

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ С АРЕНСУЛЬФОНЫМИ КИСЛОТАМИ

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.С. Механошина

Владимир Викторович Шарутин (ORCID 0000-0003-2582-4893), Ольга Константиновна Шарутина (ORCID 0000-0001-6099-0390), Евгения Сергеевна Механошина (ORCID 0000-0003-1524-7949)*

Кафедра теоретической и прикладной химии, Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, Российская Федерация, 454080

E-mail: sharutin50@mail.ru, sharutinao@mail.ru, mexev@mail.ru*

По реакции эквимольных количеств бромидов алкилтрифенилфосфония с 1-нафталинсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и сульфосалициловой кислотами в воде синтезированы ионные комплексы аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония $[Ph_3PR][OSO_2Ar]$, $R = CH_2OMe$, $Ar = Naft-1$ (I); $R = CHCHPh_3$, $Ar = C_6H_3(NO_2)_2-2,4$ (II); $R = (CH_2)_2Br$ (III), $R = C_6H_{11-cyclo}$ (IV), $Ar = C_6H_3(COOH-3)(OH-4)$, особенности строения которых установлены методом рентгено-структурного анализа (РСА). Комплексы I–IV представляют собой устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в аренах, этаноле, хлороформе, ацетонитриле, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде, диэтиловом эфире и плохо – в воде при комнатной температуре. Атомы фосфора в катионах алкилтрифенилфосфония I–IV характеризуются тетраэдрической координацией, аренсульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы. Соединение II кристаллизуется в виде гидрата. Длины связей P–C варьируют в интервале 1,240(3)–1,827(3) Å, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å). Валентные углы CPC изменяются в пределах 103,77(9)°–112,80(12)°. Расстояния S–C в сульфонат-анионах равны 1,768(3)–1,807(3) Å. Длины связей S–O близки между собой и принимают значения 1,427(3)–1,4710(17) Å. Валентные углы OSO (111,56(10)°–115,74(18)°) больше, чем углы OSC (103,02(12)°–107,26(9)°). Катионы и анионы в комплексах I–IV связаны короткими контактами типа $S=O \cdots H(Ph)$ [2,350–2,717 Å] (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров $O \cdots H$ 2,62 Å). В кристалле соединения II также наблюдаются короткие контакты типа $N=O \cdots H(Ph)$ [2,448–2,699 Å]. В кристаллических структурах I, III, IV присутствуют $CH \cdots \pi$ взаимодействия (2,658–2,898 Å). Кроме того, в формировании пространственной структуры кристаллов комплексов II, III принимают участие π – π взаимодействия (3,276–3,359 Å).

Ключевые слова: аренсульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

REACTIONS OF ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM HALIDES WITH ARENESULFONIC ACID

V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, E.S. Mekhanoshina

Vladimir V. Sharutin (ORCID 0000-0003-2582-4893), Olga K. Sharutina (ORCID 0000-0001-6099-0390), Evgeniia S. Mekhanoshina (ORCID 0000-0003-1524-7949)*

Department of Theoretical and Applied Chemistry, National Research South Ural State University, Chelyabinsk, Lenin ave., 76, Chelyabinsk, 454080, Russia

E-mail: sharutin50@mail.ru, sharutinao@mail.ru, mexev@mail.ru*

*The reaction of equimolar amounts of alkyltriphenylphosphonium bromides with 1-naphthalenesulfonic, 2,4-dinitrobenzenesulfonic, and sulfosalicylic acids in water leads to the formation of ionic alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{Ar}]$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{Ar} = \text{Naft-1}$ (**I**); $\text{R} = \text{CH}=\text{CHPh}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$ (**II**); $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{Br}$ (**III**), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$ (**IV**), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH-3})(\text{OH-4})$. Structures of complexes **I–IV** have been established by X-ray diffraction analysis. Complexes **I–IV** are air-stable transparent crystals, readily soluble in arenes, ethanol, chloroform, acetonitrile, tetrahydrofuran, carbon tetrachloride, diethyl ether, and poorly soluble in water at room temperature. Phosphorus atoms in alkyltriphenylphosphonium cations **I–IV** have tetrahedral coordination, arenesulfonate anions have the usual geometry with a tetrahedral sulfur atom. Compound **II** crystallizes as a hydrate. The P–C bond lengths vary in the range 1.240(3)–1.827(3) Å, which is less than the sum of the covalent radii of partner atoms (1.83 Å). CPC bond angles vary within 103.77(9)°–112.80(12)°; S–C distances in sulfonate anions are 1.768(3)–1.807(3) Å. The S–O bond lengths are close to each other and take the values 1.427(3)–1.4710(17) Å. The bond angles OSO (111.56(10)°–115.74(18)°) are larger than the OSC angles (103.02(12)°–107.26(9)°). Cations and anions in complexes **I–IV** are connected by short contacts of S=O...H(Ph) type [2.350–2.717 Å] (the sum of Van der Waals partner atoms O...H is 2.62 Å). In crystal **II**, short contacts of the N=O...H(Ph) type [2.448–2.699 Å] are also observed. Crystal structures of **I**, **III**, **IV** contain CH... π interactions (2.658–2.898 Å). Moreover, the spatial structure of crystals **II**, **III** is formed with the participation of π - π interactions. (3.276–3.359 Å).*

Key words: alkyltriphenylphosphonium arenesulfonate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

Для цитирования:

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. Реакции галогенидов алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 18–26. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6724.

For citation:

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S. Reactions of alkyltriphenylphosphonium halides with arenesulfonic acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 18–26. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6724.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фосфорорганические соединения (ФОС) интенсивно изучаются во всех научных центрах мира, что связано с их химическими достоинствами и широкими возможностями практического применения. Так, органические соединения фосфора являются важнейшими промежуточными продуктами в синтетической химии, в частности, в реакции Виттига [1]. ФОС также используются в качестве инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, дефолиантов, пластификаторов [2], присадок к маслам и бензинам [3]. Соли фосфония – эффективные органокатализаторы в асимметрическом межфазном катализе [4], реагенты для метатезиса σ -связей [5] и *транс*-металлирования [6]. Кроме того, ФОС применяются в качестве антимикробных и антигрибковых соединений, которые обладают высокой биологической активностью и низкой токсичностью [7–9]. Следует также подчеркнуть огромное значение ФОС в создании новых материалов, каталитических систем, ионных жидкостей, проявляющих уникальные свойства [10–12].

Наиболее распространенным способом синтеза фосфониевых солей является кватернизация соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [13–16]. Иной способ основан на реакции пентафенилфосфора с кислотами [17–20]. Однако на данный момент в литературе неизвестны примеры получения аренсульфонатов органилтрифенилфосфония.

Ранее нами были получены некоторые аренсульфонаты органилтрифенилфосфония на основе реакции галогенидов органилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами [21]. В настоящей работе представлен синтез новых ионных аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{OSO}_2\text{Ar}]$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{Ar} = \text{Naft-1}$ (**I**); $\text{R} = \text{CH}=\text{CHPh}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$ (**II**); $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{Br}$ (**III**), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$ (**IV**), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH-3})(\text{OH-4})$, особенности строения которых установлены методом РСА.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали бромиды алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновые кислоты производства фирмы «Alfa Aesar». Для синтеза 1-наф-

талинсульфоната (метоксиметил)трифенилфосфония (I) к раствору бромида (метоксиметил)трифенилфосфония (0,116 г, 0,300 ммоль) в 8 мл воды добавляли 8 мл водного раствора 1-нафталинсульфоновой кислоты (0,063 г, 0,300 ммоль). По мере испарения растворителя выделялись бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 201$ °С (93%). ИК спектр (ν , см^{-1}): 3086, 3055, 3021, 3001, 2941, 2901, 2835, 1585, 1504, 1483, 1466, 1437, 1399, 1383, 1342, 1325, 1234, 1200, 1188, 1159, 1115, 1096, 1043, 1024, 995, 947, 897, 883, 853, 814, 793, 746, 721, 687, 642, 611, 563, 532, 521, 503, 494, 457, 420.

Найдено, %: С 69,92; Н 5,34.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PS}$

Вычислено, %: С 70,03; Н 5,29.

Аналогично синтезировали II–IV.

II: светло-желтые кристаллы с $t_{\text{пл}} = 106$ °С

(94%). ИК спектр (ν , см^{-1}): 3637, 3545, 3441, 3109, 3057, 3028, 1639, 1607, 1585, 1547, 1524, 1481, 1449, 1393, 1369, 1354, 1256, 1234, 1227, 1184, 1165, 1132, 1111, 1065, 1030, 995, 972, 920, 903, 889, 845, 833, 783, 745, 729, 689, 665, 635, 613, 554, 525, 490, 471, 417.

Найдено, %: С 54,49; Н 4,15.

Для $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{P}_2\text{S}_2$

Вычислено, %: С 54,65; Н 4,03.

III: бесцветные кристаллы с $t_{\text{пл}} = 183$ °С (92%). ИК спектр (ν , см^{-1}): 3203, 3053, 3028, 2941, 2903, 1655, 1605, 1585, 1545, 1477, 1410, 1366, 1315, 1285, 1250, 1231, 1202, 1186, 1148, 1117, 1076, 1013, 930, 920, 883, 853, 831, 810, 783, 754, 741, 721, 714, 691, 665, 590, 563, 534, 517, 494, 446, 419.

Найдено, %: С 55,18; Н 4,23.

Для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PSBr}$

Вычислено, %: С 55,21; Н 4,12.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

Table 1. Crystallographic data, the experimental parameters and structure refinement parameters for compounds I–IV

Параметр	I	II	III	IV
Формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PS}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{P}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PSBr}$	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{PS}$
M	514,55	1098,95	587,40	562,59
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/n$	Pn
a , Å	9,435(9)	9,451(10)	8,755(5)	8,729(6)
b , Å	22,22(2)	12,49(2)	20,752(13)	10,491(7)
c , Å	12,881(13)	22,68(3)	14,435(9)	15,567(12)
α , град.	90,00	83,17(6)	90,00	90,00
β , град.	96,38(3)	78,24(5)	105,44(2)	95,66(3)
γ , град.	90,00	77,11(6)	90,00	90,00
V , Å ³	2684(4)	2548(6)	2528(3)	1418,5(17)
Z	4	2	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1,273	1,432	1,543	1,317
μ , мм ⁻¹	0,214	0,245	1,814	0,213
$F(000)$	1080,0	1140,0	1200,0	592,0
Размер кристалла, мм	0,33×0,24×0,18	0,53×0,13×0,13	0,5×0,26×0,14	0,5×0,5×0,1
Диапазон сбора данных по 2θ , град.	6,28–56,52	6,14–52,86	6,22–73,06	6,08–68,66
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12$, $-29 \leq k \leq 29$, $-17 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-28 \leq l \leq 28$	$-14 \leq h \leq 14$, $-34 \leq k \leq 34$, $-24 \leq l \leq 23$	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	44405	49076	67539	33891
Независимых отражений	6605	10384	12364	11244
R_{int}	0,0498	0,0426	0,1297	0,0339
Переменных уточнения	326	685	329	356
GOOF	1,064	1,023	1,016	1,017
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0651$, $wR_2 = 0,1686$	$R_1 = 0,0395$, $wR_2 = 0,0936$	$R_1 = 0,0773$, $wR_2 = 0,1733$	$R_1 = 0,0486$, $wR_2 = 0,1061$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0933$, $wR_2 = 0,1865$	$R_1 = 0,0585$, $wR_2 = 0,1044$	$R_1 = 0,2360$, $wR_2 = 0,2229$	$R_1 = 0,0795$, $wR_2 = 0,1170$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,66/–0,38	0,30/–0,42	0,53/–1,25	0,25/–0,38

IV: бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 230$ °C (93%). ИК спектр (ν , см^{-1}): 3196, 3057, 2940, 2893, 2859, 1653, 1603, 1585, 1488, 1451, 1341, 1321, 1288, 1242, 1192, 1150, 1117, 1109, 1076, 1022, 997, 926, 883, 845, 783, 808, 758, 748, 721, 692, 665, 592, 544, 528, 515, 494, 473, 446, 419.

Найдено, %: С 66,09; Н 5,65.

Для $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{PS}$

Вычислено, %: С 66,18; Н 5,55.

ИК спектры соединений **I–IV** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} . Элементный анализ выполнен на анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293(2) 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 по программам SHELXL/PC и OLEX2 [22–24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника» ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2173051 (**I**), № 2165857 (**II**), № 2168625 (**III**), № 2171139 (**IV**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **I–IV** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структурах **I–IV**

Table 2. Main bond lengths and bond angles in the structure of compounds **I–IV**

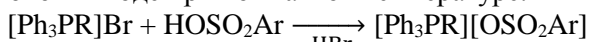
Связь d , Å		Угол ω , °	
I			
S(1)–O(1)	1,432(4)	O(1)S(1)O(2)	112,28(19)
S(1)–O(2)	1,440(3)	O(1)S(1)O(3)	113,8(2)
S(1)–O(3)	1,435(3)	O(2)S(1)O(3)	113,16(19)
S(1)–C(31)	1,788(3)	O(1)S(1)C(31)	105,41(19)
P(1)–C(1)	1,792(3)	O(2)S(1)C(31)	106,56(16)
P(1)–C(7)	1,812(3)	C(1)P(1)C(7)	111,41(12)
P(1)–C(11)	1,796(3)	C(7)P(1)C(11)	105,44(12)

P(1)–C(21)	1,796(3)	C(11)P(1)C(21)	111,95(12)
O(4)–C(7)	1,407(3)	C(1)P(1)C(21)	109,59(13)
O(4)–C(8)	1,422(4)	C(7)O(4)C(8)	110,6(2)
II			
S(1)–O(1)	1,427(3)	O(1)S(1)O(2)	113,00(16)
S(1)–O(2)	1,437(3)	O(1)S(1)O(3)	115,74(18)
S(1)–O(3)	1,428(2)	O(2)S(1)O(3)	113,45(15)
S(1)–C(61)	1,797(3)	O(1)S(1)C(61)	103,02(12)
S(2)–O(8)	1,434(2)	O(8)S(2)O(9)	113,23(14)
S(2)–O(9)	1,440(2)	O(8)S(2)O(10)	114,50(14)
S(2)–O(10)	1,431(2)	O(9)S(2)O(10)	113,72(14)
S(2)–C(71)	1,807(3)	O(8)S(2)C(71)	104,83(12)
P(1)–C(1)	1,791(2)	C(1)P(1)C(7)	108,43(14)
P(1)–C(7)	1,791(2)	C(7)P(1)C(11)	109,30(12)
P(1)–C(11)	1,333(3)	C(11)P(1)C(21)	110,73(12)
P(1)–C(21)	1,240(3)	C(1)P(1)C(21)	110,42(11)
P(2)–C(8)	1,791(2)	C(8)P(2)C(31)	109,32(11)
P(2)–C(31)	1,791(2)	C(31)P(2)C(41)	112,80(12)
P(2)–C(41)	1,333(3)	C(41)P(2)C(51)	109,68(12)
P(2)–C(51)	1,240(3)	C(8)P(2)C(51)	109,67(13)
N(1)–O(4)	1,221(4)	O(4)N(1)O(5)	125,4(3)
N(2)–O(6)	1,224(3)	O(6)N(2)O(7)	124,3(2)
N(3)–O(11)	1,213(3)	O(11)N(3)O(12)	124,9(2)
N(4)–O(13)	1,228(3)	O(13)N(4)O(14)	124,03(19)
III			
S(1)–O(1)	1,442(3)	O(1)S(1)O(2)	111,87(16)
S(1)–O(2)	1,461(3)	O(1)S(1)O(3)	115,05(17)
S(1)–O(3)	1,442(3)	O(2)S(1)O(3)	111,87(16)
S(1)–C(31)	1,768(3)	O(1)S(1)C(31)	107,13(17)
P(1)–C(1)	1,785(3)	C(1)P(1)C(7)	109,71(16)
P(1)–C(7)	1,827(3)	C(7)P(1)C(11)	106,30(16)
P(1)–C(11)	1,788(3)	C(11)P(1)C(21)	108,64(15)
P(1)–C(21)	1,784(3)	C(1)P(1)C(21)	109,53(15)
O(4)–C(37)	1,227(4)	C(7)P(1)C(21)	112,66(17)
O(5)–C(37)	1,292(5)	O(4)C(37)O(5)	123,3(4)
O(6)–C(34)	1,366(5)	O(6)C(34)C(35)	118,8(4)
Br(1)–C(8)	1,928(4)	Br(1)C(8)C(7)	120,0(3)
IV			
S(1)–O(1)	1,4452(16)	O(1)S(1)O(2)	112,32(10)
S(1)–O(2)	1,4710(17)	O(1)S(1)O(3)	114,65(11)
S(1)–O(3)	1,4503(16)	O(2)S(1)O(3)	111,56(10)
S(1)–C(41)	1,771(2)	O(1)S(1)C(41)	107,26(9)
P(1)–C(1)	1,803(2)	C(1)P(1)C(11)	110,74(9)
P(1)–C(11)	1,803(2)	C(11)P(1)C(21)	103,77(9)
P(1)–C(21)	1,805(2)	C(21)P(1)C(31)	111,87(9)
P(1)–C(31)	1,8229(19)	C(1)P(1)C(31)	109,98(10)
O(4)–C(47)	1,235(3)	C(11)P(1)C(31)	109,19(9)
O(5)–C(47)	1,309(3)	O(4)C(47)O(5)	123,2(2)
O(6)–C(44)	1,348(3)	O(6)C(44)C(45)	118,02(19)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате смешения водных растворов бромидов алкилтрифенилфосфония и соответствующей аренсульфоновой кислоты образуются ионные комплексы **I–IV**. Устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы аренсульфонатов алкилтрифе-

нилфосфония хорошо растворимы в аренах, этаноле, хлороформе, ацетонитриле, тетрагидрофуране, четыреххлористом углероде, диэтиловом эфире и плохо – в воде при комнатной температуре.



R = CH₂OMe, Ar = Naft-1 (**I**); R = CHCHPh₃,

Ar = C₆H₃(NO₂)_{2-2,4} (**II**);

R = (CH₂)₂Br (**III**), R = C₆H_{11-cyclo} (**IV**),

Ar = C₆H₃(COOH-3)(OH-4)

В ИК спектрах комплексов **I–IV** присутствуют полосы поглощения средней интенсивности при 3109–3001 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей C_{Ar}–H. Полосы поглощения в области 1159–995 и 897–783 см⁻¹ отвечают соответственно плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей. Характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов расположены при 1639–1466 см⁻¹. Полосы валентных колебаний метиленовых групп в спектрах соединений **I, III, IV** наблюдаются в области 2941–2859 см⁻¹.

Интенсивные полосы поглощения в области 1256–1227 и 1043–1013 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃. Валентным колебаниям связи S–O соответствуют полосы при 721–687 см⁻¹. Полосы сильной интенсивности при 544–515 и 758–729 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям связей C_{Ar}–S и C_{Ar}–P соответственно [25].

В структурах соединений **III, IV** присутствуют гидроксильные группы, валентным колебаниям которых соответствуют широкие полосы при 3203 и 3196 см⁻¹; деформационным – полосы в области 1202–1148 см⁻¹. Наличие трех молекул воды

в кристалле гидрата **II** подтверждается полосами при 3637, 3545 и 3441 см⁻¹. К валентным колебаниям карбонильной группы в спектрах комплексов **III, IV** относятся полосы сильной интенсивности при 1655 и 1653 см⁻¹.

Ассиметричным и симметричным колебаниям NO₂-групп в спектре соединения **II** отвечают интенсивные полосы при 1547 и 1354 см⁻¹. Полоса при 2835 см⁻¹ в ИК спектре комплекса **I** указывает на присутствие метоксигруппы. Также в спектрах **III, IV** наблюдаются полосы в области 1366–1285 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей C–O. Интенсивная полоса валентных колебаний связи C–Br в спектре комплекса **III** расположена при 590 см⁻¹ [26].

Согласно данным РСА, кристаллы соединений **I–IV** состоят из алкилтрифенилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов (например, рис. 1–2). Комплекс **II** представляет собой гидрат состава [Ph₃PCH=CHPh₃][OSO₂C₆H₃(NO₂)_{2-2,4}]₂·3H₂O.

Атомы фосфора в катионах алкилтрифенилфосфония **I–IV** характеризуются тетраэдрической координацией, аренсульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы. Длины связей P–C варьируют в интервале 1,240(3)–1,827(3) Å [1,792(3)–1,812(3) Å (**I**); 1,240(3)–1,791(2) Å (**II**); 1,784(3)–1,827(3) Å (**III**); 1,803(2)–1,8229(19) Å (**IV**)], что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,83 Å) [27]. Валентные углы CPC изменяются в пределах 103,77(9)°–112,80(12)°: 105,44(12)°–111,95(12)°; 105,10(12)°–112,80(12)°; 106,30(16)°–112,66(17)°; 103,77(9)°–111,87(9)° в **I, II, III, IV** соответственно.

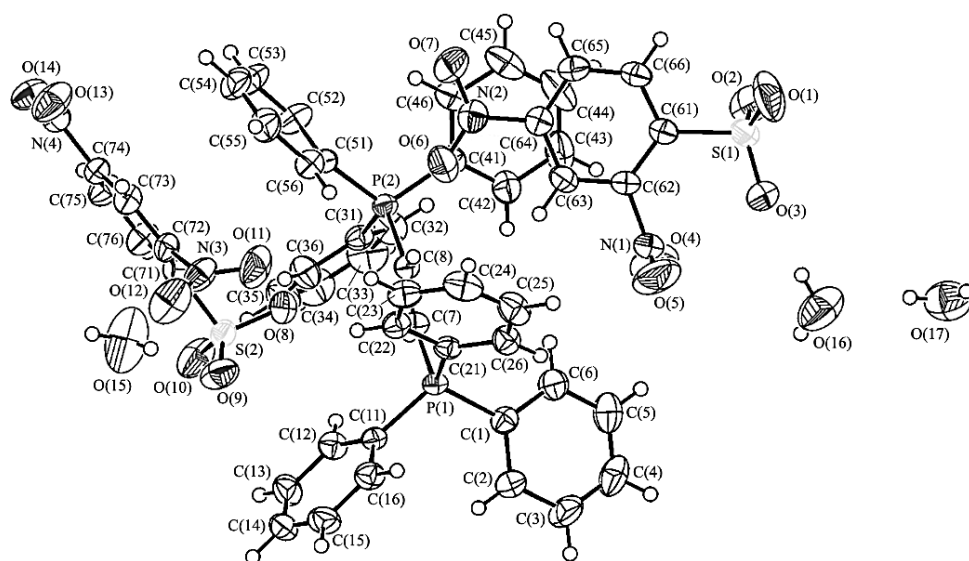


Рис. 1. Строение гидрата **II**
Fig. 1. The structure of hydrate **II**

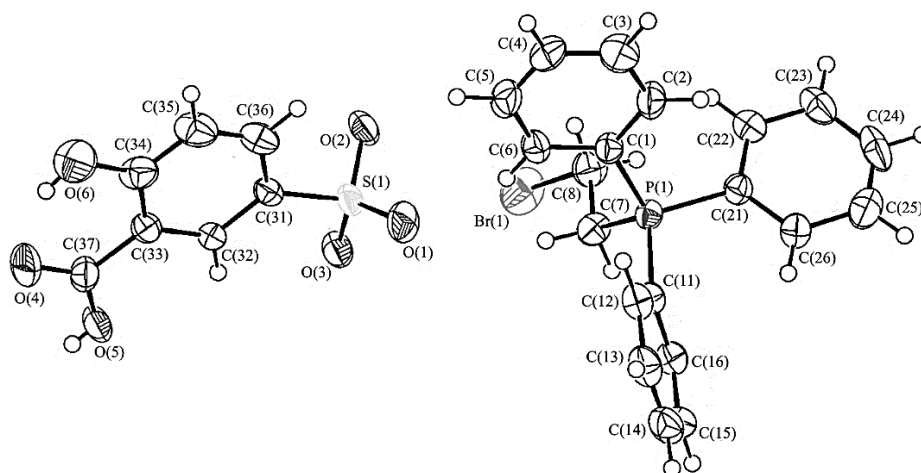


Рис. 2. Структура комплекса **III**
Fig. 2. The structure of complex **III**

Длины связей S–C в анионах принимают значения 1,768(3)–1,807(3) Å, что несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1,81 Å). Расстояния S–O близки между собой и равны 1,427(3)–1,4710(17) Å [1,432(4)–1,440(3) Å (**I**), 1,427(3)–1,440(2) Å (**II**), 1,442(3)–1,461(3) Å (**III**), 1,4452(16)–1,4710(17) Å (**IV**)], что указывает на равномерное распределение электронной плотности в SO₃ группах. Валентные углы OSO (111,56(10)°–115,74(18)°) больше, чем углы OSC (103,02(12)°–107,26(9)°), что полностью соответствует теории отталкивания электронных пар валентных оболочек [28].

Плоскость *para*-нитрогрупп в аренсульфонатных анионах комплекса **II** практически совпадает со средней плоскостью бензольного кольца (соответствующие двугранные углы равны 0,40°, 0,89°); *ortho*-нитрогруппы развернуты относительно плоскости цикла на углы 59,70°, 67,08°. Связи N–O практически выровнены и равны 1,198(4)–1,230(3) Å.

Катионы и анионы в аренсульфонатах алкилтрифенилфосфония **I–IV** связаны короткими контактами типа S=O⋯H(Ph) [2,377–2,671 Å (**I**), 2,558–2,666 Å (**II**), 2,350–2,581 Å (**III**), 2,493–2,717 Å (**IV**)]. Также в структурах **I**, **III**, **IV** присутствуют контакты между атомами водорода алкильных групп в катионах и атомами кислорода в сульфонат-анионах S=O⋯H(C): 2,243, 2,315 Å (**I**), 2,374 Å (**III**), 2,527, 2,664 Å (**IV**). В кристалле комплекса **II** наблюдаются короткие контакты типа N=O⋯H(Ph) [2,448–2,699 Å] (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров O⋯H 2,62 Å [29]).

Молекулы воды в структуре **II** формируют пространственную сетку 2,4-динитробензолсульфонатных анионов посредством прочных водородных связей (H⋯O 2,01–2,17 Å) (рис. 3).

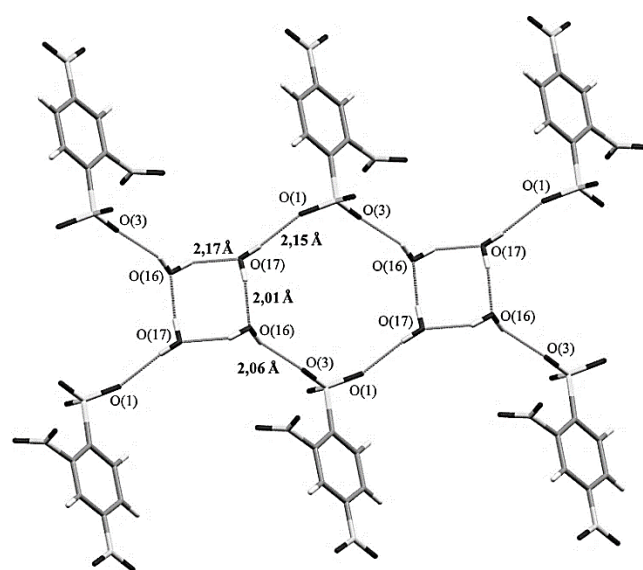


Рис. 3. Пространственная организация аренсульфонатных анионов в кристалле соединения **II**
Fig. 3. Spatial organization of arenesulfonate anions in the crystal of compound **II**

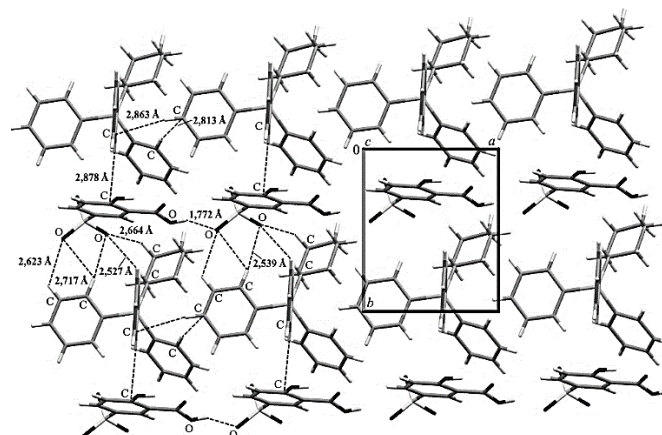


Рис. 4. Упаковка ионов комплекса **IV** в кристалле
Fig. 4. Packing of complex **IV** ions in a crystal

Кроме того, в кристаллических структурах **I**, **III**, **IV** присутствуют короткие контакты типа $C_{Ar}\cdots H(C)$ ($CH\cdots\pi$ взаимодействия) [2,658, 2,865 Å (**I**), 2,681, 2,898 Å (**III**), 2,813–2,878 Å (**IV**)]. В формировании пространственной структуры кристаллов соединений **II**, **III** также принимают участие π – π взаимодействия [3,359 Å (**II**), 3,276, 3,331 Å (**III**)].

Множественные межмолекулярные контакты типа $O\cdots H$; $CH\cdots\pi$ и π – π взаимодействия структурируют молекулы кристалла **IV** в катионный и анионный слои, чередующиеся вдоль кристаллографической оси c (рис. 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D., Baumgarten M., Müllen K. Hydrophobic encapsulated phosphonium salts—synthesis of weakly coordinating cations and their application in Wittig reactions. *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 9119–9125. DOI: 10.1002/chem.201406370.
2. Hartley F.R. The chemistry of organophosphorus compounds. V. 3. Phosphonium salts, ylides and phosphoranes. John Wiley & Sons, Ltd. 1983. 458 p.
3. Luiz J.F., Spikes H. Tribofilm formation, friction and wear-reducing properties of some phosphorus-containing antiwear additives. *Tribology Lett.* 2020. V. 68. P. 75–99. DOI: 10.1007/s11249-020-01315-8.
4. Werner T. Phosphonium salt organocatalysis. *Adv. Synth. Catal.* 2009. V. 351. P. 1469–1481. DOI: 10.1002/adsc.200900211.
5. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. Metal-free σ -bond metathesis in 1,3,2-diazaphospholene-catalyzed hydroboration of carbonyl compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 127. P. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760.
6. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Irarduya J.M., Espinet P. The Stille reaction, 38 years later. *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
7. Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U., Radanovic D., Anđelkovic K., Bozic T., Vujcic M., Sladic D. Synthesis, spectral and solid state characterization of a new bioactive hydrazine bridged cyclic diphosphonium compound. *Molecules.* 2012. V. 17. N 3. P. 2567–2578. DOI: 10.3390/molecules17032567.
8. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G., Nazarov P.A., Lukianov D.A., Volynkina I.A., Skvortsov D.A., Makarov G.I., Abad E., Murayama S.Y., Kajiwaru S., Paleskava A., Konevega A.L., Antonenko Y.N., Lyakhovich A., Osterman I.A., Bogdanov A.A., Sumbatyan N.V. Triphenylphosphonium analogs of chloramphenicol as dual-acting antimicrobial and antiproliferating agents. *Antibiotics.* 2021. V. 10. P. 489–511. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.
9. Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R., Ponomaryov D.V., Dang T., Ishkaeva R.A., Abdullin T.I., Nemtarev A.V., Mironov V.F. Synthesis and in vitro evaluation of triphenylphosphonium derivatives of acetylsalicylic and salicylic acids: structure-dependent interactions with cancer cells, bacteria, and mitochondria. *Med. Chem. Res.* 2021. V. 30. P. 925–939. DOI: 10.1007/s00044-020-02674-6.

ВЫВОДЫ

Таким образом, реакции бромидов алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде приводят к образованию ионных аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония с тетраэдрическими катионами алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатными анионами с тетраэдрическим атомом серы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D., Baumgarten M., Müllen K. Hydrophobic encapsulated phosphonium salts—synthesis of weakly coordinating cations and their application in Wittig reactions. *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 9119–9125. DOI: 10.1002/chem.201406370.
2. Hartley F.R. The chemistry of organophosphorus compounds. V. 3. Phosphonium salts, ylides and phosphoranes. John Wiley & Sons, Ltd. 1983. 458 p.
3. Luiz J.F., Spikes H. Tribofilm formation, friction and wear-reducing properties of some phosphorus-containing antiwear additives. *Tribology Lett.* 2020. V. 68. P. 75–99. DOI: 10.1007/s11249-020-01315-8.
4. Werner T. Phosphonium salt organocatalysis. *Adv. Synth. Catal.* 2009. V. 351. P. 1469–1481. DOI: 10.1002/adsc.200900211.
5. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. Metal-free σ -bond metathesis in 1,3,2-diazaphospholene-catalyzed hydroboration of carbonyl compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 127. P. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760.
6. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Irarduya J.M., Espinet P. The Stille reaction, 38 years later. *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
7. Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U., Radanovic D., Anđelkovic K., Bozic T., Vujcic M., Sladic D. Synthesis, spectral and solid state characterization of a new bioactive hydrazine bridged cyclic diphosphonium compound. *Molecules.* 2012. V. 17. N 3. P. 2567–2578. DOI: 10.3390/molecules17032567.
8. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G., Nazarov P.A., Lukianov D.A., Volynkina I.A., Skvortsov D.A., Makarov G.I., Abad E., Murayama S.Y., Kajiwaru S., Paleskava A., Konevega A.L., Antonenko Y.N., Lyakhovich A., Osterman I.A., Bogdanov A.A., Sumbatyan N.V. Triphenylphosphonium analogs of chloramphenicol as dual-acting antimicrobial and antiproliferating agents. *Antibiotics.* 2021. V. 10. P. 489–511. DOI: 10.3390/antibiotics10050489.
9. Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R., Ponomaryov D.V., Dang T., Ishkaeva R.A., Abdullin T.I., Nemtarev A.V., Mironov V.F. Synthesis and in vitro evaluation of triphenylphosphonium derivatives of acetylsalicylic and salicylic acids: structure-dependent interactions with cancer cells, bacteria, and mitochondria. *Med. Chem. Res.* 2021. V. 30. P. 925–939. DOI: 10.1007/s00044-020-02674-6.

10. **Zhu Ch.-L., Zhang F.-G., Meng W., Nie J., Cahard D., Ma J.-A.** Enantioselective base-free electrophilic amination of benzofuran-2(3H)-ones: catalysis by binol-derived P-spiro quaternary phosphonium salts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 5869–5872. DOI: 10.1002/anie.201100283.
11. **Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N., Strickland K.J., O'Brien R.A., Davis J.H.** Ionic liquids of superior thermal stability. *Chem. Commun.* 2013. V. 49. N 69. P. 7590–7592. DOI: 10.1039/c3cc44118k.
12. **Canac Y., Duhayon C., Chauvin R.** A diaminocarbene–phosphonium ylide: direct access to C,C chelating ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 6313–6315. DOI: 10.1002/anie.200701490.
13. **Sodano F., Rolando B., Spyraakis F., Failla M., Lazzarato L., Gazzano E., Riganti C., Fruttero R., Gasco A., Sortino S.** Tuning the hydrophobicity of a mitochondria-targeted NO photodonor. *ChemMedChem.* 2018. V. 13. P. 1238–1245. DOI: 10.1002/cmdc.201800088.
14. **Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V., Dimukhametov M.N., Litvinov I.A., Voloshina A.D., Pashirova T.N., Titov E.A., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Gubaidullin A.T., Islamov D.R.** Rational design 2-hydroxypropylphosphonium salts as cancer cell mitochondria-targeted vectors: synthesis, structure, and biological properties. *Molecules.* 2021. V. 26. P. 6350–6384. DOI: 10.3390/molecules26216350.
15. **Khasiyatullina N.R., Gubaidullin A.T., Shinkareva A.M., Islamov D.R., Mironov V.F.** New bisphosphonium salt containing a 1,4-dihydroxynaphthalene moiety: molecular and supramolecular structure. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2020. V. 69. P. 2140–2146. DOI: 10.1007/s11172-020-3012-3.
16. **Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y., Shulaeva M., Pozdeev O., Egorova S., Galkina I., Galkin V.** Tertiary phosphines in reactions with substituted cinnamic acids. *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., Бояркина Е.А.** Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение. *Журн. общ. химии.* 2009. Т. 79. № 1. С. 80–89. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
18. **Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Губанова Ю.О.** Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония. *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 8. С. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
19. **Шарутин В.В., Мукушева Н., Уржумова А.В.** Синтез и строение 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. «Химия».* 2018. Т. 10. № 2. С. 48–54. DOI: 10.14529/chem180206.
20. **Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О.** Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилфосфония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
21. **Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С.** Синтез и строение аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. «Химия».* 2022. Т. 14. № 4. С. 45–54. DOI: 10.14529/chem220404.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Vers. 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Vers. 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998.
10. **Zhu Ch.-L., Zhang F.-G., Meng W., Nie J., Cahard D., Ma J.-A.** Enantioselective base-free electrophilic amination of benzofuran-2(3H)-ones: catalysis by binol-derived P-spiro quaternary phosphonium salts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 5869–5872. DOI: 10.1002/anie.201100283.
11. **Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N., Strickland K.J., O'Brien R.A., Davis J.H.** Ionic liquids of superior thermal stability. *Chem. Commun.* 2013. V. 49. N 69. P. 7590–7592. DOI: 10.1039/c3cc44118k.
12. **Canac Y., Duhayon C., Chauvin R.** A diaminocarbene–phosphonium ylide: direct access to C,C chelating ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 6313–6315. DOI: 10.1002/anie.200701490.
13. **Sodano F., Rolando B., Spyraakis F., Failla M., Lazzarato L., Gazzano E., Riganti C., Fruttero R., Gasco A., Sortino S.** Tuning the hydrophobicity of a mitochondria-targeted NO photodonor. *ChemMedChem.* 2018. V. 13. P. 1238–1245. DOI: 10.1002/cmdc.201800088.
14. **Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V., Dimukhametov M.N., Litvinov I.A., Voloshina A.D., Pashirova T.N., Titov E.A., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Gubaidullin A.T., Islamov D.R.** Rational design 2-hydroxypropylphosphonium salts as cancer cell mitochondria-targeted vectors: synthesis, structure, and biological properties. *Molecules.* 2021. V. 26. P. 6350–6384. DOI: 10.3390/molecules26216350.
15. **Khasiyatullina N.R., Gubaidullin A.T., Shinkareva A.M., Islamov D.R., Mironov V.F.** New bisphosphonium salt containing a 1,4-dihydroxynaphthalene moiety: molecular and supramolecular structure. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2020. V. 69. P. 2140–2146. DOI: 10.1007/s11172-020-3012-3.
16. **Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y., Shulaeva M., Pozdeev O., Egorova S., Galkina I., Galkin V.** Tertiary phosphines in reactions with substituted cinnamic acids. *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 910. P. 121130. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121130.
17. **Shatutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A.** Tetraphenylphosphonium carboxylates and sulfonates. Synthesis and structure. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2009. V. 79. N 1. P. 80–89 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363209010125.
18. **Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O.** Synthesis and structure of tetraphenylphosphorus carboxylates. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2018. V. 88. N 8. P. 1308–1313 (in Russian). DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
19. **Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V.** Synthesis and structure of tetraphenylphosphonium 2,4-dinitrobenzenesulfonate. *Vest. YurGU. Ser. Khim.* 2018. V. 10. N 2. P. 48–54 (in Russian). DOI: 10.14529/chem180206.
20. **Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O.** Synthesis and structure of tetraphenylphosphonium arenesulfonates. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 2. P. 4–10 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823.
21. **Sharutin V.V., Sharutina O.K., Mekhanoshina E.S.** Synthesis and structure of alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates. *Vest. YuRGU. Ser. Khim.* 2022. V. 14. N 4. P. 45–54. (in Russian). DOI: 10.14529/chem220404.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Vers. 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Vers. 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998.

24. **Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.** Olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. **Тарасевич Б.Н.** ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ. 2012. 54 с.
26. **Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г.** Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебн. пособ. СПб.: СПбГЛТА. 2007. 54 с.
27. **Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S.** Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* 2008. N 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
28. **Гиллеспи Р., Харгиттай И.** Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. 75 с. DOI: 10.1039/cs9922100059.
29. **Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G.** Consistent Van der Waals radii for the whole main group. *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. N 19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
24. **Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.** Olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. **Tarasevich B.N.** IR spectra of the main classes of organic compounds. M.: MGU. 2012. 54 p. (in Russian).
26. **Vasiliev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G.** Infrared spectroscopy of organic and natural compounds. SPb.: SPbGLTA. 2007. 54 p. (in Russian).
27. **Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S.** Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* 2008. N 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
28. **Gillespie R., Hargittai I.** The VSEPR model of geometry. M.: Mir. 1992. 75 p. (in Russian). DOI: 10.1039/cs9922100059.
29. **Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G.** Consistent Van der Waals radii for the whole main group. *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. N 19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Поступила в редакцию 13.09.2022

Принята к опубликованию 14.11.2022

Received 13.09.2022

Accepted 14.11.2022