Научная статья
УДК 546 + 546.185 + 547 + 547.21.024+ 547.53.024 + 548.312.2 + 548.539.26
DOI: 10.14529/chem250205

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРЕНСУЛЬФОНАТОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ [Ph_3PEt] [$OSO_2C_6H_4$(COOH-2)], [$Ph_3PC_3H_5$-*cyclo*] [OSO_2Naf-1], [Ph_3PCH_2CN] [$OSO_2C_6H_2$(Me_3-2,4,6], [$Ph_3PCH_2C{\equiv}CH$] [$OSO_2C_6H_4$(COOH-2)], [Ph_3PCH_2OH] [$OSO_2C_6H_3$(OH-4)(COOH-3)], [Ph_3PCH_2OH] [$OSO_2C_6H_3(Cl_2$-2,5] · H_2O

В.В. Шарутин*✉, *Е.С. Механошина
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия
✉*sharutin50@mail.ru*

Аннотация. Аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония [Ph_3PEt][$OSO_2C_6H_4$(COOH-2)] (**1**), [$Ph_3PC_3H_5$-*cyclo*][OSO_2Naf-1] (**2**), [Ph_3PCH_2CN][$OSO_2C_6H_2$(Me_3-2,4,6] (**3**), [$Ph_3PCH_2C{\equiv}CH$][$OSO_2C_6H_4$(COOH-2)] (**4**), [Ph_3PCH_2OH][$OSO_2C_6H_3$(OH-4)(COOH-3)] (**5**), [Ph_3PCH_2OH] [$OSO_2C_6H_3(Cl_2$-2,5] · H_2O (**6**) получены по реакции замещения из галогенидов алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот в воде с выходом до 90 %. Строение комплексов **1**–**6** доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА кристаллы комплексов **1**–**5** имеют ионную структуру и состоят из катионов тетраорганилфосфония и аренсульфонатных анионов, кристалл **6** также содержит гидратные молекулы воды. Кристалл (**1**) [Ph_3PEt][$OSO_2C_6H_4$(COOH-2)], $C_{27}H_{25}O_5PS$, *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°, *V* = 1201,3(12) Å^3; *Z* = 2; $\rho_{выч}$ = 1,362 г/см^3; 2θ 5,96–65,22 град.; всего отражений 63751; независимых отражений 8716; число уточняемых параметров 309: R_{int} = 0,0466; *GOOF* 1,091; R_1 = 0,0500, wR_2 = 0,1129; остаточная электронная плотность (max/min): 0,23/–0,45 e/Å^3], (**2**) [$Ph_3PC_3H_5$-*cyclo*][OSO_2Naf-1], $C_{62}H_{54}O_6P_2S_2$, *M* 1021,11; сингония ромбическая, группа симметрии *P*-ca2_1; параметры ячейки: *a* = 18,215(11), *b* = 21,189(12), *c* = 13,330(8) Å; α = β = γ = 90,00°; *V* = 5145(5) Å^3, Z = 4; $\rho_{выч}$ = 1,318 г/см^3; 2θ 5,74–56,66 град.; всего отражений 94209; независимых отражений 12754; число уточняемых параметров 649: R_{int} = 0,01669; *GOOF* 1,016; R_1 = 0,0759, wR_2 = 0,1639; остаточная электронная плотность (max/min): 0,72/–0,35 e/Å^3], (**3**) [Ph_3PCH_2CN][$OSO_2C_6H_2$(Me_3-2,4,6], $C_{29}H_{28}NO_3PS$, *M* 501,55; сингония моноклинная, группа симметрии *P*2_1/*c*; параметры ячейки: *a* = 13,033(18), *b* = 14,544(12), *c* = 13,941(13) Å; β = 101,30(4) град., *V* = 2591(5) Å^3, Z = 4; $\rho_{выч}$ = 1,286 г/см^3: 2θ 5,54–58,88 град.; всего отражений 109265; независимых отражений 7027; число уточняемых параметров 319; R_{int} = 0,0444; *GOOF* 1,051; R_1 = 0,0408, wR_2 = 0,1047; остаточная электронная плотность (max/min): 0,22/–0,51 e/Å^3], (**4**) [$Ph_3PCH_2C{\equiv}CH$][$OSO_2C_6H_4$(COOH-2)], $C_{28}H_{23}O_5PS$, *M* 502,49; сингония триклинная, группа симметрии *P*–1; параметры ячейки: *a* = 8,065(5), *b* = 12,708(6), *c* = 12,844(6) Å; α = 100,120(19)°, β = 91,87(3)°, γ = 99,88(2)°, *V* = 1274,0(12) Å^3; *Z* = 2; $\rho_{выч}$ = 1,310 г/см^3; 2θ 5,88–57 град.; всего отражений 72756; независимых отражений 6448; число уточняемых параметров 332; R_{int} = 0,0369; *GOOF* 1,044; R_1 = 0,0393, wR_2 = 0,0991; остаточная электронная плотность (max/min); 0,27/–0,37 e/Å^3], (**5**) [Ph_3PCH_2OH][$OSO_2C_6H_3$(OH-4)(COOH-3)], $C_{27}H_{22}NO_6PS$, *M* 519,49; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: *a* = 8,578(4), *b* = 12,727(8), *c* = 12,854(5) Å; α = 64,259(19)°, β = 83,41(2)°, γ = 88,26(3)°, *V* = 1255,3(12) Å^3; *Z* = 2; $\rho_{выч}$ = 1,374 г/см^3; 2θ 5,62–70,34 град.; всего отражений 84712; независимых отражений 11044; число уточняемых параметров 335; R_{int} = 0,0413; *GOOF* 1,020; R_1 = 0,0518, wR_2 = 0,1269; остаточная электронная плотность (max/min); 0,75/–0,45 e/Å^3]; **(6)** [Ph_3PCH_2OH] [$OSO_2C_6H_3(Cl_2$-2,5] · H_2O, $C_{50}H_{44}Cl_4O_9P_2S_2$, *M* 1056,71; сингония моноклинная, группа симметрии *P*2_1/*n*; параметры ячейки: *a* = 9,120(5), *b* = 12,936(8), *c* = 21,094(13) Å; β = 90,32(2)°, *V* = 2489(3) Å^3; *Z* = 4; $\rho_{выч}$ = 1,410 г/см^3; 2θ 5,78–57 град.; всего отражений 56284; независимых отражений 6307; число уточняемых параметров 323; R_{int} = 0,0503; *GOOF* 1,034; R_1 = 0,0476, wR_2 = 0,1156; остаточная электронная плотность (max/min): 0,51/–0,47 e/Å^3].

© Шарутин В.В., Механошина Е.С., 2025.

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

Для цитирования: Шарутин В.В., Механошина Е.С. Синтез и строение аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo][OSO_2Naf\text{-}1]$, $[Ph_3PCH_2CN][OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$, $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$, $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5] \cdot H_2O$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 83–92. DOI: 10.14529/chem250205

Original article
DOI: 10.14529/chem250205

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM ARENESULFONATES $[Ph_3PEt]\ [OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo]\ [OSO_2Naf\text{-}1]$, $[Ph_3PCH_2CN]\ [OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$, $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH]\ [OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $[Ph_3PCH_2OH]\ [OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$, $[Ph_3PCH_2OH]\ [OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5] \cdot H_2O$

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

Abstract. Alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**1**), $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo][OSO_2Naf\text{-}1]$ (**2**), $[Ph_3PCH_2CN][OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$ (**3**), $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**4**), $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$ (**5**), $[Ph_3PCH_2OH]\ [OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5] \cdot H_2O$ (**6**) were obtained by substitution reaction from tetraorganylphosphonium halides and arenesulfonic acids in water, yielding up to 90%. The structure of complexes **1**–**6** was proven by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction data, crystals of the complexes have ionic structure and consist of tetraorganylphosphonium cations and arenesulfonate anions. Crystals (**1**) $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $C_{27}H_{25}O_5PS$, *M* 492.50; triclinic syngony, 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°, *V* = 1201.3(12) Å^3; *Z* = 2; ρ_{calc} = 1.362 g/cm^3; 2θ*:* 5.96–65.22 deg.; total reflections 63751; independent reflections 8716; number of refined parameters 309: R_{int} = 0.0466; *GOOF* 1.091; R_1 = 0.0500, wR_2 = 0.1129; residual electron density (max/min): 0.23/–0.45 e/Å^3], (**2**) $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo][OSO_2Naf\text{-}1]$, $C_{62}H_{54}O_6P_2S_2$, *M* 1021.11; orthorhombic syngony, symmetry group P-ca2$_1$; cell parameters: *a* = 18.215(11), *b* = 21.189(12), *c* = 13.330(8) Å; α = β = γ = 90.00°; *V* = 5145(5) Å^3, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.318 g/cm^3; 2θ*:* 5.74–56.66 deg.; total reflections 94209; independent reflections 12754; number of refined parameters 649: R_{int} = 0.01669; *GOOF* 1.016; R_1 = 0.0759, wR_2 = 0.1639; residual electron density (max/min): 0.72/–0.35 e/Å^3], (**3**) $[Ph_3PCH_2CN][OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$, $C_{29}H_{28}NO_3PS$, *M* 501.55; monoclinic syngony, symmetry group P2$_1$/*c*; cell parameters: *a* = 13.033(18), *b* = 14.544(12), *c* = 13.941(13) Å; β = 101.30(4) deg., *V* = 2591(5) Å^3, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.286 g/cm^3: 2θ*:* 5.54–58.88 deg.; total reflections 109265; independent reflections 7027; number 319 parameters to be refined; R_{int} = 0.0444; *GOOF* 1.051; R_1 = 0.0408, wR_2 = 0.1047; residual electron density (max/min): 0.22/–0.51 e/Å^3], (**4**) $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $C_{28}H_{23}O_5PS$, *M* 502.49; triclinic syngony, symmetry group *P*–1; cell parameters: *a* = 8.065(5), *b* = 12.708(6), *c* = 12.844(6) Å; α = 100.120(19)°, β = 91.87(3)°, γ = 99.88(2)°, *V* = 1274.0(12) Å^3; *Z* = 2; ρ_{calc} = 1.310 g/cm^3; 2θ*:* 5.88–57 deg.; total reflections 72756; independent reflections 6448; number of refined parameters 332; R_{int} = 0.0369; *GOOF* 1.044; R_1 = 0.0393, wR_2 = 0.0991; residual electron density (max/min); 0.27/–0.37 e/Å^3], (**5**) $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$, $C_{27}H_{22}NO_6PS$, *M* 519.49; triclinic syngony, symmetry group *P*–1; cell parameters: *a* = 8.578(4), *b* = 12.727(8), *c* = 12.854(5) Å; α = 64.259(19)°, β = 83.41(2)°, γ = 88.26(3)°, *V* = 1255,3(12) Å^3; *Z* = 2; ρ_{calc} = 1.374 g/cm^3; 2θ*:* 5.62–70.34 deg.; total reflections 84712; independent reflections 11044; number of refined parameters 335; R_{int} = 0.0413; *GOOF* 1.020; R_1 = 0.0518, wR_2 = 0.1269; residual electron density (max/min); 0.75/–0.45 e/Å^3];

(**6**) $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5]\cdot H_2O$, $C_{50}H_{44}Cl_4O_9P_2S_2$, *M* 1056.71; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: *a* = 9.120(5), *b* = 12.936(8), *c* = 21.094(13) Å; β = 90.32(2)°, *V* = 2489(3) $Å^3$; *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.410 g/cm^3; 2θ*:* 5.78–57 deg.; total reflections 56284; independent reflections 6307; number of refined parameters 323; R_{int} = 0.0503; *GOOF* 1.034; R_1 = 0.0476, wR_2 = 0.1156; residual electron density (max/min): 0.51/–0.47 e/$Å^3$].

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

For citation: Sharutin V.V., Mekhanoshina E.S. Synthesis and structure of alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo][OSO_2Naf\text{-}1]$, $[Ph_3PCH_2CN][OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$, $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$, $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$, $[Ph_3PCH_2OH]$ $[OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5] \cdot H_2O$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(2):83–92. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250205

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-карбокси)бензолсульфонат тетрафенилфосфония $[Ph_4P]^+[OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]^-$, который был также синтезирован из хлорида тетрафенилфосфония и 2-сульфобензойной кислоты в воде с выходом 89 % [1]. Реакция пентафенилфосфора с оксидом серы SO_2 (стеклянная ампула, 24 °С, 1 ч) с последующей перекристаллизацией целевого продукта из воды приводила к получению тиобензолсульфоната тетрафенилфосфония $[Ph_4P]^+[PhSO_2S]^-$, который был охарактеризован методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [2]. 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].

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 представлены синтез и особенности строения новых аренсульфонатов тетраорганилфосфония: $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**1**), $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo][OSO_2Naf\text{-}1]$ (**2**), $[Ph_3PCH_2CN][OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$ (**3**), $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**4**), $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$ (**5**), $[Ph_3PCH_2OH]$ $[OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5] \cdot H_2O$ (**6**).

Экспериментальная часть

В работе использовали галогениды алкилтрифенилфосфония, полученные по методикам, описанным в монографии [19].

Реакция хлорида этилтрифенилфосфония с 2-карбоксибензолсульфоновой кислотой.

К раствору 202 мг (1,0 ммоль) 2-карбоксибензолсульфоновой кислоты в 8 мл воды прибавляли 326 мг (1,0 ммоль) хлорида этилтрифенилфосфония в 8 мл воды и перемешивали при 20 °С 1 ч. Медленное упаривание раствора приводило к образованию 443 мг (90 %) бесцветных кристаллов 2-карбоксибензолсульфоната этилтрифенилфосфония $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**1**) с $t_{пл}$ = 129 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3387, 2943, 1705, 1587, 1487, 1439, 1418, 1292, 1233, 1173, 1136, 1115, 1072, 1007, 908, 800, 723, 689, 621, 573, 530, 501, 488, 440, 428. Найдено, %: С 65,62; Н 5,12. $C_{27}H_{25}O_5PS$. Вычислено, %: С 65,79; Н 5,08.

Аналогично получали другие аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония.

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**–**6** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo Kα-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 K. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элемен-

тарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структур **1**–**6** 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, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–6

Параметр	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Формула	$C_{27}H_{25}O_5PS$	$C_{62}H_{54}O_6P_2S_2$	$C_{29}H_{28}NO_3PS$	$C_{28}H_{23}O_5PS$	$C_{27}H_{22}NO_6PS$	$C_{50}H_{44}Cl_4O_9P_2S_2$
M	492,50	1021,11	501,55	502,49	519,49	1056,71
Сингония	Триклинная	Ромбическая	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	P–1	$Pca2_1$	$P2_1/c$	P–1	P–1	$P2_1/n$
a, Å	8,645(6)	18,215(11)	13,033(18)	8,065(5)	8,578(4)	9,120(5)
b, Å	11,385(6)	21,189(12)	14,544(12)	12,708(6)	12,727(8)	12,936(8)
c, Å	13,194(7)	13,330(8)	13,941(13)	12,844(6)	12,854(5)	21,094(12)
α, град.	75,954(17)	90,00	90,00	100,120(19)	64,259(19)	90,00
β, град.	73,72(3)	90,00	101,30(4)	91,87(3)	83,41(2)	90,32(2)
γ, град.	89,24(3)	90,00	90,00	99,88(2)	88,26(3)	90,00
V, Å^3	1201,3(12)	5145(5)	2591(4)	1274.0(12)	1255,3(11)	2489(3)
Z	2	4	4	2	2	4
$\rho_{выч}$, г/см^3	1,362	1,318	1,286	1,310	1,374	1,410
μ, мм$^{-1}$	0,238	0,220	0,218	0,226	0,236	0,441
F(000)	516,0	2144,0	1056,0	524,0	540,0	1092,0
Размер кристалла, мм	0,45×0,2×0,17	0,37×0,34×0,09	0,47×0,19×0,17	0,3×0,3×0,12	0,5×0,4×0,2	0,65×0,29×0,19
Область сбора данных по 2θ, град.	5,96–65,22	5,74–56,66	5,54–58,88	5,88–57	5,62–70,34	5,78–57
Интервалы индексов отражений	$-13 \le h \le 13$, $-17 \le k \le 17$, $-19 \le l \le 19$	$-24 \le h \le 24$, $-28 \le k \le 28$, $-17 \le l \le 17$	$-18 \le h \le 18$, $-19 \le k \le 19$, $-19 \le l \le 19$	$-10 \le h \le 10$, $-17 \le k \le 17$, $-17 \le l \le 17$	$-13 \le h \le 13$, $-20 \le k \le 20$, $-20 \le l \le 20$	$-12 \le h \le 10$, $-17 \le k \le 17$, $-28 \le l \le 28$
Измерено отражений	63751	94209	109265	72756	84712	56284
Независимых отражений	8716	12754	7027	6448	11044	6307
R_{int}	0,0466	0,1669	0,0444	0,0369	0,0413	0,0503
Переменных уточнения	309	649	319	332	335	646
GOOF	1,019	1,016	1,051	1,044	1,020	1,034
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	R_1 = 0,0500, wR_2 = 0,1129	R_1 = 0,0759, wR_2 = 0,1639	R_1 = 0,0408, wR_2 = 0,1047	R_1 = 0,0393, wR_2 = 0,0991	R_1 = 0,0518, wR_2 = 0,1269	R_1 = 0,0476, wR_2 = 0,1156
R-факторы по всем отражениям	R_1 = 0,0902, wR_2 = 0,1304	R_1 = 0,1524, wR_2 = 0,1982	R_1 = 0,0548, wR_2 = 0,1139	R_1 = 0,0532, wR_2 = 0,1067	R_1 = 0,0885, wR_2 = 0,1445	R_1 = 0,0702, wR_2 = 0,1289
Остаточная электронная плотность (max/min), e/A^3	0,23/–0,45	0,72/–0,35	0,22/–0,51	0,27/–0,37	0,75/–0,45	0,51/–0,47

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–6

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
1			
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)

Продолжение табл. 2

Связь	*d*, Å	Угол	ω, град.
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–C11	109,96(7)
P1–C7	1,8094(16)	C11–P1–C7	112,48(8)
2			
S2–O5	1,424(4)	O5–S2–O6	110,8(3)
S2–O4	1,399(4)	O5–S2–C71	104,6(2)
S2–O6	1,469(4)	O4–S2–O5	117,1(3)
S2–C71	1,777(5)	O4–S2–O6	112,9(3)
S1–O3	1,451(5)	O4–S2–C71	105,9(2)
S1–O1	1,427(5)	O6–S2–C71	104,3(3)
S1–O2	1,423(4)	O3–S1–C61	105,2(3)
S1–C61	1,781(5)	O1–S1–O3	113,4(3)
P1–C1	1,797(5)	O1–S1–C61	105,7(2)
P1–C21	1,785(5)	O2–S1–O3	111,6(3)
P1–C11	1,796(5)	O2–S1–O1	115,1(3)
P1–C7	1,761(5)	O2–S1–C61	104,7(2)
P2–C41	1,794(5)	C11–P1–C1	108,6(2)
P2–C51	1,781(5)	C7–P1–C21	110,1(2)
P2–C31	1,790(5)	C31–P2–C41	107,9(2)
P2–C37	1,766(5)	C37–P2–C31	110,4(2)
3			
S1–O1	1,4421(15)	O1–S1–O2	110,24(10)
S1–O2	1,447(2)	O1–S1–O3	114,02(9)
S1–O3	1,4556(17)	O1–S1–C31	108,96(10)
S1–C31	1,799(2)	O2–S1–O3	112,54(9)
P1–C11	1,7860(18)	O2–S1–C31	106,12(9)
P1–C21	1,7893(19)	O3–S1–C31	104,44(6)
P1–C1	1,786(2)	C11–P1–C7	105,76(8)
P1–C7	1,7984(19)	C1–P1–C7	111,24(10)
N1–C8	1,136(2)	C1–P1–C11	111,34(8)
C7–C8	1,452(2)	C1–P1–C21	106,88(7)
4			
S1–O3	1,4594(14)	O3–S1–C31	104,81(8)
S1–O1	1,4483(14)	O1–S1–O3	112,23(9)
S1–O2	1,4409(14)	O1–S1–C31	105,33(8)
S1–C31	1,7872(16)	O2–S1–O3	112,13(9)
P1–C1	1,7935(17)	O2–S1–O1	114,15(9)
P1–C11	1,7936(16)	O2–S1–C31	107,38(8)
P1–C7	1,8159(18)	C21–P1–C11	113,43(8)
P1–C21	1,7908(17)	C21–P1–C7	106,10(8)
5			
S1–O2	1,4716(14)	O2–S1–C31	105,07(8)
S1–O3	1,4450(13)	O3–S1–O2	112,81(8)
S1–O1	1,4550(13)	O3–S1–O1	113,43(9)
S1–C31	1,7745(14)	O3–S1–C31	107,43(7)
P1–C1	1,7926(16)	O1–S1–O2	110,74(8)
P1–C21	1,7864(16)	O1–S1–C31	106,76(8)
P1–C11	1,7944(17)	C1–P1–C11	109,06(7)
P1–C7	1,8254(17)	C1–P1–C7	106,54(8)
O5–C37	1,2248(18)	C21–P1–C1	111,73(7)
O6–C37	1,3182(18)	C21–P1–C11	110,03(7)
N1–C8	1,143(2)	C21–P1–C7	108,03(7)
O4–C34	1,3562(18)	C11–P1–C7	111,42(8)

Окончание табл. 2

Связь	*d*, Å	Угол	ω, град.
6			
S1–C31	1,794(2)	O2–S1–C31	105,18(11)
S1–O2	1,4356(19)	O2–S1–O3	112,11(15)
S1–O3	1,442(2)	O3–S1–C31	104,64(11)
S1–O1	1,418(2)	O1–S1–C31	106,83(12)
Cl1–C32	1,732(3)	O1–S1–O2	113,57(15)
Cl2–C35	1,750(3)	O1–S1–O3	113,56(15)
P1–C1	1,789(2)	C1–P1–C21	108,87(9)
P1–C21	1,790(2)	C1–P1–C11	110,21(9)
P1–C11	1,790(2)	C1–P1–C7	110,05(10)
P1–C7	1,837(2)	C21–P1–C11	110,66(9)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2182607 (**1**), № 2171555 (**2**), № 2177559 (**3**), № 2221063 (**4**), № 2173823 (**5**), № 2219901 (**6**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

В работах [7–17] нами 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. В продолжение данного исследования в настоящей работе показано, что по аналогичной схеме реагируют другие аренсульфоновые кислоты с галогенидами алкилтрифенилфосфония с образованием аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония: $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**1**), $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo][OSO_2Naf\text{-}1]$ (**2**), $[Ph_3PCH_2CN][OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$ (**3**), $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**4**), $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$ (**5**), $[Ph_3PCH_2OH]$ $[OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5] \cdot H_2O$ (**6**).

$$[Ph_3PAlk]Hal + HOSO_2Ar \xrightarrow{H_2O} [Ph_3PR][OSO_2Ar]$$

Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, имеющие четкую температуру плавления (129 °С (**1**), 156 °С (**2**), 200 °С (**3**), 113 °С (**4**), 125 °С (**5**), 112 °С (**6**)), хорошо растворимые в полярных органических растворителях и аренах, а при нагревании и в воде.

Строение комплексов **1**–**6** 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 SO_3. 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_{Ph}–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 **1**, **4**, **5** присутствует интенсивная полоса в области валентных колебаний карбонильных групп при 1705–1665 $см^{-1}$. Полосы при 3390 $см^{-1}$ в ИК-спектрах **1, 4** свидетельствуют о наличии в них свобоных гидроксильных групп в карбоксильных заместителях, а полоса при 2556 $см^{-1}$ – связанных карбоксильных групп.

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы соединений **1**–**6** образованы тетраэдрическими катионами тетраорганилфосфония и аренсульфонатными анионами с четырехкоординированными атомами серы, причем кристалл комплекса **2** состоит из двух пар кристаллографически независимых катионов тетраорганилфосфония и нафталинсульфонатных анионов, а кристалл **6** содержит также гидратные молекулы воды (рис. 1–6).

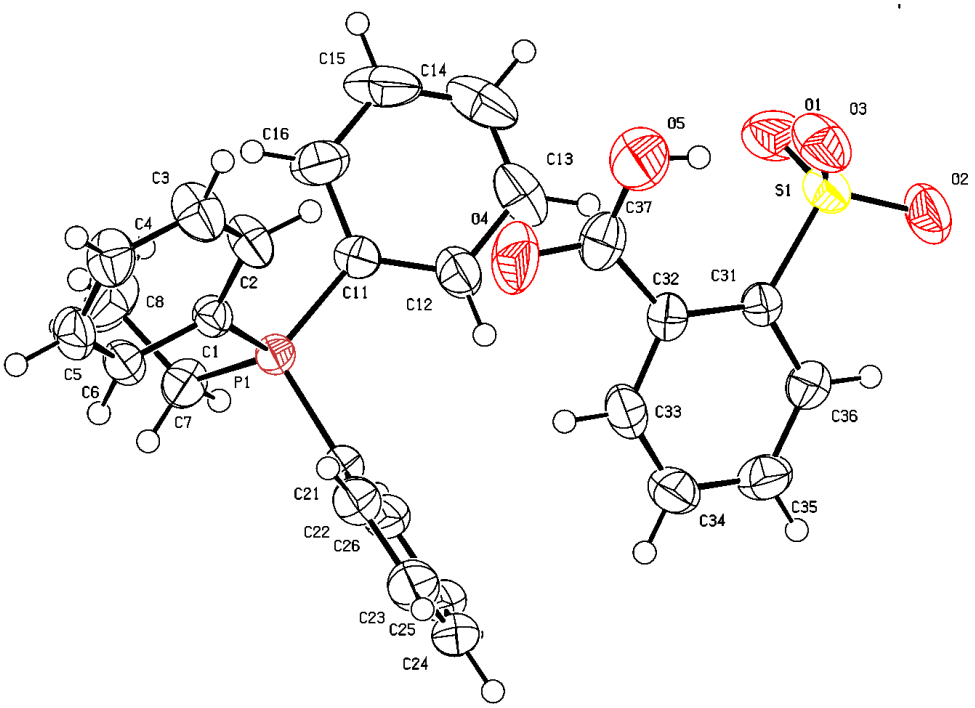

Рис. 1. Общий вид 2-карбоксибензолсульфоната этилтрифенилфосфония (1)

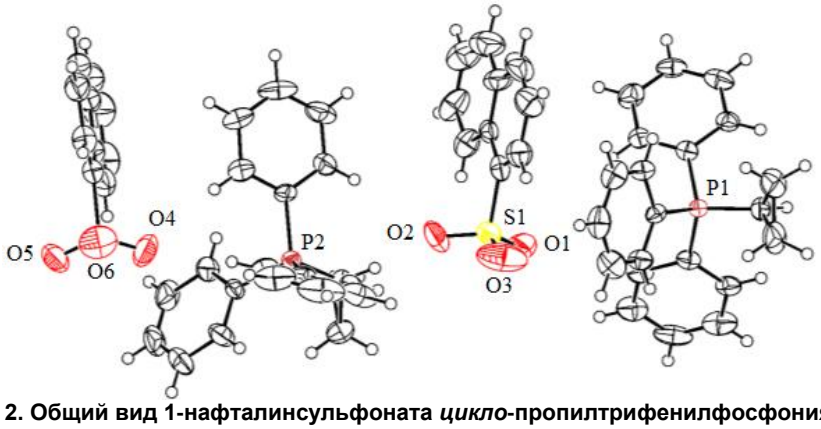

Рис. 2. Общий вид 1-нафталинсульфоната *цикло*-пропилтрифенилфосфония (2)

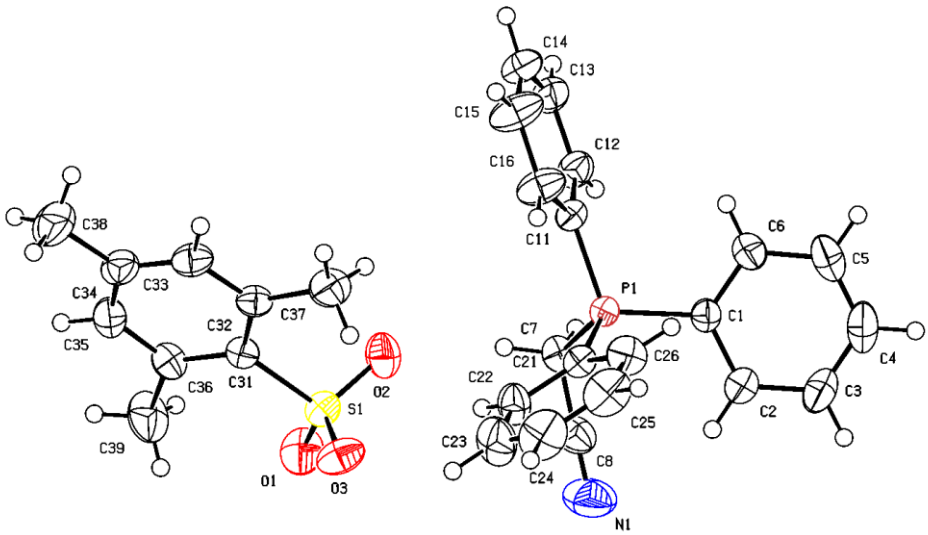

Рис. 3. Общий вид мезитиленсульфоната цианометилтрифенилфосфония (3)

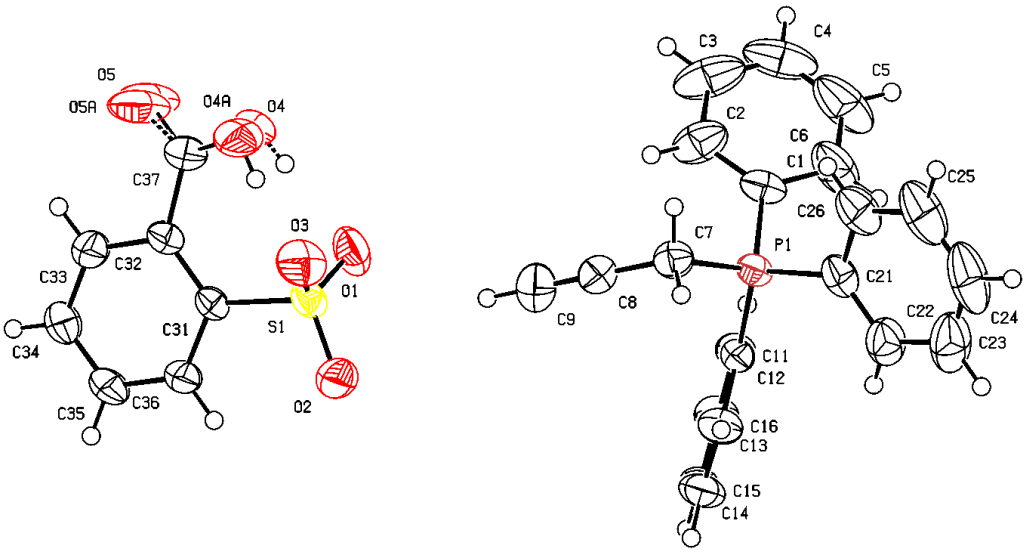

Рис. 4. Общий вид 2-карбоксибензолсульфоната пропинилтрифенилфосфония (4)

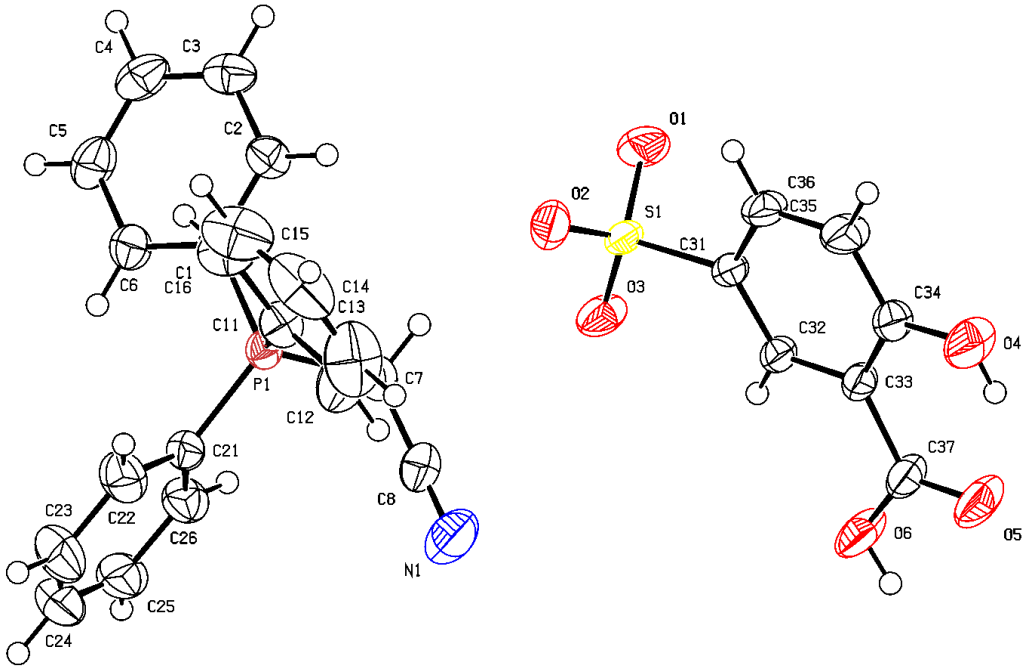

Рис. 5. Общий вид сульфосалицилата цианометилтрифенилфосфония (5)

Катионы тетраорганилфосфония в **1**–**6** имеют незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей P–C принимают значения 1,7941(17)–1,8094(16) Å (**1**); 1,761(5)–1,797(5) Å (**2**); 1,786(2)–1,7984(19) Å (**3**); 1,7908(17)–1,8159(18) Å (**4**), 1,7864(16)–1,8254(17) Å (**5**); 1,789(2)–1,837(2) Å (**6**), что сопоставимо с суммой ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å) [25]. Валентные углы CPC изменяются в интервалах: 106,78(8)–112,48(8)° (**1**); 107,9(2)–110,4(2)° (**2**); 105,76(8)–111,34(8)° (**3**); 106,10(8)–113,43(8)° (**4**), 106,54(8)–111,73(7)° (**5**); 108,28(10)–110,66(9)° (**6**). В сульфонатных анионах комплексов **1**–**6** расстояния S–C близки между собой и принимают значения 1,7745(14)–1,799(2) Å. Длины связей S–O в **1**–**6** несколько отличаются между собой [1,423(4)–1,4716(14) Å], валентные углы OSC (104,6(2)–108,96(10)°) меньше, чем углы OSO (110,24(10)–117,1(3)°).

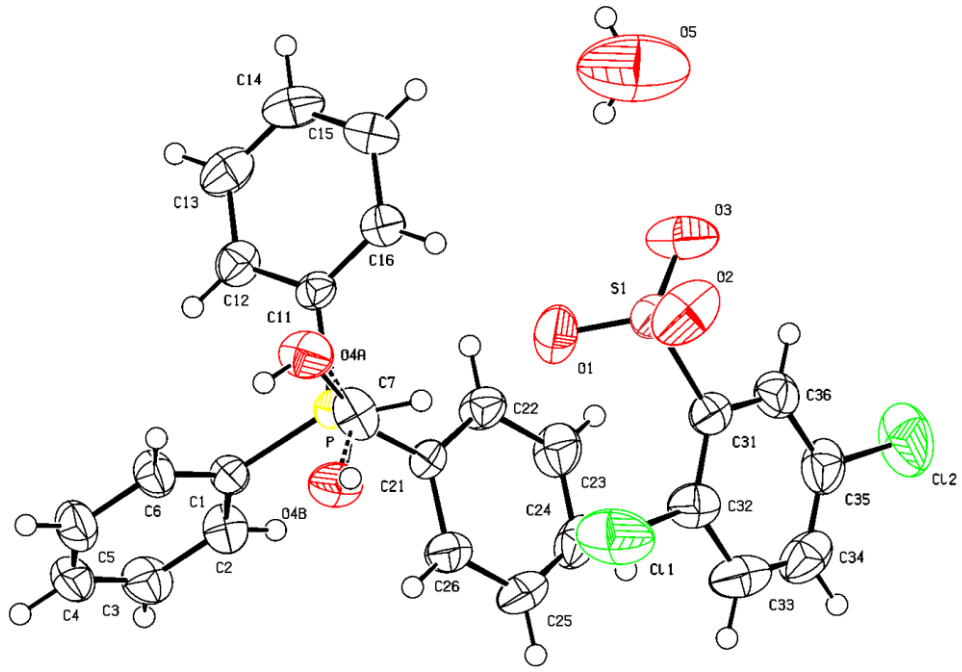

Рис. 6. Общий вид гидрата 2,5-дихлорбензолсульфоната оксиметилтрифенилфосфония (6)

Заключение

Таким образом, взаимодействие бромидов и хлоридов алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде приводит к образованию с выходом до 90% аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония: $[Ph_3PEt][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**1**), $[Ph_3PC_3H_5\text{-}cyclo][OSO_2Naf\text{-}1]$ (**2**), $[Ph_3PCH_2CN][OSO_2C_6H_2(Me_3\text{-}2,4,6]$ (**3**), $[Ph_3PCH_2C{\equiv}CH][OSO_2C_6H_4(COOH\text{-}2)]$ (**4**), $[Ph_3PCH_2OH][OSO_2C_6H_3(OH\text{-}4)(COOH\text{-}3)]$ (**5**), $[Ph_3PCH_2OH]$ $[OSO_2C_6H_3(Cl_2\text{-}2,5] \cdot H_2O$ (**6**), 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., Сенчурин 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., Сенчурин 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., Мородецких 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., Шарутина О.К., Механошина Е.С.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 108–114. DOI: 10.14529/chem240212

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., Вылчану 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., Федулина Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбФТУ, 2007.

25. *Бацанов С.С.* // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015.

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

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

Статья поступила в редакцию 30 декабря 2024 г.
The article was submitted 30 December 2024.