

РЕАКЦИИ БРОМИДОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ С БРОМИДОМ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

В.В. Шарутин^{1✉}, Д.П. Шевченко¹, О.К. Шарутина¹, Е.В. Баранов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием бромидов 2-оксибензилтрифенилфосфония, пропаргилтрифенилфосфония, бензилтрифенилфосфония, бромпропилтрифенилфосфония с бромидом серебра получены ионные комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)\text{Br}_2-3,5][\text{Br}]$ (**1**) $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{OPBr}_3]$, $M = 607,11$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; параметры ячейки: $a = 18,157(11) \text{ \AA}$, $b = 15,293(8) \text{ \AA}$, $c = 17,258(9) \text{ \AA}$; $\beta = 90,27(3)^\circ$, $V = 4792(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,682 \text{ г/см}^3$; $\mu = 5,132 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 2380$; обл. сбора по 2θ : $5,72-52,26^\circ$; всего отражений 83462; независимых отражений 9454 ($R_{\text{int}} = 0,0546$); $GOOF = 1,015$; R -фактор 0,0351; $[\text{Ph}_3\text{PCHBr}_2][\text{Br}] \cdot \text{DMSO}$ (**2**) $[\text{C}_{21,33}\text{H}_{23}\text{O}_{1,17}\text{S}_{1,17}\text{PBr}_3]$, $M = 606,17$; тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}$; параметры ячейки: $a = 33,379(18) \text{ \AA}$, $b = 33,379 \text{ \AA}$, $c = 11,145(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 90,00^\circ$, $\gamma = 120,00^\circ$, $V = 10753(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 18$; $\rho_{\text{выч}} = 1,685 \text{ г/см}^3$; $\mu = 5,244 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 5382$; обл. сбора по 2θ : $6,26-61,2^\circ$; всего отражений 59595; независимых отражений 7328 ($R_{\text{int}} = 0,0600$); $GOOF = 1,047$; R -фактор 0,0411; $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$ (**3**) $[\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{PBr}_2\text{Ag}]$, $M = 621,07$; моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$; параметры ячейки: $a = 24,825(14) \text{ \AA}$, $b = 10,215(7) \text{ \AA}$, $c = 19,910(11) \text{ \AA}$; $\beta = 109,98(2)^\circ$, $V = 4745(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,739 \text{ г/см}^3$; $\mu = 4,294 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 2432$; обл. сбора по 2θ : $6,34-67,60^\circ$; всего отражений 89682; независимых отражений 9477 ($R_{\text{int}} = 0,0677$); $GOOF = 1,007$; R -фактор 0,0452; $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]^+[\text{Ag}_3\text{Br}_6]^{3-}$ (**4**) $[\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{P}_3\text{Br}_9\text{Ag}_3]$, $M = 1955,75$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2/c$; параметры ячейки: $a = 24,59(3) \text{ \AA}$, $b = 16,41(2) \text{ \AA}$, $c = 17,99(2) \text{ \AA}$; $\beta = 108,25(4)^\circ$, $V = 6893(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,885 \text{ г/см}^3$; $\mu = 6,167 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 3768$; обл. сбора по 2θ : $5,88-39,72^\circ$; всего отражений 35058; независимых отражений 6251, $R_{\text{int}} = 0,0555$, $GOOF = 1,048$; R -фактор 0,0672].

Ключевые слова: бромид серебра, бромиды 2-оксибензилтрифенилфосфония, пропаргилтрифенилфосфония, бензилтрифенилфосфония, бромпропилтрифенилфосфония, бромистоводородная кислота, диметилсульфоксид, реакции, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Реакции бромидов органилтрифенилфосфония с бромидом серебра в присутствии бромистоводородной кислоты / В.В. Шарутин, Д.П. Шевченко, О.К. Шарутина, Е.В. Баранов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 97–105. DOI: 10.14529/chem250309

Original article

DOI: 10.14529/chem250309

REACTIONS OF ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDES WITH SILVER BROMIDE IN THE PRESENCE OF HYDROBROMIC ACID

V.V. Sharutin^{1✉}, D.P. Shevchenko¹, O.K. Sharutina¹, E.V. Baranov²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,

Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of 2-hydroxybenzyltriphenylphosphonium, propargyltriphenylphosphonium, benzyltriphenylphosphonium, and bromopropyltriphenylphosphonium bromides with silver bro-

midе produced ionic complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)\text{Br}_2-3,5][\text{Br}]$ (**1**) $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{OPBr}_3]$, $M = 607.11$; monoclinic system, sp. gr. $P2_1/c$; cell parameters: $a = 18.157(11) \text{ \AA}$, $b = 15.293(8) \text{ \AA}$, $c = 17.258(9) \text{ \AA}$; $\beta = 90.27(3)^\circ$, $V = 4792(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.682 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 5.132 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 2380$; collection range at 2θ : $5.72\text{--}52.26^\circ$; total reflections 83462; independent reflections 9454, $R_{\text{int}} = 0.0546$, $\text{GOOF} = 1.015$; R -factor 0.0351; $[\text{Ph}_3\text{PCHBr}_2][\text{Br}] \cdot \text{DMSO}$ (**2**) $[\text{C}_{21,33}\text{H}_{23}\text{O}_{1,17}\text{S}_{1,17}\text{PBr}_3]$, $M = 606.17$; trigonal system, sp. gr. $R\bar{3}$; cell parameters: $a = 33.379(18) \text{ \AA}$, $b = 33.379 \text{ \AA}$, $c = 11.145(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$, $V = 10753(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 18$; $\rho_{\text{calc}} = 1.685 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 5.244 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 5382$; collection range at 2θ : $6.26\text{--}61.20^\circ$; total reflections 59595; independent reflections 7328, $R_{\text{int}} = 0.0600$, $\text{GOOF} = 1.047$; R -factor 0.0411; $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2^+[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$ (**3**) $[\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{PBr}_2\text{Ag}]$, $M = 621.07$; monoclinic system, sp. gr. $C2/c$; cell parameters: $a = 24.825(14) \text{ \AA}$, $b = 10.215(7) \text{ \AA}$, $c = 19.910(11) \text{ \AA}$; $\beta = 109.98(2)^\circ$, $V = 4745(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1.739 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 4.294 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 2432$; collection range at 2θ : $6.34\text{--}67.60^\circ$; total reflections 89682; independent reflections 9477, $R_{\text{int}} = 0.0677$, $\text{GOOF} = 1.007$; R -factor 0.0452; $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]_3^+[\text{Ag}_3\text{Br}_6]^{3-}$ (**4**) $[\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{P}_3\text{Br}_9\text{Ag}_3]$, $M = 1955.75$; monoclinic system, sp. gr. $P2/c$; cell parameters: $a = 24.59(3) \text{ \AA}$, $b = 16.41(2) \text{ \AA}$, $c = 17.99(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.25(4)^\circ$, $V = 6893(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.885 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 6.167 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 3768$; collection range at 2θ : $5.88\text{--}39.72^\circ$; total reflections 35058; independent reflections 6251, $R_{\text{int}} = 0.0555$, $\text{GOOF} = 1.048$; R -factor 0.0672.

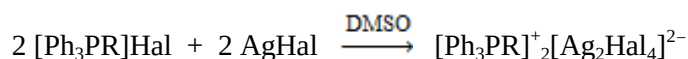
Keywords: silver bromide, 2-hydroxybenzyltriphenylphosphonium bromide, propargyltriphenylphosphonium bromide, benzyltriphenylphosphonium bromide, bromopropyltriphenylphosphonium bromide, hydrobromic acid, dimethyl sulfoxide, reactions, synthesis, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Sharutina O.K., Baranov E.V. Reactions of organyltriphenylphosphonium bromides with silver bromide in the presence of hydrobromic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 97–105. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250309

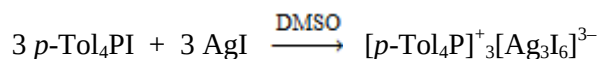
Введение

В литературе описан синтез галогенсодержащих комплексов переходных металлов из их галогенидов или комплексных кислот и галогенидов тетраорганилфосфония, тетраорганилстибония [1–21]. Например, галогенсодержащие комплексы серебра с моно-, би-, три-, олиго- и полиядерными анионами получали из галогенидов тетраорганилфосфония и галогенидов серебра в растворе диметилсульфоксида [1–7]. Установлено, что в зависимости от соотношения исходных реагентов продуктами реакций могут быть ионные комплексы серебра, содержащие производные с моноядерными анионами, такими как $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ [1], полиядерными анионами $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]^{n-}$ [1, 2], однако взаимодействие иодида метилтрифенилфосфония с иодидом серебра, независимо от мольного соотношения реагентов (1:1, 1:2, 1:3), протекает с образованием комплекса с анионом полимерного строения $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_n^+[\text{Ag}_3\text{I}_4]^{n-}$ [3]. Также показано, что реакция иодида метилтрифенилфосфония с иодистым серебром в ацетонитриле при мольном соотношении 2:1 приводит к образованию комплекса $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2^+[\text{AgI}_3]^{2-}$ [4].

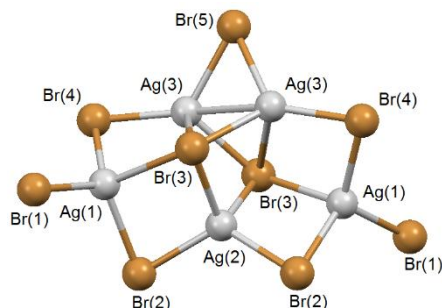
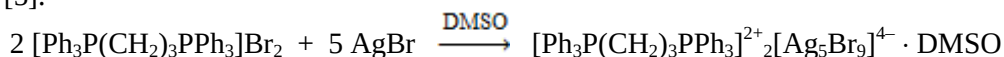
Ряд ионных комплексов серебра с биядерными галогенсодержащими анионами $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получен в результате взаимодействия галогенидов серебра с фосфониевыми солями в растворе диметилсульфоксида [2, 3, 5].



Помимо моно-, би-, и полиядерных анионов в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) возможно формирование анионов иного структурного типа. Так, продуктом реакции эквимольных количеств иодида тетра-*p*-толилфосфония и иодида серебра является комплекс с трехядерным анионом $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ [6].



В реакции дибрида триметилен-бис(трифенилфосфония) с бромидом серебра в ДМСО, независимо от мольного соотношения реагентов, образуется сольват $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}_5\text{Br}_9]^{4-} \cdot \text{DMSO}$ [5]:



Центральной частью аниона является группа атомов Ag_3Br_3 , слева и справа от которой расположены фрагменты AgBr_3 , в которых присутствуют как мостиковые атомы $\text{Br}(2,4)$ (расстояния $\text{Ag}-\text{Br}-\mu_2$ 2,5462(13)–2,7474(13) Å), так и терминальные $\text{Br}(1)$ ($\text{Ag}-\text{Br}$ 2,5894(14) Å) атомы. Длины связей $\text{Ag}-\text{Br}$ с четырехкоординированным μ_4 - $\text{Br}(3)$ атомом брома имеют максимальные значения и варьируются в интервале 2,6980(13)–2,9355(13) Å.

Фосфониевые комплексы серебра с полимерными анионами $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$, $[\text{Ag}_5\text{Br}_9]_n^{n-}$ были получены взаимодействием бромидов органилтрифенилфосфония с бромидом серебра в диметилсульфоксиде [7].

Таким образом, дизайн $\text{Ag}(\text{Hal})$ -содержащего аниона определяется как природой исходной фосфониевой соли, так и мольным соотношением реагентов, при этом чаще всего наблюдается образование комплексных соединений с анионами $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$.

Экспериментальная часть

Синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}-2)\text{Br}_2-3,5][\text{Br}]$ (1). К раствору 40 мг (0,21 ммоль) бромид серебра в 3 мл ДМСО и 0,1 мл HBr (40 %) прибавляли при перемешивании 95 мг (0,21 ммоль) бромид 2-оксibenзилтрифенилфосфония. После испарения растворителя получили 90 мг (71%) бесцветных кристаллов **1** с $T_{\text{разл}} = 253^\circ\text{C}$. Найдено (%): С 48,95; Н 3,42. Для $\text{C}_{50}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{P}_2\text{Br}_6$ рассчитано (%): С 49,46; Н 3,21. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3057, 3040, 3009, 2992, 2895, 2860, 2799, 1587, 1545, 1483, 1464, 1435, 1425, 1395, 1335, 1312, 1281, 1254, 1242, 1204, 1167, 1111, 1105, 1028, 997, 893, 883, 866, 822, 773, 746, 725, 719, 689, 608, 590, 557, 511, 501, 494, 478, 459, 451, 434, 420.

Соединения $[\text{Ph}_3\text{PCHBr}_2][\text{Br}] \cdot \text{DMSO}$ (2), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$ (3) и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]_3[\text{Ag}_3\text{Br}_6]^{3-}$ (4) синтезировали аналогичным путем из $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{Br}]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{Br}]$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{Br}]$ соответственно. Для комплекса **4** вместо системы $\text{DMSO}-\text{HBr}$ использовали DMFA .

2 (69 %), бесцветные кристаллы, $T_{\text{разл}} = 152^\circ\text{C}$. Найдено (%): С 41,37; Н 3,86. Для $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{OSPBr}_3$ рассчитано (%): С 41,57; Н 3,79. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 3032, 3015, 3003, 2990, 2909, 2799, 2359, 2330, 2291, 1584, 1487, 1437, 1418, 1402, 1339, 1321, 1169, 1099, 1040, 1024, 995, 951, 928, 791, 758, 748, 723, 687, 590, 511, 496, 440.

3 (65 %), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 226^\circ\text{C}$. Найдено (%): С 48,11; Н 3,64. Для $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{PBr}_2\text{Ag}$ рассчитано (%): С 48,30; Н 3,54. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080, 3053, 2909, 2870, 2799, 1597, 1587, 1485, 1450, 1435, 1408, 1387, 1329, 1306, 1186, 1161, 1148, 1113, 1070, 1028, 995, 972, 924, 862, 851, 812, 787, 758, 748, 743, 719, 704, 696, 687, 619, 583, 509, 494, 444, 434.

4 (70 %), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 81^\circ\text{C}$. Найдено (%): С 38,40; Н 3,47. Для $\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{P}_3\text{Br}_9\text{Ag}_3$ рассчитано (%): С 38,65; Н 3,22. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090, 3076, 3051, 3040, 3007, 2990, 2941, 2914, 2889, 2880, 2860, 2793, 1587, 1485, 1462, 1437, 1406, 1387, 1368, 1342, 1319, 1240, 1209, 1194, 1167, 1159, 1113, 1072, 1053, 1045, 1022, 997, 988, 899, 876, 854, 791, 766, 743, 721, 710, 692, 619, 596, 563, 534, 503, 494, 469, 455, 436.

ИК-спектры комплексов **1–4** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблечках KBr в области 4000–400 см^{–1}.

РСА кристаллов **1–4** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [22]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [23] и OLEX2 [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур комплексов **1–4**

Параметр	1	2	3	4
Стехиометрическая формула	C ₂₅ H ₂₀ OPBr ₃	C _{21,33} H ₂₃ O _{1,17} S _{1,17} PBr ₃	C ₂₅ H ₂₂ PBr ₂ Ag	C ₆₃ H ₆₃ P ₃ Br ₉ Ag ₃
<i>M</i>	607,11	606,17	621,07	1955,75
Сингония	Моноклинная	Тригональная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	18,157(11)	33,379(18)	24,825(14)	24,59(3)
<i>b</i> , Å	15,293(8)	33,379	10,215(7)	16,41(2)
<i>c</i> , Å	17,258(9)	11,145(6)	19,910(11)	17,99(2)
α , град.	90,00	90,00	90,00	90,00
β , град.	90,27(3)	90,00	109,98(2)	108,25(4)
γ , град.	90,00	120,00	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	4792(5)	10753(13)	4745(5)	6893(15)
<i>Z</i>	4	18	8	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,682	1,685	1,739	1,885
μ , мм ^{–1}	5,132	5,244	4,294	6,167
<i>F</i> (000)	2380	5382	2432	3768
Размер кристалла, мм	0,33 × 0,18 × 0,13	0,31 × 0,30 × 0,20	0,5 × 0,15 × 0,12	0,33 × 0,16 × 0,16
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	5,72–52,26	6,26–61,20	6,34–67,60	5,88–39,72
Диапазон индексов	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–47 ≤ <i>h</i> ≤ 43 –40 ≤ <i>k</i> ≤ 47 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–38 ≤ <i>h</i> ≤ 36 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –31 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Число измеренных рефлексов	83462	59595	89682	35058
Число независимых рефлексов	9454	7328	9477	6251
<i>R</i> _{int}	0,0546	0,0600	0,0677	0,0555
<i>GOOF</i>	1,015	1,047	1,007	1,048
Число параметров	427	360	262	722
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0351 <i>wR</i> ₂ = 0,0863	<i>R</i> ₁ = 0,0411 <i>wR</i> ₂ = 0,0778	<i>R</i> ₁ = 0,0452, <i>wR</i> ₂ = 0,0857	<i>R</i> ₁ = 0,0672, <i>wR</i> ₂ = 0,1770
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ = 0,0569, <i>wR</i> ₂ = 0,0972	<i>R</i> ₁ = 0,0905, <i>wR</i> ₂ = 0,0950	<i>R</i> ₁ = 0,1051, <i>wR</i> ₂ = 0,1033	<i>R</i> ₁ = 0,0827, <i>wR</i> ₂ = 0,1877
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,44/–1,08	0,57/–0,76	0,66/–1,14	1,85/–2,60

Таблица 2
Основные длины связей и валентные углы в комплексах **1–4**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Br(3)–C(33)	1,897(4)	C(1)P(1)C(37)	108,65(17)
Br(4)–C(35)	1,910(4)	C(21)P(1)C(37)	111,27(17)

Окончание табл. 2

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Br(6)–C(75)	1,900(4)	C(21)P(1)C(1)	110,62(17)
Br(5)–C(73)	1,890(4)	C(21)P(1)C(11)	108,44(18)
P(1)–C(37)	1,812(4)	C(11)P(1)C(37)	108,64(16)
P(1)–C(1)	1,804(4)	C(11)P(1)C(1)	109,18(16)
P(1)–C(21)	1,788(4)	C(41)P(2)C(77)	108,73(16)
P(1)–C(11)	1,797(3)	C(61)P(2)C(41)	108,58(18)
P(2)–C(41)	1,805(3)	C(61)P(2)C(77)	111,24(17)
P(2)–C(77)	1,813(4)	C(61)P(2)C(51)	110,35(17)
P(2)–C(61)	1,788(4)	C(51)P(2)C(41)	109,45(16)
P(2)–C(51)	1,797(3)	C(51)P(2)C(77)	108,46(16)
2			
Br(1)–C(19)	1,948(3)	C(1)P(1)C(7)	109,17(15)
Br(2)–C(19)	1,944(3)	C(1)P(1)C(13)	110,04(15)
P(1)–C(1)	1,786(3)	C(1)P(1)C(19)	109,58(14)
P(1)–C(7)	1,794(3)	C(7)P(1)C(19)	109,28(15)
P(1)–C(13)	1,791(3)	C(13)P(1)C(7)	109,22(14)
P(1)–C(19)	1,815(3)	C(13)P(1)C(19)	109,54(14)
3			
Ag(1)–Ag(1 ¹)	3,1305(17)	Br(1 ¹)Ag(1)Ag(1 ¹)	54,03(2)
Ag(1)–Br(1)	2,6662(12)	Br(1)Ag(1)Ag(1 ¹)	54,12(3)
Ag(1)–Br(1 ¹)	2,6693(12)	Br(1)Ag(1)Br(1 ¹)	108,15(4)
Ag(1)–Br(2)	2,5522(14)	Br(2)Ag(1)Ag(1 ¹)	173,12(2)
Br(1)–Ag(1 ¹)	2,6693(12)	Br(2)Ag(1)Br(1)	126,80(4)
P(1)–C(37)	1,813(3)	Br(2)Ag(1)Br(1 ¹)	124,47(2)
P(1)–C(11)	1,794(3)	Ag(1)Br(1)Ag(1 ¹)	71,85(4)
P(1)–C(1)	1,797(3)	C(11)P(1)C(1)	108,46(13)
P(1)–C(21)	1,793(3)	C(1)P(1)C(37)	110,46(13)
Преобразования симметрии: ¹ 1–x, –y, 1–z			
4			
Ag(1)–Ag(2)	2,974(4)	Br(1)Ag(1)Ag(2)	165,02(15)
Ag(1)–Ag(3)	3,191(4)	Br(1)Ag(1)Ag(3)	136,55(15)
Ag(1)–Br(1)	2,477(4)	Br(1)Ag(1)Br(3)	121,63(14)
Ag(1)–Br(3)	2,618(4)	Br(1)Ag(1)Br(4)	122,00(13)
Ag(1)–Br(4)	2,717(4)	Br(3)Ag(1)Br(4)	110,11(12)
Ag(2)–Ag(3)	3,012(3)	Br(2)Ag(2)Ag(1)	121,86(11)
Ag(2)–Br(2)	2,633(3)	Br(2)Ag(2)Br(3)	90,37(11)
Ag(2)–Br(3)	3,009(4)	Br(2)Ag(2)Br(4)	95,12(10)
Ag(2)–Br(4)	2,919(4)	Br(3)Ag(2)Ag(3)	56,27(8)
Ag(2)–Br(5)	2,474(3)	Br(4)Ag(2)Br(3)	95,05(8)
Ag(3)–Br(2)	2,740(3)	Br(5)Ag(2)Br(2)	114,97(13)
Ag(3)–Br(3)	2,839(3)	Br(5)Ag(2)Br(3)	111,07(13)
Ag(3)–Br(4)	2,874(4)	Br(5)Ag(2)Br(4)	109,52(12)
Ag(3)–Br(6)	2,552(3)	Ag(2)Ag(3)Ag(1)	57,22(9)
P(1A)–C(1A)	1,811(15)	Br(2)Ag(3)Ag(1)	111,32(11)
P(1A)–C(7A)	1,779(14)	Br(2)Ag(3)Br(4)	93,86(9)
P(1A)–C(13A)	1,791(15)	Br(3)Ag(3)Br(4)	99,89(7)
P(1A)–C(19A)	1,788(15)	Br(6)Ag(3)Br(2)	127,91(8)
P(1B)–C(1B)	1,812(15)	Br(6)Ag(3)Br(3)	119,90(10)
P(1B)–C(7B)	1,783(15)	Br(6)Ag(3)Br(4)	116,86(10)
P(1B)–C(13B)	1,795(15)	C(1A)P(1A)C(19A)	110,1(7)
P(1B)–C(19B)	1,792(15)	C(7A)P(1A)C(13A)	109,1(7)
P(1C)–C(1C)	1,788(15)	C(1B)P(1B)C(7B)	109,2(7)
P(1C)–C(7C)	1,780(19)	C(13B)P(1B)C(19B)	109,3(7)
P(1C)–C(13C)	1,793(16)	C(1C)P(1C)C(13C)	108,0(7)
P(1C)–C(19C)	1,805(15)	C(7C)P(1C)C(19C)	110,5(8)

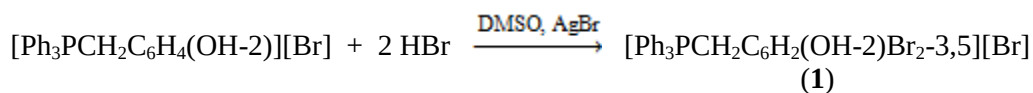
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов в комплексах **1–4** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2419202 (**1**), 2419841 (**2**), 2417932 (**3**), 2421508 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

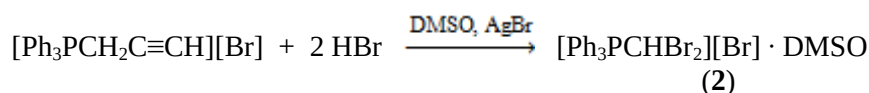
Известно, что продуктами реакций бромида органилтрифенилфосфония с бромидом серебра в диметилсульфоксиде являются соли органилтрифенилфосфония с Ag,Br-содержащими анионами [1, 2–5, 7].

С целью изучения влияния природы катиона и мольного соотношения реагентов на строение Ag,Br-содержащих анионов было изучено взаимодействие бромида серебра с солями $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Br}]$ в растворе ДМСО ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2), \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}, \text{CH}_2\text{Ph}$) или ДМФА ($\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{Br}$). Реакции с бромидами 2-оксибензил-, пропаргил- и бензилтрифенилфосфония осуществлялось в присутствии бромистоводородной кислоты, которую добавляли в реакционную смесь для улучшения растворимости исходных компонентов. Медленное удаление растворителя из образующегося гомогенного раствора приводило к образованию кристаллов, строение которых анализировали методом ИК- и рентгеноструктурного анализа.

Мы нашли, что из реакционной смеси, содержащей эквимольные количества бромида серебра, бромида 2-оксибензилтрифенилфосфония и бромистоводородной кислоты в растворе диметилсульфоксида были выделены кристаллы бромида (2-окси)(3,5-дибром)бензилтрифенилфосфония, т. е. имело место бромирование фенильного фрагмента 2-оксибензилтрифенилфосфония, т. е. при действии бромистоводородной кислоты имело место электрофильное замещение атомов водорода в бензольном кольце бензильного фрагмента исходного фосфорсодержащего соединения:

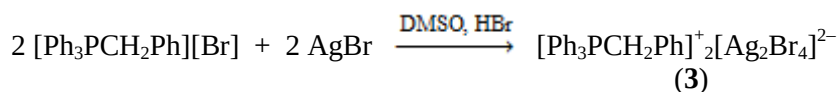


В аналогичных условиях при введении в исходный бромид тетраорганилфосфония органического заместителя, содержащего тройную связь, основным продуктом реакции являлся сольват бромида дибромметилтрифенилфосфония с диметилсульфоксидом:

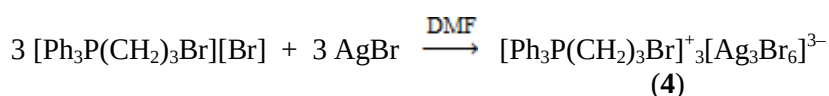


Очевидно, что преобразование пропаргильного заместителя в дибромметильный происходило при действии бромистоводородной кислоты на исходный бромид тетраорганилфосфония, а бромистое серебро, как и в предыдущей реакции, не было задействовано в образовании конечного продукта.

Однако отсутствие гидроксильной группы в бензильном заместителе приводило к иным результатам. В этом случае с высоким выходом получали продукт ионного строения с биядерным анионом $[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$:



В случае замены бензильной группы у атома фосфора на 3-бромпропильный заместитель имело место образование трехъядерного аниона $[\text{Ag}_3\text{Br}_6]^{3-}$:



В ИК-спектрах соединений **1–4** ожидаемо присутствуют полосы поглощения колебаний связей C–H в интервалах 3057–2799, 3051–2799, 3080–2799 и 3090–2793 cm^{-1} , а также P–C_{ph}-связей

при 1435 (**1**, **3**), 1437 (**2**, **4**) см^{-1} . Полосу при 1024 см^{-1} в ИК-спектре комплекса **2** можно отнести к валентным колебаниям связи S=O. Колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Br}$ и $\text{C}_{\text{Alk}}\text{-Br}$, вероятно, соответствуют полосы при 1105 см^{-1} (**1**) и 511 (**2**), 534 (**4**) см^{-1} соответственно [25,26].

Строение солей органилтрифенилфосфония **1** (рис. 1) и **2** (рис. 2), в которых присутствовали тетраэдрические катионы фосфония и противоионы $[\text{Br}]^-$, сравнимо со структурами подобных бромидов тетраорганилфосфония [27,28], а дизайн анионов $[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$ в **3** подобен наблюдаемому в работах [2, 5]. Так, в центросимметричных биядерных анионах **3** (рис. 3) длины связей $\text{Ag-Br}_{\text{терм}}$ (2,5522(14) Å) и $\text{Ag-Br}_{\text{мост}}$ (2,6662(12), 2,6693(12) Å) значительно отличаются между собой, как и углы BrAgBr (108,15(4)°, 126,80(4)°), и приближаются по своему значению к наблюдаемым в подобных анионах [2, 5].

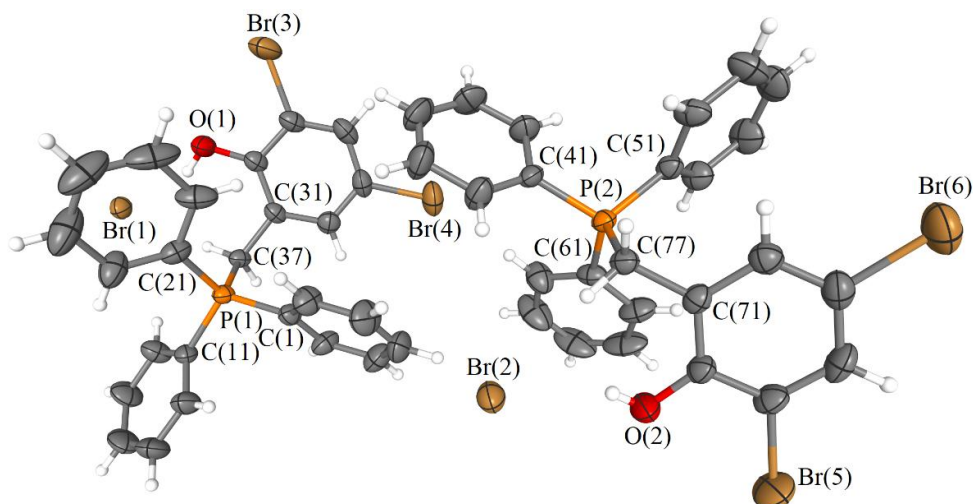


Рис. 1. Строение комплекса **1**

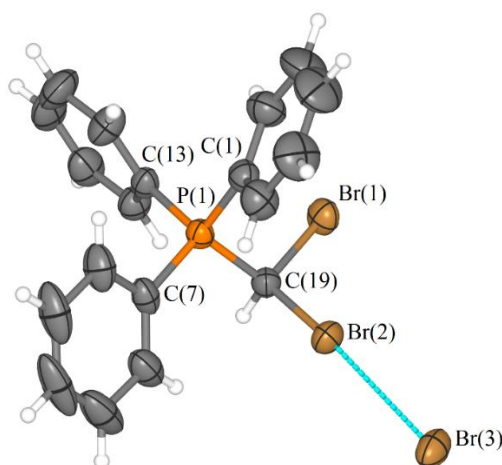


Рис. 2. Строение комплекса **2**
(сольватные молекулы диметил-
сульфоксида не показаны)

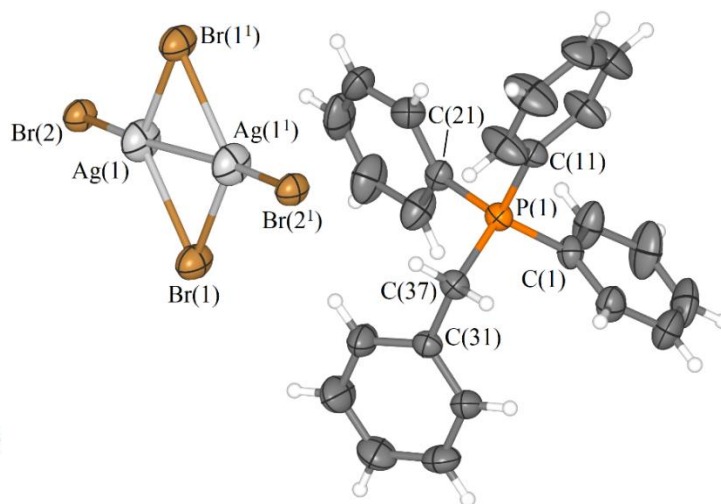


Рис. 3. Строение комплекса **3**

Если в кристалле (2-окси)(3,5-дибром)бензилтрифенилфосфония (**1**) присутствуют два кристаллографически независимых органилтрифенилфосфониевых катиона, то в кристалл **4** содержит три кристаллографически независимых бромпропилтрифенилфосфониевых катионов и трехзарядных трехъядерных анионов $[\text{Ag}_3\text{Br}_6]^{3-}$ (рис. 4).

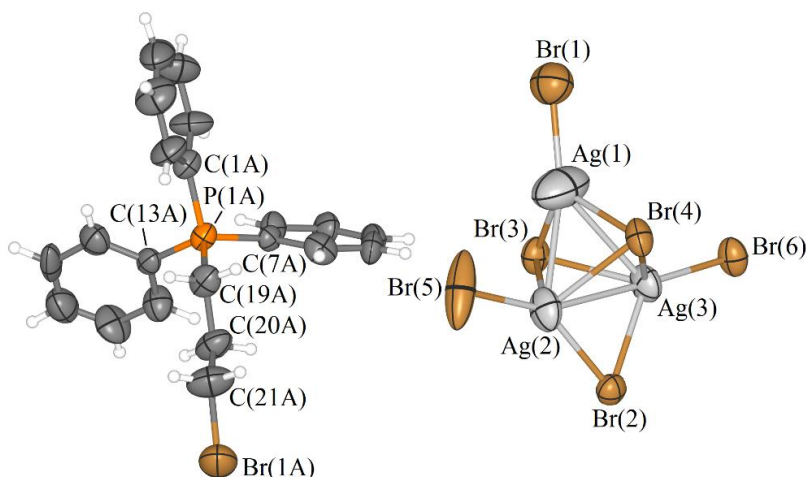


Рис. 4. Строение комплекса 4 (показан один из трех катионов)

Связи Ag–Br в анионе комплекса **4** различаются между собой: три терминальные связи Ag–Br_{терм} (2,474(3), 2,477(4), 2,552(3) Å) значительно короче мостиковых связей Ag–Br_{мост} (2,633(3), 2,740(3) Å) для двухкоординированного атома брома Br(2). Расстояния Ag–Br_{мост} для двух трехкоординированных атомов брома Br(3) и Br(4) варьируют в широком интервале значений (2,618(4)–3,009(4) Å). Длины связей Ag(1)–Br(3,4) (2,618(4), 2,717(4) Å) близки к аналогичным расстояниям мостикового двухкоординированного атома Br(2), а связи Ag(2)–Br(3,4) и Ag(3)–Br(3,4) (2,839(3)–3,009(4) Å) являются наиболее длинными Ag–Br связями в анионе комплекса **4**.

Выводы

Реакции в ДМСО бромида серебра с бромидами 2-оксибензилтрифенилфосфония и пропаргилтрифенилфосфония в присутствии бромистоводородной кислоты приводят к модифицированию катионов исходных органических солей и кристаллизации [Ph₃PCH₂C₆H₂(OH-2)Br₂-3,5][Br] и [Ph₃PCHBr₂][Br]·DMSO соответственно. Реакция с бромидом бензилтрифенилфосфония в тех же условиях приводит к образованию комплекса [Ph₃PCH₂Ph]₂[Ag₂Br₄] с типичным димерным анионом. В свою очередь, продуктом взаимодействия бромида серебра и бромида 3-бромпропилтрифенилфосфония в ДМСО является комплекс [Ph₃P(CH₂)₃Br]₃[Ag₃Br₆] с олигомерным анионом.

Список источников

1. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 2. С. 110. DOI: 10.7868/S0132344X16020079
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 472. DOI: 10.7868/S0044457X16040176
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Неудачина А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 7. С. 1177. EDN: WHFJVZ
4. Bowmaker G.A., Clark G.R., Rogers D.A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. P. 37. DOI: 10.1039/DT9840000037
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 10. С. 54. EDN: TPFWHV
6. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Неудачина А.Н. и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 8. С. 97. EDN: TOTZMF
7. Shevchenko D.P., Zhizhina A.I., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69, No. 6. P. 830. DOI: 10.1134/S0036023624600710
8. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Пакурина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1499. EDN: MVNWFB
9. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 16. С. 68. EDN: OWHRTZ

10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 5. С. 151. EDN: TAMHJH
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1040. DOI: 10.7868/S0044457X15080188
12. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Фастовец О.А. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 5. С. 373. EDN: IJUXPJ
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 98. DOI: 10.14529/chem150413
14. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2011. № 33 (250). С. 37. EDN: OJSELN
15. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 6. С. 50. EDN: PCFIWR
16. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 36. DOI: 10.7868/S0044457X13010194
17. Шарутин В.В., В.С. Сенчуринов, А.П. Пакушина и др. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55, № 1. С. 64. EDN: KZLWQZ
18. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 17. С. 67. EDN: OWTYKP
19. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 20. С. 35. EDN: OWFPNZ
20. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 55. EDN: PCFIHR
21. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 11. С. 857. EDN: OJHATF
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. 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.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
25. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
26. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 590 с.
27. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
28. Marrett J.M., Titi H.M., Teoh Y. et al. // Chem. Sci. 2024. V. 15. P. 298. DOI: 10.1039/d2sc04615f

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepherd56@gmail.com

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.ru

Баранов Евгений Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник сектора рентгенодифракционных исследований, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия. E-mail: bar@iomc.ras.ru

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2025 г.

The article was submitted 27 February 2025.