий вид 2-карбокисбензолсульфоната
этилтрифенилфосфония (2)

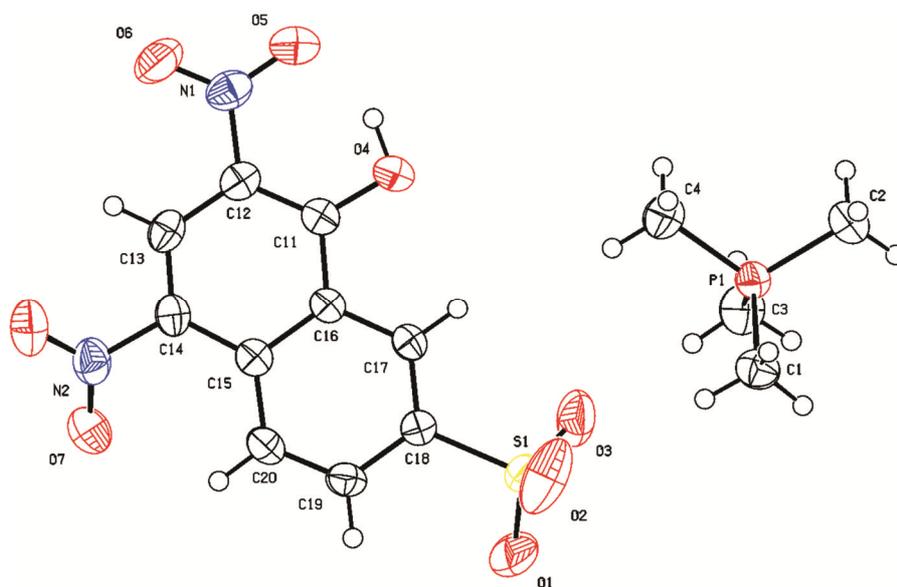


Рис. 3. Общий вид 1-окси-2,4-динитронафталин-7-сульфоната
тетрамтилфосфония (3)

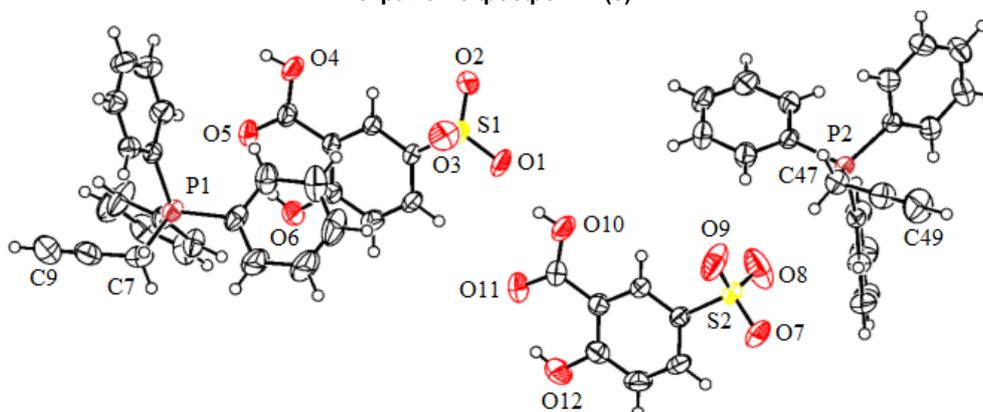


Рис. 4. Общий вид 3-карбокис-4-окисбензолсульфоната 2-пропилитрифенилфосфония (4)

Катионы тетраорганилфосфония в **1–4** имеют незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей P–C принимают значения 1,790(3)–1,793(3) Å (**1**); 1,7878(16)–1,8094(2) Å (**2**); 1,779(3)–1,786(3) Å (**3**); 1,783(2)–1,812(3) Å (**4**), что сопоставимо с суммой ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å) [25]. Валентные углы CPC изменяются в интервалах: 106,05(9)°–113,89(14)° (**1**); 106,78(8)°–112,48(8)° (**2**); 107,92(17)°–110,54(17)° (**3**); 108,27(10)°–111,36(11)° (**4**). В сульфонатных анионах комплексов **1–4** расстояния S–C близки между собой и принимают значения 1,769(2)–1,793(3) Å. Связи S–O в **1, 2, 3** и **4** близки между собой [1,445(2)–1,453(2) Å, 1,4430(15)–1,4656(16) Å, 1,422(3)–1,438(3) Å и 1,422(2)–1,4571(18) Å соответственно], что указывает на равномерное распределение электронной плотности в SO₃ группах. Валентные углы OSC (104,22(9)–107,10(9)°) меньше, чем углы OSO (111,5(2)–113,72(9)°).

Заключение

Таким образом, взаимодействие бромидов тетраорганилфосфония с аренсульфоновыми кислотами приводит к образованию с выходом до 90 % органилсульфонатов тетраорганилфосфония: [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6] (**1**), [Ph₃PEt][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (**2**), [Me₄P][OSO₂C₁₀H₅(OH-1)(NO₂)₂-2,4] (**3**) и [Ph₃PCH₂C≡CH][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (**4**), состоящие по данным РСА из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы.

Список источников

1. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 34. DOI: 10.14529/chem220304
2. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem210403
3. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 1. С. 80. DOI: 10.1134/S1070363209010125
4. Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 2. С. 48. DOI: 10.14529/chem180206
5. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К., Бояркина Е.А. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. С. 80.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология» 2019. Т. 62, № 2. С. 4. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532
10. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103
11. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204
12. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
13. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106
14. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Вершинина Е.А., Захарченкова В.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 58. DOI: 10.14529/chem240205
15. Сахаутдинова М.Э., Байгильдина Д.Р., Морозецких М.О. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 64. DOI: 10.14529/chem240206
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 86. DOI: 10.14529/chem240209

17. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Головин М.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 68. DOI: 10.14529/chem240104
18. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
19. Пурдела Д., Вьлчану Р. Химия органических соединений фосфора. 1972.
20. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
21. 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.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
22. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012, 54 с.
24. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбФТУ, 2007, 54 с.
25. Бацанов С.С. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.

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 – магистр кафедры ТПХ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mexev@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2024 г.

The article was submitted 15 November 2024.