

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОАУРАТА ЦИАНОМЕТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ И ДИЦИАНОАРГЕНТАТА БЕНЗИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

М.А. Попкова, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием дицианоаурата и дицианоаргентата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (1) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (2). Атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы СРС $106,21(17)^\circ$ – $111,02(16)^\circ$ (1), $106,13(7)^\circ$ – $111,06(7)^\circ$ (2), связи Р–С $1,782(3)$ – $1,818(3)$ Å (1) и $1,7985(16)$ – $1,8064(16)$ Å (2). В практически линейных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ углы САuС равны $178,10(19)^\circ$ (1), расстояния Au–С составляют $1,976(5)$ и $1,989(5)$ Å. Аналогичные величины в анионах $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равны $178,29(8)^\circ$ и $2,081(3)$, $2,089(3)$ Å соответственно. По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), кристаллы 1 ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PAu}$, M 551,32, сингония ромбическая $P2_12_1$, размер кристалла $0,42 \times 0,20 \times 0,15$ мм), параметры ячейки: $a = 8,430(5)$, $b = 13,696(6)$, $c = 18,000(7)$ Å; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 90,00$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 2078(4)$ Å³; область сбора данных по 2θ $6,1$ – $54,36$ град., интервалы индексов отражений $-10 \leq h \leq 10$, $-17 \leq k \leq 17$, $-23 \leq l \leq 23$; всего отражений 32161; независимых отражений 4597; $R_{\text{int}} = 0,0296$; GOOF 1,133; $R_1 = 0,0241$, $wR_2 = 0,0548$; остаточная электронная плотность $0,36$ – $-1,59$ е/Å³; кристаллы 2 ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PAg}$, M 513,31, сингония моноклинная $P2_1/c$, размер кристалла $0,52 \times 0,27 \times 0,17$ мм), параметры ячейки: $a = 9,817(3)$, $b = 15,131(6)$, $c = 15,347(5)$ Å; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 90,638(12)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 2279,6(14)$ Å³; область сбора данных по 2θ $6,7$ – $72,86$ град., интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-25 \leq k \leq 25$, $-25 \leq l \leq 25$; всего отражений 67366; независимых отражений 11062; $R_{\text{int}} = 0,0316$; GOOF 1,031; $R_1 = 0,0403$, $wR_2 = 0,0925$; остаточная электронная плотность $0,38$ – $-0,74$ е/Å³.

Ключевые слова: синтез, дицианоаурат, дицианоаргентат, комплекс, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Дицианоауратные комплексы находят широкое применение в различных областях химии. Например, дицианоаурат калия использовался для получения искусственного рубинового стекла [1]. Подобные соединения золота являются действующими метаболитами некоторых лекарственных препаратов на основе Au(I) [2], применяются в качестве прекурсоров для получения магнитно- и оптически активных материалов [3]. Кроме того, было показано, что некоторые комплексы золота с олигомерными дицианоауратными анионами обладают люминесцентными свойствами [4–9]. Отметим, что к настоящему времени синтезированы и структурно охарактеризованы два дицианоауратных комплекса с тетраорганилламмонийными катионами [10] и один с тетрафенилфосфониевым катионом [11]. Сообщалось также о синтезе подобных комплексов с алкилтрифенилфосфониевыми катионами [12].

Специфическое строение дицианоаргентатных анионов, способствующее образованию олигомеров, приводит к проявлению магнитной активности дицианоаргентатных комплексов [13]. Кроме того, комплексы с анионами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ перспективны в плане создания новых нано- и жидкокристаллических систем [14, 15]. С точки зрения поиска структур, обладающих ценными физико-химическими свойствами, перспективным является варьирование катионной части дицианоаргентатных комплексов [16]. В зависимости от строения катиона дицианоаргентатные анионы в кристаллах могут быть мономерными [17–19], полимерными с разветвленным строением [20–22], выполнять мостиковую функцию, связывая катионы и анионы [23], образо-

вывать «димеры» с короткими расстояниями $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ [24–26]. Следует отметить, что комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с органическими и элементоорганическими катионами мало изучены. В литературе представлены немногочисленные примеры подобных систем с катионами имидазолия [18, 27], пиридиния [28], бис(трифенилфосфан)иминия [29, 30] и трифенилтеллурия [31]. Данные о синтезе и особенностях строения дицианоаргентатов тетраорганилфосфония приведены в единственной работе [32].

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота и серебра $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (1) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (2).

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (1). К водному раствору 217 мг (0,52 ммоль) хлорида трифенилбензоилметилфосфония прибавляли раствор 150 мг (0,52 ммоль) дицианоурата калия в 5 мл воды. Удаляли воду, остаток экстрагировали ацетонитрилом (3 по 5 мл). При медленном испарении растворителя наблюдали образование бесцветных кристаллов. Получили 312 мг (95%) комплекса 1 с $t_{\text{разл}} = 146^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3066, 3053, 3043, 3022, 2918, 2881, 2137, 1674, 1597, 1579, 1483, 1448, 1436, 1361, 1323, 1303, 1201, 1180, 1161, 1149, 1107, 1074, 1028, 987, 931, 856, 808, 779, 748, 715, 688, 615, 507, 489, 453, 439, 424. Найдено, %: С 53,21, Н 3,53. Для $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{Ph})\text{Au}$ вычислено, %: С 53,30, Н 3,49.

Соединение 2 синтезировали по аналогичной методике.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHCH}_3]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (2) (бесцветные прозрачные кристаллы, выход 97%, $t_{\text{разл}} = 110^\circ\text{C}$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3082, 3057, 3024, 3007, 2916, 2214, 2156, 2141, 2100, 1649, 1614, 1587, 1485, 1438, 1375, 1338, 1315, 1255, 1184, 1163, 1112, 1026, 997, 975, 954, 839, 823, 742, 723, 684, 615, 538, 514, 501, 459, 428. Найдено, %: С 58,57, Н 3,76. Для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2(\text{Ph})\text{Au}$ вычислено, %: С 58,66, Н 3,62.

ИК-спектры комплексов 1, 2 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке КВг.

РСА кристаллов 1, 2 проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (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 [33]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [34] и OLEX2 [35]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1, 2 приведены в таблице.

Таблица
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1, 2

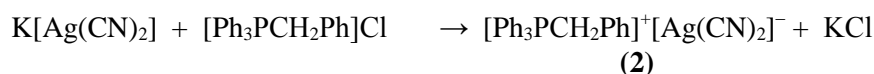
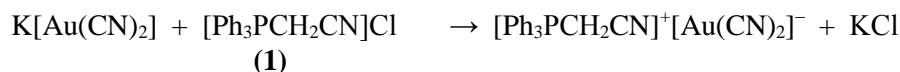
Параметр	Значение	
	1	2
М	551,22	552,35
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
a, Å	8,430(5)	9,817(3)
b, Å	13,696(6)	15,131(6)
c, Å	18,000(7)	15,347(5)
α , град.	90,00	90,00
β , град.	90,00	90,638(12)
γ , град.	90,00	90,00
V, Å^3	2078,4(16)	2279,6(14)
Z	4	4
ρ (выч.), г/см^3	1,762	1,496
μ , мм^{-1}	7,166	0,971

Параметр	Значение	
	1	2
F(000)	1056,0	1040,0
Размер кристалла, мм	0,42 × 0,20 × 0,15	0,52 × 0,27 × 0,17
Область сбора данных по 2θ, град	6,1–54,36	6,7–72,86
Интервалы индексов отражений	–10 ≤ h ≤ 10, –17 ≤ k ≤ 17, –23 ≤ l ≤ 23	–16 ≤ h ≤ 16, –25 ≤ k ≤ 25, –25 ≤ l ≤ 25
Измерено отражений	32161	67366
Независимых отражений	4597 (R _{int} = 0,0241)	11062 (R _{int} = 0,0316)
Отражений с I > 2σ(I)	4306	6526
Переменных уточнения	244	280
GOOF	1,133	1,031
R-факторы по F ² > 2σ(F ²)	R ₁ = 0,0241, wR ₂ = 0,0548	R ₁ = 0,0403, wR ₂ = 0,0925
R-факторы по всем отражениям	R ₁ = 0,0271, wR ₂ = 0,0558	R ₁ = 0,0823, wR ₂ = 0,1104
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0,36/–1,59	0,38/–0,74

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1968771 (1), 2044009 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Комплексы **1**, **2** мы синтезировали из дицианоурата, дицианоаргентата калия и хлоридов органилтрифенилфосфония в воде:



Последующая перекристаллизация целевого продукта из ацетонитрила приводила к образованию устойчивых на воздухе бесцветных кристаллов.

Как известно, в ИК-спектрах как органических, так и неорганических соединений область поглощения C≡N-групп находится в узком интервале значений: 2200–2000 см^{–1}, что указывает на отсутствие сильного влияния окружения на колебания этих связей [36]. Поэтому цианиды легко идентифицировать по поглощению в указанной области. В спектрах соединений **1**, **2** интенсивные полосы обнаружены при 2137, 2140 см^{–1}. Полосы поглощения связей P–Ph характеризуются областью поглощения 1450–1435 см^{–1} [34]. В спектрах соединений **1** и **2** соответствующие полосы находятся при 1437 и 1435 см^{–1}.

По данным РСА, кристаллы **1**, **2** сформированы из катионов органилтрифенилфосфония и дицианоуратных или дицианоаргентатных анионов (рис. 1, 2). Тетраэдрическая конфигурация катионов несколько искажена: углы при атомах фосфора CPC составляют 106,21(17)–111,02(16)° (**1**), 106,13(7)–111,06(7)° (**2**), длины связей P–C_{Ph} (1,782(3)–1,794(4) Å (**1**) и 1,7985(16)–1,8018(15) Å (**2**)) близки между собой. В **1** связь P–C(7) (1,818(3) Å) с радикалом, со-

держащим электроотрицательную цианогруппу, превышает связи с фенильными радикалами. В катионе **2** связь P–C(37) с алкильным радикалом самая длинная (1,8064(16) Å).

Анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ практически линейны: углы CAuC и CAgC равны $178,10(19)^\circ$ и $178,29(8)^\circ$ соответственно. Расстояния Au–C (1,976(5), 1,989(5) и Ag–C 2,081(3), 2,089(3) Å близки к сумме ковалентных радиусов указанных элементов (2,02 Å [37]). Тройные связи C≡N в цианидных лигандах **1** и **2** равны 1,135(6), 1,137(7) Å и 1,098(3), 1,116(3) Å соответственно.

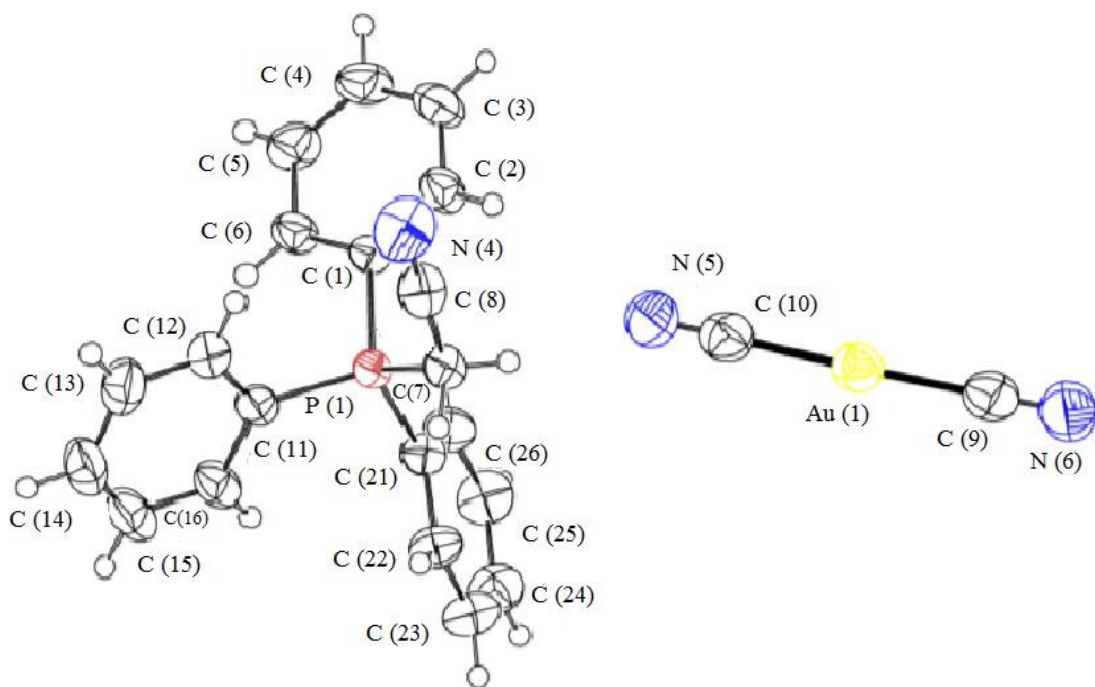


Рис. 1. Строение комплекса 1

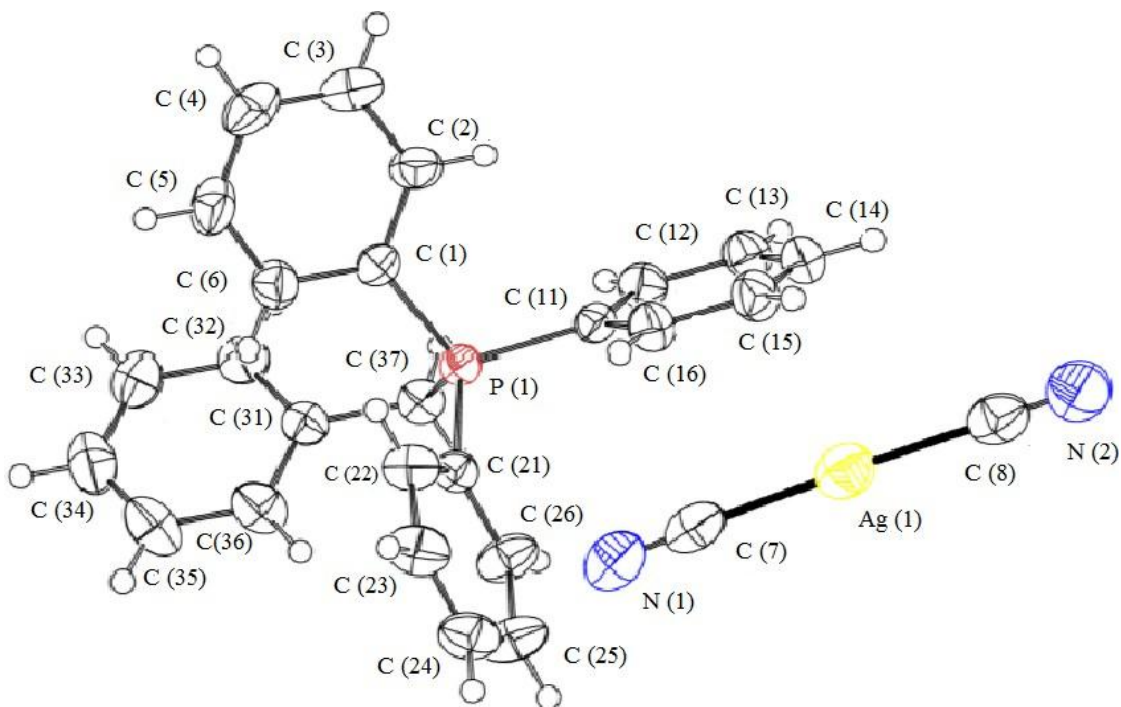


Рис. 2. Строение комплекса 2

Выводы

Взаимодействием дицианоаурата и дицианоаргентата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (**2**). Атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию, дицианоауратные и дицианоаргентатные анионы практически линейные. Структурная организация кристаллов **1** и **2** обусловлена, главным образом, слабыми водородными связями $\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$ (2,54–2,74 и 2,50–2,70 Å соответственно).

Литература

1. Before Striking Gold in Gold-Ruby Glass / F.E. Wagner, L. Haslbeck, S. Stievano et al. // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 691–692. DOI: 10.1038/35037661.
2. Shaw, III, C.F. Gold-Based Therapeutic Agents / C.F. Shaw III // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. P.2589–2600. DOI: /10.1021/cr980431o.
3. Leznoff, D.B. Coordination Polymers with Cyanoaurate Building Blocks: Potential New Industrial Applications for Gold / D.B. Leznoff, J. Lefebvre // *Gold Bulletin*. – 2005. – V. 38, I. 2. – P. 47–54. DOI:10.1007/BF03215233.
4. Rawashdeh-Omary, M.A. Oligomerization of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ and $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ IONS in Solution via Ground-State Auophilic and Argentophilic Bonding / M.A. Rawashdeh-Omary, M.A. Omary, H.H. Patterson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 10371–10380. DOI: 10.1021/ja001545w.
5. Luminescence Thermochromism in Dicyanoargentate(I) Ions Doped in Alkali Halide Crystals / M.A. Rawashdeh-Omary, M.A. Omary, G.E. Shankle et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – P. 6143–6151. DOI: 10.1021/jp000563x.
6. Assefaa, Z. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $\text{CM}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{PR}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M=AG, AU). 2. Hetero-Bimetallic Coordination Polymers Consisting of Trans-Plutonium and Transition Metal Elements / Z. Assefaa, R.G. Haireb, R.E. Sykorac // *J Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
7. Tunable Photoluminescence of Closed-Shell Heterobimetallic Au–Ag Dicyanide Layered Systems / J.C.F. Colis, Ch.Larochelle, E.J. Ferná'ndez et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.
8. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman and Luminescence Studies of $\text{Am}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M=Ag, Au): Bimetallic Coordination Polymers Containing Both Transplutonium and Transition Metal Elements / Z. Assefaa, K. Kalachnikova, R.G. Hairec et al. // *J Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
9. Roberts, R.J. Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide–Dicyanoaurate Coordination Polymers / R.J. Roberts, D. Le, D.B. Leznoff // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, I. 14. – P. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.
10. Cambridge Crystallographic Data Center. 2017 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
11. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.В. Шарутин, М.А. Попкова, Н.М. Тарасова // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 55–61. DOI: 10.14529/chem180107.
12. Шарутин, В.В. Синтез и строение дицианоауратов органилтрифенилфосфония $[\text{R}_3\text{PR}]^+[\text{AU}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{PH}$, CHCHME , $(\text{CH}_2)_4\text{BR}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.А. Попкова // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64, № 6. – С. 607–612.
13. $\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2[\text{Cu}(\text{3CNpy})(\mu\text{-CN})_2]_2\}$: a One-Dimensional Cyanide-Based Spin-Crossover Coordination Polymer / G. Agust, A. Bele'n Gaspar, M.C. Mu'noz, J.A. Real // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 46. – P. 4583–4585. DOI: 10.1021/ic060247i.
14. Electrodeposition of Silver Particles and Gold Nanoparticles from Ionic Liquid-Crystal Precursors / W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P.4179–4182. DOI: 10.1002/anie.200600929.
15. Bolaamphiphilic Liquid Crystals Based on Bis-Imidazolium Cations / A. Al Abbas, B. Heinrich, M.L'Her et al. // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – P. 2604–2613. DOI: 10.1039/C6NJ03590F.

16. Photophysical Properties of $\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2$ Complexes Trapped in a Supramolecular Electroacceptor Organic Framework / J.C. Ahern, A. Shilabin, K.M. Henline et al. // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 12044–12049. DOI: 10.1039/c4dt01110d.
17. Molecular Tectonics: Control of Packing of Luminescent Networks Formed upon COMBINING Bisamidinium Tectons with Dicyanometallates / P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011. – V. 13. – P. 1922–1930. DOI: 10.1039/C0CE00607F.
18. Crystal Structure of 1,3-Diisopropyl-4,5-Dimethylimidazolium Oxalic Acid Monomethyl Ester $C_{14}H_{24}N_2O_4$ / E. Mallah, Q. Abu-Salem, K. Sweidan et al. // *Z. Naturforsch.* – 2011. – V. 66b. – 545 p.
19. Ttf-Fluorene Dyads and Their $M(CN)_2^{-}$ ($M = Ag, Au$) Salts Designed for Photoresponsive Conducting Materials / K. Tsujimoto, R. Ogasawara, Y. Kishi, H. Fujiwara // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – P. 406–418. DOI: 10.1039/C3NJ00979C.
20. Urban, V. From AgCN Chains to a Fivefold Helix and a Fishnet-Shaped Framework Structure / V. Urban, T. Pretsch, H. Hartl // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 2794–2797. DOI: 10.1002/anie.200462793.
21. Three Novel Silver Complexes with Ligand-Unsupported Argentophilic Interactions and Their Luminescent Properties. Huang / X. Liu, G.-C. Guo, L.-M. Fu et al. // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 3679–3685. DOI: 10.1021/ic0601539.
22. Crystal and Band Electronic Structures of an Organic Salt with the First Three-Dimensional Radical-Cation Donor Network, $(bedt-ttf)Ag_4(CN)_5$ / U. Geiser, H.H. Wang, L.E. Gerdorf et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 8305–8307. DOI: 10.1021/ja00312a106.
23. Hill, J.A. Dicyanometallates as Model Extended Frameworks / J.A. Hill, A.L. Thompson, A.L. Goodwin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 5886–5896. DOI: 10.1021/jacs.5b13446.
24. New Bimetallic Dicyanidoargentate(i)-Based Coordination Compounds: Synthesis, Characterization, Biological Activities and Dna-Bsa Binding Affinities / N. Korkmaz, A. Aydin, A. Karadag et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2017. – V. 173. – P. 1007–1022. DOI: 10.1016/j.saa.2016.10.035.
25. New Structural Features of Unsupported Chains of Metal Ions in Luminescent $[(NH_3)_4Pt][Au(CN)_2]_2 \cdot 1.5(H_2O)$ and Related Salts / M. Stender, R.L. White-Morris, M.M. Olmstead, A.L. Balch // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 4504–4506. DOI: 10.1021/ic034383o.
26. 2D-структура с прямоугольными сетками, сплетенными координационными цепями и псевдометаллическими проволоками / Zhang H.-X., Kang B.-S., Deng L.-R., Su C.R.C.-Y., Chen Z.-N. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2001. – Vol. 4 (1). – P. 41–44. DOI: 10.1016/S1387-7003(00)00191-X.
27. 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure / Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka et al. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 1458–1462. DOI: 10.1021/ic035045q.
28. 2,2'-(p-Phenylene)bis(1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium) Bis[Dicyanidoargentate(I)] / Z.-Y. Jiang, H.-Z. Dong, G. Zhang, L. Cheng // *Acta Cryst.* – 2008. – V. 64. – 858 p. DOI: 10.1107/S1600536808015791.
29. Easy Access to a New Class of Anionic Cyano-Bridged Di- and Tri-Nuclear Organotin Adducts. Crystal Structure of $[N(PPh_3)_2][ClPh_3Sn(\mu-NC)Ag(CN)]$ / M. Carcelli, C. Ferrari, C. Pelizzi et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1992. – V. 0. – P. 2127–2128. DOI: 10.1039/DT9920002127.
30. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of Bis(triphenylphosphane)iminium (Chloido)(Cyanido)Argentates(I) / M. Jaafar, X. Liu, F. Dielmann et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2016. – V. 443. – P. 44–50. DOI: 10.1016/j.ica.2015.12.018.
31. Synthesis and Structures of Triorganotelluronium Pseudohalides / T.M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – P. 2701–2709. DOI: 10.1002/10990682(200210)2002:10<2701::AID-EJIC2701>3.0.CO;2-G.
32. Синтез и строение дицианоаргентатов органилтрифенилфосфония $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3]^{2+}[Ag(CN)_2]_2^{-}$ и $[Ph_3PR]^{+}[Ag(CN)_2]^{-}$ ($R = Et, CH=CMe_2$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.А. Попкова и др. // *Журнал неорг. химии.* – 2019. – Т. 64, № 12. – С. 1304–1311. DOI: 10.1134/S0044457X19120158.
33. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. – Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

34. 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.
35. OLEX2: a 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.
36. Перч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Перч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
37. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журнал неорганической химии.* – 1991. – Вып. 36. – 3015 с.

Попкова Марина Аркадьевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: popkovama@susu.ru.

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

Поступила в редакцию 15 июля 2021 г.

DOI: 10.14529/chem210409

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CYANOMETHYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM DICYANOAUATE AND BENZYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM DICYANOARGENTATE

M.A. Popkova¹, popkovama@susu.ru

V.V. Sharutin², sharutinvv@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of potassium dicyanoaurate and dicyanoargentate with organyltriphenylphosphonium chlorides in water leads to complexes $[\text{PH}_3\text{PH}_2\text{CN}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**1**) and $[\text{PH}_3\text{PH}_2\text{PH}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (**2**), which are structurally characterized. The phosphorus atoms in organyltriphenylphosphonium cations have a distorted tetrahedral coordination: the CPC angles equal $106.21(17)$ – $111.02(16)^\circ$ (**1**), $106.13(7)$ – $111.06(7)^\circ$ (**2**). The P-C bonds are $1.782(3)$ – $1.818(3)$ Å (**1**) and $1.7985(16)$ – $1.8064(16)$ Å (**2**). In the almost linear $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ anions the CAuC angles are $178.10(19)^\circ$ (**1**), the Au-C distances are $1.976(5)$ and $1.989(5)$ Å. Similar values in the $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ anions are equal to $178.29(8)^\circ$ and $2.081(3)$, $2.089(3)$ Å, respectively. According to the X-ray analysis performed at 293 K on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (two-coordinate CCD detector, MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator), crystals **1** ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PAu}$, M 551.32, rhombic syngony $\text{P}2_12_12_1$, crystal size $0.42 \times 0.20 \times 0.15$ mm), cell parameters: $a = 8.430(5)$, $b = 13.696(6)$, $c = 18.000(7)$ Å; $\alpha = 90.00$ deg., $\beta = 90.00$ deg., $\gamma = 90.00$ deg.; $V = 2078(4)$ Å³; the data collection area for 2θ is 6.1 – 54.36 degrees, reflection index intervals $-10 \leq h \leq 10$, $-17 \leq k \leq 17$, $-23 \leq l \leq 23$; total reflections 32161; independent reflections 4597; $R_{\text{int}} = 0.0296$; GOOF 1.133; $R_1 = 0.0241$, $wR_2 = 0.0548$; residual electron density 0.36 – -1.59 e/Å³; crystals **2** ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PAg}$, M 513.31, monoclinic syngony $\text{P}2_1/s$, crystal size $0.52 \times 0.27 \times 0.17$ mm), cell parameters: $a = 9.817(3)$, $b = 15.131(6)$, $c = 15.347(5)$ Å; $\alpha = 90.00$ deg., $\beta = 90.638(12)$ deg., $\gamma = 90.00$ deg.; $V = 2279.6(14)$ Å³; the data collection area for 2θ is 6.7 – 72.86 degrees, the reflection index intervals are $-16 \leq h \leq 16$, $-25 \leq k \leq 25$, $-25 \leq l \leq 25$; total reflections 67366; independent reflections 11062; $R_{\text{int}} = 0.0316$; GOOF 1.031; $R_1 = 0.0403$, $wR_2 = 0.0925$; residual electron density is 0.38 – -0.74 e/Å³.

Keywords: synthesis, dicyanoaurate, dicyanoargentate, complex, structure, X-ray diffraction analysis.

References

1. Wagner F.E., Haslbeck S., Stievano L., Calogero S., Pankhurst Q.A., Martinek K.P. Before Striking Gold in Gold-Ruby Glass. *Nature*, 2000, vol. 407, pp. 691–692. DOI: 10.1038/35037661.
2. C. Frank Shaw III. Gold-Based Therapeutic Agents. *Chem. Rev.*, 1999, vol. 99, pp. 2589–2600. DOI: /10.1021/cr980431o.
3. Leznoff D.B., Lefebvre J. Coordination Polymers with Cyanoaurate Building Blocks: Potential New Industrial Applications for Gold. *Gold Bulletin*, 2005, vol. 38, no. 2, pp. 47–54. DOI: 10.1007/BF03215233.
4. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Patterson H.H. Oligomerization of Au(CN)₂⁻ and Ag(CN)₂⁻ Ions in Solution via Ground-State Auophilic and Argentophilic Bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, pp. 10371–10380. DOI: 10.1021/ja001545w.
5. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Shankle G.E., Patterson H.H. Luminescence Thermochromism in Dicyanoargentate(I) Ions Doped in Alkali Halide Crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, pp. 6143–6151. DOI: 10.1021/jp000563x.
6. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of Cm[M(CN)₂]₃ · 3H₂O and Pr[M(CN)₂]₃ · 3H₂O (M = Ag, Au) 2. Hetero-Bimetallic Coordination Polymers Consisting of *Trans*-Plutonium and Transition Metal Elements. *J. Solid State Chem.*, 2008, vol. 181, pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
7. Colis J.C.F., Larochele Ch., Fernández E.J., López-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Laguna, Carl Tripp A., Patterson H. Tunable Photoluminescence of Closed-Shell *Heterobimetallic* Au-Ag Dicyanide Layered Systems. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, pp. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.
8. Assefaa Z., Kalachnikova K., Hairec R.G., Sykora R.E. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of Am[M(CN)₂]₃ · 3H₂O and Nd[M(CN)₂]₃ · 3H₂O (M=Ag, Au): Bimetallic Coordination Polymers Containing Both *Trans*-Plutonium and Transition Metal Elements. *J. Solid State Chem.*, 2007, vol. 180, pp. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
9. Roberts R.J, Le D., Leznoff D.B. Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide–Dicyanoaurate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 14, pp. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.
10. Cambridge Crystallographic Data Center. 2017 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
11. Sharutin V.V., Popkova M.A., Tarasova N.M. [Synthesis and Structure of Gold Complexes: [Ph₄P][Au(CN)₂] and [(4-MeC₆H₄)₄Sb][Au(CN)₂] · H₂O]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 55–61. (in Russ.) DOI:10.14529/chem180107.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. [Synthesis and Structure of Organyltriphenylphosphonium Dicyanoaurates: [[PH₃PR]⁺[AU(CN)₂]⁻, R = CH₂C(O)PH, CHCNME, (CH₂)₄Br]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 607–612. (in Russ.).
13. Agust G., Bele'n Gaspar A., Muñoz M.C., Real J.A. {Fe(3CNpy)₂[Cu(3CNpy)(μ-CN)₂]₂}: a One-Dimensional Cyanide-Based Spin-Crossover Coordination Polymer. *Inorg. Chem.*, 2007, vol. 46, pp. 4583–4585. DOI: 10.1021/ic060247i.
14. Dobbs W., Suisse J.-M., Douce L., Welter R. Electrodeposition of Silver Particles and Gold Nanoparticles from Ionic Liquid- Crystal Precursors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, pp. 4179–4182. DOI: 10.1002/anie.200600929.
15. Al Abbas A., Heinrich B., L'Her M., Couzigné E., Welter R., Douce L. Bolaamphiphilic Liquid Crystals Based on Bis-Imidazolium Cations. *New J. Chem.*, 2017, vol. 41, pp. 2604–2613. DOI: 10.1039/C6NJ03590F.
16. Ahern J.C., Shilabin A., Henline K.M., Pikec R.D., Patterson H.H. Photophysical Properties of {[Ag(CN)₂]⁻]₂ Complexes Trapped in a Supramolecular Electron-Acceptor Organic Framework. *Dalton Trans.*, 2014, vol. 43, pp. 12044–12049. DOI: 10.1039/c4dt01110d.
17. Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Molecular Tectonics: Control of Packing of Luminescent Networks Formed Upon Combining Bisamidinium Tectons with Dicyanometallates. *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, vol. 13, pp. 1922–1930. DOI: 10.1039/C0CE00607F.
18. Mallah E, Abu-Salem Q., Sweidan K., Kuhnd N., Maichle-Mößmerd C., Steimann M., Ströbele M., Walker M.Z. Crystal Structure of 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium Oxalic Acid

Monomethyl Ester, C₁₄H₂₄N₂O₄. *Naturforsch.*, 2011, vol. 66 b, p. 545. DOI: 10.1524/ncrs.2013.0034.

19. Tsujimoto K., Ogasawara R., Kishi Y., Fujiwara H. TTF–Fluorene Dyads and Their M(CN)₂[−] (M = Ag, Au) Salts Designed for Photoresponsive Conducting Materials]. *New J. Chem.*, 2014, vol. 38, pp. 406–418. DOI: 10.1039/C3NJ00979C.

20. Urban V., Pretsch T., Hartl H. From AgCN Chains to a Fivefold Helix and a Fishnet-Shaped Framework Structure. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, vol. 44, pp. 2794–2797. DOI: 10.1002/anie.200462793.

21. Liu X., Guo G.-C., Fu M.-L., Liu X.-H., Wang M.-S. Three Novel Silver Complexes with Ligand-Unsupported Argentophilic Interactions and Their Luminescent Properties. *Huang. Inorg. Chem.*, 2006, vol. 45, pp. 3679–3685. DOI: 10.1021/ic0601539

22. Geiser U., Wang H.H., Gerdorn L.E., Firestone M.A., Sowa L.M., Williams J.M., Whangbo M.-H. Crystal and Band Electronic Structures of an Organic Salt with the First Three-Dimensional Radical-Cation Donor Network, (BEDT-TTF)Ag₄(CN)₅. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, pp. 8305–8307. DOI: 10.1021/ja00312a106.

23. Hill J.A., Thompson A.L., Goodwin A.L. Dicyanometallates as Model Extended Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, pp. 5886–5896. DOI: 10.1021/jacs.5b13446.

24. Korkmaz N., Aydin A., Karadag A., Yanar Y., Maasoglu Y., Sahin E., Tekin S. New Bimetallic Dicyanidoargentate(I)-Based Coordination Compounds: Synthesis, Characterization, Biological Activities and DNA-BSA Binding Affinities. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2017, vol. 173, pp. 1007–1022. DOI:10.1016/j.saa.2016.10.035.

25. Stender M., White-Morris R.L., Olmstead M.M., Balch A.L. New Structural Features of Unsupported Chains of Metal Ions in Luminescent [(NH₃)₄Pt][Au(CN)₂]₂·1.5(H₂O) and Related Salts. *Inorg. Chem.*, 2003, vol. 42, pp. 4504–4506. DOI: 10.1021/ic034383o.

26. Zhang H.-X., Kang B.-S., Deng L.-R, Su C.R.C.-Y., Chen Z.-N. 2D-Struktura s Pryamougol'ny`mi Setkami, Spletenny`mi Koordinacionny`mi Cepyami i Psevdometallichesкими Provolokami. *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, vol. 4, pp. 41–44. DOI:org/10.1016/S1387-7003(00)00191-X.

27. Yoshida Y., Muroi K., Otsuka A., Saito G., Takahashi M., Yoko T. 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure. *Inorg. Chem.*, 2004, vol. 43, pp. 1458–1462. DOI: 10.1021/ic035045q.

28. Jiang Z.-Y., Dong H.-Z., Zhang G., Cheng L. [2,2'-(*p*-Phenylene)Bis(1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium) Bis[dicyanidoargentate(I)]]. *Acta Cryst.*, 2008, vol. E64, pp. 858. DOI: 10.1107/S1600536808015791.

29. Carcelli M., Ferrari C., Pelizzi C., Pelizzi G., Predieri G., Solinas C. Easy Access to a New Class of Anionic Cyano-Bridged Di- and Tri-Nuclear Organotin Adducts. Crystal Structure of [N(PPh₃)₂][CIPh₃Sn(μ-NC)Ag(CN)]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, vol. 0, pp. 2127–2128. DOI: 10.1039/DT9920002127.

30. Jaafar M., Liu X., Dielmann F., Ekkehardt Hahn F., Al-Farhan K., Alsalmeh A., Reedijk J. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of Bis(Triphenylphosphane)iminium (Chlorido)(Cyanido)Argentates(I). *Inorg. Chim. Acta.*, 2016, vol. 443, pp. 45–50. DOI: 10.1016/j.ica.2015.12.018.

31. Klapötke T.M., Krumm B., Mayer P., Piotrowski H., Schwab I., Vogt M. Synthesis and Structures of Triorganotelluronium Pseudohalides. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, pp. 2701–2709. DOI: 10.1002/1099-0682(200210)2002:10<2701::AID-EJIC2701>3.0.CO;2-G.

32. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A., Tarasova N.M., Polozova V.V. [Synthesis and Structure of Dicyanoargentants of Organic Triphenylphosphonium [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃]²⁺[Ag(CN)₂][−] и [Ph₃PR]⁺[Ag(CN)₂][−] (R = Et, CH=CMe₂). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 12, pp. 1304–1311. (in Russ.). DOI:10.1134/S0044457X19120158.

33. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

34. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

36. Perch E. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, Mir Publ., 2006, 440 p.

37. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.).

Received 15 July 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Попкова, М.А. Синтез и строение дицианоурата цианометилтрифенилфосфония и дицианоаргентата бензилтрифенилфосфония / М.А. Попкова, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 110–119. DOI: 10.14529/chem210409

FOR CITATION

Popkova M.A., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Cyanomethyltriphenylphosphonium Dicyanoaurate and Benzyltriphenylphosphonium Dicyanoargentate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 110–119. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210409
