

УДК 546.183+546.571+546.742+547-304.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

 $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ И $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$ © 2024 г. Д. П. Шевченко^а,*, А. И. Жижина^а, А. Н. Ефремов^а, В. В. Шарутин^а,
О. К. Шарутина^а^аЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
проспект им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: Shepherd56@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Взаимодействием в ДМСО бромида серебра с бромидами (2-бромэтил)- и винилтрифенилфосфония, а также иодида серебра с диюидидом бут-2-ен-1,4-диил-бис(трифенилфосфония) синтезированы галогеноаргентатные комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ (II) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$ (III). Полученные продукты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2330003 (I), 2172944 (II), 1985085 (III)). По данным РСА, соединения I–III состоят из катионов органилтрифенилфосфония с тетраэдрически-координированными атомами фосфора и соответствующих галогеноаргентатных анионов 1D-полимерного (I, II) или неполимерного (III) строения. Анионы $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$, $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ “сшиты” из тетраэдрических $\{\text{AgBr}_4\}$ -фрагментов, в то время как $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ — из двух тригональных фрагментов $\{\text{AgI}_3\}$. Во всех полученных комплексах Ag-ядра дополнительно связаны между собой аргентофильными контактами с расстояниями $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ в интервале 2.8162(12)–3.371(2) Å.

Ключевые слова: бромаргентаты, иодаргентаты, соли органилтрифенилфосфония, полимерный анион

DOI: 10.31857/S0044457X24060042, EDN: XTPMSJ

ВВЕДЕНИЕ

Разработке и синтезу галогеноаргентатных комплексов уделяется значимое внимание из-за их богатого арсенала потенциально применимых физико-химических свойств, среди которых фотолюминесценция [1–8], фото-/термохромизм [4, 8, 9–11], фотокаталитические [5, 12–18], полупроводниковые [5, 16] и противоопухолевые свойства [19]. В работе [20] также было показано, что бромаргентатные координационные полимеры способны выступать в качестве высокоэффективных сенсоров аммиака и ряда аминов в воде.

Не в последнюю очередь интересны галогенидные комплексы серебра и своим структурным разнообразием, основной вклад в которое вносят анионы. В литературе описано множество различных типов галогеноаргентат-ионов как мономерного, так и полимерного характера, среди которых часто встречаются $[\text{AgHal}_2]^-$ [19, 21, 22], $[\text{AgHal}_3]^{2-}$ [23–25], $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$ [26–28], $[\text{AgHal}_2]_n^{n-}$ или $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]_n^{2n-}$ [9, 12, 14, 15, 20], $[\text{Ag}_2\text{Hal}_3]_n^{n-}$ [8, 11, 24] (Hal = Cl, Br, I) и

некоторые другие. Особенно гибкими в структурном плане являются иодаргентатные анионы, представленные и более сложными типами, например, класстерами $[\text{Ag}_6\text{I}_{12}]^{6-}$ [29], $[\text{Ag}_8\text{I}_{12}]^{4-}$ [29] или полимерами $[\text{Ag}_6\text{I}_{11}]_n^{5n-}$ [3], $[\text{Ag}_{12}\text{I}_{16}]_n^{4n-}$ [30], $[\text{Ag}_{14}\text{I}_{22}]_n^{8n-}$ [3]. Значимую роль в процессе структурообразования данных соединений играет противоион, в качестве которого могут выступать катионы различной природы, в том числе и ониевые катионы, пресинтезированные или получаемые *in situ*.

Целью настоящей работы является синтез и изучение структуры новых бром- и иодаргентатных комплексов с органилтрифенилфосфониевыми катионами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали AgBr и AgI, синтезированные согласно [31], $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]\text{I}_2$, полученный смешиванием $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]\text{Cl}_2$ (>98%, Alfa Aesar) и KI (х. ч.), а

также соли $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]\text{Br}$ (98%, Alfa Aesar) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$ (97%, Alfa Aesar).

Синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$ (I). К раствору 50 мг (0.27 ммоль) бромида серебра в 4 мл ДМСО прибавляли при перемешивании 120 мг (0.27 ммоль) бромида 2-бромэтилтрифенилфосфония и оставляли реакционную смесь в темноте. После испарения растворителя получили 64 мг (64%) неокрашенных кристаллов I с $t_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 3061, 3021, 2995, 2957, 1599, 1584, 1477, 1435, 1402, 1391, 1315, 1261, 1179, 1159, 1111, 1072, 1030, 1016, 991, 974, 955, 937, 745, 733, 721, 692, 669, 615, 600, 536, 496, 480, 451.

Найдено, %: C 32.15; H 2.52.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{PBr}_3\text{Ag}_2$ вычислено, %: C 32.25; H 2.44.

Соединение $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ (II) синтезировали аналогичным путем из $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$.

Выход соединения II составил 69%, неокрашенные кристаллы, $t_{\text{пл}} = 190^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 3061, 3021, 2994, 2957, 1598, 1583, 1477, 1435, 1390, 1313, 1261, 1178, 1159, 1111, 1072, 1029, 1016, 991, 974, 937, 852, 754, 744, 732, 721, 692, 615, 599, 536, 495, 480, 451.

Найдено, %: C 18.25; H 1.44.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{PBr}_6\text{Ag}_5$ вычислено, %: C 18.36; H 1.39.

Синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_n[\text{Ag}_2\text{I}_4]_n$ (III). К раствору 50 мг (0.21 ммоль) иодида серебра в 4 мл ДМСО прибавляли при перемешивании 87 мг (0.10 ммоль) диiodида бут-2-ен-1,4-диил-бис(трифенилфосфония) и оставляли реакционную смесь в темноте. После испарения растворителя получили 113 мг (83%) неокрашенных кристаллов III с $t_{\text{пл}} = 212^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3051, 3032, 3013, 2990, 2951, 2901, 2866, 1582, 1477, 1435, 1396, 1339, 1312, 1242, 1180, 1153, 1111, 1069, 1026, 995, 837, 748, 718, 691, 540, 498, 463, 444, 417.

Найдено, %: C 36.80; H 2.84.

Для $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Ag}_2\text{I}_4$ вычислено, %: C 36.90; H 2.79.

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

РСА кристаллов I–III проводили на дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK_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 [32].

Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [33] и OLEX2 [34]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2330003, 2172944, 1985085 для структур I–III соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

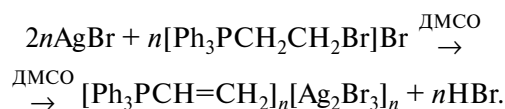
Соединение I: неокрашенные кристаллы, ромбические, пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 7.053(6) \text{ \AA}$, $b = 15.189(10) \text{ \AA}$, $c = 20.624(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2209(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2.239 \text{ г/см}^3$; $\mu = 7.273 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 1408.0$. Измерено всего 52966 отражений, независимых отражений 5609 ($R_{\text{int}} = 0.0520$), параметров уточнения 237: $R_1 = 0.0287$, $wR_2 = 0.0557$.

Соединение II: неокрашенные кристаллы, моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 16.466(15) \text{ \AA}$, $b = 23.83(2) \text{ \AA}$, $c = 7.335(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.80(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2836(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 3.064 \text{ г/см}^3$; $\mu = 11.911 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 2392.0$. Измерено всего 94370 отражений, независимых отражений 7057 ($R_{\text{int}} = 0.0654$), параметров уточнения 290: $R_1 = 0.0551$, $wR_2 = 0.1366$.

Соединение III: неокрашенные, триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.571(4) \text{ \AA}$, $b = 10.681(6) \text{ \AA}$, $c = 11.274(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.92(2)^\circ$, $\beta = 106.14(2)^\circ$, $\gamma = 93.03(2)^\circ$, $V = 1047.9(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2.063 \text{ г/см}^3$; $\mu = 3.984 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 612.0$. Измерено всего 98957 отражений, независимых отражений 14021 ($R_{\text{int}} = 0.0402$), параметров уточнения 217: $R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0931$.

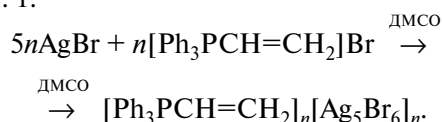
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бромаргентатный комплекс I был получен взаимодействием в ДМСО (в темноте и при комнатной температуре) эквимольных количеств бромида серебра и бромида (2-бромэтил)трифенилфосфония. Реакция сопровождалась нарушением стехиометрии (1 : 1 → 2 : 1) и элиминированием бромоводорода из 2-бромэтильного заместителя катиона $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]^+$:

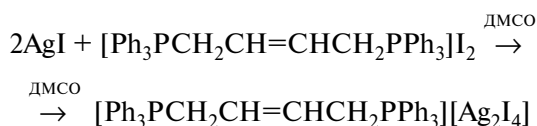


Результатом использования в аналогичной реакции бромида винилтрифенилфосфония в качестве исходной фосфониевой соли стало образование комплекса II. В данном случае AgBr и

$[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$ провзаимодействовали в соотношении 5 : 1:



Иодоаргентатный комплекс III в аналогичных условиях (в темноте и при комнатной температуре), напротив, был получен из раствора иодида серебра и диодида бут-2-ен-1,4-диил-*бис*(трифенилфосфония) в ДМСО с сохранением стехиометрии исходных реагентов – 2 : 1:



Выделенные кристаллы I–III нерастворимы (или очень плохо растворимы) в воде, этаноле, тетрагидрофуране, ацетоне, ацетонитриле и хлороформе, однако растворимы в ДМСО и ДМФА.

В ИК-спектрах продуктов I–III присутствуют характерные для катионов органилтрифенилфосфония полосы поглощения колебаний связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ в области $1450\text{--}1435\text{ см}^{-1}$ [32]: $1435\text{ (I–III) см}^{-1}$. К валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ алкенильных заместителей можно отнести полосы поглощения при 1584 и 1599 (I, II) и 1582 (III) см^{-1} . Отчетливо наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ в интервалах $2957\text{--}3080$ (I, II) и $2866\text{--}3051$ (III) см^{-1} [33].

По данным РСА, кристаллы I–III состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]^+$ (два кристаллографически независимых типа для продукта I и один для продукта II) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$ (III) и галогенаргентатных анионов различного типа: полимерных $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ (I) и $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ (II) и неполимерного $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ (III).

Координация атомов фосфора в катионах соединений I–III незначительно искажена: углы CPC изменяются в интервалах $107.3(2)^\circ\text{--}111.3(2)^\circ$ (I), $106.8(4)^\circ\text{--}112.5(4)^\circ$ (II) и $105.46(10)^\circ\text{--}111.61(10)^\circ$ (III). Бут-2-ен-1,4-диильный фрагмент в комплексе III присутствует в форме *транс*-изомера, где угол $\text{C}(7)\text{C}(8)\text{C}(8b)$ равен $122.9(3)^\circ$. Связи $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$ ($1.773(5)$, $1.780(5)$ Å (I), $1.775(8)$ Å (II)) в случае винилсодержащих катионов короче связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ ($1.781(5)\text{--}1.791(5)$ Å (I), $1.791(8)\text{--}1.796(8)$ Å (II)), в то время как для катиона бут-2-ен-1,4-диил-*бис*(трифенилфосфония) (III) наблюдается обратная ситуация: $1.825(2)$ Å для $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$ против $1.790(2)\text{--}1.798(2)$ Å для $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$.

Анионы $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ в комплексе I представляют собой 1D-полимерные цепочки, рост которых направлен вдоль кристаллографической оси *b*. Такой тип анионов был описан как для бром-, так и для иодоаргентатных комплексов. В основе данных цепочек лежат достаточно искаженные тетраэдры $\{\text{AgBr}_4\}$ (углы BrAgBr изменяются от $96.83(6)^\circ$ до $130.67(4)^\circ$), которые сшиты друг с другом общими μ_2 - и μ_4 -мостиковыми ионами брома. Расстояния $\mu_2\text{-Br-Ag}$ и $\mu_4\text{-Br-Ag}$ изменяются в интервалах $2.6181(15)\text{--}2.7037(16)$ и $2.7616(16)\text{--}2.8754(16)$ Å соответственно. Общий вид комплекса I и структура аниона $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ представлены на рис. 1а, 1б.

Структуру аниона I также дополняют аргентофильные взаимодействия, направленные перпендикулярно направлению роста цепочек $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ (рис. 1б). Данные расстояния $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ равны $3.368(2)$ и $3.371(2)$ Å, что меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома серебра в 3.44 Å [34].

Комплексный анион продукта II, как и в случае продукта I, имеет 1D-полимерную природу и состоит из сшитых друг с другом тетраэдров $\{\text{AgBr}_4\}$. Общими вершинами в данном случае выступают пять μ_3 -мостиковых и один μ_5 -мостиковый Br^- -ионы. Геометрия $\{\text{AgBr}_4\}$ -фрагментов также значительно искажена. Валентные углы BrAgBr и расстояния $\mu_3\text{-Br-Ag}$ и $\mu_5\text{-Br-Ag}$ изменяются в интервалах $91.32(7)^\circ\text{--}126.68(9)^\circ$, $2.636(3)\text{--}2.765(3)$ Å и $2.777(2)\text{--}3.151(3)$ Å соответственно. Сочлененные таким образом тетраэдры образуют полимерную тубусообразную конструкцию с повторяющимся звеном $\{\text{Ag}_5\text{Br}_6\}$, направленную вдоль кристаллографической оси *c*. Несколько комплексов с иодсодержащим анионом аналогичного строения ($[\text{Ag}_5\text{I}_6]_n^{n-}$) ранее уже описывались в работах [7, 11, 17, 35], однако в составе бромаргентатного производного анион такого типа получен впервые. Общий вид комплекса II и структура аниона $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ представлены на рис. 2а–2в.

Внутри аниона II соседние Ag-центры контактируют друг с другом через более короткие, чем в анионе I, аргентофильные взаимодействия ($d(\text{Ag}\cdots\text{Ag}) = 3.134(3)\text{--}3.213(3)$ Å) (рис. 2в), образуя таким образом с μ_5 -Br-ионами пентагональные пирамиды $\{\text{Ag}_5\text{Br}_6\}$. В свою очередь, расстояния между μ_5 -Br-ионами близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов брома и составляют 3.668 Å ($d_{\text{vdw}}(\text{Br}\cdots\text{Br}) = 3.66$ Å [36]).

Анион комплекса III, несмотря на большую склонность иодоаргентат-ионов к полимеризации, имеет неполимерное строение $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ и состоит из двух сшитых $\{\text{AgI}_3\}$ -фрагментов с двумя μ_2 -

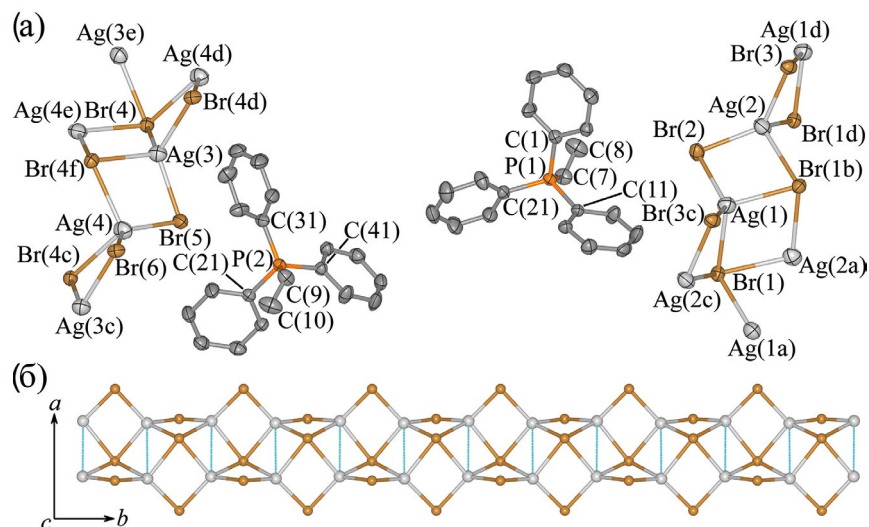


Рис. 1. Строение комплекса I (атомы водорода не показаны) (а); фрагмент полимерной цепочки $[Ag_2Br_3]_n^{m-}$ (б).

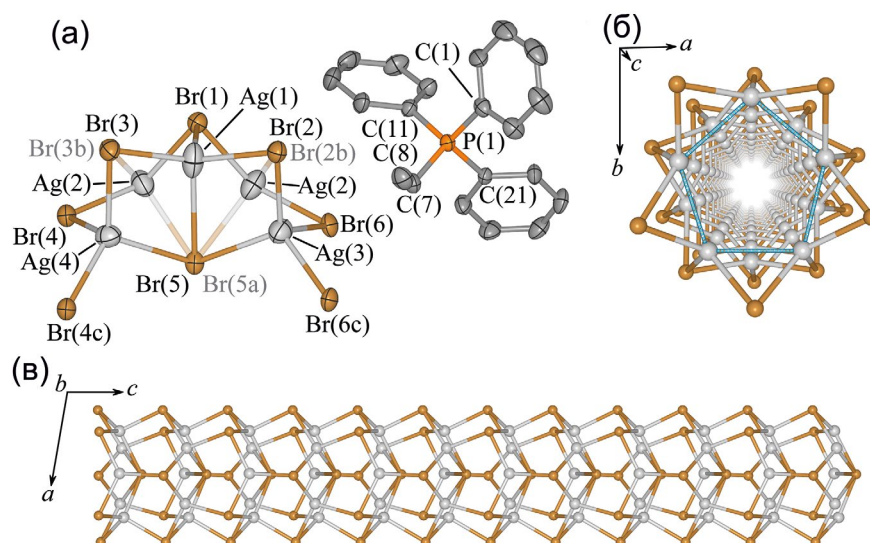


Рис. 2. Строение комплекса II (атомы водорода не показаны) (а); вид внутрь тубуса $[Ag_5Br_6]_n^{m-}$ (μ_5 -Br-ионы не показаны) (б); фрагмент полимерной тубусообразной цепочки $[Ag_5Br_6]_n^{m-}$ (в).

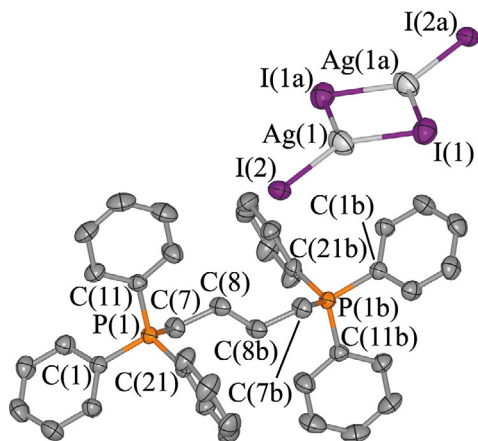


Рис. 3. Строение комплекса III (атомы водорода не показаны).

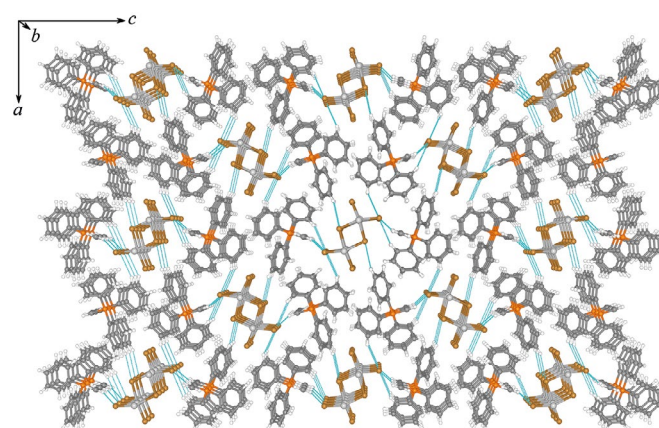


Рис. 4. Кристаллическая организация комплекса I.

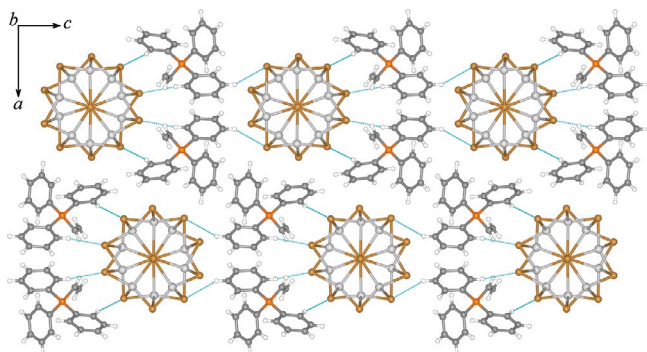


Рис. 5. Кристаллическая организация комплекса II.

мостиковыми и двумя терминальными I-ядрами. Углы IAgI в анионе изменяются в пределах $117.27(3)^\circ$ – $123.11(3)^\circ$, а углы $\text{AgI}_{\text{мост}}\text{Ag}$ равны $60.83(2)^\circ$. Связи $\text{Ag}-\text{I}_{\text{терм}}$ ($2.6933(10)$ Å) ожидаемо короче связей $\text{Ag}-\text{I}_{\text{мост}}$ ($2.8162(12)$, $2.8236(11)$ Å). Расстояния $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ в данном случае достаточно коротки и составляют всего $2.8551(11)$ Å. Для сравнения, в полученном нами ранее комплексе $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Pr})]_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]$ расстояние $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ в анионе составило $3.5154(5)$ Å [27]. Общий вид продукта III представлен на рис. 3.

Кристаллическая организация комплексов I–III (рис. 4–6 соответственно) обуславливается контактами $\text{C}_{\text{Alk/Ph}}-\text{H}\cdots\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$ (I, II), I (III)) длиной 2.94 – 3.04 (I), 2.92 – 2.93 (II) и 3.09 Å (III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе описаны синтез и строение галогеноаргентатных комплексов $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$ из соответствующих галогенидов серебра и галогенидов (2-бромэтил)-, винил- и бут-2-ен-1,4-диил-бис(трифенилфосфония). Полученные соединения состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов и комплексных галогеноаргентатных анионов. Анионы $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$, $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ имеют 1D-полимерную структуру, в то время как анион $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ присутствует в кристалле в виде мономера. Во всех анионах наблюдаются аргентофильные взаимодействия с расстояниями $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ от $2.8162(12)$ Å (для $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$) до $3.371(2)$ Å (для $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$). Кристаллическая организация полученных комплексов не содержит каких-либо межионных контактов, кроме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$ или I).

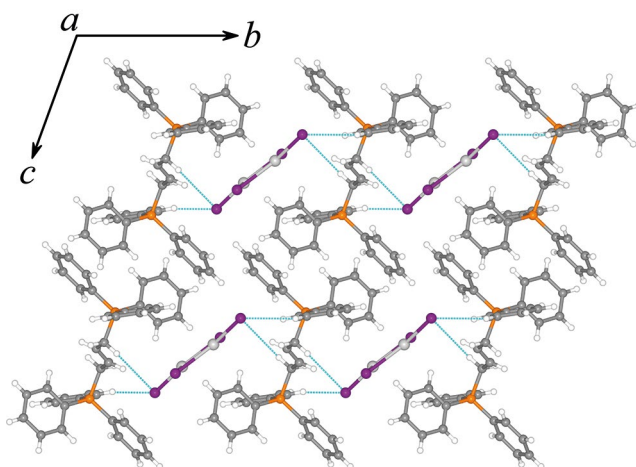


Рис. 6. Кристаллическая организация комплекса III.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li H.-H., Chen Z.-R., Sun L.-G. et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. № 3. P. 1068.
<https://doi.org/10.1021/cg900476m>
2. Zhang Z., Niu Y., Ng S. et al. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 10. P. 1683.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2011.579117>
3. Mishra S., Jeanneau E., Ledoux G. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 21. P. 11731.
<https://doi.org/10.1021/ic501963y>
4. Du H.-J., Zhang W.-L., Wang C.-H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 54. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.02.005>
5. Du H.-J., Zhang W.-L., Wang C.-H. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2624.
<https://doi.org/10.1039/C5DT04508H>
6. Wang Y.-K., Zhao L.-M., Fu Y.-Q. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 7. P. 3827.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00033>
7. Wang R.-Y., Zhang X., Yu J.-H. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 63. P. 36150.
<https://doi.org/10.1039/c8ra05760e>
8. Shen J., Zhang X., Kang X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 20. P. 2488.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900258>
9. Zhu Y., Yu T., Hao P. et al. // J. Clust. Sci. 2016. V. 27. № 4. P. 1283.
<https://doi.org/10.1007/s10876-016-0999-6>

10. Du, H., Li Y., Xu M. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1133. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.092>
11. Zhang C., Shen J., Guan Q. et al. // Solid State Sci. 2015. V. 46. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.05.009>
12. Liu M., Liang Y., Wang C.-H. et al. // J. Clust. Sci. 2015. V. 26. № 5. P. 1723.
<https://doi.org/10.1007/s10876-015-0870-1>
13. Yue C.-Y., Lei X.-W., Han Y.-F. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 23. P. 12193.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01770>
14. Shen Y., Zhang L., Li S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 6. P. 826.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701284>
15. Xue Z.-Z., Wang A.-N., Wei L. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 7. P. 1588.
<https://doi.org/10.1039/d0ce01642j>
16. Lei X.-W., Yue C.-Y., Wu F. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 77. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.010>
17. Zheng W., Gao Y., Chen N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 510. P. 119762.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119762>
18. Gao Y., Chen N., Tian Y. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 6. P. 3761.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03528>
19. Folda A., Scalcon V., Ghazzali M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.08.030>
20. Wang, F., Wang Y.-T., Yu H. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 18. P. 9417.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01688>
21. Шевченко Д.П., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2022. Т. 14. № 4. С. 79.
<https://doi.org/10.14529/chem220408>
22. Liu Y.-F., Lin M., Huang C.-C. et al. // Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun. 2007. V. E63. № 12. P. m2970.
<https://doi.org/10.1107/S1600536807048441>
23. Bernd M.A., Bauer E.B., Oberkofler J. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 40. P. 14106.
<https://doi.org/10.1039/D0DT02598D>
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 2. С. 110.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X16020079>
25. Qiao Y.-Z., Fu W.-Z., Yue J.-M. et al. // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 9. P. 3241.
<https://doi.org/10.1039/c2ce06687d>
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 472.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16040176>
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1177.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчури В.С. и др. // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 39. № 10. С. 54.
29. Wang R.-Y., Zhang X., Huo Q.-S. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 31. P. 19073.
<https://doi.org/10.1039/C6RA27510A>
30. Li H.-H., Chen Z.-R., Li J.-Q. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. № 12. P. 2447.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600057>
31. Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюль Х. и др. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 4 / Пер. с нем. Добрыниной Н.А., Мазо Г.Н., Санталовой Н.А., Троянова С.И. М.: Мир, 1985. 447 с.
32. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. Акимов В.М. и др. Под ред. Пентина Ю.А. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 590 с.
33. Преч Е., Бюльман Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. Тарасевича Б.Н. М.: Мир, 2006. 440 с.
34. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
35. Yu T., Shen J., Fu Y. et al. // CrystEngComm. 2014. V. 16. № 24. P. 5280.
<https://doi.org/10.1039/C3CE42579G>
36. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SILVER HALIDE COMPLEXES

$[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ AND
 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$

D. P. Shevchenko^{a,*}, A. I. Zhizhina^a, A. N. Efremov^a, V. V. Sharutin^a, O. K. Sharutina^a,

^aSouth Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: Shepher56@gmail.com

By the interaction of silver bromide with (2-bromoethyl)- and vinyltriphenylphosphonium bromides, as well as silver iodide with but-2-ene-1,4-diyl-bis(triphenylphosphonium) diiodide in DMSO, haloargentate complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ (II) and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$

(III) were synthesized. The obtained products were characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (CCDC No. 2173339 (I), 2172944 (II), 1985085 (III)). According to X-ray diffraction data, compounds I–III consist of organyltriphenylphosphonium cations with tetrahedrally coordinated phosphorus atoms and the corresponding haloargentate anions of 1D-polymeric (I, II) or non-polymeric (III) structure. The anions I and II are “cross-linked” from tetrahedral $\{\text{AgBr}_4\}$ fragments, while anion III – from two trigonal fragments $\{\text{AgBr}_3\}$. In all the resulting complexes, the Ag centers are additionally connected to each other by argentophilic contacts with Ag...Ag distances in the range of 2.8162(12)–3.371(2) Å.

Keywords: bromoargentates, iodoargentates, organyltriphenylphosphonium salts, polymer anion