

УДК 549.222+547-305.2+547.53.024+548.312.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРЕНСУЛЬФОНАТОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

© 2024 г. В. В. Шарутин¹*, О. К. Шарутина¹, Е. С. Механошина¹

¹Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

После правки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023

Взаимодействием эквимольных количеств бромида алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в водно-ацетоновом растворе синтезированы аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (II), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$ (III), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1]$ (IV). По данным PCA кристаллы соединений I–IV имеют ионную структуру с тетраэдрическими катионами алкилтрифенилфосфония ($\text{P}-\text{C} - 1.7820(19) - 1.8330(20) \text{ \AA}$, $\text{CPC} - 105.37(10) - 112.09(12)^\circ$) и аренсульфонатными анионами. В кристалле I наблюдаются водородные связи ($\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{OC}(\text{O}) - 1.87 \text{ \AA}$), посредством которых аренсульфонатные анионы структурируются в цепочки. Структурная организация кристаллов I–IV формируется в основном за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например, $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ($2.29 - 2.70 \text{ \AA}$), $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ (2.48 и $2.59 \text{ \AA}$), $\text{N} \cdots \text{H}-\text{C}$ ($2.62 - 2.68 \text{ \AA}$).

Ключевые слова: аренсульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования

DOI: 10.31857/S0132344X24040063 EDN: NPFWFA

Вопросы синтеза фосфорорганических соединений (ФОС) активно исследуются из-за их химических достоинств и широких возможностей практического применения. Так, ФОС используются в качестве пластификаторов, инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов, гербицидов [1], важнейших промежуточных продуктов в синтетической химии, в частности в реакции Виттига [2], органокатализаторов в асимметрическом межфазном катализе [3], реагентов для *транс*-металлирования [4] и метатезиса σ -связей [5]. В нефтехимической промышленности ФОС используют как присадки к маслам и бензинам в целях улучшения их качества [6]. Следует отметить огромное значение солей тетраорганилфосфония в создании новых материалов, каталитических систем, ионных жидкостей, проявляющих уникальные свойства [7–9]. Кроме того, ФОС применяются в качестве антимикробных, антигрибковых препаратов, которые обладают высокой биологической активностью и низкой токсичностью [10–12].

Наиболее распространенным способом синтеза фосфониевых солей является кватерниза-

ция соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [13–16]. В дальнейшем полученные галогениды тетраорганилфосфония служат источником катионов при синтезе различных соединений.

В работах [17–21] был описан синтез ряда аренсульфонатов тетраорганилфосфония из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот. Достоинствами данного одностадийного способа являются мягкие условия проведения эксперимента и высокие выходы комплексов, однако получение производных тетраорганилфосфония, содержащих функциональные группы в органических радикалах при атоме фосфора, ранее не изучалось, как и соли тетраорганилфосфония с анионами сложного строения.

В настоящей работе представлен синтез новых аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (II), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$ (III),

[Ph₃PCH₂C(O)Me][OSO₂Naft-1] (IV), особенности строения которых установлены методом РСА.

Найдено, %: С 66.47; Н 4.87.
Для C₂₈H₂₅O₆PS
вычислено, %: С 66.55; Н 4.80.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бромиды алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновые кислоты (Alfa Aesar, Merck). В качестве растворителя применяли ацетон квалификации "х. ч."

Синтез аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония осуществляли путем прибавления к водному раствору бромид алкилтрифенилфосфония эквимольного количества аренсульфоновой кислоты в ацетоне. Перемешивали реакционную смесь 10 мин и упаривали ацетон. Из оставшегося водного раствора, после фильтрования и испарения воды, кристаллизовались соединения I–IV в виде неокрашенных кристаллов.

3-Карбокси-4-оксибензолсульфонат метоксиметилтрифенилфосфония (I). $T_{пл} = 162^{\circ}\text{C}$. Выход – 90%. ИК-спектр ($n, \text{см}^{-1}$): 3026 сл, 2965 сл, 2833 сл, 1651 с, 1601 ср, 1558 сл, 1485 ср, 1439 с, 1344 сл, 1339 сл, 1315 ср, 1231 оч.с, 1157 ср, 1117 с, 1097 с, 1074 ср, 1022 с, 997 сл, 947 ср, 922 сл, 893 ср, 800 ср, 781 ср, 745 с, 723 ср, 710 сл, 683 ср, 587 с, 530 с, 500 с, 457 ср, 418 сл.

Найдено, %: С 61.68; Н 4.85.
Для C₂₇H₂₅O₇PS
вычислено, %: С 61.77; Н 4.77.

2-Карбоксибензолсульфонат цианометилтрифенилфосфония (II). $T_{пл} = 159^{\circ}\text{C}$. Выход – 85%. ИК-спектр ($n, \text{см}^{-1}$): 3059 сл, 2920 ср, 2880 ср, 2573 с, 1705 оч.с, 1587 ср, 1560 сл, 1489 ср, 1439 оч.с, 1420 ср, 1341 сл, 1292 с, 1252 ср, 1234 с, 1186 сл, 1161 ср, 1136 ср, 1115 с, 1072 с, 1007 с, 905 сл, 847 с., 802 сл, 748 оч.с, 723 с, 685 с, 644 сл, 613 с, 573 ср, 548 с, 496 с, 436 сл, 419 сл.

Найдено, %: С 64.06; Н 4.27.
Для C₂₇H₂₂NO₃PS
вычислено, %: С 64.35; Н 4.37.

2-Карбоксибензолсульфонат ацетилметилтрифенилфосфония (III). $T_{разл} = 123^{\circ}\text{C}$. Выход – 87%. ИК-спектр ($n, \text{см}^{-1}$): 3022 сл, 2955 ср, 2913 ср, 1717 оч.с, 1587 ср, 1566 сл, 1485 ср, 1439 оч.с, 1389 сл, 1360 с, 1298 с, 1256 оч.с, 1179 с, 1163 сл, 1136 ср, 1111 с, 1074 с, 995 с, 833 ср, 799 ср, 748 с, 723 с, 691 с, 644 сл, 619 оч.с, 569 с, 525 сл, 507 с, 494 ср, 446 ср, 420 сл.

1-Нафталинсульфонат ацетилметилтрифенилфосфония (IV). $T_{разл} = 202^{\circ}\text{C}$. Выход – 86%. ИК-спектр ($n, \text{см}^{-1}$): 3088 сл, 3053 ср, 2897 ср, 2860 ср, 1719 оч.с, 1585 ср, 1504 ср, 1439 оч.с, 1362 оч.л, 1310 ср, 1233 с, 1198 с, 1157 сл, 1111 с, 1043 оч.с, 1022 сл, 993 ср, 972 сл, 880 ср, 849 ср, 812 с, 791 с, 746 с, 718 ср, 687 с, 642 сл, 613 оч.с, 561 с, 505 с, 449 сл, 418 сл.

Найдено, %: С 70.52; Н 5.22.
Для C₃₁H₂₇O₄PS
вычислено, %: С 70.65; Н 5.13.

ИК-спектры соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr. Термоаналитические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1 с держателем для ТГ/ДСК типа S. Использовали корундовые микроиглы (80 мкл), окислительную атмосферу (сухой воздух), скорость продувки – 50 мл/мин. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

РСА I–IV проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичная обработка данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по программам [22–24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2173236 (I), 2177206 (II), 2162501 (III), 2170203 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

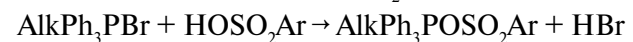
Установлено, что взаимодействие бромидов алкилтрифенилфосфония, содержащих в своем составе различные функциональные группы, с аренсульфоновыми кислотами (мольное соотношение 1 : 1) протекало с образованием аренсуль-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{27}H_{25}O_7PS$	$C_{27}H_{22}NO_5PS$	$C_{28}H_{25}O_6PS$	$C_{31}H_{27}O_4PS$
M	524.5	503.49	520.51	526.56
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a , Å	8.867(11)	8.483(8)	11.268(15)	9.767(14)
b , Å	10.750(18)	11.714(13)	13.959(20)	21.365(14)
c , Å	14.066(16)	13.326(18)	16.63(2)	12.928(8)
α , град	69.77(6)	106.63(4)	90.00	90.00
β , град	82.20(3)	105.63(5)	97.48(5)	91.29(2)
γ , град	81.75(5)	90.64(4)	90.00	90.00
V , Å ³	1240(3)	1216(2)	2594(6)	2697(3)
Z	2	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1.405	1.375	1.333	1.297
μ , мм ⁻¹	0.241	0.238	0.227	0.214
$F(000)$	548.0	524.0	1088.0	1104.0
Размер кристалла, мм	$0.52 \times 0.26 \times 0.06$	$0.35 \times 0.22 \times 0.15$	$0.37 \times 0.34 \times 0.25$	$0.45 \times 0.3 \times 0.24$
Область сбора данных по 2θ , град	5.84–58.26	6.48–56.8	5.5–57.1	6.3–56.94
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$	$-15 \leq h \leq 14$, $-18 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 13$, $-28 \leq k \leq 28$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	45777	42510	62071	100779
Независимых отражений (R_{int})	6640 (0.0457)	6029 (0.0360)	6487 (0.0532)	6785 (0.0440)
Переменных уточнения	333	317	328	343
GOOF	1.020	1.018	1.127	1.025
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0463$, $wR_2 = 0.1124$	$R_1 = 0.0369$, $wR_2 = 0.0942$	$R_1 = 0.0949$, $wR_2 = 0.2842$	$R_1 = 0.0505$, $wR_2 = 0.1288$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0677$, $wR_2 = 0.1238$	$R_1 = 0.0507$, $wR_2 = 0.1025$	$R_1 = 0.1120$, $wR_2 = 0.2941$	$R_1 = 0.0661$, $wR_2 = 0.1403$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.41/–0.47	0.23/–0.39	0.91/–0.42	0.50/–0.46

фонатов алкилтрифенилфосфония с выходом до 90%:

Ацетон/ H_2O



$Alk = CH_2OMe$, $Ar = C_6H_3(OH-4)(COOH-3)$ (I);

$Alk = CH_2CN$, $Ar = C_6H_4(COOH-2)$ (II);

$Alk = CH_2C(O)Me$, $Ar = C_6H_4(COOH-2)$ (III);

Naft-1 (IV).

Полученные соединения I–IV представляют собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, полярных растворителях и при нагревании в воде. Кривые термического анализа образцов I–IV имеют простой профиль с одним эндотермическим пиком.

По данным РСА, кристаллы соединений I–IV состоят из изолированных тетраэдрических алкилтрифенилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов (рис. 1–4).

В кристалле I в анионах присутствуют внутримолекулярные контакты $O-H \cdots O=C$ между водородом гидроксильной группы и атомом карбонильного кислорода, составляющие 1.84 Å, и прочные межмолекулярные водородные связи ($S=O \cdots H-OC(O) - 1.87$ Å), посредством которых аренсульфонатные анионы структурируются в цепочки, между которыми расположены катионы (рис. 5).

В кристаллах II и III карбоксильные группы анионов образуют внутримолекулярные водо-

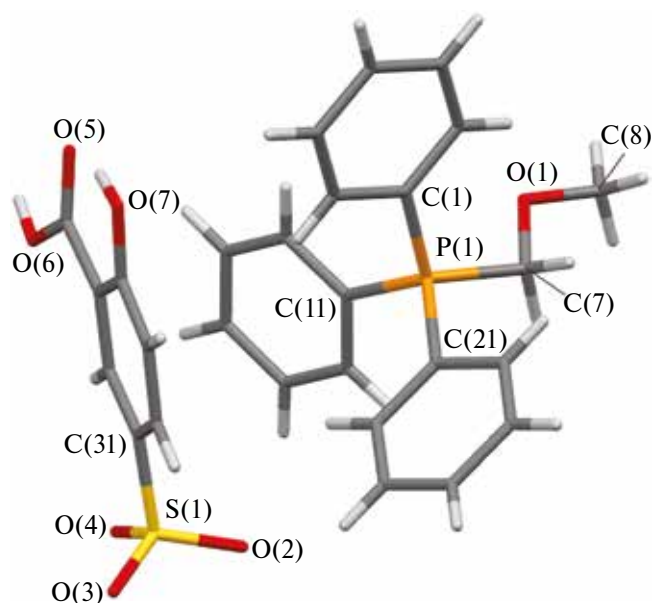


Рис. 1. Общий вид соединения I. Длины связей: P—C — 1.790(2)—1.820(3); S—O — 1.443(3)—1.464(2); S—C — 1.783(2) Å и валентные углы: CPC — 105.37(10)—112.09(12)°.

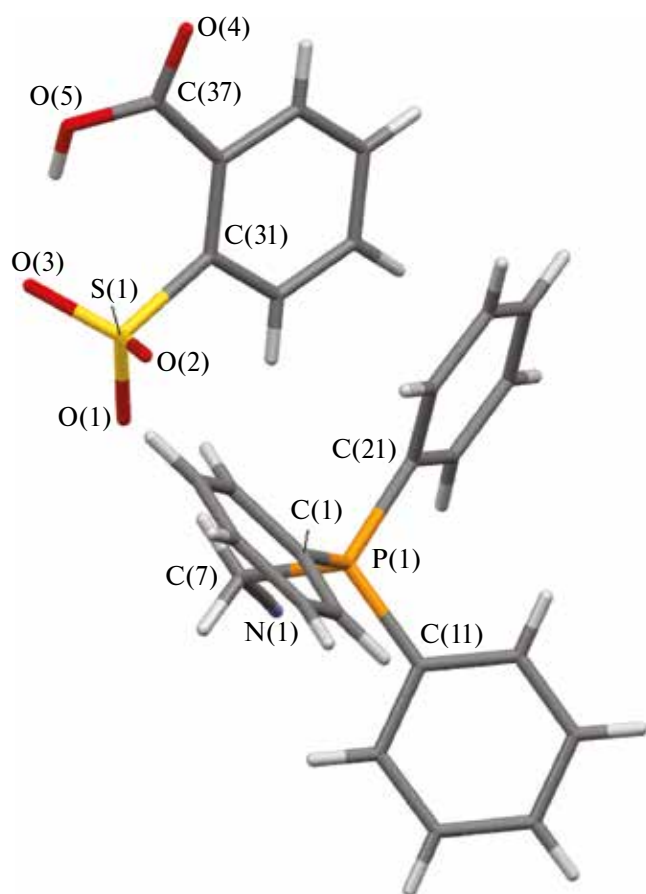


Рис. 2. Общий вид соединения II. Длины связей: P—C — 1.785(2)—1.833(2); S—O — 1.446(2)—1.464(2); S—C — 1.794(2) Å и валентные углы: CPC — 108.31(11)—112.09(10)°.

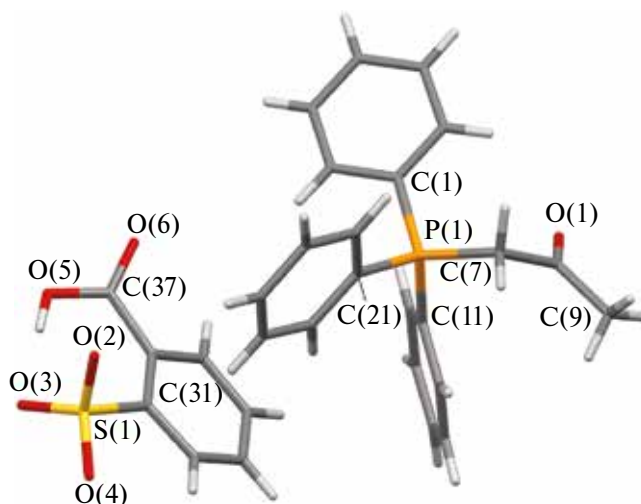


Рис. 3. Общий вид соединения III. Длины связей: P—C — 1.784(5)—1.795(5); S—O — 1.433(4)—1.457(5); S—C — 1.786(5) Å и валентные углы: CPC — 107.1(3)—112.6(3)°.

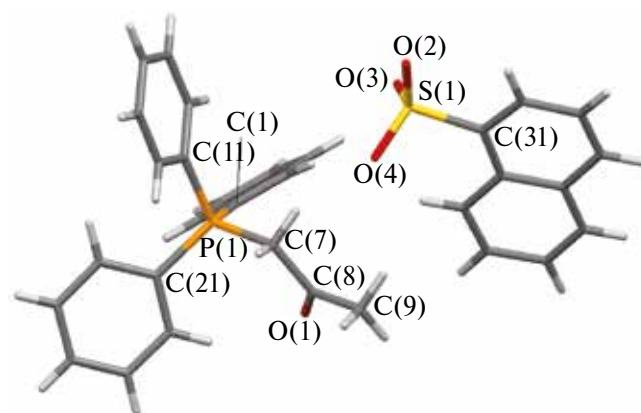


Рис. 4. Общий вид соединения IV. Длины связей: P—C — 1.782(2)—1.796(2); S—O — 1.433(2)—1.440(2) Å; S—C — 1.776(2) Å и валентные углы: CPC — 105.23(9)—112.20(9)°.

родные связи типа $S=O \cdots H-OC(O)$ (расстояния $H \cdots O$ — 1.75 и 1.76 Å в II и III соответственно). Благодаря наличию функциональных групп в алкильных заместителях при атоме фосфора в кристаллах I—III катионы объединены в димеры посредством слабых контактов $O \cdots H$ или $N \cdots H$: $O(1) \cdots H(14)-C(14)$ (2.53 Å) (I), $O(1) \cdots H(5)-C(5)$ (2.66 Å) (III), $N(3) \cdots H(26)-C(26)$ (2.63 Å) (II); в IV катионы благодаря таким контактам формируют цепи $O(1) \cdots H(14)-C(14)$ (2.57 Å). Структурная организация кристаллов I—IV обусловлена в основном множеством слабых водородных связей между катионами и анионами, например, $S=O \cdots H-C_{Ar}$ (2.29–2.70 Å), $C=O \cdots H-C$ (2.48 и 2.59 Å), $N \cdots H-C$ (2.62–2.68 Å).

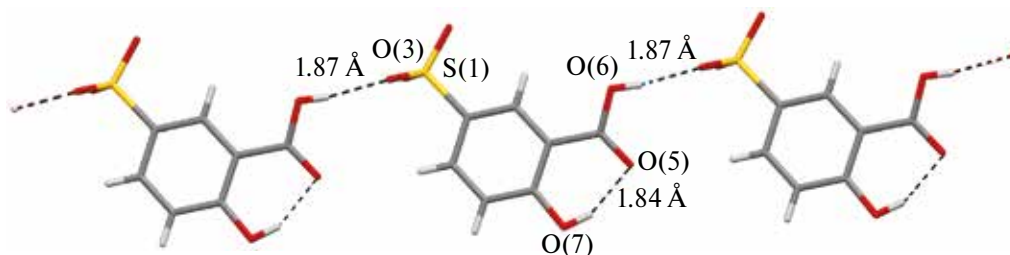


Рис. 5. Цепочка аренсульфонатных анионов в кристалле I.

В ИК-спектрах соединений I–IV наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1110–1120 см^{-1} , что характерно для солей фосфония, содержащих, по крайней мере, одну фенильную группу, связанную с атомом фосфора [25]. Колебания $\nu(\text{SO}_2)$ в сульфонатных группах характеризуются следующими частотами: 1157, 1022 (I), 1136, 1072 (II), 1136, 1000 (III) и 1161, 1007 см^{-1} (IV), что согласуется с данными, приведенными в [26]. Очень сильные полосы поглощения при 1651 в I, 1705 в II и 1717 см^{-1} в III характеризуют валентные колебания карбонильных групп. В ИК-спектрах соединений I–IV в области 3088–2860 см^{-1} наблюдаются слабые полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Me}}-\text{H}$ и $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$, а в ИК-спектре II также присутствует полоса при 2573 см^{-1} , характерная для группы $\text{C}\equiv\text{N}$ [25].

Таким образом, взаимодействием эквимольных количеств бромида алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в водно-ацетоновом растворе синтезированы новые соли $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (II), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (III), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1]$ (IV). По данным РСА, соединения I–IV имеют ионную структуру с тетраэдрическими катионами алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатными анионами. В кристалле I наблюдаются прочные водородные связи ($\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{OC}(\text{O})$ 1.87 Å), посредством которых аренсульфонатные анионы структурируются в цепочки. Структурная организация кристаллов I–IV формируется за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of Organophosphorus Compounds / Ed. Hartley F.R. John Wiley & Sons, Ltd. 1983. V. 3. 458 p.
2. Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 9119. <https://doi.org/10.1002/chem.201406370>
3. Werner T. // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 1469. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900211>
4. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J.M. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3040. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00448>
5. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 127. P. 192. <https://doi.org/10.1002/ange.201408760>
6. Luiz J.F., Spikes H. // Tribology Lett. 2020. V. 68. P. 75. <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01315-8>
7. Zhu Ch.-L., Zhang F.-G., Meng W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5869. <https://doi.org/10.1002/anie.201100283>
8. Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 69. P. 7590. <https://doi.org/10.1039/c3cc44118k>
9. Canac Y., Duhayon C., Chauvin R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 6313. <https://doi.org/10.1002/anie.200701490>
10. Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al. // Molecules. 2012. V. 17. № 3. P. 2567. <https://doi.org/10.3390/molecules17032567>
11. Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. V. 10. P. 489. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10050489>
12. Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R. et al. // Med. Chem. Res. 2021. V. 30. P. 925. <https://doi.org/10.1007/s00044-020-02674-6>
13. Sodano F., Rolando B., Spyraakis F. et al. // ChemMedChem. 2018. V. 13. P. 1238. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201800088>
14. Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6350. <https://doi.org/10.3390/molecules26216350>
15. Khasiyatullina N.R., Gubaidullin A.T., Shinkareva A.M. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2020. V. 69. P. 2140. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3012-3>
16. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121130. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121130>

17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2022. Т. 14. № 2. С. 41. <https://doi.org/10.14529/chem220205>
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 6. С. 885. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22060087>
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 10. С. 99532. https://doi.org/10.26902/JSC_id99532
20. Механошина Е.С. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2023. Т. 15. № 1. С. 31. <https://doi.org/10.14529/chem230103>
21. Механошина Е.С. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2023. Т. 15. № 2. С. 55. <https://doi.org/10.14529/chem230204>
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
24. OLEX2. A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / Eds. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
25. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Под ред. Б.Н. Тарасевича. М.: МГУ, 2012. 54 с.
26. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособие / Под ред. А.В. Васильева, Е.В. Гриненко, А.О. Щукина и др. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

Alkyltriphenylphosphonium Arenesulfonates: Synthesis and Structures

V. V. Sharutin¹, *, O. K. Sharutina¹, and E. S. Mekhanoshina¹

¹South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

*e-mail: sharutin50@mail.ru

The reactions of equimolar amounts of alkyltriphenylphosphonium bromide with arenesulfonic acids in an aqueous-acetone solution afford alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates [Ph₃PCH₂OMe][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (I), [Ph₃PCH₂CN][OSO₂C₆H₄(COOH)-2] (II), [Ph₃PCH₂C(O)Me][OSO₂C₆H₄(COOH-2)] (III), and [Ph₃PCH₂C(O)Me][OSO₂Naft-1] (IV). According to the X-ray diffraction (XRD) data, the crystals of compounds I–IV have ionic structures with tetrahedral alkyltriphenylphosphonium cations (P–C 1.7820(19)–1.8330(20) Å, CPC 05.37(10)°–112.09(12)°) and arenesulfonate anions. The crystal of compound I contains hydrogen bonds (S=O···H–OC(O) 1.87 Å) linking the arenesulfonate anions into chains. The structural organization of the crystals of compounds I–IV is mainly formed due to numerous weak hydrogen bonds between the cations and anions, for instance, S=O···H–Car (2.29–2.70 Å), C=O···H–C (2.48 and 2.59 Å), and N···H–C (2.62–2.68 Å).

Keywords: alkyltriphenylphosphonium arenesulfonate, synthesis, structure, XRD

REFERENCES

1. The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Hartley, F.R., Ed., New York: Wiley, 1983, vol. 3.
2. Moritz, R., Wagner, M., Schollmeyer, D., et al., Chem.-Eur. J., 2015, vol. 21, p. 9119. <https://doi.org/10.1002/chem.201406370>
3. Werner, T., Adv. Synth. Catal., 2009, vol. 351, p. 1469. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900211>
4. Cordovilla, C., Bartolome, C., Martinez-Ilarduya, J.M., et al., ACS Catal., 2015, vol. 5, p. 3040. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00448>
5. Chong, C.C., Hirao, H., and Kinjo, R., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2015, vol. 127, p. 192. <https://doi.org/10.1002/ange.201408760>
6. Luiz, J.F. and Spikes, H., Tribology Lett., 2020, vol. 68, p. 75. <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01315-8>
7. Zhu, Ch.-L., Zhang, F.-G., Meng, W., et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2011, vol. 50, p. 5869. <https://doi.org/10.1002/anie.201100283>
8. Cassity, C.G., Mirjafari, A., Mobarrez, N., et al., Chem. Commun., 2013, vol. 49, no. 69, p. 7590. <https://doi.org/10.1039/c3cc44118k>
9. Canac, Y., Duhayon, C., and Chauvin, R., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2007, vol. 46, p. 6313. <https://doi.org/10.1002/anie.200701490>
10. Milenkovic, M., Warzajtis, B., Rychlewska, U., et al., Molecules, 2012, vol. 17, no. 3, p. 2567. <https://doi.org/10.3390/molecules17032567>
11. Pavlova, J.A., Khairullina, Z.Z., Tereshchenkov, A.G., et al., Antibiotics, 2021, vol. 10, p. 489. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10050489>
12. Tsepaeva, O.V., Salikhova, T.I., Grigor'eva, L.R., et al., Med. Chem. Res., 2021, vol. 30, p. 925. <https://doi.org/10.1007/s00044-020-02674-6>
13. Sodano, F., Rolando, B., Spyraakis, F., et al., ChemMedChem, 2018, vol. 13, p. 1238. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201800088>

14. Mironov, V.F., Nemtarev, A.V., Tsepaeva, O.V., et al., *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 6350.
<https://doi.org/10.3390/molecules26216350>
15. Khasiyatullina, N.R., Gubaidullin, A.T., Shinkareva, A.M., et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, p. 2140.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-3012-3>
16. Romanov, S., Aksunova, A., Bakhtiyarova, Y., et al., *J. Organomet. Chem.*, 2020, vol. 910, p. 121130.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121130>
17. Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., and Mekhanoshina, E.S., *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2022, vol. 14, no. 2, p. 41.
18. Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., and Mekhanoshina, E.S., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, vol. 92, no. 6, p. 969.
19. Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., and Mekhanoshina, E.S., *J. Struct. Chem.*, 2022, vol. 63, no. 10, p. 1629.
20. Mekhanoshina, E.S., *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2023, vol. 15, no. 1, p. 31.
21. Mekhanoshina, E.S., *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2023, vol. 15, no. 2, p. 55.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System, Madison: Bruker AXS Inc., 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Madison: Bruker AXS Inc., 1998.
24. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, p. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
25. Tarasevich, B.N., *ИК-спектры основных классов органических соединений* (IR Spectra of Main Classes of Organic Compounds), Tarasevich, B.N., Ed., Moscow: MGU, 2012.
26. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособие* (Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds. Study Guide), Vasil'ev, A.V., Grinenko, E.V., Shchukin, A.O., et al., Eds., St.-Petersburg: SPbGLTA, 2007.