

В. О. Труш, К. В. Домасевич, В. М. Амірханов

## Новий тип координації карбациламідодифосфатного ліганду: будова та властивості комплексу срібла (I) з диметил-N-трихлороацетиламідодифосфатом

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

*A new coordination compound of silver (I) with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate [L]<sup>-</sup> has been obtained. Based on IR data, the N-coordination mode of the carbacylamidophosphate ligand is suggested. The crystal structure of Na[AgL<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>CN has been determined. The complex crystallizes in the trigonal system:  $b = 20.353(3)$  nm,  $c = 30.514(6)$  nm,  $Z = 18$ ; space group  $R\bar{3}c$ . The substance has ionic structure, the ligands are coordinated in the monodentate form via the nitrogen atoms with the formation of the complex anion [AgL<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: the silver atom has a coordination number (CN) equal to 2, the angle N–Ag=N' is 163.4(3)°. The sodium ion contacts with the oxygen atoms of C(O) and P(O) groups forming the six-membered chelate metallocycles: CN = 6.*

За останні роки координаційні сполуки іонів металів на основі фосфорильованих амідів карбонових кислот привертають особливо пильну увагу дослідників [1–4]. Досить плідними виявилися дослідження комплексів перехідних металів та лантаноїдів, зокрема з лігандами карбациламідодифосфатного (КАФ) типу, завдяки наявності у складі останніх фосфорильної групи, яка має велику спорідненість до іонів f-елементів [5]. Дотепер було встановлено майже всі можливі способи координації КАФ лігандів (як у протонованій, так і в ацидоформі), крім нетипової координації через атом нітрогену, що входить до складу функціонального ОСНРО-фрагмента [6]. На нашу думку, саме такий тип координаційної взаємодії мав би реалізовуватись у випадку використання в якості центрального атома м'яких кислот Льюїса таких, як Cu<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Au<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> та Ag<sup>+</sup>.

Як відомо, в комплексних сполуках срібла (I) з N-, O-донорними амполідентатними лігандами, іон Ag<sup>+</sup> координує переважно атом нітрогену [7], за винятком тих випадків, коли в лігандних фрагментах відбувається стеричне блокування нітроген-донорних центрів. Якщо в молекулі ліганду, поряд із N- та O-, присутні інші донорні гетероатоми (фосфінові або фосфітні атоми фосфору, сульфідні та тійонні атоми сульфуру тощо), тоді координація буде однозначно реалізовуватись за участю останніх [8–11]. З іншого боку, найбільш яскраво виражені халькофільні представники металів (наприклад, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) у своїх β-дикетонатних комплексах утворюють стабільні координаційні M–C, або π(M ← C), зв'язки, з одночасним звичайним O–M–O хелатно-циклічним способом координації [12], тоді як в аналогічних умовах, наприклад, одновалентна мідь координує β-дикетони виключно O, O-бідентатно-циклічно [13]. З урахуванням цих передумов, метою представленої роботи є дослідження координаційно-хімічної поведінки КАФ, зокрема диметил-N-трихлороацетиламідодифосфату, відносно іона срібла (I).

**Експериментальна частина.** Синтез комплексу Na[AgL<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>CN. Диметил-N-трихлороацетиламідодифосфат HL та його натрієва сіль NaL були синтезовані, згідно з роботою [14]. Аніонний комплекс срібла складу Na[AgL<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>CN отримано за реакцією обміну між ацетонітрильними розчинами нітрату срібла та NaL.

До підігрітого до 60 °С розчину 0,1699 г (1 ммоль)  $\text{AgNO}_3$  у 30 мл абсолютного ацетонітрилу додавали 20 мл киплячого розчину 0,585 г (2 ммоль)  $\text{NaL}$  у 20 мл ацетонітрилу. Спостерігалось випадання нітрату натрію, котрий одразу відділяли від теплого маточника фільтруванням на паперовому фільтрі (“синя стрічка”). Маточний розчин залишали в темному місці на кілька годин, після чого добре огранені прозорі кристали призматичного габітусу відфільтровували, промивали охолодженим до 0 °С ацетонітрилом та висушували у темному місці у вакуум-ексикаторі над безводним  $\text{CaCl}_2$ . Комплекс стійкий на повітрі в темноті протягом тривалого часу, нестійкий на світлі і з часом розкладається з виділенням металічного срібла. Розклад прискорюється у присутності спиртів та ацетону. Сполука легко розчиняється у спиртах та ацетоні, гірше — у воді та ацетонітрилі і не розчинна в етері та апротонних неполярних розчинниках. Вихід комплексу становив 0,547 г (~ 77%). Дані елементного аналізу  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\{\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{NaO}_8\text{P}_2\}$ . Розраховано: С — 16,90%, Н — 2,13%, N — 5,91%, Ag — 15,18%. Знайдено: С — 16,98%, Н — 2,22%, N — 5,84%, Ag — 15,22%.

ІЧ-спектри сполук у діапазоні від 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  записували на приладі UR-10 (зразки у вигляді суспензії в нуйолі).

Кристалграфічні виміри були здійснені при використанні Siemens SMART CCD сферично-детекторного дифрактометра (графітовий монохроматор,  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання,  $\lambda = 0,071073$  нм,  $\omega$ -сканування,  $\Delta\omega 0,2^\circ$ , час експозиції 30 с на фрагмент, емпіричну корекцію абсорбції проводили за допомогою SADABS).

**Обговорення результатів.** *ІЧ спектроскопія.* При порівняльному аналізі ІЧ-спектра сполуки  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  зі спектрами натрієвої солі  $\text{Na}[\text{L}]$  та ліганду  $\text{H}[\text{L}]$  було з'ясовано, що фосфорамідний ліганд у комплексі знаходиться в депротонованому стані. Спостерігаються незначні зсуви  $\nu(\text{CO})$  та  $\nu(\text{PO})$  (у порівнянні зі спектром  $\text{PPh}_4[\text{L}]$ ,  $\Delta(\text{CO}) = 20 \text{ cm}^{-1}$  та  $\Delta(\text{PO}) = -10 \text{ cm}^{-1}$  [6]). З іншого боку, порівняно до спектрів вільного ліганду та деяких сполук [14], частота коливання  $\nu(\text{CN})$  КАФ ліганду в  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  має найменше значення, що свідчить на користь того, що іміногрупа знаходиться у координованому стані. Звертає на себе увагу дещо підвищені значення деформаційних частот коливання хелатного вузла в середньому на 5–15  $\text{cm}^{-1}$ . Наше припущення про N-координацію підтверджується також аномально збільшеним значенням частоти коливання змішаної деформації  $\delta(\text{NCC})$  та  $\delta(\text{NCO})$  у порівнянні зі спектрами  $\text{HL}$  ( $\Delta = -10 \text{ cm}^{-1}$ ) та комплексів лантаноїдів (середнє значення  $\Delta = -35 \text{ cm}^{-1}$ ).

Отже, ІЧ-спектри диметил-N-трихлороацетиламідфосфатних сполук дозволяють чітко встановити стан (нейтральний або депротонований, вільний або координований) та спосіб координації.

*Рентгеноструктурний аналіз.* На рис. 1 зображено структуру комплексу  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Сполука має іонну будову і складається з катіонів  $\text{Na}^+$ , комплексних аніонів  $[\text{AgL}_2]^-$  та молекул ацетонітрилу. Дані структурного експерименту та деякі параметри розміщені в табл. 1, а деякі дані геометрії комплексу — в табл. 2.

Іон срібла знаходиться в спеціальній позиції із кратністю 18 і координує два атоми азоту карбациламідфосфатного (КАФ) ліганду (КЧ 2).

Координаційне оточення  $\text{Ag}^+$  є практично лінійним: значення кута  $\text{N}(1)\#1-\text{Ag}(1)-\text{N}(1)$  дорівнює  $163,4(3)^\circ$  із відстанню  $\text{Ag}-\text{N}$  в 0,2169(5) нм, яка зменшена у порівнянні із сумою іонних радіусів  $\text{Ag}^+$  та  $\text{N}^{3-}$  на 0,044 нм (значення іонних радіусів за Беловим і Бокієм:  $r(\text{Ag}^+) = 0,113$  нм,  $r(\text{N}^{3-}) = 0,148$  нм [15]), що свідчить про значний внесок ковалентного характеру зв'язку в взаємодію  $\text{Ag}-\text{N}$ .

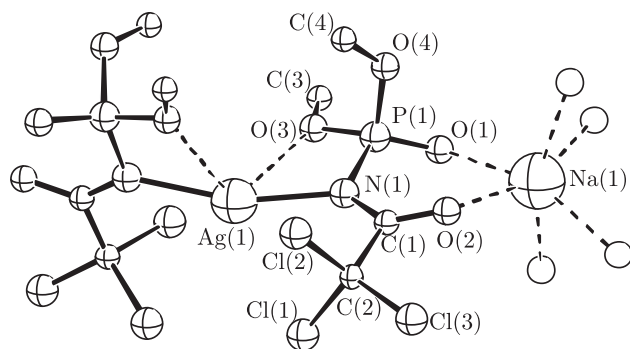


Рис. 1. Будова комплексу  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . (На рисунку не показано протони та молекули ацетонітрилу.)

Для порівняння зазначимо, що значення довжини  $\text{Ag}-\text{N}$  зв'язку в сполуці  $\{\text{Ag}[\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\}-\text{Ag}[\text{BCO}]\}$  дорівнює 0,2254(8) нм [7]. Однак в молекулі комплексу спостерігається ще один досить слабкий контакт  $\text{Ag}(1)-\text{O}(3) = 0,2817$  нм, значення якого більше ніж на 0,002 нм перевищує суму іонних радіусів срібла та кисню, але саме цей контакт і вносить спотворення в лінійну конфігурацію оточення Ц. А.

В елементарній комірці міститься два типи іонів натрію  $\text{Na}(1)$  і  $\text{Na}(2)$ , які знаходяться на дзеркально-поворотній осі третього порядку ( $S_3$ ) у спеціальних позиціях із кратностями 12 та 6 відповідно (рис. 2). Натрій ( $\text{Na}(1)$ ) утворює іонні контакти із фосфорильним лігандом, який “координується” в бідентатно-циклічній формі через атоми кисню  $\text{C}(\text{O})$  та  $\text{P}(\text{O})$  груп. Довжина контакту даного іона з атомом кисню карбонільної групи становить 0,2357(5) нм, що дещо більше, ніж сума іонних радіусів для натрію і кисню (0,234 нм), але менше, ніж довжина  $\text{Na}(1)-\text{O}(\text{P}) = 0,2415(5)$  нм. Ці величини добре корелюють із відповідними даними, що отримані для  $\text{Na}[\text{L}]$  [6]: 0,2273(3) нм ( $\text{Na}-\text{O}(\text{C})$ ) і 0,2499(3) нм ( $\text{Na}-\text{O}(\text{P})$ ).

Таблиця 1. Основні кристалографічні характеристики та дані рентгеноструктурного експерименту й уточнення структури комплексу  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Сполука	$\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Сингонія	Тригональна
Просторова група	$R \bar{3}c$
Параметри комірки:	
$a, b$ , нм	2,0353(3)
$c$ , нм	3,0514(6)
$V$ , нм <sup>3</sup>	109,47(3)
$Z$	18
$\rho$ , г · см <sup>-3</sup>	1,866
$\mu$ , мм <sup>-1</sup> ( $\text{MoK}\alpha$ )	1,674
$\theta_{\text{max}}$ , град	25,51
Число рефлексів:	
Вимірних	19360
Незалежних	2267
$R(\text{int})$	0,0441
GOF	1,113
$R1$	0,0517
$wR2$	0,1078
$T, K$	293(2)
Максимум залишкової електронної густини, $e \cdot \text{nm}^{-3}$	900

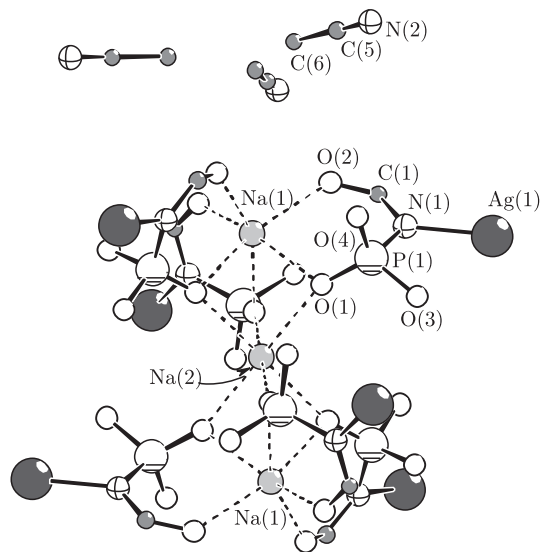


Рис. 2. Позиція та координаційне оточення іонів натрію в структурі. (Метильні та трихлорометильні групи КАФ ліганду не показано.)

Na(2) координує лише фосфорильні атоми кисню (атом кисню РО-групи виконує бідентатно-місткову функцію), таким чином немов би пов'язує дві полімерні площини між собою: значення контакту становить 0,2377(4) нм, що зрівняно із довжиною контакту Na(1)–O(C). Відстань між обома позиціями, що займає катіон Na<sup>+</sup>, становить 0,3155(4) нм — звідси, дистанція між “крайніми” іонами натрію становить 0,631 нм. Отже, зважаючи саме на та-

Таблиця 2. Значення деяких довжин зв'язків та валентних кутів у структурі Na[AgL<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>CN

Зв'язок	<i>d</i> , нм	Зв'язок	<i>d</i> , нм
Ag(1)–N(1)	2 · 0,2169(5)	P(1)–O(1)	0,1452(4)
Ag(1)–O(3)	0,2817(0)	P(1)–O(4)	0,1586(7)
Na(1)–O(2)#2	0,2357(5)	P(1)–N(1)	0,1644(5)
Na(1)–O(1)#3	0,2415(5)	O(2)–C(1)	0,1210(9)
Na(2)–O(1)	2 · 0,2377(4)	N(1)–C(1)	0,1334(9)
P(1)–O(3)	0,1562(6)	C(1)–C(2)	0,159(1)
Кут	$\omega$ , град	Кут	$\omega$ , град
N(1)#1–Ag(1)–N(1)	163,4(3)	P(1)–O(1)–Na(1)	118,6(2)
C(1)–N(1)–Ag(1)	129,1(4)	C(1)–O(2)–Na(1)	132,5(4)
P(1)–N(1)–Ag(1)	112,7(3)	O(1)–P(1)–O(3)	114,5(3)
O(2)#2–Na(1)–O(2)#3	97,3(2)	O(1)–P(1)–O(4)	105,7(4)
O(2)#2–Na(1)–O(1)#3	105,9(2)	O(3)–P(1)–O(4)	109,0(4)
O(2)#3–Na(1)–O(1)#3	78,6(2)	O(1)–P(1)–N(1)	118,8(3)
O(2)–Na(1)–O(1)#3	156,8(2)	O(3)–P(1)–N(1)	99,0(3)
O(1)#3–Na(1)–O(1)#2	80,6(2)	O(4)–P(1)–N(1)	109,5(3)
O(1)#3–Na(2)–O(1)#2	82,1(2)	C(1)–N(1)–P(1)	117,7(5)
O(1)#3–Na(2)–O(1)#4	97,9(2)	O(2)–C(1)–N(1)	129,8(6)
O(1)#2–Na(2)–O(1)#5	180,0	O(2)–C(1)–C(2)	116,4(6)
P(1)–O(1)–Na(2)	157,8(3)	N(1)–C(1)–C(2)	113,8(6)

Примітка. Симетрії перетворення, що використовуються для генерації еквівалентних атомів: #1  $x, y, -z + 3/2$ , #2  $1 - y, x - y, z$ , #3  $-x + y + 1, -x + 1, z$ , #4  $4/3 - x, 2/3 - y, 5/3 - z$ , #5  $y + 1/3, -x + y + 2/3, -z + 5/3$ , #6  $x - y + 1/3, x - 1/3, -z + 5/3$ .

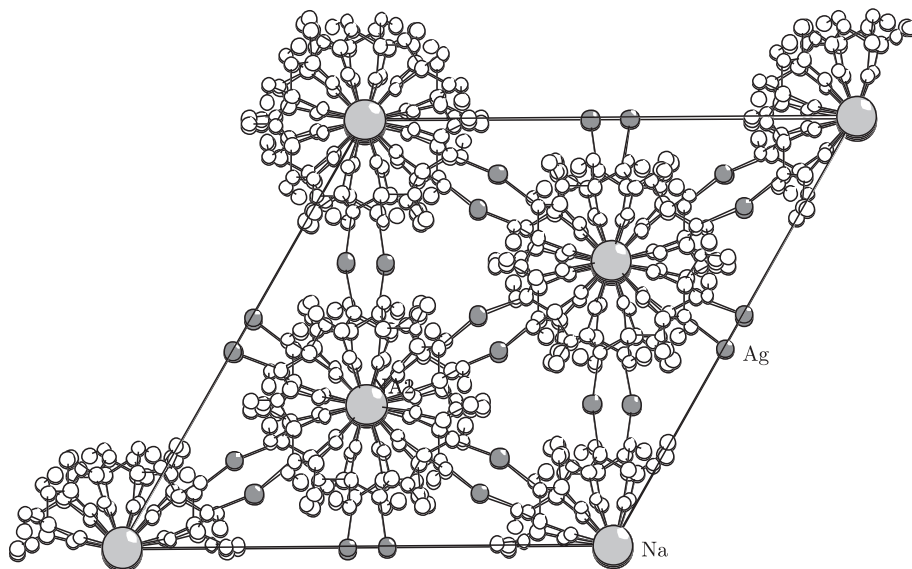


Рис. 3. Мотив упаковки комплексу  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . (Протони, атоми хлору та молекули ацетонітрилу не показані.)

ку координаційно — хімічну поведінку  $\text{Na}^+$  катіона по відношенню до  $[\text{AgL}_2]^-$ , комплекс в елементарній комірниці формує сітчастий полімер із порожнинами, в яких розміщуються молекули ацетонітрилу (рис. 3).

Завдячуючи координуванню атому азоту до  $\text{Ag}^+$ , лігандний ОСНРО-фрагмент має геометрію, що значно відрізняється від попередньо досліджених сполук з  $[\text{L}]^-$  [4]. Так, торсійний кут  $\text{CNPO}$  має значення  $46,8^\circ$  (тобто має проміжне значення між аналогічними кутами в  $\text{Na}[\text{L}]$  і  $\text{Tl}[\text{L}]$  [6]. Зв'язок  $\text{P}=\text{O}$  ( $0,1452(4)$  нм) у срібловмісному комплексі майже не змінився у порівнянні з аналогічним в  $\text{H}[\text{L}]$  ( $0,1459(2)$  нм), але дещо зменшився порівняно з таким у  $\text{Na}[\text{L}]$  ( $0,1466(2)$  нм). Аналогічне явище спостерігається із довжиною зв'язку  $\text{C}=\text{O}$ :  $0,1210(9)$  нм в  $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $0,1202(2)$  нм в  $\text{H}[\text{L}]$  і  $0,1225(4)$  нм в  $\text{Na}[\text{L}]$ . Зв'язки  $\text{CN}$  та  $\text{PN}$  в даному фрагменті виявились більш чутливими до присутності ЦА саме при атомі азоту ( $0,1334(9)$  нм і  $0,1644(5)$  нм відповідно), тобто  $d(\text{CN})$  та  $d(\text{PN})$  мають проміжні значення між аналогічними для  $\text{H}[\text{L}]$  ( $0,1347(2)$  нм і  $0,1676(1)$  нм) і  $\text{Na}[\text{L}]$  ( $0,1306(4)$  та  $0,1621(3)$  нм). На інші зв'язки між атомами, що не залучені до ОСНРО-хелатного фрагменту, наявність координованого іону срібла має незначний вплив (порівняння із структурними даними для  $\text{Na}[\text{L}]$ ). Саме такі зміни в геометрії ліганду при координації до іона срібла знаходять чітке відображення у ІЧ-спектрах.

Таким чином, в отриманій координаційній сполуці вперше для КАФ лігандів зафіксовано новий спосіб координації через амідний атом азоту, при чому, вільними залишаються атоми кисню хелатних фрагментів, що в подальших дослідженнях дозволить одержувати срібловмісні гетерометальні комплекси з цікавими оптичними та магнітними властивостями.

1. Забираєв Н. Г., Соловьев В. Н., Шамсєвалєєв Ф. Н. и др. Синтез свинцовых комплексов N-фосфорилированных тиаамидов. Кристаллическая и молекулярная структура N-диизопропокси-фосфорилтиобензамида и его свинцового комплекса // Журн. общ. химии. – 1991. – **61**, № 3. – С. 657–666.
2. Bhattacharyya P., Slawin A. M. Z., Smith M. B. Palladium (II) and platinum (II) complexes of the heterodifunctional ligand  $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{O})\text{Ph}_2$  // Inorg. Chem. – 1996. – **35**. – P. 3675–3682.

3. Забираев Н. Г., Брусъко В. В., Кашиеваров С. В. и др. Синтез и комплексообразующие свойства N-(Тео)фосфорилированных бис(тео)мочевин // Журн. общ. химии. – 2000. – **70**, № 8. – С. 1294–1302.
4. Oczko G., Legendziewicz J., Trush V. et al. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type LnPh  $\beta_3 \cdot Phen$  (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb) // New J. Chem. – 2003. – **27**. – P. 948–956.
5. Slawin A. M. Z., Wainwright M., Woollins D. Phosphino-urea chemistry: preparation and structure of chelate and P-N bond cleavage complexes // New J. Chem. – 2000. – **24**. – P. 69–71.
6. Trush V. A., Gubina K. E., Amirkhanov V. M. et al. Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of the dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate // Polyhedron. – 2005. – **24**, No 9. – P. 1007–1014.
7. Скопенко В. В., Пономарева В. В., Симонов Ю. А. и др. Координационные соединения таллия (I) и серебра (I) с беноилцианоксимат-ионом // Журн. неорг. химии. – 1994. – **38**, № 8. – С. 1332–1339.
8. Fish R. H. A dynamic nuclear magnetic resonance study of the mercury keto-enol tautomerization in bis(1,1,1,2,2,3,3-hep tafluoro – 7, 7-dimethyl – 4, 6-octanedion – 5-yl) mercury // J. Amer. Chem. Soc. – 1974. – **96**. – С. 6664.
9. Birdsall D. J., Green J., Ly T. Q. et al. New Inorganic Metalloacycles and the First Six-Membered Covalent “True” Heterocycle – Oxidation of RC(E)NHPPh<sub>2</sub> (E=O or S; R=H<sub>2</sub>N, Ph, or Py) with O, S, or Se to Give RC(E)NHP(E')Ph<sub>2</sub> (E' = O, S, Se) and Their Coordination Chemistry // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – **185**. – P. 1445–1452.
10. Соловьев В. Н., Чехлов А. Н., Забиров Н. Г. и др. Кристаллическая и молекулярная структура тетрамерного серебряного комплекса N-(диизопропокситиофосфорил)тиобензамида // Докл. АН. – 1995. – **341**, № 4. – С. 502–506.
11. Брусъко В. В., Рахматуллин А. И., Забираев Н. Г. Комплексы N-диизопропокситиофосфорил-N'-фенилтиомочевины с рядом тиофильных лигандов // Журн. общ. химии. – 2000. – **70**, № 10. – С. 1705–1711.
12. Cupertino D., Birdsall D. J., Slawin A. M. Z. et al. The preparation and coordination chemistry of iPr<sub>2</sub>P(E)NHP(E')iPr<sub>2</sub> (E, E'=Se; E=Se, E'=S; E=S, E'=O; E, E'=O // Inorg. Chim. Acta. – 1999. – **290**. – P. 1–7.
13. Yang R. N., Wang D. M., Liu Y. F., et al. Synthesis of copper (I) diketone complexes // Polyhedron. – 2001. – **20**. – P. 585–590.
14. Амирханов В. М., Труш В. А. Свойства и строение диметилового эфира трихлорацетиламидофосфорной кислоты // Журн. общ. химии. – 1995. – **65**. – С. 1120–1124.
15. Божий Г. Б. Кристаллохимия. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1960. – 345 с.