

Ag(PPh₃)₃(CN) · (DMF) · 0.5(H₂ O)配合物的晶体结构*

刘 玺,王春海,陈 新,黄坤林
(重庆师范大学 化学学院,重庆 400047)

摘要:文章通过 X-射线单晶衍射法测得 Ag(PPh₃)₃(CN) · (DMF) · 0.5(H₂ O)的晶体结构。Ag(PPh₃)₃(CN) · (DMF) · 0.5(H₂ O)结晶于三斜晶系 P-1 空间群,晶胞参数 $a = 13.561(4) \text{ \AA}$ $b = 13.921(4) \text{ \AA}$ $c = 13.991(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.380(7)^\circ$ $\beta = 87.049(7)^\circ$ $\gamma = 77.149(6)^\circ$ $V = 2565.1(13) \text{ \AA}^3$ $C_{58}H_{53}AgN_2O_{1.5}P_3$ $M_r = 1002.80$ $Z = 2$ $D_c = 1.298 \text{ g/cm}^3$ $\mu = 0.528 \text{ mm}^{-1}$ $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ $F(000) = 1038$ 。最终一致性因子 $R_1 = 0.0714$ $wR_2 = 0.2067$ 基于 6944 个可观察衍射点 ($I > 2\sigma(I)$) 和 588 个可变参数 $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1550P)^2]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $S = 1.005$ (Δ/σ)_{max} = 0.001。配合物的不对称单元包含了 1 个 Ag(CN)₃ PPh₃ 基团,1 个 DMF 分子和 0.5 个游离水分子。Ag(CN)₃ PPh₃ 基团中银离子处于变形的四面体配位环境中,与 3 个三苯基膦配体和 1 个氰基配位。通过弱的 π - π 、C-H... π 和分子间作用力,Ag(CN)₃ PPh₃ 基团互相堆积形成了一个在 c 方向具有一维孔道的三维化合物,游离的 DMF 和水分子填充在此孔道中。

关键词:氰化银基配合物;晶体结构

中图分类号:O614.81

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2011)06-0089-03

金属氰化物类化合物早已被人们认识并用于工业生产,且一直是化学、材料等相关领域科学工作者的一个研究热点^[1-2]。这类化合物已应用于从矿石中提炼贵金属以及贵金属的电镀过程,显示出了重要的商业价值^[3]。同时,这类化合物在催化剂^[4]、高 T_c 温度的分子基磁体^[5-8]、包合物^[9]、无机-有机复合分子筛材料^[10-11]等领域有潜在的应用价值。长期以来,本课题组合成了大量的氰化亚铜类^[12-16]、氰化银类配合物^[17-19],系统地研究了这类配合物的结构、发光性能以及结构与发光性能的构效关系,以期实现对这类配合物材料结构和性能的调控,从而为制备具有实际应用价值的发光材料提供理论。课题组曾报道了氰化银基配合物 Ag(PPh₃)₃(CN) · (DMF) · 0.5(H₂ O)的合成和发光性质^[20],并通过元素分析、红外光谱以及配位空间构型的化学合理性等推测出了其合理的分子结构。本文将详细地介绍通过 X-射线单晶衍射方法测得的标题化合物的晶体结构。

选取大小为 $0.5 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 的单晶置于 Rigaku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上,采用 MoK α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$),在 293 K 下 $3.01^\circ \leq \theta \leq 25.35^\circ$ 的范围内以 ω 扫描方式搜集到 9329 个

独立衍射点 ($R(\text{int}) = 0.0347$),其中 $I \geq 2\sigma(I)$ 的 6944 个可观察衍射点用于结构修正。所有的衍射强度数据经过 CrystalClear 软件校正和还原^[21],结构解析采用直接法并经过最小二乘法修正。所有的非氢原子通过差傅立叶合成获得,并经过各向异性修正。氢原子的坐标采用理论模型产生,且不参与结构精修。配合物中游离溶剂水分子上的氢原子既不能通过差傅立叶合成获得,又不能通过合适的理论模型加氢,故没有添加氢原子。所有的计算都由 Siemens SHELXTL TM version 5 晶体学程序包完成^[22]。

X-射线单晶衍射结果表明,配合物晶体属于三斜晶系 P-1 空间群,晶胞参数 $a = 13.561(4) \text{ \AA}$ $b = 13.921(4) \text{ \AA}$ $c = 13.991(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.380(7)^\circ$ $\beta = 87.049(7)^\circ$ $\gamma = 77.149(6)^\circ$ $V = 2565.1(13) \text{ \AA}^3$ $D_c = 1.298 \text{ g/cm}^3$ $Z = 2$ 分子式为 $C_{58}H_{53}AgN_2O_{1.5}P_3$ $M_r = 1002.80$ $\mu = 0.528 \text{ mm}^{-1}$ $F(000) = 1038$ 。最终一致性因子 $R_1 = 0.0714$ $wR_2 = 0.2067$ $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1550P)^2]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $S = 1.005$,优化后的最大参数位移 (Δ/σ)_{max} = 0.001 残余电子密度最高峰 ($\Delta\rho$)_{max} = $1.192 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$,

* 收稿日期 2011-06-14 修回日期 2011-09-22 网络出版时间 2011-11-10 15:03

资助项目:国家自然科学基金(No. 21071156);重庆市科委自然科学基金(No. CSTC2010BB8325);重庆师范大学重点项目(No. 08XLZ09)

作者简介:刘玺,男,教授,博士,研究方向为无机合成和功能材料。

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20111110.1503.201106.89_019.html

最低峰 $(\Delta\rho)_{\min} = -0.503 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

标题配合物的非氢原子坐标和各向同性温度因子列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。

表 1 原子坐标和等效热参数

原子	x/ ($\times 10^4$)	y/ ($\times 10^4$)	z/ ($\times 10^4$)	$U_{\text{eq}}/(\text{\AA}^2 \times 10^3)$
Ag(1)	7 461.7(2)	6 849.9(2)	7 293.6(2)	52.5(1)
P(1)	7 536.1(9)	5 086.0(8)	8 060.6(8)	48.9(3)
P(2)	6 393.4(9)	8 223.2(8)	8 339.5(8)	48.4(3)
P(3)	6 797.9(9)	7 035.2(8)	5 558.8(8)	48.9(3)
Cl(1)	8 972(4)	7 180(4)	7 193(4)	67.1(2)
N(1)	9 720(4)	7 381(4)	7 099(6)	128(3)
Cl(101)	8 299(3)	4 089(3)	7 393(3)	53(1)
Cl(102)	9 321(4)	4 061(4)	7 229(4)	68(2)
Cl(103)	9 927(4)	3 340(4)	6 723(4)	82(2)
Cl(104)	9 517(5)	2 617(4)	6 347(5)	84(2)
Cl(105)	8 507(5)	2 645(4)	6 481(5)	86(2)
Cl(106)	7 897(4)	3 367(3)	7 013(4)	67(2)
Cl(107)	8 120(3)	4 797(3)	9 222(3)	51(1)
Cl(108)	8 241(4)	5 554(4)	9 744(3)	67(2)
Cl(109)	8 741(5)	5 349(5)	10 598(4)	84(2)
Cl(110)	9 081(4)	4 422(5)	10 956(4)	79(2)
Cl(111)	8 983(4)	3 641(4)	10 451(4)	76(2)
Cl(112)	8 502(4)	3 819(4)	9 572(4)	65(2)
Cl(113)	6 307(4)	4 743(3)	8 217(3)	52(1)
Cl(114)	5 625(4)	5 046(4)	7 482(3)	58(1)
Cl(115)	4 678(4)	4 821(4)	7 554(4)	75(2)
Cl(116)	4 387(4)	4 325(4)	8 363(4)	81(2)
Cl(117)	5 044(5)	4 041(5)	9 099(5)	95(2)
Cl(118)	5 994(4)	4 236(4)	9 023(4)	79(2)
Cl(201)	5 051(3)	8 238(3)	8 574(3)	50(1)
Cl(202)	4 310(4)	9 069(4)	8 787(4)	69(2)
Cl(203)	3 323(4)	9 009(4)	8 973(4)	80(2)
Cl(204)	3 033(4)	8 142(4)	8 933(4)	75(2)
Cl(205)	3 741(4)	7 305(4)	8 706(4)	78(2)
Cl(206)	4 730(4)	7364(3)	8 531(4)	62(2)
Cl(207)	6 379(4)	9 487(3)	7 874(3)	55(1)
Cl(208)	6 246(4)	10 288(4)	8 463(4)	70(2)
Cl(209)	6 183(5)	11 236(4)	8 044(5)	85(2)
Cl(210)	6 273(5)	11 392(4)	7 054(5)	86(2)
Cl(211)	6 402(5)	10 634(4)	6 489(5)	85(2)
Cl(212)	6 460(4)	9 692(4)	6 892(4)	66(2)
Cl(213)	6 877(4)	8 202(3)	9 540(3)	53(1)
Cl(214)	6 291(5)	8 156(4)	10 381(3)	67(2)
Cl(215)	6 747(5)	8 103(4)	11 271(4)	80(2)
Cl(216)	7 730(5)	8 116(4)	11 317(4)	88(2)
Cl(217)	8 315(5)	8 169(5)	10 499(5)	94(2)
Cl(218)	7 890(4)	8 210(4)	9 602(4)	76(2)
Cl(301)	7 473(3)	6 127(3)	4 739(3)	51(1)

续表 1

原子	x/ ($\times 10^4$)	y/ ($\times 10^4$)	z/ ($\times 10^4$)	$U_{\text{eq}}/(\text{\AA}^2 \times 10^3)$
Cl(302)	7 303(4)	6 199(4)	3 789(3)	69(2)
Cl(303)	7 836(4)	5 473(5)	3 197(4)	87(2)
Cl(304)	8 537(5)	4 708(4)	3 575(4)	80(2)
Cl(305)	8 739(5)	4 653(4)	4 531(5)	92(2)
Cl(306)	8 215(5)	5 354(4)	5 101(4)	76(2)
Cl(307)	6 914(4)	8 165(3)	4 847(3)	57(1)
Cl(308)	6 196(5)	8 695(4)	4 243(4)	83(2)
Cl(309)	6 402(6)	9 497(5)	3 658(5)	110(3)
Cl(310)	7 279(6)	9 776(5)	3 679(5)	106(2)
Cl(311)	8 008(5)	9 255(4)	4 304(5)	98(2)
Cl(312)	7 829(4)	8 462(4)	4 878(4)	76(2)
Cl(313)	5 464(3)	7 011(3)	5 455(3)	49(1)
Cl(314)	4 783(4)	7 629(4)	6 006(4)	78(3)
Cl(315)	3 749(4)	7 604(5)	6 033(5)	83(2)
Cl(316)	3 427(4)	6 965(4)	5 503(4)	76(2)
Cl(317)	4 098(4)	6 344(4)	4 965(4)	80(2)
Cl(318)	5 107(2)	6 356(2)	4 949(2)	72(2)
Cl(1)	9 217(2)	11 148(2)	9 522(2)	322(5)
N(2)	9 485(2)	10 220(2)	8 187(2)	197(3)
Cl(2)	10 398(2)	9 613(2)	8 492(2)	280(5)
Cl(3)	9 178(5)	10 022(4)	7 329(4)	200(4)
Cl(4)	8 981(5)	10 910(4)	8 694(4)	251(4)
Cl(1W)	1 024(14)	8 464(15)	601(2)	531(3)

$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j$; 除 Cl(1W) 原子的位置占有率为 0.5 外, 其它原子的位置占有率均为 1。

表 2 部分键长和键角

化学键	键长/ \AA	化学键	键角/ $^\circ$
Ag(1)-Cl(1)	2.192(5)	Cl(1)-Ag(1)-P(1)	110.7(1)
Ag(1)-P(1)	2.582(1)	Cl(1)-Ag(1)-P(3)	107.3(2)
Ag(1)-P(3)	2.606(1)	Cl(1)-Ag(1)-P(2)	103.8(1)
Ag(1)-P(2)	2.626(1)	P(1)-Ag(1)-P(2)	112.85(4)
Cl(1)-N(1)	1.109(8)	N(1)-Cl(1)-Ag(1)	176.1(6)

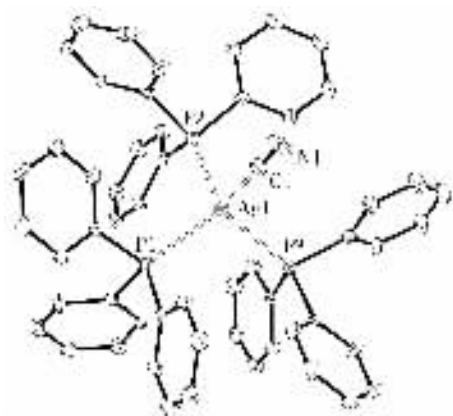


图 1 配合物晶体结构的不对称单元椭球图

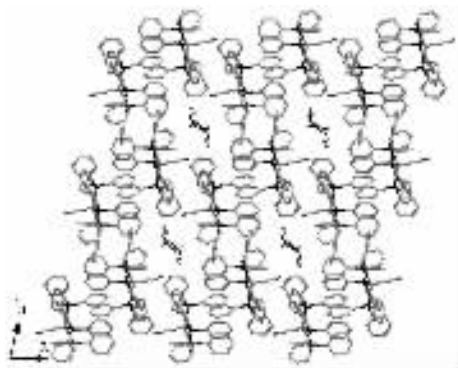


图2 配合物的晶体堆积图

从图1可以看出,中心金属银离子(Ag^+)处于一个变形的四面体配位环境中,分别与1个氰基配体碳原子和3个三苯基膦配体的磷原子配位。由于三苯基膦配体具有较大的空间构型,氰基配体通过碳端和银离子配位后没有再和其它银离子通过氮端配位形成一维化合物,而是仅形成了一个单核银配合物。这和之前通过元素分析、红外光谱以及配位空间构型的化学合理性等推测出的配合物可能结构完全一致^[9]。

从图2可以看出,配合物中的 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})$ 次级结构单元通过弱的 $\pi-\pi$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 作用^[23]以及分子间作用力形成了一个在 c 方向具有一维孔道的三维结构,游离的DMF和水分子填充在此孔道中。

参考文献:

- [1] Iwamoto T. Comprehensive supramolecular chemistry [M]. Oxford: Pergamon Press, 1996, 6: 643-690.
- [2] Dunar K R, Heintz R A. Chemistry of transition metal cyanide compounds: modern perspectives [J]. Prog Inorg Chem, 1997, 45: 283-391.
- [3] Puddephatt, R J. Comprehensive coordination chemistry [M]. Oxford: Pergamon Press, 1987, 5: 861-923.
- [4] Fehlhammer W P, Fritz M. Emergence of a CNH and cyano complex based organometallic chemistry [J]. Chem Rev, 1993, 93: 1243-1280.
- [5] Entley W R, Girolami G S. High-temperature molecular magnets based on cyanovanadate building blocks: spontaneous magnetization at 230 K [J]. Science, 1995, 268: 397-400.
- [6] Mallah T, Thiebaut S, Verdager M. High- T_c molecular-based magnets: ferrimagnetic mixed-valence chromium (III)-chromium (II) cyanides with T_c at 240 and 190 kelvin [J]. Science, 1993, 262: 1554-1557.
- [7] Sato O, Lyoda T, Fujishima K. Electrochemically tunable

magnetic phase transition in a high- T_c chromium cyanide thin film [J]. Science, 1996, 271: 49-51.

- [8] Ferlay S, Malleh T, Ouakès R, et al. A room-temperature organometallic magnet based on prussian blue [J]. Nature, 1995, 378: 701-703.
- [9] Iwamoto T. Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts [J]. J Inclusion Phenom, 1996, 24: 61-132.
- [10] Janiak C. Functional organic analogues of zeolites based on metal-organic coordination frameworks [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 1431-1434.
- [11] Hoskins B F, Robson R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [$\text{N}(\text{CH}_3)_4$] $\text{CuZnII}(\text{CN})_4$] and $\text{Cu}^{\text{I}}[4, 4' A'' A''']$ -tetracyanotetraphenylmethane] $\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112: 1546-1554.
- [12] Liu X, Guo G C, Wu A Q, et al. Two novel halogeno(cyano) cuprates with long-lived and high luminescence [J]. Inorg Chem, 2005, 44: 4282-4286.
- [13] Liu X, Guo G C, Fu M L, et al. Three halogeno(cyano) cuprates with 1-D helical chains and their efficient luminescence [J]. Inorganica Chimica Acta, 2006, 359: 1643-1649.
- [14] Liu X, Guo G C. A volcano-group-like halogeno(cyano) cuprate with efficient green luminescence [J]. Cryst Growth Des, 2008, 8: 776-778.
- [15] Liu X, Guo G C. A novel copper cyanide complex with a layered structure [J]. Aust J Chem, 2008, 61: 481-483.
- [16] Liu X, Huang K L. A twelve-connected dodecanuclear copper cluster with yellow luminescence [J]. Inorg Chem, 2009, 48: 8653-8655.
- [17] Liu X, Guo G C, Fu M L, et al. Three novel silver complexes with ligand-unsupported argentophilic interactions and their luminescent properties [J]. Inorg Chem, 2006, 45: 3679-3685.
- [18] Liu X, Guo G C, Fu M L, et al. Two novel halogeno(cyano) argentates with efficient luminescence [J]. Dalton Trans, 2006, 884-886.
- [19] Liu X, Huang K L, Liang G M, et al. Molecular design of luminescent halogeno-thiocyano-d10 metal complexes with in situ formation of thiocyanate ligand [J]. Cryst Eng Comm, 2009, 11: 1615-1620.
- [20] 刘玺, 谭晗, 黄坤林. $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN}) \cdot (\text{DMF}) \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ 配合物的合成和发光性质 [J]. 重庆师范大学学报: 自然科学版, 2008, 25(2): 67-70.

- [21] Rigaku molecular structure corporation. Software user 's guide for the rigaku R-Axis and mercury and jupiter CCD automated X-ray imaging system[M]. Uath :CrystalClear 1.35. Rigaku molecular structure corporation 2002.
- [22] SHELXTL. Reference manual[M]. 5th ed. Madison ,WI : Siemens Energy & Automation Inc ,1994.
- [23] Spek A L. Single-crystal structure validation with the program PLATON[J]. J Appl Cryst 2003 36 :7-13.

The Crystal Structure of Coordination Compound $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN}) \cdot (\text{DMF}) \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$

LIU Xi , WANG Chun-hai , CHEN Xin , HUANG Kun-lin

(College of Chemistry , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : The title compound , $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN}) \cdot (\text{DMF}) \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$, crystallizes in triclinic , space group $P-1$ with $a = 13.561(4) \text{ \AA}$, $b = 13.921(4) \text{ \AA}$, $c = 13.991(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.380(7)^\circ$, $\beta = 87.049(7)^\circ$, $\gamma = 77.149(6)^\circ$, $V = 2565.1(13) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.298 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$, $\text{C}_{58}\text{H}_{53}\text{AgN}_2\text{O}_{1.5}\text{P}_3$, $M_r = 1002.80$, $\mu = 0.528 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ and $F(000) = 1038$. The final $R_1 = 0.0714$ and $wR_2 = 0.2067$ for 6944 observed reflections ($I > 2\sigma(I)$) with 588 variable parameters ($w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1550P)^2]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$) , $S = 1.005$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$). The largest peak and hole on the final difference Fourier map were 1.192 and $-0.503 \text{ e} \cdot \text{ \AA}^{-3}$, respectively. The compound comprises a separated $\text{Ag}(\text{CN})(\text{PPh}_3)_3$ moiety , one isolated N , N'-dimethylformamide (DMF) solvent molecule , and a half water molecule in the crystallographic asymmetric unit. The silver cation in the $\text{Ag}(\text{CN})(\text{PPh}_3)_3$ moiety locates in a distorted tetrahedral coordination environment , and is coordinated by three triphenylphosphor (Ph_3P) ligands and one cyanide group. The $\text{Ag}(\text{CN})(\text{PPh}_3)_3$ moieties stack together via weak $\pi-\pi$, C-H... π , and intermolecular interactions to form a 3-D structure with a 1-D channel along the c direction , in which the DMF and water molecules locate.

Key words : AgCN coordination compound ; crystal structure

(责任编辑 欧红叶)