

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{AgBr}_2]$ И $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}][\text{AgCl}_2]$: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Д.П. Шевченко, А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин, И.Н. Назаров
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием бромида и хлорида серебра с соответствующими галогенидами 3-бромпропилтрифенилфосфония и гидроксиметилтрифенилфосфония синтезированы комплексы $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{AgBr}_2]$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}][\text{AgCl}_2]$ (**2**). Строение соединения **1** впервые установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, дибромаргентат 3-бромпропилтрифенилфосфония (**1**) $[\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PBr}_3\text{Ag}]$, $M = 651,95$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 9,82(2) \text{ \AA}$, $b = 17,29(4) \text{ \AA}$, $c = 13,42(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 91,87(7)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 2277(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho(\text{выч.}) = 1,902 \text{ г/см}^3$; обл. сбора по 2θ : $5,74\text{--}57,1^\circ$; $-13 \leq h \leq 13$, $-23 \leq k \leq 22$, $-17 \leq l \leq 17$; всего отражений 73005; независимых отражений 5681 ($R_{\text{int}} = 0,2104$); $GOOF = 1,094$; R -фактор 15,06 %] имеет ионное строение и состоит из 3-бромпропилтрифенилфосфониевого катиона с практически неискаженной тетраэдрической координацией атома фосфора (углы СРС изменяются в пределах $107,7(6)\text{--}112,8(6)^\circ$; расстояния Р–С составляют $1,767(13)\text{--}1,793(13) \text{ \AA}$) и линейного дибромаргентатного аниона (угол BrAgBr составляет $177,97(14)^\circ$; расстояния $\text{Ag}(1)\text{--Br}(1)$ и $\text{Ag}(1)\text{--Br}(2)$ равны $2,504(6)$ и $2,551(6) \text{ \AA}$ соответственно). Структурная организация в кристалле **1** обусловлена межмолекулярными водородными связями $\text{C--H}\cdots\text{Br--Ag}$ ($2,98 \text{ \AA}$), а также слабыми контактами $\text{C--Br}\cdots\text{P}$, с расстояниями от атома брома до ближайшего атома углерода, до плоскости и до центра фенильного кольца равными $3,47 \text{ \AA}$, $3,42 \text{ \AA}$ и $3,53 \text{ \AA}$ соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитрата **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2174357; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бромид 3-бромпропилтрифенилфосфония, хлорид гидроксиметилтрифенилфосфония, бромид серебра, хлорид серебра, синтез, строение

Введение

Галогенидные комплексы серебра представляют собой достаточно широкий класс соединений и обладают различными потенциально применимыми физико-химическими свойствами, такими как люминесценция [1–5], кристаллическая пористость [5–7], фотокаталитическая активность [8–10], хеморезистивность [11], высокая ионная проводимость в твердом состоянии [12] и проч. Кроме того, давно известно, что ионные и комплексные формы серебра способны проявлять противомикробную активность [13], поэтому, наряду с другими соединениями металлов 11 группы, рассматриваются в качестве потенциальных терапевтических агентов. Однако не только полезные физико-химические и биологические свойства галогенидных комплексов серебра привлекают исследователей. Интерес также вызывает огромное разнообразие кристаллических мотивов, которые образуют данные комплексы, благодаря склонности отдельных AgHal -фрагментов ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) к ассоциации в олиго- и полиядерные ансамбли. Так, в ряде работ были описаны некоторые факторы, способные влиять на дизайн итоговой кристаллической структуры комплексов с $[\text{Ag}_n\text{Hal}_m]$ -содержащими анионами. Также в работе [10] приводятся сравнительные данные по термической стабильности и устойчивости к гидролизу некоторых таких соединений в зависимости от строения противоиона.

С целью расширения экспериментального материала по строению галогенидных комплексов серебра с органилтрифенилфосфониевыми катионами в настоящей работе нами описан синтез соединений $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{AgBr}_2]$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}][\text{AgCl}_2]$ (**2**); для комплекса **1** приведены полученные методом РСА данные по его строению.

Экспериментальная часть

Синтез дибромаргентата 3-бромпропилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{AgBr}_2]$ (1). К раствору 50 мг (0,27 ммоль) бромида серебра в 4 мл смеси НВг/ДМСО (1:1 объемн.) прибавляли при перемешивании 124 мг (0,27 ммоль) бромида 3-бромпропилтрифенилфосфония и оставляли реакционную смесь в темноте. После испарения растворителя получили 146 мг (84 %) оранжевых кристаллов с т. пл. 142 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3065, 3051, 3034, 2928, 2903, 2853, 1585, 1483, 1437, 1398, 1339, 1319, 1302, 1240, 1173, 1113, 1105, 995, 986, 934, 856, 843, 785, 758, 748, 737, 723, 710, 689, 563, 530, 507, 492, 453.

Синтез тетракис(трифенилфосфин- μ^3 -хлорсеребра) $[\text{Ph}_3\text{PAgCl}]_4$ (2). К раствору 50 мг (0,35 ммоль) хлорида серебра в 10 мл раствора вода/ NH_3 (30 %) прибавляли при перемешивании 114 мг (0,35 ммоль) хлорида гидроксиметилтрифенилфосфония и оставляли реакционную смесь в темноте. После испарения растворителя получили 101 мг (71 %) неокрашенных кристаллов с т. пл. 272 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3047, 1953, 1899, 1807, 1585, 1570, 1477, 1433, 1328, 1311, 1286, 1269, 1184, 1157, 1070, 1026, 997, 970, 920, 854, 752, 744, 705, 692, 617, 514, 499, 435.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с КВг (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ кристалла **1** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [14]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [15] и OLEX2 [16]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	1
Формула	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PBr}_3\text{Ag}$
M	651,95
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
a , \AA	9,82(2)
b , \AA	17,29(4)
c , \AA	13,42(3)
α , град.	90,00
β , град.	91,87(7)
γ , град.	90,00
V , \AA^3	2277(8)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,902
μ , мм^{-1}	6,224
$F(000)$	1256,0
Форма кристалла (размер, мм)	$0,52 \times 0,18 \times 0,11$
Область сбора данных по 2θ , град.	5,74–57,1
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -23 \leq k \leq 22, -17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	73005
Независимых отражений (R_{int})	5681 (0,2104)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5681
Переменных уточнения	235
$GOOF$	1,094
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1506, wR_2 = 0,3927$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2072, wR_2 = 0,4241$
Остат. эл. плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$	-3,25/2,04

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω, град.	
Ag(1)–Br(1)	2,504(6)	Br(1)Ag(1)Br(2)	177,97(14)
Ag(1)–Br(2)	2,551(6)	C(1)P(1)C(7)	107,7(6)
P(1)–C(1)	1,768(14)	C(1)P(1)C(11)	109,7(6)
P(1)–C(11)	1,767(13)	C(1)P(1)C(21)	107,9(7)
P(1)–C(21)	1,783(14)	C(11)P(1)C(7)	107,9(7)
P(1)–C(7)	1,793(13)	C(11)P(1)C(21)	112,8(6)
C(9)–Br(3)	1,947(19)	C(21)P(1)C(7)	110,8(7)
C(8)–C(9)	1,49(2)	C(8)C(9)Br(3)	112,3(12)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2174357; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

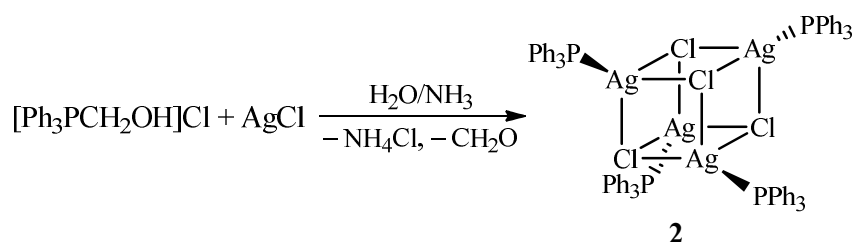
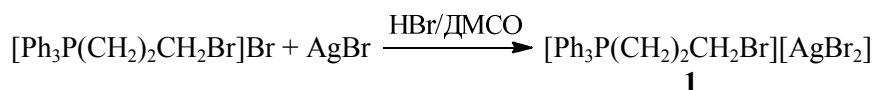
Обсуждение результатов

Методика синтеза различных галогенаргентатных комплексов с тетраорганилфосфониевыми катионами обсуждалась в ряде работ как зарубежных, так и отечественных авторов. Помимо светочувствительности исходных галогенидов серебра, ключевой проблемой также является их исключительно плохая растворимость: в качестве растворителей обычно используются ацетонитрил [17–19] или ДМСО [20–24], однако полное растворение реагентов обычно занимает значительное количество времени (от нескольких часов до нескольких дней). ДМСО, в свою очередь, является еще и достаточно малолетучим, что также увеличивает промежуток времени до образования кристаллов.

В настоящей работе нами было решено использовать водный раствор аммиака (30 %) в качестве растворителя. Данный способ позволил с легкостью растворить хлорид серебра в течение нескольких минут, однако бромид серебра растворялся с большим трудом. Значительно сократить время полного растворения AgBr позволило использование смеси HBr/ДМСО (1:1 объемн.).

Найдено, что реакция бромида серебра с бромидом 3-бромпропилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) идет по обычному пути с образованием [Ph₃P(CH₂)₂CH₂Br][AgBr₂] (**1**), в то время как взаимодействие хлорида серебра с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония приводит к получению «кубического» тетрамера [Ph₃PAgCl]₄ (**2**) с μ³-мостиковыми атомами хлора. Объяснить образование продукта **2** удается благодаря работе [25], авторы которой приводят данные по разложению хлорида гидроксиметилтрифенилфосфония в основной среде с образованием CH₂O и Ph₃P. Еще одним продуктом разложения, вероятно, является HCl, нейтрализуемый аммиаком в растворе. Аналогичный этому процесс разложения наблюдался нами ранее при взаимодействии исходной фосфониевой соли с дихлор- и дибромдицианоауратами калия в этаноле при нагревании [26].

Строение полученных комплексов было доказано методом РСА, однако, в то время как структура дибромаргентата **1** была установлена впервые, строение тетрамерного продукта **2** уже было описано ранее с более низким значением *R*-фактора [27], поэтому не будет обсуждаться в настоящей работе. Схемы проведенных реакций представлены ниже:



Стоит также отметить интересную особенность выделенных кристаллов **1**, а именно их оранжевую окраску. В подавляющем большинстве случаев кристаллы комплексов галогенаргентатов тетраорганиламмония/-фосфония являются неокрашенными. Таким образом, можно предположить, что оранжевый цвет может быть следствием наличия атома брома в катионе $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}]^+$, поскольку аммониевые и фосфониевые катионы в ранее описанных бесцветных галогенаргентатных комплексах такой дополнительной галогенидной функции не имели.

По данным РСА, комплекс **1** представлен малоискаженным 3-бромпропилтрифенилфосфониевым катионом с тетраэдрической координацией атома фосфора и линейным дибромаргентатным анионом (рис. 1).

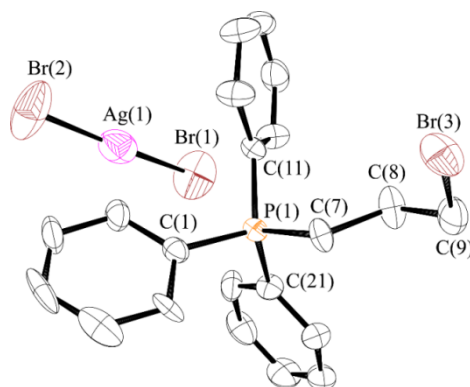


Рис. 1. Структура нитрата $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{AgBr}_2]$ (**1**)

Комплексы с данным типом бромаргентатного аниона с координационным числом (КЧ) серебра, равным 2, структурно охарактеризованы на достаточно малом числе примеров (в комбинации с фосфониевым катионом линейный $[\text{AgHal}_2]^-$ -анион описан впервые). Гораздо чаще галогенаргентатные анионы присутствуют в кристалле в виде димеров $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$, а также олиго- и полимеров различного строения с КЧ серебра, равными 3 или 4 [20–24].

Углы СРС в катионе изменяются в интервале $107,7(6)$ – $112,8(6)^\circ$; угол BrAgBr в анионе близок к линейному и составляет $177,97(14)^\circ$. Длины связей Р–С варьируются от $1,767(13)$ Å до $1,793(13)$ Å и не превышают суммы ковалентных радиусов атомов фосфора и sp^3 -гибридизованного углерода ($1,88$ Å [28]); связи $\text{Ag}(1)\text{--Br}(1)$ и $\text{Ag}(1)\text{--Br}(2)$, составляющие $2,504(6)$ и $2,551(6)$ Å соответственно, также не превышают суммы ковалентных радиусов атомов серебра и брома ($2,65$ Å [28]).

Пространственная организация кристалла **1** обусловлена слабыми водородными связями $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}\text{--Ag}$, длина которых составляет $2,98$ Å. Кроме того, катионы 3-бромпропилтрифенилфосфония присутствуют в кристаллической структуре в виде димеров, связанных посредством галогенных контактов $\text{C}\cdots\text{Br}\cdots\text{P}_{\text{Ph}}$ [29] (рис. 2), с расстояниями от атома брома до ближайшего атома углерода $\text{C}(2)$, а также до плоскости и центра фенильного кольца, равными $3,47$ Å, $3,42$ Å и $3,53$ Å соответственно при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов брома и углерода ($\text{C}\cdots\text{Br}$ $3,53$ Å [30]).

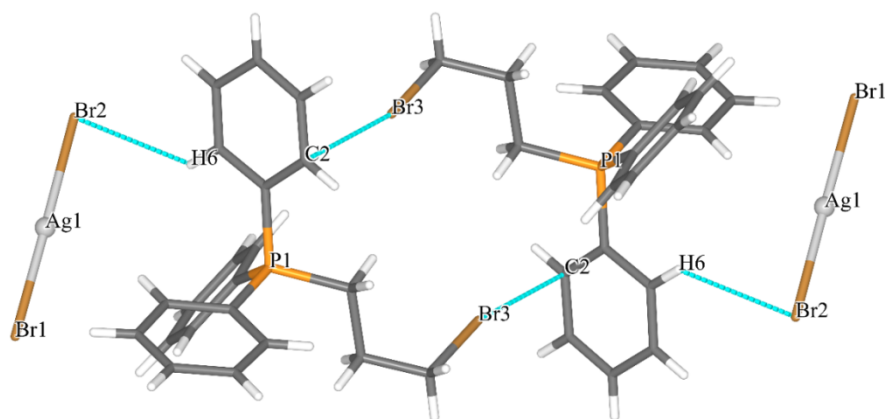


Рис. 2. Межионные контакты в кристалле **1**

Заключение

Таким образом, нами были получены два галогенидных комплекса серебра: дибромаргентат 3-бромпропилтрифенилфосфония (**1**) и тетраакис(трифенилфосфин-μ³-хлорсеребро) (**2**). Было показано, что тетрамер **2** может с легкостью образовываться по реакции хлорида серебра с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония, где последний играет роль источника Ph₃P в присутствии основания (аммиака). Комплекс **1**, впервые охарактеризованный методом рентгеноструктурного анализа, представлен редким типом бромаргентатного аниона линейной формы, а также имеет оранжевую окраску в кристаллическом виде, что можно объяснить присутствием в катионе дополнительного атома брома, однако для подтверждения или опровержения данной гипотезы требуются дополнительные исследования.

Литература

1. Syntheses, characterization and luminescent properties of silver(I) complexes based on diphosphine ligands / Y. Wang, Y.-Z. Cui, M. Liu et al. // Chinese J. Inorg. Chem. 2018. V. 34, no. 2. P. 381–386. DOI: 10.11862/CJIC.2018.034
2. Control of emissive excited states of silver(I) halogenido coordination polymers by a solid solution approach / M. Dosen, Y. Kawada, S. Shibata et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, no. 13. P. 8419–8431. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00538
3. New iodometallates(I) with *in situ* generated organic base derivatives as countercations (M⁺ = Ag⁺, Cu⁺) / R.-Y. Wang, X. Zhang, J.-H. Yu, J.-Q. Xu // J. Solid State Chem. 2019. V. 269. P. 239–245. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.09.035
4. Halogen- and counterion-modulated photochromic and photoluminescence properties of haloargentate hybrids / J. Shen, X. Zhang, X. Kang et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019, no. 20. P. 2488–2492. DOI: 10.1002/ejic.201900258
5. Luminescent thermochromism and white-light emission of a 3D [Ag₄Br₆] cluster-based coordination framework with both adamantane-like node and linker / Z.-Z. Xue, X.-D. Meng, X.-Y. Li et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60, no. 7. P. 4375–4379. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00280
6. New framework iodoargentates: M(en)₃Ag₂I₄ (M = Zn, Ni) with tridymite topology / Y.-S. Jiang, H.-G. Yao, S.-H. Ji et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47, no. 10. P. 3922–3924. DOI: 10.1021/ic7025158
7. Syntheses and characterization of chiral zeolitic silver halides based on 3-rings / R.-C. Zhang, J.-L. Wang, B.-Q. Yuan et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55, no. 21. P. 11593–11599. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02121
8. Transition-metal-complex cationic dyes photosensitive to two types of 2D layered silver bromides with visible-light-driven photocatalytic properties / C.-Y. Yue, X.-W. Lei, Y.-F. Han et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55, no. 23. P. 12193–12203. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01770
9. Novel three-dimensional semiconducting materials based on hybrid d¹⁰ transition metal halogenides as visible light-driven photocatalysts / C.-Y. Yue, B. Hu, X.-W. Lei et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, no. 18. P. 10962–10970. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01171
10. Do alkyl groups on aromatic or aliphatic structure directing agents affect water stabilities and properties of hybrid iodoargentates? / G.-N. Liu, X. Zhang, H.-M. Wang et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46, no. 37. P. 12474–12486. DOI: 10.1039/C7DT02152F
11. One unique 1D silver(I)-bromide-thiol coordination polymer used for highly efficient chemiresistive sensing of ammonia and amines in water / F. Wang, Y.-T. Wang, H. Yu et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55, no. 18. P. 9417–9423. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01688
12. Conductivity, thermal behavior and microstructure of new composites based on AgI–Ag₂O–B₂O₃ glasses with Al₂O₃ matrix / M. Foltyn, M. Wasiucionek, J.E. Garbarczyk et al. // J. Power Sources. 2007. V. 173, no. 2. P. 795–799. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.070
13. New chlorine bridged binuclear silver(I) complexes of bidentate phosphorus ylides: synthesis, spectroscopy, theoretical and anti-bacterial studies / S.J. Sabounchei, M. Pourshahbaz, S. Salehzadeh et al. // Polyhedron. 2015. V. 85. P. 652–664. DOI: 10.1016/j.poly.2014.09.030
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
15. 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.

16. OLEX2: complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726

17. Helgesson G., Jagner S. Two compounds containing dinuclear three-coordinated halogenoargentate(I) anions: crystal structures of *bis*(tetraphenylphosphonium) di- μ -chlorodichlorodiargentate(I) and *bis*(tetraphenylphosphonium) di- μ -bromodibromodiargentate(I) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. no. 8. P. 2117–2120. DOI: 10.1039/DT9880002117

18. Group 11 metal(I) complexes with low coordination numbers: the crystal structures of $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\text{CuBr}_3]$, $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\text{CuBr}_2]\text{Br}$, and $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\text{AgI}_3]$ / G.A. Bowmaker, A. Camus, B.W. Skelton, A.H. White // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. no. 3. P. 727–731. DOI: 10.1039/DT9900000727

19. Helgesson G., Jagner S. Preparation and characterization of tetraphenylphosphonium and tetraphenylarsonium halogenoargentates(I), including a new iodoargentate(I) cluster, $[\text{Ag}_4\text{I}_8]^{4-}$, containing three- and four-coordinated silver(I) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. no. 8. P. 2413–2420. DOI: 10.1039/DT9900002413

20. Синтез и строение комплекса серебра $[p\text{-Tol}_4\text{P}]^+_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.Н. Неудачина, Н.В. Сомов // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 39, № 8. С. 97–99.

21. Синтез и строение комплексов серебра $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}_5\text{Br}_9]^{4-}\cdot\text{DMSO}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.Н. Неудачина // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 39, № 10. С. 54–57.

22. Синтез и строение комплексов серебра: $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-цикло}]^+_2[\text{AgBr}_3]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-цикло}]^+_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.Н. Неудачина // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 2. С. 110–115. DOI: 10.7868/S0132344X16020079

23. Синтез и строение комплексов серебра $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OCH}_3]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Am})]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]^{2+}_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]^{n-}$, $[\text{Me}_4\text{P}]^{2+}_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.Н. Неудачина // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 472–481. DOI: 10.7868/S0044457X16040176

24. Синтез и строение комплексов серебра $[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]^{2+}_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]^{2+}_n[\text{Ag}_3\text{I}_4]^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, А.Н. Неудачина // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 7. С. 1177–1182.

25. Huang W., Xu J. *In situ* generation of formaldehyde and triphenylphosphine from (hydroxymethyl)triphenylphosphonium and its application in Wittig olefination // Synth. Commun. 2015. V. 45, no. 15. P. 1777–1782. DOI: 10.1080/00397911.2015.1043019

26. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. Необычные реакции дигалогенодицианоуратов калия с галогенидами органилтрифенилфосфония // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62–72. DOI: 10.14529/chem220207

27. Teo V.-K., Calabrese J.C. Stereochemical systematics of metal clusters. structural characterization of tetrameric triphenylphosphine silver chloride. An analysis of bonded vs. nonbonded interactions in the cubane-like $(\text{R}_3\text{Y})_4\text{M}_4\text{X}_4$ Species // Inorg. Chem. 1976. V. 15, no. 10. P. 2467–2474. DOI: 10.1021/ic50164a031

28. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. 2008. no. 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J

29. Non-covalent interactions of organic halogen compounds with aromatic systems – analyses of crystal structure data / D. Swierczynski, R. Luboradzki, G. Dolgonos et al. // Eur. J. Org. Chem. 2005. V. 2005, no. 6. P. 1172–1177. DOI: 10.1002/ejoc.200400446

30. Consistent van der Waals radii for the whole main group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, no.19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; e-mail: Shepher56@gmail.com.

Ефремов Андрей Николаевич – старший преподаватель, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: efremov_an94@mail.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Назаров Иван Николаевич – студент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: nazarov432@yandex.ru

Поступила в редакцию 19 мая 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220408

SILVER HALIDE COMPLEXES [Ph₃P(CH₂)₂CH₂Br][AgBr₂] AND [Ph₃PAgCl]₄: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE

D.P. Shevchenko, Shepher56@gmail.com

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

I.N. Nazarov, nazarov432@yandex.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of silver bromide and silver chloride with the corresponding halides of 3-bromopropyltriphenylphosphonium and hydroxymethyltriphenylphosphonium has led to complexes [Ph₃P(CH₂)₂CH₂Br][AgBr₂] (**1**) and [Ph₃PAgCl]₄ (**2**). Crystal structure of compound **1** has been determined by X-ray diffraction (XRD) analysis for the first time. According to the XRD data, 3-bromopropyltriphenylphosphonium dibromoargentate (**1**) [C₂₁H₂₁PBr₃Ag, *M* = 651.95; monoclinic crystal system, *P*2₁/*c* space group; cell parameters: *a* = 9.82(2) Å, *b* = 17.29(4) Å, *c* = 13.42(3) Å; α = 90.00°, β = 91.87(7)°, γ = 90.00°, *V* = 2277(8) Å³, *Z* = 4; ρ(calc.) = 1.902 g/cm³; 2θ_{max}: 5.74–57.1°; –13 ≤ *h* ≤ 13, –23 ≤ *k* ≤ 22, –17 ≤ *l* ≤ 17; 73005 reflections collected; 5681 independent reflections (*R*_{int} = 0.2104); GOOF = 1.094; *R*-factor 15.06 %] has the ionic structure and consists of 3-bromopropyltriphenylphosphonium cation with practically undistorted tetrahedral coordination of the phosphorus atom (the CPC angles vary in the range 107.7(6)–112.8(6)°; the P–C distances vary within 1.767(13)–1.793(13) Å) and rare linear dibromoargentate anion (the BrAgBr angle is 177.97(14)°; the Ag(1)–Br(1) and Ag(1)–Br(2) distances are 2.504(6) Å and 2.551(6) Å, respectively). The crystal organization in crystal **1** is caused by the interionic C–H⋯Br–Ag hydrogen bonds (2.98 Å) and by the weak C–Br⋯π_{Ph} contacts with distances from the bromine atom to the nearest carbon atom, up to plane of the phenyl ring and to the center of the phenyl ring equaling 3.47 Å, 3.42 Å, and 3.53 Å, respectively. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compound **1** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2174357) and are available, free of charge, at deposit@ccdc.cam.ac.uk and <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: 3-bromopropyltriphenylphosphonium bromide, hydroxymethyltriphenylphosphonium chloride, silver bromide, silver chloride, synthesis, structure

References

1. Wang Y., Cui Y.-Z., Liu M., Wang M.-Q., Geng W.-X., Li Z.-F., Jin Q.-H. Syntheses, characterization and luminescent properties of silver(I) complexes based on diphosphine ligands. *Chinese J. Inorg. Chem.* 2018;34(2):381–386. DOI: 10.11862/CJIC.2018.034
2. Dosen M., Kawada Y., Shibata S., Tsuge K., Sasaki Y., Kobayashi A., Kato M., Ishizaka S., Kitamura N. Control of emissive excited states of silver(I) halogenido coordination polymers by a solid solution approach. *Inorg. Chem.* 2019;58(13):8419–8431. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00538
3. Dosen M., Kawada Y., Shibata S., Tsuge K., Sasaki Y., Kobayashi A., Kato M., Ishizaka S., Kitamura N. New iodometallates(I) with *in situ* generated organic base derivatives as counteranions (M⁺ = Ag⁺, Cu⁺). *J. Solid State Chem.* 2019;269:239–245. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.09.035

4. Shen J., Zhang X., Kang X., Hao P., Fu Y. Halogen- and counterion-modulated photochromic and photoluminescence properties of haloargentate hybrids. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019;2019(20):2488–2492. DOI: 10.1002/ejic.201900258
5. Xue Z.-Z., Meng X.-D., Li X.-Y., Han S.-D., Pan J., Wang G.-M. Luminescent thermochromism and white-light emission of a 3D [Ag₄Br₆] cluster-based coordination framework with both adamantane-like node and linker. *Inorg. Chem.* 2021;60(7):4375–4379. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00280
6. Jiang Y.-S., Yao H.-G., Ji S.-H., Ji M., An Y.-L. New framework iodoargentates: M(en)₃Ag₂L₄ (M = Zn, Ni) with tridymite topology. *Inorg. Chem.* 2008;47(10):3922–3924. DOI: 10.1021/ic7025158
7. Zhang R.-C., Wang J.-L., Yuan B.-Q., Zhang J.-C., Zhou L., Wang H.-B., Zhang D.-J., An Y.-L. Syntheses and characterization of chiral zeolitic silver halides based on 3-rings. *Inorg. Chem.* 2016;55(21):11593–11599. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02121
8. Yue C.-Y., Lei X.-W., Han Y.-F., Lu X.-X., Tian Y.-W., Xu J., Liu X.-F., Xu X. Transition-metal-complex cationic dyes photosensitive to two types of 2D layered silver bromides with visible-light-driven photocatalytic properties. *Inorg. Chem.* 2016;55(23):12193–12203. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01770
9. Yue C.-Y., Hu B., Lei X.-W., Li R.-Q., Mi F.-Q., Gao H., Li Y., Wu F., Wang C.-L., Lin N. Novel Novel three-dimensional semiconducting materials based on hybrid d¹⁰ transition metal halogenides as visible light-driven photocatalysts. *Inorg. Chem.* 2017;56(18):10962–10970. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01171
10. Liu G.-N., Zhang X., Wang H.-M., Xu H., Wang Z.-H., Meng X.-L., Dong Y.-N., Zhao R.-Y., Li C. Do alkyl groups on aromatic or aliphatic structure directing agents affect water stabilities and properties of hybrid iodoargentates? *Dalton Trans.* 2017;46(37):12474–12486. DOI: 10.1039/C7DT02152F
11. Wang F., Wang Y.-T., Yu H., Chen J.-X., Gao B.-B., Lang J.-P. One unique 1D silver(I)-bromide-thiol coordination polymer used for highly efficient chemiresistive sensing of ammonia and amines in water. *Inorg. Chem.* 2016;55(18):9417–9423. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01688
12. Foltyn M., Wasiucionek M., Garbarczyk J.E., Nowinski J.L., Gierlotka S., Palosz B. Conductivity, thermal behavior and microstructure of new composites based on AgI–Ag₂O–B₂O₃ glasses with Al₂O₃ matrix. *J. Power Sources.* 2007;173(2):795–799. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.070
13. Sabounchei S.J., Pourshahbaz M., Salehzadeh S., Bayat M., Karamian R., Asadbegy M., Khavasi H.R. New chlorine bridged binuclear silver(I) complexes of bidentate phosphorus ylides: synthesis, spectroscopy, theoretical and anti-bacterial studies. *Polyhedron.* 2015;85:652–664. DOI: 10.1016/j.poly.2014.09.030
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
15. 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.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726
17. Helgesson G., Jagner S. Two compounds containing dinuclear three-coordinated halogenoargentate(I) anions: crystal structures of *bis*(tetraphenylphosphonium) di- μ -chlorodichlorodiargentate(I) and *bis*(tetraphenylphosphonium) di- μ -bromodibromodiargentate(I). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1988;(8):2117–2120. DOI: 10.1039/DT9880002117
18. Bowmaker G.A., Camus A., Skelton B.W., White A.H. Group 11 metal(I) complexes with low coordination numbers: the crystal structures of [PPh₃Me]₂[CuBr₃], [PPh₃Me]₂[CuBr₂]Br, and [PPh₃Me]₂[AgI₃]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990;(3):727–731. DOI: 10.1039/DT9900000727
19. Helgesson G., Jagner S. Preparation and characterization of tetraphenylphosphonium and tetraphenylarsonium halogenoargentates(I), including a new iodoargentate(I) cluster, [Ag₄I₈]⁴⁻, containing three- and four-coordinated silver(I). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990;(8):2413–2420. DOI: 10.1039/DT9900002413
20. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Neudachina A.N., Somov N.V. Synthesis and structure of a silver complex [p-Tol₄P]⁺₃[Ag₃I₆]³⁻. *Butlerov Communications.* 2014;39(8):97–99. (In Russ.)

21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. Synthesis and structure of silver complexes [Ph₃PCH=CHPPh₃]²⁺[Ag₂Br₄]²⁻ and [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃]²⁺₂[Ag₅Br₉]⁴⁻·DMSO. *Butlerov Communications*. 2014;39(10):54–57. (In Russ.)
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. Synthesis and structure of silver complexes: [Ph₃PC₃H₅-cyclo]⁺₂[AgBr₃]²⁻, [Ph₃PC₃H₅-cyclo]⁺_n[Ag₂Br₃]ⁿ⁻. *Russ. J. Coord. Chem.* 2016;42(2):124–128. DOI: 10.1134/S107032841602007X
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. Synthesis and structure of silver complexes [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺[Ag₂Cl₄]²⁻, [Ph₃PCH₂OCH₃]⁺₂[Ag₂Cl₄]²⁻, [Ph₃P(*i*-Am)]⁺₂[Ag₂Br₄]²⁻, [Ph₃PC₆H₁₁-cyclo]⁺₂[Ag₂Br₄]²⁻, [Ph₃PCH₂Ph]⁺₂[Ag₂Br₄]²⁻, [Ph₃PCH=CH₂]⁺_n[Ag₂Br₃]ⁿ⁻, [Me₄P]⁺_n[Ag₂Br₃]ⁿ⁻. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016;61(4):451–460. DOI: 10.1134/S0036023616040173
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. Synthesis and structure of silver complexes [Ph₃(*i*-Pr)P]⁺₂[Ag₂I₄]²⁻, [Ph₃MeP]⁺_n[Ag₃I₄]ⁿ⁻. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016;86(7):1653–1658. DOI: 10.1134/S1070363216070203
25. Huang W., Xu J. *In situ* generation of formaldehyde and triphenylphosphine from (hydroxymethyl)triphenylphosphonium and its application in Wittig olefination. *Synth. Commun.* 2015;45(15):1777–1782. DOI: 10.1080/00397911.2015.1043019
26. Shevchenko D.P., Sharutin V.V. Unusual reactions of potassium dihalodicyanoaurates with organyltriphenylphosphonium halides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(2):62–72. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem220207
27. Teo B.-K., Calabrese J.C. Stereochemical systematics of metal clusters. structural characterization of tetrameric triphenylphosphine silver chloride. An analysis of bonded vs. nonbonded interactions in the cubane-like (R₃Y)₄M₄X₄ Species. *Inorg. Chem.* 1976;15(10):2467–2474. DOI: 10.1021/ic50164a031
28. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* 2008;(21):2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J
29. Swierczynski D., Luboradzki R., Dolgonos G., Lipkowski J., Schneider H.-J. Non-covalent interactions of organic halogen compounds with aromatic systems – analyses of crystal structure data. *Eur. J. Org. Chem.* 2005;2005(6):1172–1177. DOI: 10.1002/ejoc.200400446
30. 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;113(19):5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556

Received 19 May 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Галогенидные комплексы серебра [Ph₃P(CH₂)₂CH₂Br][AgBr₂] и [Ph₃PAgCl]₄: синтез и строение / Д.П. Шевченко, А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин, И.Н. Назаров // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 79–87. DOI: 10.14529/chem220408

FOR CITATION

Shevchenko D.P., Efremov A.N., Sharutin V.V., Nazarov I.N. Silver halide complexes [Ph₃P(CH₂)₂CH₂Br][AgBr₂] and [Ph₃PAgCl]₄: synthesis and crystal structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(4):79–87. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem220408