

# НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АРЕНСУЛЬФОНАТОВ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНΙΑ $[\text{Ph}_3\text{PR}^1][\text{OSO}_2\text{R}^2]$

© 2022 г. В. В. Шарутин<sup>а,\*</sup>, О. К. Шарутина<sup>а</sup>, Е. С. Механошина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,  
пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия  
\*e-mail: sharutin50@mail.ru*

Поступило в редакцию 22 февраля 2022 г.

После доработки 18 марта 2022 г.

Принято к печати 24 марта 2022 г.

Взаимодействие эквимольных количеств хлоридов тетраорганилфосфония с нафталин-1-сульфоновой, 2,5-дихлорбензолсульфоновой, 2,4-динитробензолсульфоновой и 1-гидрокси-2,4-динитро-нафталин-7-сульфоновой кислотами в воде приводит к аренсульфонатам тетраорганилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PR}^1][\text{OSO}_2\text{R}^2]$ , особенности строения которых установлены методом РСА. В катионах атомы фосфора имеют искаженную тетраэдрическую координацию, аренсульфонатные анионы имеют обычную геометрию с тетраэдрическим атомом серы.

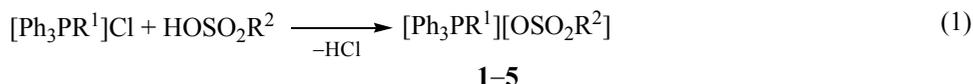
**Ключевые слова:** аренсульфонат тетраорганилфосфония, рентгеноструктурные исследования

**DOI:** 10.31857/S0044460X22060087, **EDN:** CMOWNN

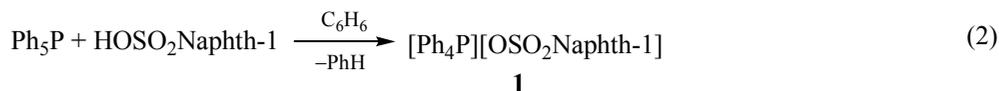
Органические соединения фосфора применяются в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов, гербицидов, пластификаторов, ионитов, присадок к бензинам и смазочным маслам [1]. Они нашли также применение в синтетической органической химии, например, при получении олефинов по Виттигу [2] или в синтезе элементоорганических соединений [3]. Сообщалось о перспективах практического применения некоторых фосфорорганических соединений в качестве катализаторов гидрофункционализации непредельных субстратов [4], реагентов для *транс*-металлирования [5] и метатезиса  $\sigma$ -связей [6]. Из производных пятивалентного фосфора наиболее изучены соли тетраорганилфосфония, которые обычно получают окислительным присоединением к трифенилфосфину галогенарена в присутствии хлористого алюминия [1] либо при взаимодействии пентафенилфосфора с кислотами [7–9]. Описан синтез и структурно охарактеризованы некоторые органосульфонаты тетрафенил-

фосфония [10–16]. Кристаллические соединения получали при выдерживании смеси галогенидов тетрафенилфосфония и аренсульфоновой кислоты в различных растворителях (метаноле, ацетонитриле, ацетоне, бензоле, диэтиловом эфире, ДМФА, ТГФ). Большинство реакций проводили при нагревании, выходы не превышали 78%. Однако примеры получения аренсульфонатов органилтрифенилфосфония отсутствуют.

Нами получены и структурно охарактеризованы аренсульфонаты органилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PR}^1][\text{OSO}_2\text{R}^2]$  **1–5**. Соединения **1–5** получены по реакции (1) при смешивании водных растворов хлоридов органилтрифенилфосфония и соответствующей аренсульфоновой кислоты. При медленном испарении воды происходило образование устойчивых на воздухе прозрачных кристаллов, хорошо растворимых в хлороформе, аренах, тетрагидрофуране, ацетонитриле, этаноле, четыреххлористом углероде и плохо – в воде при комнатной температуре. Соединение **1** получено также с выходом 93% из пентафенилфосфора



$\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = 1\text{-Naphth}$  (1);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = 2,5\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  (2),  $1\text{-OH-2,4-(NO}_2)_2\text{-C}_{10}\text{H}_5$  (3);  $\text{R}^1 = c\text{-C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = 2,5\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  (4);  $\text{R}^1 = 2\text{-OH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$  (5).



и нафталин-1-сульфоновой кислоты в бензоле по реакции (2) [8].

В ИК спектрах соединений **1–5** наблюдаются характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов в области 1587–1481  $\text{cm}^{-1}$ . Валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$  соответствуют полосы поглощения средней интенсивности при 3082–3051  $\text{cm}^{-1}$ , внеплоскостным деформационным колебаниям этих связей – полосы при 866–804  $\text{cm}^{-1}$ , плоскостным деформационным колебаниям – полосы при 1117–1107  $\text{cm}^{-1}$ . Характерные полосы поглощения при 1265–1225  $\text{cm}^{-1}$  (высокой интенсивности) и при 1082–1043  $\text{cm}^{-1}$  (средней интенсивности) относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы  $\text{SO}_3$ . Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей  $\text{S-O}$ , расположены при 691–681  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивные полосы поглощения в области 534–522  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S}$ , полосы высокой интенсивности при 746–721  $\text{cm}^{-1}$  – к валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-P}$ . В ИК спектрах комплексов **3**, **5** асимметричным колебаниям группы  $\text{NO}_2$  соответствуют интенсивные полосы поглощения при 1528, 1514  $\text{cm}^{-1}$ , симметричным колебаниям – полосы при 1348 и 1341  $\text{cm}^{-1}$ . Колебания связей  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Cl}$  в спектрах соединений **2**, **4** проявляются полосами сильной интенсивности при 750 и 748  $\text{cm}^{-1}$ .

В ИК спектрах соединений **2**, **3** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний метильных групп при 2995, 2980  $\text{cm}^{-1}$  (асимметричные колебания) и 2911, 2910  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные колебания). Деформационным колебаниям метильных групп  $\text{P-CH}_3$  соответствуют полосы при 1310 и 1315  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах комплексов **3**, **5** валентным

колебаниям гидроксильных групп соответствуют широкие полосы при 3213 и 3211  $\text{cm}^{-1}$  [17].

По данным PCA (табл. 1, 2), кристаллы соединений **1–5** образованы катионами органилтрифенилфосфония и аренсульфонат-анионами (рис. 1–5). Комплексы **1** и **4** кристаллизуются в виде гидратов  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OSO}_2\text{Naphth-1}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ph}_3\text{P-}c\text{-C}_3\text{H}_5][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,5}] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . В кристалле соединения **4** присутствуют по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов.

Катионы органилтрифенилфосфония в структурах **1–5** имеют незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Длины связей  $\text{P-C}$  находятся в диапазоне 1.766(3)–1.817(3) Å: 1.759(5)–1.793(5) Å (**1**), 1.789(3)–1.796(3) Å (**2**), 1.785(5)–1.807(6) Å (**3**), 1.766(3)–1.796(3) Å (**4**), 1.794(3)–1.817(3) Å (**5**), – что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (1.83 Å) [18]. Валентные углы  $\text{CPC}$  принимают значения: 106.3(2)–111.4(2)° (**1**), 108.49(14)–110.56(15)° (**2**), 108.3(2)–110.2(2)° (**3**), 107.55(14)–110.86(15)° (**4**), 107.02(15)–111.64(15)° (**5**).

В аренсульфонат-анионах соединений **1–5** связи  $\text{S-O}$  практически одинаковы, что свидетельствует о равномерном распределении электронной плотности в группах  $\text{SO}_3$ . Расстояния  $\text{S-O}$  изменяются в интервале 1.390(3)–1.472(3) Å: 1.418(4)–1.438(3) Å (**1**), 1.427(3)–1.447(3) Å (**2**), 1.436(4)–1.472(3) Å (**3**), 1.421(3)–1.459(3) Å (**4**), 1.390(3)–1.440(3) Å (**5**). Расстояния  $\text{S-C}$  близки между собой и лежат в пределах 1.762(4)–1.793(3) Å.

Валентные углы  $\text{OSC}$  в сульфонатных группах [103.1(2)–106.83(15)°] меньше углов  $\text{OSO}$  [110.8(2)–117.7(2)°], что согласуется с теорией отталкивания электронных пар валентных оболочек [19].

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–5

Параметр	1	2	3	4	5
<i>M</i>	582.62	503.35	590.52	1076.78	616.56
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	10.67(3)	9.040(5)	9.65(2)	19.066(13)	8.294(8)
<i>b</i> , Å	11.45(3)	12.836(8)	11.47(2)	13.625(10)	25.23(3)
<i>c</i> , Å	13.10(3)	21.075(13)	13.46(3)	22.042(15)	27.41(2)
α, град	65.87(10)	90.00	111.29(13)	90.00	90.00
β, град	83.98(13)	90.32(3)	97.6(2)	114.87(2)	90.00
γ, град	77.42(15)	90.00	94.08(14)	90.00	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1425(6)	2446(3)	1365(5)	5195(6)	5734(9)
<i>Z</i>	2	4	2	4	8
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.357	1.367	1.437	1.377	1.426
μ, мм <sup>-1</sup>	0.213	0.441	0.233	0.422	0.225
<i>F</i> (000)	612.0	1040.0	612.0	2232.0	2552.0
Размер кристалла, мм	0.31 × 0.3 × 0.13	0.5 × 0.21 × 0.2	0.5 × 0.19 × 0.09	0.5 × 0.12 × 0.08	0.4 × 0.3 × 0.05
Область сбора данных по 2θ, град	6.38 – 58.54	5.84 – 56.72	5.94 – 57.4	6.26 – 56.58	5.96 – 56.88
Интервалы индексов отражений	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	–33 ≤ <i>k</i> ≤ 33
	–17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–27 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–36 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Измерено отражений	39086	89320	41453	106282	99286
Независимых отражений	7378 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.1755)	6055 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0552)	6811 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0976)	12804 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.1090)	7172 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.1359)
Переменных уточнения	376	290	372	625	388
<i>GOOF</i>	1.003	1.049	1.017	1.007	1.037
<i>R</i> -Факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0511, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1226	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0623, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1846	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0578, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1267	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0533, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1196	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0637, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1375
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.1615, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1504	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0803, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.2011	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.1183, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1500	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.1158, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1449	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.1341, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1686
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.33/–0.55	2.32/–0.56	0.33/–0.35	0.78/–0.35	0,67/–0.44

В аренсульфонатном анионе соединения 5 плоскость *n*-нитрогруппы практически совпадает со средней плоскостью ароматического кольца (соответствующий двугранный угол 4.05°), нитрогруппа в *орто*-положении развернута относительно плоскости кольца на 34.42°. Расстояния N–O [1.170(5), 1.212(4) Å] в *о*-нитрогруппе более ко-

роткие, чем в *n*-нитрогруппе [1.223(5), 1.226(4) Å], что, возможно, связано с сопряжением при малом отклонении *n*-нитрогруппы от плоскости аренового цикла. В сульфонат-анионе соединения 3 плоскости нитрогрупп незначительно отклоняются от плоскости нафталинового цикла [14.96° (2-NO<sub>2</sub>), 8.67° (4-NO<sub>2</sub>)].

**Таблица 2.** Основные длины связей и валентные углы в молекулах соединений **1–5**

Связь	Длина, Å	Угол	ω, град	Связь	Длина, Å	Угол	ω, град
<b>1</b>							
S <sup>1</sup> –O <sup>1</sup>	1.438(4)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	113.47(19)	P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.783(4)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	106.3(2)
S <sup>1</sup> –O <sup>2</sup>	1.436(4)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	111.8(2)	P <sup>1</sup> –C <sup>31</sup>	1.793(5)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	109.85(18)
S <sup>1</sup> –O <sup>3</sup>	1.418(4)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	111.88(19)	C <sup>31</sup> –C <sup>32</sup>	1.382(5)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	110.69(19)
S <sup>1</sup> –C <sup>41</sup>	1.762(4)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> C <sup>41</sup>	106.3(2)	C <sup>41</sup> –C <sup>42</sup>	1.354(4)	C <sup>11</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	111.4(2)
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.759(5)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> C <sup>41</sup>	106.47(19)	C <sup>49</sup> –C <sup>50</sup>	1.399(4)	C <sup>21</sup> P <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	108.3(2)
P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.770(5)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> C <sup>41</sup>	106.43(17)				
<b>2</b>							
S <sup>1</sup> –O <sup>1</sup>	1.429(2)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	112.52(19)	P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.789(3)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>7</sup>	108.49(14)
S <sup>1</sup> –O <sup>2</sup>	1.447(3)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	113.63(19)	P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.796(3)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	108.83(13)
S <sup>1</sup> –O <sup>3</sup>	1.427(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	113.6(2)	C <sup>4</sup> –C <sup>5</sup>	1.374(5)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	109.63(13)
S <sup>1</sup> –C <sup>31</sup>	1.803(3)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	105.35(14)	C <sup>11</sup> –C <sup>32</sup>	1.736(4)	C <sup>7</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	109.95(14)
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.790(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	103.85(15)	C <sup>12</sup> –C <sup>35</sup>	1.755(4)	C <sup>11</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	109.36(12)
P <sup>1</sup> –C <sup>7</sup>	1.789(3)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	106.83(15)				
<b>3</b>							
S <sup>1</sup> –O <sup>1</sup>	1.472(3)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	112.0(2)	P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.807(6)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>7</sup>	109.2(2)
S <sup>1</sup> –O <sup>2</sup>	1.437(5)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	111.5(2)	P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.785(5)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	110.0(2)
S <sup>1</sup> –O <sup>3</sup>	1.436(4)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	116.4(2)	N <sup>1</sup> –O <sup>5</sup>	1.200(4)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	108.3(2)
S <sup>1</sup> –C <sup>31</sup>	1.765(5)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	103.1(2)	N <sup>1</sup> –C <sup>37</sup>	1.464(5)	C <sup>7</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	109.4(2)
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.796(5)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	106.7(2)	C <sup>34</sup> –O <sup>8</sup>	1.316(4)	C <sup>11</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	110.2(2)
P <sup>1</sup> –C <sup>7</sup>	1.786(4)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	105.99(19)	C <sup>31</sup> –C <sup>40</sup>	1.393(4)	O <sup>4</sup> N <sup>1</sup> C <sup>37</sup>	119.6(3)
<b>4</b>							
S <sup>1</sup> –O <sup>1</sup>	1.451(3)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	111.40(18)	S <sup>2</sup> –O <sup>6</sup>	1.421(3)	O <sup>4</sup> S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	111.56(17)
S <sup>1</sup> –O <sup>2</sup>	1.434(3)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	117.7(2)	S <sup>2</sup> –C <sup>71</sup>	1.805(3)	O <sup>4</sup> S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	113.59(19)
S <sup>1</sup> –O <sup>3</sup>	1.429(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	115.40(19)	P <sup>2</sup> –C <sup>31</sup>	1.792(3)	O <sup>5</sup> S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	115.11(18)
S <sup>1</sup> –C <sup>61</sup>	1.793(3)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> C <sup>61</sup>	103.54(15)	P <sup>2</sup> –C <sup>37</sup>	1.776(3)	O <sup>4</sup> S <sup>2</sup> C <sup>71</sup>	104.36(15)
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.796(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> C <sup>61</sup>	105.82(16)	P <sup>2</sup> –C <sup>41</sup>	1.794(3)	O <sup>5</sup> S <sup>2</sup> C <sup>71</sup>	105.61(13)
P <sup>1</sup> –C <sup>7</sup>	1.766(3)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> C <sup>61</sup>	105.76(14)	P <sup>2</sup> –C <sup>51</sup>	1.795(3)	O <sup>6</sup> S <sup>2</sup> C <sup>71</sup>	105.46(14)
P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.794(3)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>7</sup>	109.01(14)	Cl <sup>1</sup> –C <sup>62</sup>	1.733(3)	C <sup>31</sup> P <sup>2</sup> C <sup>37</sup>	110.86(15)
P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.795(3)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	110.57(13)	Cl <sup>2</sup> –C <sup>65</sup>	1.736(3)	C <sup>31</sup> P <sup>2</sup> C <sup>41</sup>	108.86(13)
S <sup>2</sup> –O <sup>4</sup>	1.459(2)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	110.25(13)	C <sup>4</sup> –C <sup>5</sup>	1.348(6)	C <sup>31</sup> P <sup>2</sup> C <sup>51</sup>	109.95(12)
S <sup>2</sup> –O <sup>5</sup>	1.442(3)	C <sup>7</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	109.36(14)	C <sup>7</sup> –C <sup>8</sup>	1.503(5)	C <sup>37</sup> P <sup>2</sup> C <sup>41</sup>	109.80(14)
<b>5</b>							
S <sup>1</sup> –O <sup>2</sup>	1.440(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	114.6(3)	P <sup>1</sup> –C <sup>37</sup>	1.817(3)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	110.00(14)
S <sup>1</sup> –O <sup>3</sup>	1.390(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> O <sup>4</sup>	110.8(2)	O <sup>1</sup> –C <sup>32</sup>	1.358(4)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>37</sup>	108.38(15)
S <sup>1</sup> –O <sup>4</sup>	1.415(3)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> O <sup>4</sup>	115.7(3)	N <sup>1</sup> –O <sup>5</sup>	1.170(5)	C <sup>11</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	107.02(15)
S <sup>1</sup> –C <sup>41</sup>	1.786(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> C <sup>41</sup>	105.01(18)	N <sup>1</sup> –C <sup>42</sup>	1.472(4)	C <sup>21</sup> P <sup>1</sup> C <sup>37</sup>	110.80(15)
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.796(3)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> C <sup>41</sup>	106.11(16)	C <sup>31</sup> –C <sup>37</sup>	1.503(4)	O <sup>5</sup> N <sup>1</sup> O <sup>6</sup>	124.3(4)
P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.794(3)	O <sup>4</sup> S <sup>1</sup> C <sup>41</sup>	103.26(17)	C <sup>41</sup> –C <sup>42</sup>	1.391(4)	O <sup>5</sup> N <sup>1</sup> C <sup>42</sup>	118.3(4)
P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.795(3)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	108.97(15)				

Катионы и анионы в молекулах **1**, **4**, **5** связаны слабыми водородными связями S=O⋯H(Ph) (2.33–2.62 Å). В соединениях **2**, **4** также присутствуют короткие контакты S=O⋯Cl(Ph) [3.110 Å (2), 3.190 Å (4)]. В кристалле соединения **3** образуются водородные связи N=O⋯H (2.69 Å).

В кристалле соединения **1** кристаллизационная вода связывает анионы между собой, и образуются циклы из двух анионов и двух молекул воды с расстояниями O⋯O 2.907–2.929 Å.

В структуре **4** одна молекула кристаллизационной воды связывает два сульфонат-аниона, длины

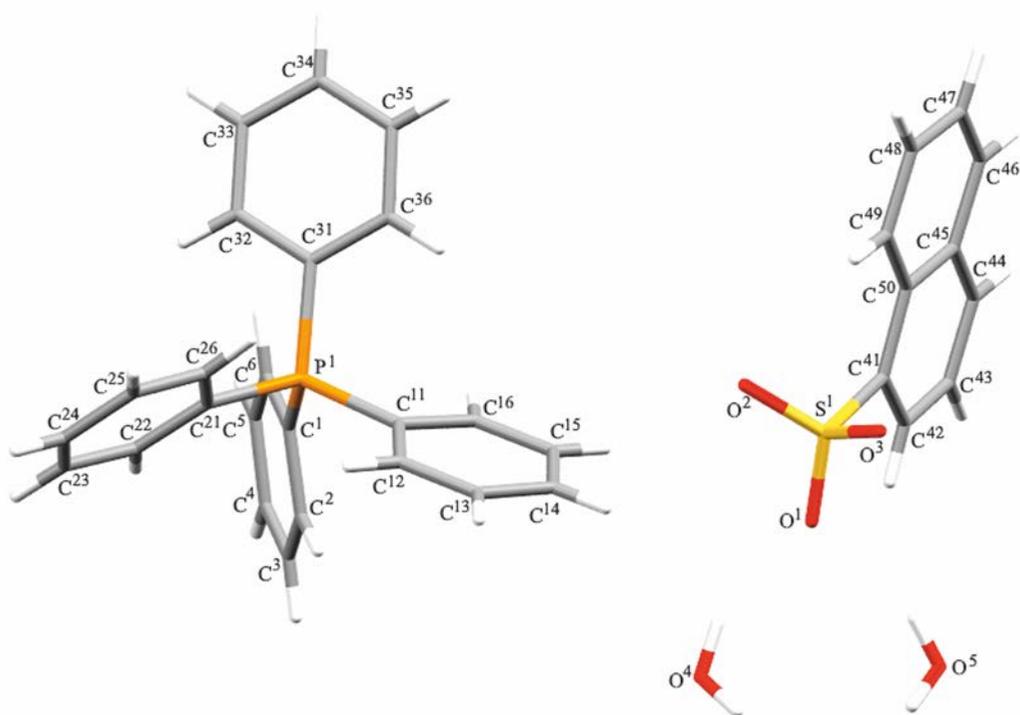


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 1 в кристалле.

водородных связей  $S=O \cdots H(O)$  1.99 и 2.05 Å. Подобное связывание наблюдается в кристаллах аренсульфонатов тетрафенилсурьмы и тетрафенилвисмута  $[Ph_4Sb][OSO_2R] \cdot H_2O$  [20],  $[Ph_4Bi][OSO_2R] \cdot H_2O$  [21].

Структурная организация в кристаллах соединений 1–5 обусловлена слабыми межмолекулярными контактами  $O \cdots H$  2.08–2.70 Å (1), 2.22–2.58 Å (2), 1.84–2.69 Å (3), 1.99–2.58 Å (4), 2.41–2.72 Å (5) (сумма ван-дер-ваальсовых атомов-партнеров 2.62 Å [22]).

Таким образом, взаимодействие галогенидов органилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в воде приводит к образованию ионных аренсульфонатов органилтрифенилфосфония с тетраэдрическими катионами органилтрифенилфосфония и аренсульфонатных анионов с тетраэдрическим атомом серы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu в таблетках KBr.

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по программам [23–25]. Структуры соединений 1–5 определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для не водородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–5 приведены в табл. 1 и 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2133545 (1), 2142927 (2), 2143405 (3), 2144369 (4), 2144041 (5)].

**Нафталин-1-сульфонат тетрафенилфосфония дигидрат (1).** Раствор хлорида тетрафенилфосфония (0.185 г, 0.500 ммоль) в 10 мл воды смешивали с 8 мл водного раствора нафталин-1-сульфоновой кислоты (0.104 г,

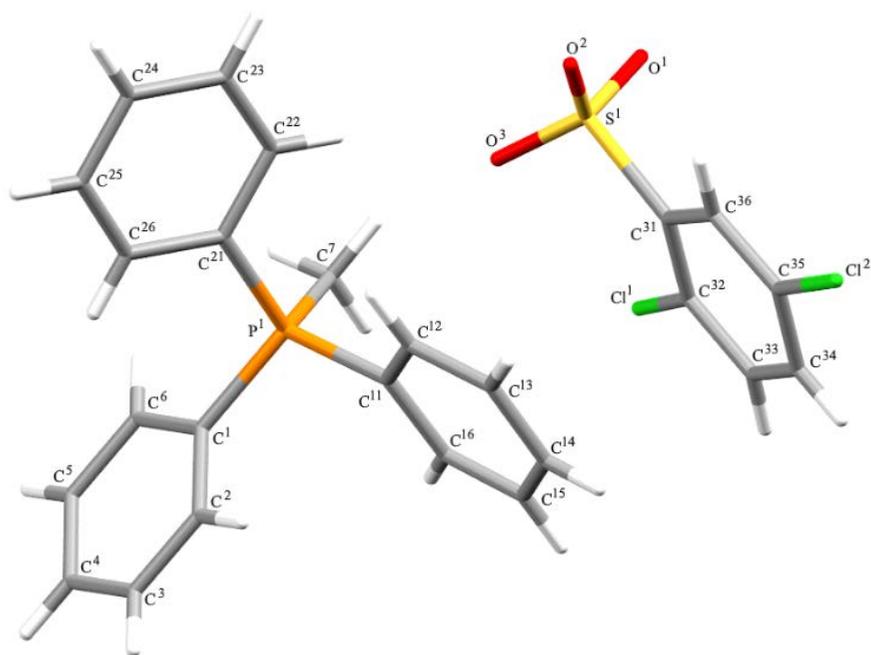


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения 2 в кристалле.

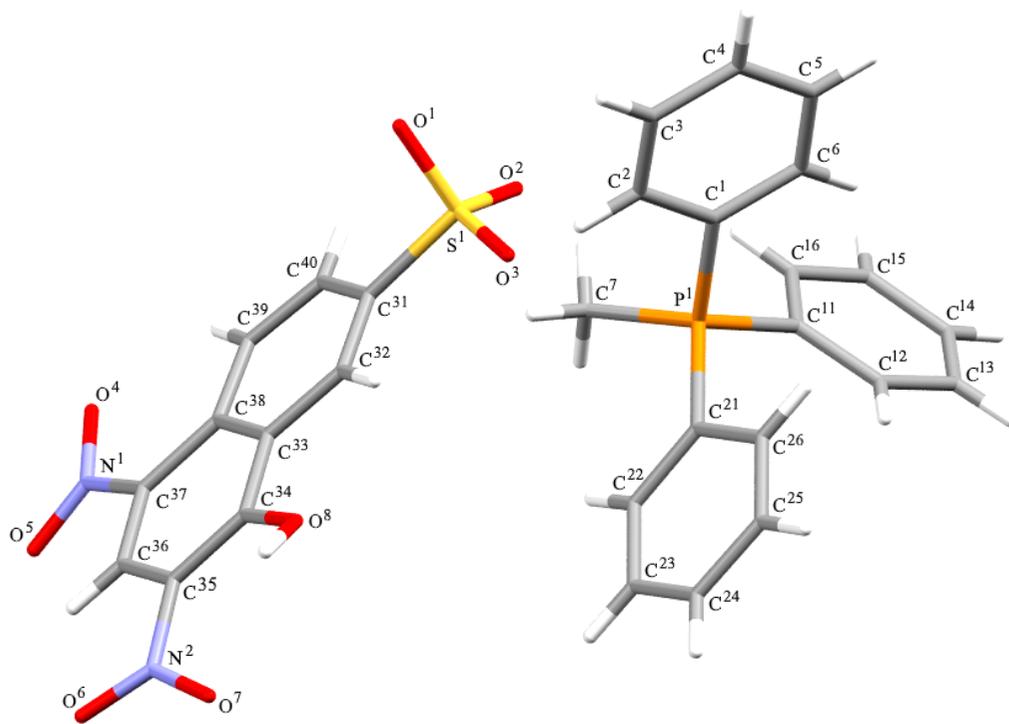


Рис. 3. Общий вид молекулы соединения 3 в кристалле.

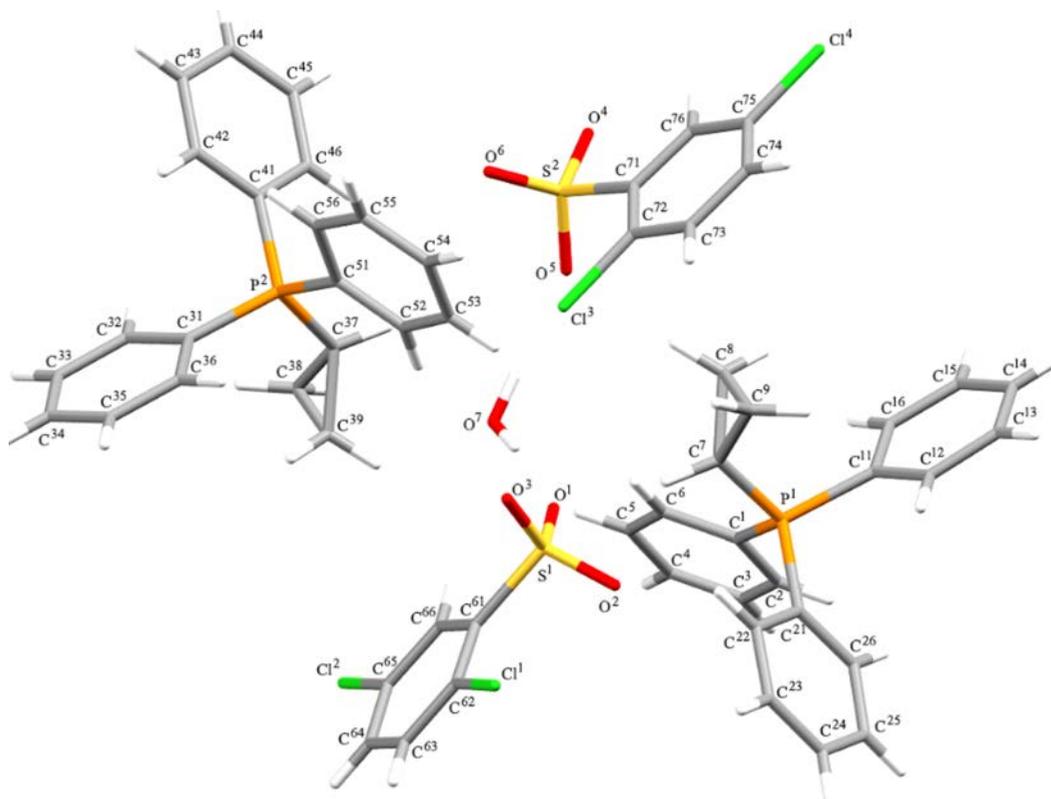


Рис. 4. Общий вид молекулы соединения 4 в кристалле.

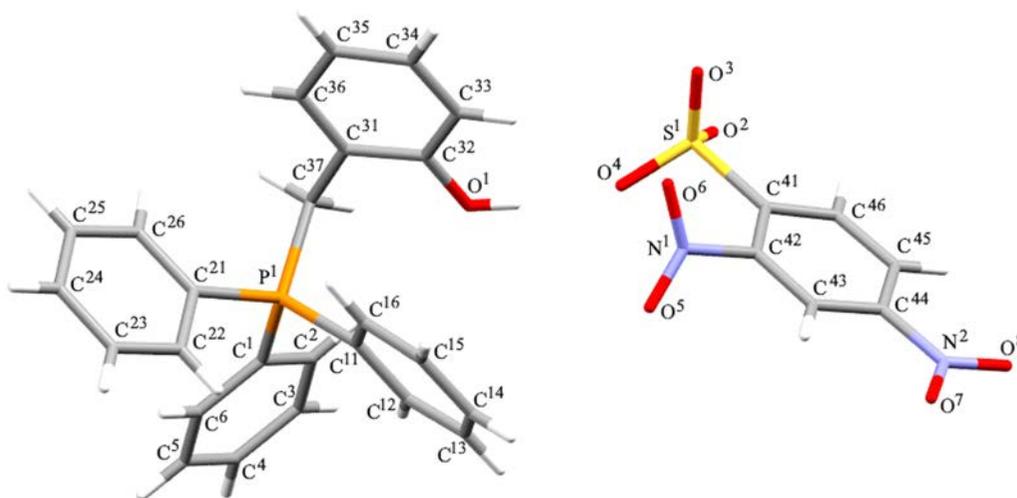


Рис. 5. Общий вид молекулы соединения 5 в кристалле.

0.500 ммоль). При медленном удалении растворителя выделялись бесцветные кристаллы, которые сушили на воздухе. Выход 0.260 г (95%), т. пл.

94°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3080, 3055, 3024, 1825, 1734, 1701, 1618, 1586, 1506, 1485, 1437, 1343, 1315, 1225, 1192, 1167, 1150, 1107, 1043, 997, 966,

866, 804, 777, 759, 723, 691, 611, 563, 527, 420. Найдено, %: С 69.87; Н 5.41.  $C_{34}H_{31}O_5PS$ . Вычислено, %: С 70.09; Н 5.36.

Соединения 2–5 синтезировали аналогично.

**2,5-Дихлорбензолсульфонат трифенилметилфосфония (2).** Выход 96%, бесцветные кристаллы, т. пл. 118°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3082, 3051, 3019, 2995, 2911, 1829, 1784, 1695, 1605, 1587, 1553, 1485, 1437, 1371, 1327, 1310, 1225, 1163, 1146, 1117, 1065, 1018, 995, 920, 897, 833, 810, 785, 748, 721, 681, 621, 590, 532, 492, 442. Найдено, %: С 59.54; Н 4.37.  $C_{25}H_{21}Cl_2O_3PS$ . Вычислено, %: С 59.66; Н 4.21.

**1-Гидрокси-2,4-динитронафталин-7-сульфонат трифенилметилфосфония (3).** Выход 96%, светло-коричневые кристаллы, т. пл. 119°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3211, 3061, 2980, 2910, 1824, 1618, 1605, 1580, 1514, 1489, 1402, 1341, 1315, 1265, 1240, 1182, 1128, 1115, 1082, 1020, 997, 945, 905, 837, 814, 781, 743, 719, 691, 638, 619, 586, 563, 534, 505, 478. Найдено, %: С 58.83; Н 3.99.  $C_{29}H_{23}N_2O_8PS$ . Вычислено, %: С 58.99; Н 3.93.

**Бис[2,5-дихлорбензолсульфонат трифенил(циклопропил)фосфония] гидрат (4).** Выход 96%, бесцветные кристаллы, т. пл. 85°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3082, 3057, 3005, 1830, 1780, 1645, 1586, 1557, 1483, 1439, 1373, 1315, 1300, 1236, 1215, 1167, 1146, 1115, 1063, 1017, 995, 895, 837, 812, 789, 750, 729, 690, 619, 590, 529, 498, 448. Найдено, %: С 59.96; Н 4.57.  $C_{54}H_{48}Cl_4O_7P_2S_2$ . Вычислено, %: С 60.24; Н 4.49.

**2,4-Динитробензолсульфонат трифенил(2-гидроксибензил)фосфония (5).** Выход 99%, желто-коричневые кристаллы, т. пл. 196°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3213, 3070, 3022, 1826, 1781, 1603, 1545, 1528, 1481, 1456, 1435, 1396, 1348, 1261, 1211, 1177, 1155, 1130, 1111, 1065, 1028, 997, 900, 866, 833, 821, 781, 746, 716, 689, 665, 634, 596, 557, 522, 501, 490, 451, 432. Найдено, %: С 60.34; Н 4.08.  $C_{31}H_{24}O_8PSN_2$ . Вычислено, %: С 60.49; Н 3.93.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шарутин Владимир Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2582-4893>

Механошина Евгения Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1524-7949>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурдела Д., Вьлчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
2. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия. М.: Химия, 1983. Т. 5. 720 с.
3. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovyeva T.I., Sharutin V.V. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 99. N 1. P. 93. doi 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
4. Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 6621. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00203
5. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Illarduya J.M., Espinet P. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. P. 3040. doi 10.1021/acscatal.5b00448
6. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 127. P. 192. doi 10.1002/ange.201408760
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Рыбакова А.В., Губанова Ю.О. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 8. С. 1308. doi 10.1134/S0044460X18080139; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 8. P. 1308. doi 10.1134/S0044460X18080139
8. Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V. // Bull. South Ural State Univ., Ser. Chem. 2018. Vol. 10. N 2. P. 48. doi 10.14529/chem180206
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 4. doi 10.6060/ivkkt.20196202.5823
10. Akutsu H., Masaki K., Mori K., Yamada J., Nakatsuji S. // Polyhedron. 2005. Vol. 24. P. 2126. doi 10.1016/j.poly.2005.03.023
11. Galpothdeniya W.I.S., Fronczek F.R., Cong M., Bhattarai N., Siraj N., Warner I.M. // J. Mater. Chem. (B). 2016. Vol. 4. P. 1414. doi 10.1039/C5TB02038G
12. Akutsu H., Yamada J., Nakatsuji S., Turner S.S. // Cryst. Eng. Commun. 2009. Vol. 11. P. 2588. doi 10.1039/b909519e
13. Onoda A., Yamada Y., Doi M., Okamura T., Ueyama N. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. N 3. P. 516. doi 10.1021/ic0003067
14. Akutsu H., Ishihara K., Ito S., Nishiyama F., Yamada J., Nakatsuji S., Turner S.S., Nakazawa Y. // Polyhedron. 2017. Vol. 136. P. 23. doi 10.1016/j.poly.2017.02.001
15. Camerel F., Le Helloco G., Guizouarn T., Jeannin O., Fourmigue M., Frackowiak A., Olejniczak I., Swietlik R., Marino A., Collet E., Toupet L., Auban-Senzier P., Canadell E. // Cryst. Growth Des. 2013. Vol. 13. N 11. P. 5135. doi 10.1021/cg401416h

16. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E., Piro O.E. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2002. Bd 628. S. 1979. doi 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V
17. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
18. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E., Reves M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. // *Dalton Trans.* 2008. N 21. P. 2832. doi 10.1039/B801115J
19. Гиллеспи Р., Харгиттау И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 75 с.
20. Ruther R., Huber F., Preut H. // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 295. N 1. P. 21.
21. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К., Шарутина О.К., Попов Д.Ю. // *Коорд. хим.* 2003. Т. 29. № 7. С. 502.
22. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2009. Vol. 113. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556
23. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
24. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison: (WI, USA), 1998.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

## A New Method for the Synthesis of Tetraorganylphosphonium Arenesulfonates [Ph<sub>3</sub>PR<sup>1</sup>][OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>]

V. V. Sharutin<sup>a,\*</sup>, O. K. Sharutina<sup>a</sup>, and E. S. Mekhanoshina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> National Research South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia

\*e-mail: sharutin50@mail.ru

Received February 22, 2022; revised March 18, 2022; accepted March 24, 2022

Reactions of equimolar amounts of tetraorganylphosphonium chlorides with naphthalene-1-sulfonic, 2,5-dichlorobenzenesulfonic, 2,4-dinitrobenzenesulfonic and 1-hydroxy-2,4-dinitronaphthalene-7-sulfonic acids in water lead to the formation of tetraorganylphosphonium arenesulfonates [Ph<sub>3</sub>PR<sup>1</sup>][OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>]. In cations, phosphorus atoms have distorted tetrahedral coordination, arenesulfonate anions have a regular geometry with a tetrahedral sulfur atom.

**Keywords:** tetraorganylphosphonium arenesulfonate, single crystal X-ray diffraction studies