

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОАРГЕНТАТОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ: $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

В.В. Шарутин, М.А. Попкова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

По реакции дицианоаргентата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в водном растворе синтезированы комплексы серебра $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**1**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**2**), Ph (**3**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (**4**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Катионы органилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию: углы CPC $106,6(3)$ – $114,9(3)^\circ$ (**1**), $106,56(9)$ – $112,57(9)^\circ$ (**2**), $105,4(3)$ – $111,94(19)^\circ$ (**3**), $105,82(19)$ – $112,0(2)^\circ$ (**4**), расстояния $\text{P}-\text{C}$ $1,798(5)$ – $1,827(5)$ (**1**), $1,7901(17)$ – $1,8101(19)$ (**2**), $1,793(5)$ – $1,796(4)$ Å (**3**), $1,788(4)$ – $1,811(4)$ Å (**4**). В анионах $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ углы $\text{C}-\text{Ag}-\text{C}$ равны $173,7(3)^\circ$, $174,2(3)^\circ$ (**1**), $171,94(9)^\circ$ (**2**), $177,0(4)^\circ$ (**3**), $176,1(2)^\circ$ (**4**), связи $\text{Ag}-\text{C}$ составляют $2,106(8)$, $2,205(9)$ Å (**1**), $2,053(3)$, $2,203(3)$ Å (**2**), $2,078(9)$ Å (**3**), $2,094(7)$, $2,125(7)$ Å (**4**). По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QuestBruker (двухкоординатный CCD-детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор), кристаллы **1** ($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{AgN}_3\text{P}$, M 988,62, сингония триклинная, размер кристалла $0,40 \times 0,30 \times 0,10$ мм), **2** ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{AgN}_2\text{OP}$, M 467,24, сингония триклинная, размер кристалла $0,78 \times 0,77 \times 0,35$ мм), **3** ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{AgN}_2\text{P}$, M 499,28, сингония моноклинная, размер кристалла $0,28 \times 0,14 \times 0,08$ мм), **4** ($\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{AgBrN}_2\text{P}$, M 544,17, сингония моноклинная, размер кристалла $0,44 \times 0,27 \times 0,18$ мм). В кристаллах **1–4** присутствуют катионы органилтрифенилфосфония и мономерные дицианоаргентатные анионы. В кристалле **1** наблюдаются по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов; в кристалле **3** катионы и анионы центросимметричны. Особенность комплексов с анионами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ состоит в том, что они являются перспективными в плане создания новых нано- и жидкокристаллических систем.

Ключевые слова: дицианоаргентат калия, хлориды органилтрифенилфосфония, дицианоаргентаты алкилтрифенилфосфония, рентгеноструктурные исследования.

Введение

В настоящее время интерес исследователей вызывают комплексы дицианидов металлов в связи с использованием их при получении полупроводниковых и оптически активных материалов, которые приобретают при этом разнообразные свойства [1–6].

Так, специфическое строение дицианоаргентатных анионов, способствующее образованию олигомеров, приводит к появлению магнитной активности [7]. Комплексы с анионами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ являются перспективными в плане создания новых нано- и жидкокристаллических систем [8, 9]. С точки зрения поиска структур, обладающих ценными физико-химическими свойствами, многообещающим является варьирование катионной части дицианоаргентатных комплексов [10], поскольку дицианоаргентатные анионы в зависимости от строения катиона, в кристаллах могут быть мономерными [2, 11, 12], полимерными с разветвленным строением [13–15], выполнять мостиковую функцию, связывая катионы и анионы [16], образовывать «димеры» с короткими расстояниями $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ [17–19]. Следует отметить, что комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с органическими и элементоорганическими катионами практически не изучены. В литературе представлены немногочисленные примеры подобных систем с катионами имидазолия [11, 20, 21], бис(трифенилфосфан)иминия [22, 23] и трифенилтеллурия [24].

Экспериментальная часть

Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) соединений 1–4 проводили на комплексе синхронного термического анализа Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектры комплексов 1–4 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr.

РСА кристаллов 1–4 проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [25]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [26] и OLEX2 [27]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–4 приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–4

Параметр	Значение			
	1	2	3	4
М	988,62	467,24	499,28	544,17
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2/n$	Cc
a, Å	9,89(3)	7,795(4)	10,245(12)	10,407(6)
b, Å	13,33(3)	9,402(4)	7,625(8)	32,220(16)
c, Å	18,39(4)	15,713(7)	14,629(18)	7,736(5)
α , град.	90,02(8)	99,865(19)	90,00	90,00
β , град.	80,25(10)	100,25(2)	90,71(4)	120,43(2)
γ , град.	89,12(12)	108,19(2)	90,00	90,00
V, Å ³	2388(10)	1044,3(8)	1143(2)	2237(2)
Z	2	2	2	4
$\rho_{\text{(выч.)}}$, г/см ³	1,375	1,486	1,451	1,616
μ , мм ⁻¹	0,925	1,055	0,966	2,770
F(000)	1008,0	472,0	504,0	1080,0
Размер кристалла, мм	0,40 × 0,30 × 0,10	0,78 × 0,77 × 0,35	0,28 × 0,14 × 0,08	0,44 × 0,27 × 0,18
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,6 – 43,58	5,68 – 85,82	6,66 – 47	6,62 – 61,16
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-19 \leq l \leq 18$	$-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 17$, $-28 \leq l \leq 29$	$-11 \leq h \leq 8$, $-6 \leq k \leq 8$, $-16 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 14$, $-46 \leq k \leq 46$, $-10 \leq l \leq 11$
Измерено отражений	24981	84505	3051	47799
Независимых отражений	5376 ($R_{\text{int}} = 0,0273$)	13332 ($R_{\text{int}} = 0,0335$)	1385 ($R_{\text{int}} = 0,0374$)	6558 ($R_{\text{int}} = 0,0309$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4527	7716	958	5274
Переменных уточнения	527	245	137	253
GOOF	1,026	1,020	1,056	1,025
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0332$, $wR_2 = 0,0952$	$R_1 = 0,0457$, $wR_2 = 0,1261$	$R_1 = 0,0412$, $wR_2 = 0,0917$	$R_1 = 0,0424$, $wR_2 = 0,1092$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0414$, $wR_2 = 0,1013$	$R_1 = 0,0903$, $wR_2 = 0,1481$	$R_1 = 0,0731$, $wR_2 = 0,1055$	$R_1 = 0,0593$, $wR_2 = 0,1194$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,43/–0,43	1,30/–0,86	0,24/–0,30	1,06/–1,00

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структурах 1–4

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1			
Ag^1-C^7	2,205(9)	$\text{C}^8\text{Ag}^1\text{C}^7$	173,7(3)
Ag^1-C^8	2,106(8)	$\text{C}^9\text{Ag}^2\text{C}^{10}$	174,2(3)
$\text{Ag}^2-\text{C}^{10}$	2,225(9)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^1$	107,5(2)
Ag^2-C^9	2,106(8)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^{21}$	108,1(3)
P^1-C^{11}	1,804(5)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^{27}$	108,0(3)
P^1-C^1	1,823(5)	$\text{C}^{21}\text{P}^1\text{C}^1$	110,7(2)
P^1-C^{21}	1,812(5)	$\text{C}^{27}\text{P}^1\text{C}^1$	114,4(3)
P^1-C^{27}	1,811(5)	$\text{C}^{27}\text{P}^1\text{C}^{21}$	107,9(2)
P^2-C^{51}	1,803(5)	$\text{C}^{51}\text{P}^2\text{C}^{41}$	106,6(2)
P^2-C^{41}	1,814(5)	$\text{C}^{51}\text{P}^2\text{C}^{57}$	114,9(3)
P^2-C^{31}	1,798(5)	$\text{C}^{41}\text{P}^2\text{C}^{57}$	108,9(2)
P^2-C^{57}	1,827(5)	$\text{C}^{31}\text{P}^2\text{C}^{51}$	110,0(2)
$\text{C}^{10}-\text{N}^5$	0,710(9)	$\text{C}^{31}\text{P}^2\text{C}^{41}$	108,7(3)
C^7-N^1	0,709(9)	$\text{C}^{31}\text{P}^2\text{C}^{57}$	107,6(2)
N^2-C^8	1,031(7)	$\text{N}^5\text{C}^{10}\text{Ag}^2$	175,2(19)
C^9-N^4	1,029(7)	$\text{N}^1\text{C}^7\text{Ag}^1$	178,0(19)
2			
Ag^1-C^8	2,203(3)	$\text{C}^7\text{Ag}^1\text{C}^8$	171,94(9)
Ag^1-C^7	2,053(3)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^1$	107,98(8)
P^1-C^{11}	1,7901(17)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^{21}$	109,30(8)
P^1-C^1	1,7971(18)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^9$	112,57(9)
P^1-C^{21}	1,7951(17)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^9$	106,56(9)
P^1-C^9	1,8101(19)	$\text{C}^{21}\text{P}^1\text{C}^1$	109,18(9)
C^8-N^2	0,772(5)	$\text{C}^{21}\text{P}^1\text{C}^9$	111,12(9)
O^1-C^{10}	1,386(3)	$\text{N}^2\text{C}^8\text{Ag}^1$	174,8(4)
C^7-N^1	1,126(3)	$\text{O}^1\text{C}^{10}\text{C}^9$	109,7(2)
3			
Ag^1-C^7	2,078(9)	$\text{C}^7\text{Ag}^1\text{C}^{7a}$	177,0(4)
$\text{Ag}^1-\text{C}^{7a}$	2,078(9)	$\text{C}^{11b}\text{P}^1\text{C}^{11}$	105,4(3)
$\text{P}^1-\text{C}^{11b}$	1,796(4)	$\text{C}^{1b}\text{P}^1\text{C}^{11}$	110,7(2)
P^1-C^{11}	1,796(4)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^{11b}$	110,7(2)
P^1-C^1	1,793(5)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^{11}$	111,94(19)
P^1-C^{1b}	1,793(5)	$\text{C}^{1b}\text{P}^1\text{C}^{11b}$	111,94(19)
$\text{C}^{11}-\text{C}^{12}$	1,403(6)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^{1b}$	106,3(3)
$\text{C}^{11}-\text{C}^{16}$	1,376(7)	$\text{C}^{12}\text{C}^{11}\text{P}^1$	118,0(4)
C^4-C^5	1,366(8)	$\text{C}^{16}\text{C}^{11}\text{P}^1$	122,2(3)
C^4-C^3	1,365(7)	$\text{C}^{16}\text{C}^{11}\text{C}^{12}$	119,8(4)
C^7-N^1	1,029(8)	$\text{N}^1\text{C}^7\text{Ag}^1$	179,1(8)
Преобразования симметрии: ^{a)} 1/2-x, +y, 3/2-z; ^{b)} 3/2-x, +y, 3/2-z			
4			
$\text{Ag}^1-\text{C}^{18}$	2,094(7)	$\text{C}^{18}\text{Ag}^1\text{C}^{17}$	176,1(2)
$\text{Ag}^1-\text{C}^{17}$	2,125(7)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^{21}$	109,20(18)
Br^1-C^9	1,925(6)	$\text{C}^{11}\text{P}^1\text{C}^7$	105,82(19)
P^1-C^{11}	1,790(4)	$\text{C}^{21}\text{P}^1\text{C}^7$	112,0(2)
P^1-C^{21}	1,792(4)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^{11}$	109,18(18)
P^1-C^1	1,788(4)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^{21}$	109,00(18)
P^1-C^7	1,811(4)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^7$	111,5(2)
N^2-C^{18}	1,049(8)	$\text{C}^{16}\text{C}^{11}\text{P}^1$	120,1(3)
$\text{C}^{17}-\text{N}^1$	0,959(8)	$\text{C}^8\text{C}^9\text{Br}^1$	108,4(4)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1886688(1), 1886690 (2), 1886752 (3), 1886751 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Синтез дицианоаргентата N,N-диметиламиноэтилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (**1**). К раствору 186 мг (0,503 ммоль) хлорида N,N-диметиламиноэтилтрифенилфосфония в 10 мл воды прибавляли раствор 100 мг (0,503 ммоль) дицианоаргентата калия в 4 мл воды. Перемешивали и выдерживали при 20 °С 14 ч. Удаляли воду, остаток экстрагировали ацетонитрилом (2 по 4 мл). При медленном испарении растворителя наблюдали образование бесцветных кристаллов. Получили 236 мг (95 %) комплекса **1** с т. пл. 136,0 °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3446, 3088, 3055, 3039, 3024, 2987, 2974, 2941, 2910, 2868, 2825, 2787, 2765, 2729, 2214, 2131, 2088, 1980, 1909, 1826, 1780, 1680, 1631, 1587, 1487, 1462, 1452, 1436, 1409, 1400, 1375, 1342, 1303, 1265, 1253, 1220, 1188, 1165, 1155, 1130, 1111, 1072, 1053, 1037, 1028, 997, 875, 759, 746, 736, 725, 713, 698, 688, 557, 530, 511, 497, 482, 447, 422.

Найдено, %: С 58,11, Н 5,12.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{AgN}_3\text{P}$ вычислено, %: С 58,26, Н 5,06.

Аналогично синтезировали соединения **2–4**.

(**2**) (92%), т. пл. 158,1 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3282, 3086, 3059, 2947, 2899, 2881, 2829, 2750, 2216, 2144, 2135, 1975, 1905, 1826, 1782, 1691, 1612, 1587, 1483, 1436, 1394, 1340, 1315, 1296, 1213, 1192, 1163, 1112, 1078, 1026, 1008, 997, 948, 854, 812, 752, 731, 717, 686, 661, 617, 543, 499, 491, 462, 439.

Найдено, %: С 56,43, Н 4,38.

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{AgN}_2\text{OP}$ вычислено, %: С 56,50, Н 4,28.

(**3**) (96%), т. пл. 200,0 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 3057, 3022, 3010, 2991, 2951, 2885, 2686, 2208, 2133, 1969, 1901, 1820, 1691, 1587, 1485, 1436, 1340, 1313, 1184, 1159, 1111, 1070, 1026, 997, 846, 761, 754, 725, 690, 615, 576, 528, 455.

Найдено, %: С 62,39, Н 4,12.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{AgN}_2\text{P}$ вычислено, %: С 62,49, Н 4,01.

(**4**) (91%), т. пл. 127,6 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3163, 3093, 3080, 3055, 3043, 3024, 3008, 2993, 2954, 2914, 2883, 2800, 2698, 2686, 2216, 2129, 2088, 2011, 1988, 1907, 1836, 1822, 1788, 1689, 1612, 1585, 1481, 1454, 1436, 1409, 1344, 1336, 1325, 1315, 1301, 1263, 1247, 1205, 1182, 1163, 1114, 1103, 1070, 1047, 1026, 1006, 997, 983, 933, 881, 858, 846, 804, 792, 759, 748, 734, 725, 707, 690, 669, 636, 615, 567, 528, 503, 493, 453, 439.

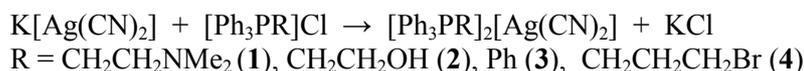
Найдено, %: С 50,65, Н 3,93.

Для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{AgBrN}_2\text{P}$ вычислено, %: С 50,72, Н 3,86.

Обсуждение результатов

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы дицианоаргентатные комплексы органилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**1**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**2**), Ph (**3**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (**4**).

Комплексы **1–4** синтезировали из дицианоаргентата калия и хлоридов органилтрифенилфосфония в водном растворе:



После испарения воды, высушивания твердого остатка и перекристаллизации его из ацетонитрила получали устойчивые на воздухе бесцветные кристаллы.

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), соединения **1–4** плавятся при температурах 136,0 °С, 158,1 °С, 200,8 °С, 127,6 °С соответственно и при нагревании до 210 °С не претерпевают разложения.

Известно, что в ИК-спектрах органических и неорганических соединений область поглощения циано-групп находится в достаточно узком интервале значений: 2200–2000 см^{-1} , что указывает на отсутствие сильного влияния окружения на колебания этих связей [28]. Поэтому цианиды легко идентифицировать по поглощению в указанной области. Так, в спектрах соединений **1, 2, 3, 4**

интенсивные полосы обнаружены при 2131, 2135, 2133, 2129 см^{-1} . Полосы поглощения связей P–Ph в спектрах соединений 1–4 присутствуют при 1437 см^{-1} , что соответствует области поглощения 1450–1435 см^{-1} , приведенной в [28]. Кроме того, в спектре 2 наблюдается полоса поглощения при 3283 см^{-1} , характеризующая колебания гидроксильной группы [28].

По данным РСА, в кристаллах 1–4 присутствуют катионы органилтрифенилфосфония и мономерные дицианоаргентатные анионы (рис. 1–4). В кристалле 1 наблюдаются по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов, а в кристалле 3 – катионы и анионы centrosимметричны.

Тетраэдрическая координация атомов фосфора в катионах несколько искажена: углы CPC отклоняются от теоретического значения и составляют 107,5(2)–114,4(3)°, 106,6(2)–114,9(2)° (1), 106,56(9)–112,57(9)° (2), 105,4(3)–111,94(19)° (3), 105,82(19)–111,5(2)° (4); длины связей P–C_{Ph} (1,804(5)–1,823(5), 1,798(5)–1,823(5) Å (1), 1,7901(17)–1,7971(18) Å (2), 1,793(5)–1,796(4) Å (3), 1,790(4)–1,792(4) Å (4)) близки между собой, как и расстояния P–C_{alk} (1,811(5), 1,827(5) Å (1), 1,8101(19) Å (2), 1,811(4) Å (4)). Анионы [Ag(CN)₂][–] отклоняются от линейной конфигурации, углы CAgC равны 173,7(3)°, 174,2(3)° (1), 171,94(9)° (2), 177,0(4)° (3), 176,1(2)° (4). Расстояния Ag–C в анионах 1, 2, 4 заметно отличаются друг от друга: 2,106(8), 2,205(9) Å и 2,106(8), 2,225(9) Å в 1, 2,053(3), 2,203(3) в 2, 2,094(7), 2,125(7) Å. В centrosимметричном анионе 3 длина связи Ag–C (2,078(9) Å) близка к сумме ковалентных радиусов атомов (2,03 Å [29]). Тройные связи C≡N в цианидных лигандах анионов равны 0,708(9)–1,031(7) Å (1); 0,772(5), 1,126(3) Å (2), 1,029(9) Å (3), 0,959(8), 1,049(8) Å (4).

Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями N...H–C между катионами и анионами (2,60–2,68 Å (1), 2,80–2,90 Å (2), 2,67–2,79 Å (4)) и C...H–C (2,80, 2,89 Å (2), 2,66, 2,79 Å (4)). В кристалле 2 присутствуют тесные контакты N...H–O (1,99 Å) между атомом водорода гидроксильной группы и атомом азота одного из цианидных заместителей. Отметим, что в кристалле 3 тесные внутримолекулярные контакты между катионами и анионами отсутствуют.

Таким образом, комплексы серебра, полученные из галогенидов органилтрифенилфосфония и дицианоаргентата калия в воде, имеют ионное строение с мономерными дицианоаргентатными анионами.

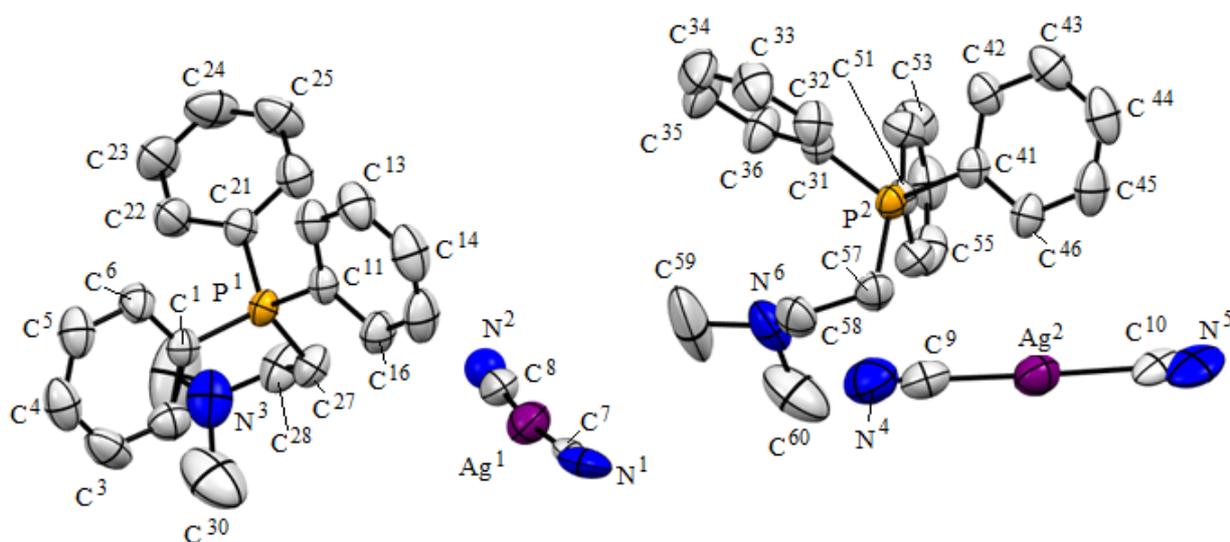


Рис. 1. Строение комплекса 1 (атомы водорода не показаны)

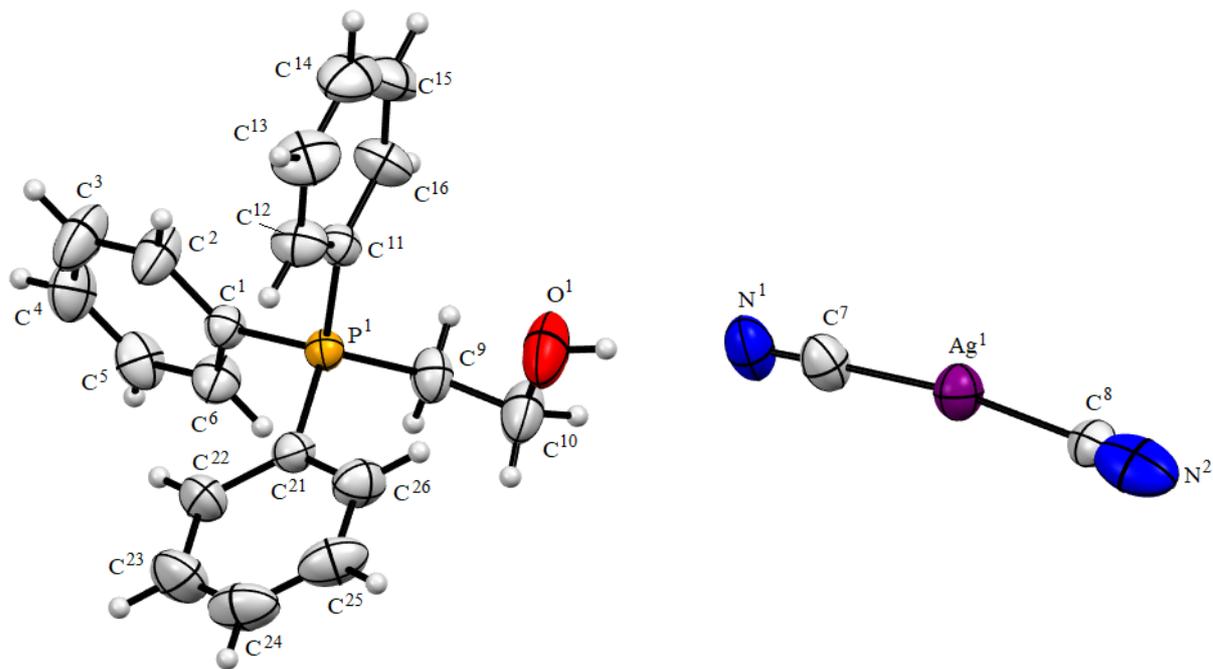


Рис. 2. Строение комплекса 2

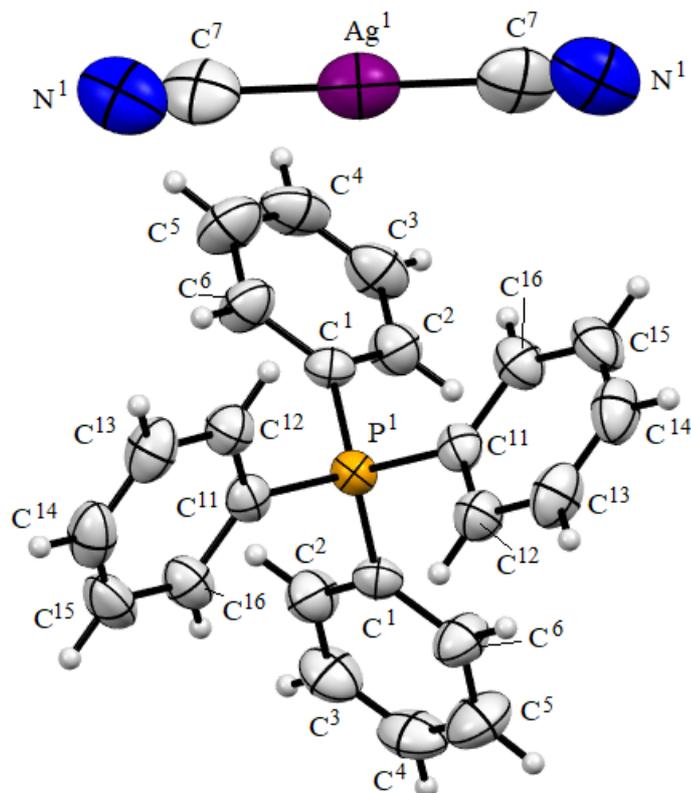


Рис. 3. Строение комплекса 3

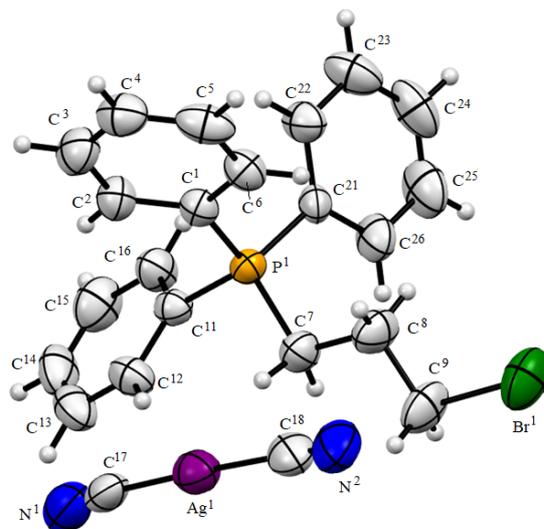


Рис. 4. Строение комплекса 4

Выводы

Таким образом, взаимодействием дицианоурата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде получены новые комплексы дицианоуратов органилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Ph , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, строение которых установлено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Южно-Уральский государственный университет благодарен за финансовую поддержку Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 4.6151.2017/8.9).

Литература

- Xiaobo, L.A Review of Luminescent Anionic Nano System: d^{10} Metalloacyanide Excimers and Exciplexes in Alkali Halide Hosts / L. Xiaobo, H. Patterson // *Materials*. – 2013. – V. 6. – P. 2595–2611. DOI:10.3390/ma6072595.
- 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.
- Hill, J.A. Dicyanometallates as Model Extended Frameworks / J.A. Hill, A.L. Thompson, A.L. Goodwin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 138. – P. 5886–5896. DOI: 10.1021/jacs.5b13446.
- Assefaa, Z. Hydrothermal syntheses, structural, Raman, and luminescence studies of $\text{Cm}[M(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pr}[M(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Ag}, \text{Au}$): 2. Hetero-bimetallic coordination polymers consisting of trans-plutonium and transition metal elements / Z. Assefaa, R.G. Haireb, R.E. Sykorac // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – V. 181. – P. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
- Brown, M.L. Dicyanoaurate-based heterobimetallic uranyl coordination polymers / M.L. Brown, J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – P. 7169–7180. DOI: 10.1039/C7DT00942A.
- Chorazy, S. Lanthanide Photoluminescence in Heterometallic Polycyanidometallate-Based Coordination Networks / S. Chorazy, M. Wyczesany, B. Sieklucka // *Molecules*. – 2017. – V. 22. – 1902 p. DOI: 10.3390/molecules22111902.
- $\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2[\text{Cu}(\text{3CNpy})(\mu\text{-CN})_2]_2\}$: a One-Dimensional Cyanide-Based Spin-Crossover Coordination Polymer / G. Agust, A. Bele'n Gaspar, M.C. Muñoz, J.A. Real // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 46. – P. 4583–4585. DOI: 10.1021/ic060247i.
- 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.
- 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.

10. Photophysical properties of $\{[Ag(CN)_2]^{-}\}_2$ complexes trapped in a supramolecular electron-acceptor organic framework / J.C. Ahern, A. Shilabin, K.M. Henline et al. // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 12044–12049. DOI: 10.1039/c4dt01110d.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Crystal and band electronic structures of an organic salt with the first three-dimensional radical-cation donor network, (BEDT-TTF)Ag₄(CN)₅ / U. Geiser, H.H. Wang, L.E. Gedom et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 8305–8307. DOI: 10.1021/ja00312a106.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Metal-metal interactions in platinum(II)/gold(I) or platinum(II)/silver(I) salts containing planar cations and linear anions / J.-R. Stork, D. Rios, D. Pham et al. // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44 (10). – P. 3466–3472. DOI: 10.1021/ic048333a.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Synthesis, structure and spectroscopic properties of bis(triphenylphosphane)iminium (chlorido)(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.
24. Synthesis and Structures of Triorganotellurium Pseudohalides / T.M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – P. 2701–2709. DOI: 10.1002/1099-0682(200210)2002:10<2701::AID-EJIC2701>3.0.CO;2-G.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. – Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. 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
28. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
29. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журнал неорганической химии.* – 1991. – Вып. 36. – 3015 с.

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

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.

Поступила в редакцию 22 февраля 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190201

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ORGANYL TRIPHENYLPHOSPHONIUM DICYANOARGENTATES: [Ph₃PR]⁺ [Ag(CN)₂]⁻, R = CH₂CH₂NMe₂, CH₂CH₂OH, Ph, CH₂CH₂CH₂Br

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

M.A. Popkova, popkovama@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

With the use of potassium dicyanoargentate reaction with organic chlorophenylphosphonium chlorides in a water solution, the [Ph₃PR]⁺[Ag(CN)₂]⁻ complexes have been synthesized; R = CH₂CH₂NMe₂ (**1**), CH₂CH₂OH (**2**), Ph (**3**), CH₂CH₂CH₂Br (**4**), which is established by the method of X-ray diffraction (XRD) analysis. Organyl triphenylphosphonium cations have a distorted tetrahedral configuration: the CPC angles equal 106.6(3)°–114.9(3)° (**1**), 106.56(9)–112.57(9)° (**2**), 105.4(3)°–111.94(19)° (**3**), 105.82(19)–112.0(2)° (**4**), the P–C distances are 1.798(5)–1.827(5) Å (**1**), 1.7901(17)–1.8101(19) Å (**2**), 1.793(5)–1.796(4) Å (**3**), 1.788(4)–1.811(4) Å (**4**). In the [Ag(CN)₂]⁻ anions the CAgC angles are 173.7(3)°, 174.2(3)° (**1**), 171.94(9)° (**2**), 177.0(4)° (**3**), 176.1(2)° (**4**), the Ag–C bonds are 2.106(8), 2.205(9) Å (**1**), 2.053(3), 2.203(3) Å (**2**), 2.078(9) Å (**3**), 2.094(7), 2.125(7) Å (**4**). According to the XRD data, carried out at 293 K on an automatic D8 Quest Bruker four-circle diffractometer (two-coordinate CCD detector, MoK_α-radiation, λ = 0,71073 Å, graphite monochromator), crystals **1** (C₂₄H₂₅AgN₃P, M 988.62, triclinic syngony, crystal size 0.40 × 0.30 × 0.10 mm), **2** (C₂₂H₂₀AgN₂OP, M 467.24, triclinic syngony, crystal size 0.78 × 0.77 × 0.35 mm), **3** (C₂₆H₂₀AgN₂P, M 499.28, monoclinic syngony, crystal size 0.28 × 0.14 × 0.08 mm), **4** (C₂₃H₂₁AgBrN₂P, M 544.17, monoclinic syngony, crystal size 0.44 × 0.27 × 0.18 mm). In crystals **1–4** there are cations of organyl triphenylphosphonium and monomeric dicyanoargentate anions. In crystal **1** two types of crystallographically independent cations and anions are observed, while in crystal **3** cations and anions are centrosymmetric. A feature of the complexes with the [Ag(CN)₂]⁻ anions is that they are promising in terms of creating new nano- and liquid-crystal systems.

Keywords: potassium dicyanoargentate, organyl triphenylphosphonium chlorides, alkyl triphenylphosphonium dicyanoargentates, X-ray structural studies.

References

1. Xiaobo L., Patterson H. [A Review of Luminescent Anionic Nano System: d¹⁰ Metalloacyanide Excimers and Exciplexes in Alkali Halide Hosts]. *Materials*. 2013, vol. 6, pp. 2595–2611. DOI: 10.3390/ma6072595.
2. Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Molecular Tectonics: Control of Packing of Luminescent Networks Formed Upon Combining Bisamidinium Tectons with Dicyanometalates. *Cryst. Eng. Comm.* 2011, vol. 13, pp. 1922–1930. DOI: 10.1039/C0CE00607F.
3. Hill J.A., Thompson A.L., Goodwin A.L. Dicyanometalates as Model Extended Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, vol. 138, pp. 5886–5896. DOI: 10.1021/jacs.5b13446.

4. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $\text{Cm}[M(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pr}[M(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Ag}, \text{Au}$): 2. Hetero-bimetallic Coordination Polymers Consisting of Trans-Plutonium and Transition Metal Elements. *Journal of Solid State Chemistry*. 2008, vol. 181, pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
5. Brown M.L., Ovens J.S., Leznoff D.B. Dicyanoaurate-Based Heterobimetallic Uranyl Coordination Polymers. *Dalton Trans.* 2017, vol. 46, pp. 7169–7180. DOI: 10.1039/C7DT00942A.
6. Chorazy S., Wyczesany M., Sieklucka B. Lanthanide Photoluminescence in Heterometallic Polycyanidometallate-Based Coordination Networks. *Molecules*. 2017, vol. 22, p. 1902. DOI: 10.3390/molecules22111902.
7. Agust G., Bele'n Gaspar A., Muñoz M.C., Real J.A. $\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2[\text{Cu}(\text{3CNpy})(\mu\text{-CN})_2]_2\}$: a One-Dimensional Cyanide-Based Spin-Crossover Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* 2007, vol. 46, pp. 4583–4585. DOI: 10.1021/ic060247i.
8. 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.
9. 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.
10. Ahern J.C., Shilabin A., Henline K.M., Pikec R.D., Patterson H.H. Photophysical Properties of $\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\}_2$ Complexes Trapped in a Supramolecular Electron-Acceptor Organic Framework. *Dalton Trans.* 2014, vol. 43, pp. 12044–12049. DOI: 10.1039/c4dt01110d.
11. 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, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. *Naturforsch.* 2011, vol. 66 b, p. 545. DOI: 10.1524/ncrs.2013.0034.
12. Tsujimoto K., Ogasawara R., Kishi Y., Fujiwara H. TTF–Fluorene Dyads and Their $\text{M}(\text{CN})_2^{-}$ ($M = \text{Ag}, \text{Au}$) Salts Designed for Photoresponsive Conducting Materials]. *New J. Chem.* 2014, vol. 38, pp. 406–418. DOI: 10.1039/C3NJ00979C.
13. 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.
14. Liu X., Guo G.-C., Fu M.-L., X.-H. Liu, M.-S. Wang, J.-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.
15. 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.
16. 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.
17. Korkmaz N., Aydin A., Karadag A., Yanar Y., Maasoglu Y., Sahin E., Tekin S. New Bimetallic Dicyanoargentate(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.
18. Stender M., White-Morris R.L., Olmstead M.M., Balch A.L. New Structural Features of Unsupported Chains of Metal Ions in Luminescent $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$ and Related Salts. *Inorg. Chem.* 2003, vol. 42, pp. 4504–4506. DOI: 10.1021/ic034383o.
19. Stork J.-R., Rios D., Pham D., Bicocca V., Olmstead M.-M., Balch A.-L. Metal-metal interactions in platinum(II)/gold(I) or platinum(II)/silver(I) salts containing planar cations and linear anions. *Inorg. Chem. Commun.* 2005, vol. 44, pp. 3466–72. DOI: 10.1021/ic048333a.
20. 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.

21. Jiang Z.-Y., Dong H.-Z., Zhang G., Cheng L. [2,2'-(*p*-Phenylene)bis(1,4,5,6-tetrahydropyrimidinium) Bis[dicyanoargentate(I)]]. *Acta Cryst.* 2008, vol. E64, p. 858. DOI: 10.1107/S1600536808015791.
22. 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][ClPh₃Sn(μ-NC)Ag(CN)]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, vol. 0, pp. 2127–2128. DOI: 10.1039/DT9920002127.
23. 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.
24. 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.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. 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.
28. Perch E. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, Mir Publ., 2006, 440 p.
29. Batsanov S.S. *Atomnyye radiusy elementov* [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.).

Received 22 February 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез и строение дицианоаргентатов органилтрифенилфосфония: [Ph₃PR]⁺[Ag(CN)₂]⁻, R = CH₂CH₂NMe₂, CH₂CH₂OH, Ph, CH₂CH₂CH₂Br / В.В. Шарутин, М.А. Попкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 5–15. DOI: 10.14529/chem190201

FOR CITATION

Sharutin V.V., Popkova M.A. Synthesis and Structure of Organyl Triphenylphosphonium Dicyanoargentates: [Ph₃PR]⁺[Ag(CN)₂]⁻, R = CH₂CH₂NMe₂, CH₂CH₂OH, Ph, CH₂CH₂CH₂Br. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019, vol. 11, no. 2, pp. 5–15. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190201