

УДК 548.736: 546.571

## СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСІВ АРГЕНТУМУ(І) СКЛАДУ [(1-АЛІЛХІНОЛІНІЙ)]AgCl<sub>2</sub> ТА [(2-АЛІЛЗОХІНОЛІНІЙ)]AgCl<sub>2</sub>

О. Павлюк, М. Лук'янов, М. Миськів

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: pavalex@gmail.com

Взаємодією хлоридів 1-алілхінолінію або 2-алілізохінолінію з аргентум ціанідом у метанольному розчині отримано та рентгеноструктурно досліджено комплекси складу [(1-алілхіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (I) та [(2-алілізохіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (II): для сполуки I просторова група C2/c,  $a = 14,054(5)$ ,  $b = 12,902(4)$ ,  $c = 14,045(5)$  Å,  $\beta = 108,18(4)^\circ$ ,  $V = 2420(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R(F^2) = 0,041$ ,  $R_w(F^2) = 0,130$ ,  $S = 1,04$ ; для комплексу II просторова група P2<sub>1</sub>/n,  $a = 7,013(4)$ ,  $b = 18,437(6)$ ,  $c = 19,171(6)$  Å,  $\beta = 96,89(3)^\circ$ ,  $V = 2461(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R(F^2) = 0,079$ ,  $R_w(F^2) = 0,131$ ,  $S = 1,15$ .

Кристалічна структура сполук побудована з однакових топологічних одиниць: ланцюгових неорганічних фрагментів {[AgCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>} та катіонів 1-алілхінолінію (для I) або 2-алілізохінолінію (у сполуці II). Катіони та аніони додатково зв'язані водневими зв'язками C—H...Cl.

*Ключові слова:* комплекси Ag (I), N-алілхіноліній, N-алілізохіноліній, кристалічна структура.

Сполуки купруму та аргентуму досить часто використовують як каталізатори в промисловості [1, 2]. Для оптимізації виходу продуктів та підвищення економічної ефективності технологічних процесів надзвичайно важливою є інформація про будову проміжних металокомплексів. У цьому контексті актуальна інформація щодо будови комплексів Cu(I) та Ag(I) з алкеновими лігандами. Раніше рентгеноструктурно досліджено особливості комплексоутворення галогенідних та іонних солей купруму(I) з катіонною формою багатьох N-алільних похідних у ациклічних та ароматичних сполук [3]. На відміну від цього, аргентумовмісних комплексів згаданого типу вивчено мало [4–7]. Тому цікаво дослідити комплексоутворення аргентуму з галогенідами 1-алілхінолінію та 2-алілізохінолінію. Для проведення таких досліджень добуто комплекси складу [(1-алілхіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (I) та [(2-алілізохіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (II) та вивчено їхню кристалічну будову.

Хлориди 1-алілхінолінію та 2-алілізохінолінію синтезовано під час нагрівання алілу хлористого та хіноліну (ізохіноліну) у хлороформі впродовж 20 та 25 год, відповідно [8]. Після відгону розчинника отримано дрібнокристалічні жовто-оранжевий та жовтий осаді відповідних солей.

Сполуки [(1-алілхіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (I) та [(2-алілізохіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (II) отримали за безпосередньої взаємодії гарячого розчину хлориду відповідного органічного ліганду та суспензії AgCN в метанолі. Під час охолодження маточного розчину випадали прозорі безбарвні голки комплексу I (упродовж 4 діб) або ледь жовті кристали сполуки II (14 діб).

Приблизні параметри ґратки та дифракційний клас отриманих кристалів визначили з рентгенограм обертання та вайсенбергограм. Масиви інтенсивностей одержано на дифрактометрі KUMA KM4-CCD при 100 К з використанням  $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, графітового монохроматора,  $\omega$ -сканування, низькотемпературної приставка OXFORD-Cryosystem. Інтенсивності відбить виправлені на фактори Лоренца і поляризації. Дані рентгенівського експерименту опрацьовано за допомогою програми CrysAlis RED [9]. Поправку на поглинання для сполуки I уведено аналітичним методом [10], інтенсивності еквівалентних відбить сполуки II усереднено. Параметри ґратки уточнено методом найменших квадратів у межах кута дифракції  $\theta$  3–37° за 7 281 та 13 890 рефлексами для сполук I та II, відповідно. Структури сполук розв'язані прямими методами з подальшим застосуванням послідовних синтезів Фур'є. Атоми гідрогену знайдено з різницевих синтезів Фур'є та уточнено в моделі “наїзника” разом з неводневими атомами в ході розшифрування структури. Повноматричне уточнення для координат та ізотропних теплових параметрів атомів виконано на основі масиву  $F^2(hkl)$ . Усі обчислення проводили за допомогою пакета програм SHELX [11]: сполука I –  $\text{AgCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}$ ,  $M = 349$ , моноклінна сингонія, просторова група  $C2/c$ ,  $a = 14,054(5)$ ,  $b = 12,902(4)$ ,  $c = 14,045(5)$  Å,  $\beta = 108,18(4)^\circ$ ,  $V = 2420(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{обч}} = 1,916$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20,7$  см<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{макс}} = 74^\circ$ ,  $F(000) = 1\ 376$ , 11 150 вимірних, 3 565 використаних рефлексів,  $w = [\sigma^2(F_{\text{вим}}^2) + (0,061P)^2 + 10,920P]^{-1}$ , де  $P = (F_{\text{вим}}^2 + 2F_{\text{обч}}^2)$ ,  $R(F_{\text{вим}}^2 \geq 2\sigma(F_{\text{вим}}^2)) = 0,041$ ,  $R_w(F_{\text{вим}}^2 \geq 2\sigma(F_{\text{вим}}^2)) = 0,130$ ,  $S = 1,04$ ; сполука II –  $\text{AgCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}$ ,  $M = 349$ , моноклінна сингонія, просторова група  $P2_1/n$ ,  $a = 7,013(4)$ ,  $b = 18,437(6)$ ,  $c = 19,171(6)$  Å,  $\beta = 96,89(3)^\circ$ ,  $V = 2461(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_{\text{обч}} = 1,884$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20,7$  см<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{макс}} = 74^\circ$ ,  $F(000) = 1\ 376$ , 43 385 вимірних рефлексів, 4 470 використано при уточненні,  $w = [\sigma^2(F_{\text{вим}}^2) + (0,0192P)^2 + 30,850P]^{-1}$ , де  $P = (F_{\text{вим}}^2 + 2F_{\text{обч}}^2)$ ,  $R(F_{\text{вим}}^2 \geq 2\sigma(F_{\text{вим}}^2)) = 0,079$ ,  $R_w(F_{\text{вим}}^2 \geq 2\sigma(F_{\text{вим}}^2)) = 0,131$ ,  $S = 1,15$ .

Координати та параметри зміщення атомів наведено в табл. 1, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 2.

У структурі сполуки I атом металу перебуває у тетраедричному координаційному оточенні, побудованому з чотирьох атомів хлору (відстань Ag–Cl становить 2,568–2,656 Å). Місткові йони хлору Cl(2) сполучають окремі координаційні багатогранники атомів аргентуму(I), з'єднані спільним ребром, у пари  $\{\text{Ag}_2\text{Cl}_6\}^{2-}$ , де окремі поліедри повернуті один відносно одного на 18,2°. Утворені топологічні одиниці, завдяки містковій функції йонів Cl(1), з'єднуються в нескінченні гофровані ланцюги  $\{\text{AgCl}_2\}_n^{n-}$  (рис. 1). У порожнинах між неорганічними аніонами розташовані катіони 1-алілхінолінію, додатково у порожнинах між аргентумгалогенідними ланцюгами закріплені водневими контактами C–H...Cl (табл. 3 [12]). У зв'язуванні беруть участь атоми гідрогену при зв'язку C=C алільної групи та атоми Н положення 4 хінолінового ядра (рис. 2).

<sup>1</sup> У кристалічній структурі сполуки II є два кристалографічно відмінні атоми металу, отже, найпростіша формула сполуки  $[\text{ізо-C}_9\text{H}_7\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{Ag}_2\text{Cl}_4$  ( $Z = 4$ ). Проте для зручності порівняння основних параметрів структури комплексів I та II скористаємося записом  $[\text{ізо-C}_9\text{H}_7\text{NC}_3\text{H}_5]\text{AgCl}_2$ .

Таблиця 1

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполук [(1-алілхіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (I)  
та [(2-алілізохіноліній)]AgCl<sub>2</sub> (II)

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{екв}}/U_{130, \text{Å}}^2*$
1	2	3	4	5
<b>I</b>				
Ag	0,00766(2)	0,02271(3)	0,13247(2)	0,0460(1)
Cl(1)	0,00675(7)	0,14199(7)	-0,02198(7)	0,0377(2)
Cl(2)	-0,14337(7)	0,05542(8)	0,19913(7)	0,0407(2)
N	0,3201(2)	0,0278(2)	0,0793(2)	0,0329(6)
C(2)	0,2476(3)	-0,0414(3)	0,0707(3)	0,0411(8)
H(2)	0,1808	-0,0187	0,0534	0,049*
C(3)	0,2681(3)	-0,1463(3)	0,0865(3)	0,0458(9)
H(3)	0,2159	-0,1935	0,0816	0,055*
C(4)	0,3643(3)	-0,1806(3)	0,1093(3)	0,0415(8)
H(4)	0,3785	-0,2518	0,1190	0,050*
C(5)	0,5444(3)	-0,1408(3)	0,1412(3)	0,0402(8)
H(5)	0,5611	-0,2113	0,1514	0,048*
C(6)	0,6176(3)	-0,0698(3)	0,1487(3)	0,0405(8)
H(6)	0,6845	-0,0914	0,1635	0,049*
C(7)	0,5934(3)	0,0357(3)	0,1342(3)	0,0380(8)
H(7)	0,6450	0,0839	0,1393	0,046*
C(8)	0,4964(3)	0,0710(3)	0,1129(3)	0,0340(7)
H(8)	0,4819	0,1422	0,1046	0,041*
C(9)	0,4195(3)	-0,0022(3)	0,1037(3)	0,0295(6)
C(10)	0,4424(3)	-0,1095(3)	0,1181(3)	0,0331(7)
C(11)	0,2907(3)	0,1391(3)	0,0633(3)	0,0381(8)
H(11A)	0,2220	0,1443	0,0178	0,046*
H(11B)	0,3350	0,1747	0,0321	0,046*
C(12)	0,2973(3)	0,1909(3)	0,1611(3)	0,0390(8)
H(12)	0,2563	0,1655	0,1975	0,047*
C(13)	-0,1438(3)	-0,2312(3)	0,1986(3)	0,0459(9)
H(13A)	-0,1007	-0,2052	0,1649	0,055*
H(13B)	-0,1445	-0,2012	0,2594	0,055*
<b>II</b>				
Ag(1)	0,6046(1)	0,25180(4)	0,20772(4)	0,0420(2)
Ag(2)	0,1079(1)	0,25847(4)	0,21149(4)	0,0424(2)
Cl(1)	0,8762(3)	0,1655(1)	0,2583(1)	0,0320(4)
Cl(2)	0,8342(3)	0,3405(1)	0,1495(1)	0,0347(5)
Cl(4)	0,3913(3)	0,3095(1)	0,2943(1)	0,0316(4)
C(1)	0,6939(12)	0,5885(4)	0,9104(4)	0,026(3)
H(1)	0,6820	0,6323	0,8841	0,032*
C(3)	0,6621(12)	0,4613(5)	0,9139(4)	0,028(3)
H(3)	0,6289	0,4176	0,8893	0,034*
C(4)	0,7253(12)	0,4593(5)	0,9838(5)	0,029(2)
H(4)	0,7331	0,4142	1,0080	0,035*
C(5)	0,8432(12)	0,5271(5)	1,0933(5)	0,032(2)
H(5)	0,8530	0,4838	1,1205	0,038*
C(6)	0,8902(12)	0,5923(5)	1,1241(5)	0,037(2)
H(6)	0,9340	0,5936	1,1729	0,044*
C(7)	0,8763(12)	0,6577(5)	1,0861(5)	0,035(2)

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5
H(7)	0,9108	0,7022	1,1093	0,042*
C(8)	0,8138(12)	0,6573(5)	1,0167(5)	0,033(2)
H(8)	0,8044	0,7014	0,9910	0,040*
C(9)	0,7624(11)	0,5910(4)	0,9823(4)	0,024(2)
C(10)	0,7798(11)	0,5245(4)	1,0209(5)	0,026(2)
C(11)	0,5794(12)	0,5249(4)	0,8013(4)	0,0296(18)
H(11A)	0,4865	0,4848	0,7907	0,036*
H(11B)	0,5141	0,5711	0,7869	0,036*
C(12)	0,7485(13)	0,5143(5)	0,7618(4)	0,036(2)
H(12)	0,8434	0,5512	0,7638	0,043*
C(13)	0,7710(15)	0,4565(6)	0,7246(5)	0,043(2)
H(13A)	0,6778	0,4189	0,7219	0,052*
H(13B)	0,8806	0,4519	0,7003	0,052*
C(14)	0,7975(11)	0,0967(5)	0,0740(4)	0,0286(18)
H(14)	0,8129	0,1309	0,1114	0,034*
C(16)	0,7934(12)	0,0711(6)	-0,0457(5)	0,037(2)
H(16)	0,8043	0,0883	-0,0918	0,044*
C(17)	0,7554(12)	0,0007(6)	-0,0363(4)	0,034(2)
H(17)	0,7428	-0,0314	-0,0754	0,040*
C(18)	0,6972(13)	-0,0999(5)	0,0462(5)	0,036(2)
H(18)	0,6846	-0,1346	0,0093	0,044*
C(19)	0,6801(12)	-0,1208(5)	0,1138(5)	0,038(2)
H(19)	0,6573	-0,1704	0,1233	0,045*
C(20)	0,6956(12)	-0,0704(5)	0,1696(5)	0,036(2)
H(20)	0,6808	-0,0860	0,2158	0,043*
C(21)	0,7315(12)	0,0004(5)	0,1571(4)	0,0331(19)
H(21)	0,7409	0,0343	0,1948	0,040*
C(22)	0,7550(11)	0,0244(4)	0,0885(4)	0,0276(18)
C(23)	0,7339(11)	-0,0261(4)	0,0316(4)	0,0257(18)
C(24)	0,8588(14)	0,1964(5)	-0,0025(5)	0,044(2)
H(24B)	0,9406	0,2157	0,0390	0,053*
H(24A)	0,9306	0,2010	-0,0437	0,053*
C(25)	0,6783(13)	0,2398(5)	-0,0147(5)	0,038(2)
H(25)	0,5991	0,2436	0,0220	0,045*
C(26)	0,6258(13)	0,2726(5)	-0,0741(5)	0,039(2)
H(26A)	0,7034	0,2692	-0,1113	0,046*
H(26B)	0,5100	0,2998	-0,0802	0,046*
N(1)	0,8168(10)	0,1187(4)	0,0093(4)	0,0323(16)
N(2)	0,6460(9)	0,5266(4)	0,8786(4)	0,0274(15)

\* Для неводневих атомів  $U_{\hat{a}\hat{a}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\hat{a}_i \hat{a}_j)^{pp}$ , для H –  $U_{\text{изо}}$ .

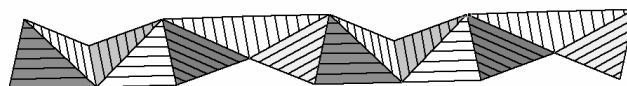
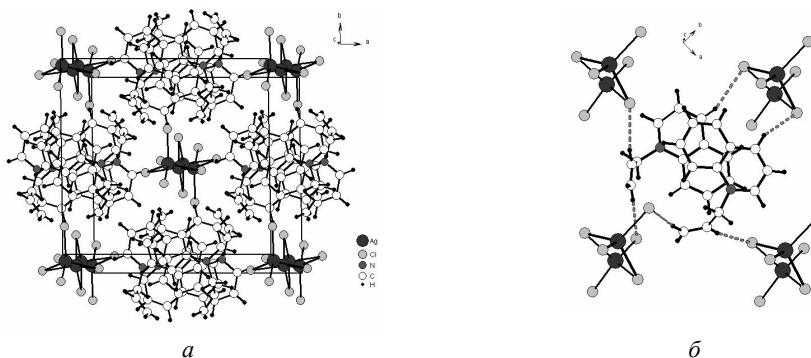
Таблиця 2

Основні довжини зв'язків ( $d$ ) та валентні ( $\omega$ ) кути у структурі [1-алілхіноліній]AgCl<sub>2</sub> (I) та [2-алілізохіноліній]AgCl<sub>2</sub> (II)

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут, град.	$\omega$ , град.
1	2	3	4
<b>I</b>			
Ag–Cl(2) <sup>i</sup>	2,568(2)	Cl(2) <sup>i</sup> –Ag–Cl(1) <sup>ii</sup>	125,51(4)
Ag–Cl(1) <sup>ii</sup>	2,602(1)	Cl(2) <sup>i</sup> –Ag–Cl(2)	95,54(4)
Ag–Cl(2)	2,608(1)	Cl(1) <sup>ii</sup> –Ag–Cl(2)	115,20(4)
Ag–Cl(1)	2,656(1)	Cl(2) <sup>i</sup> –Ag–Cl(1)	118,02(4)
Ag–Ag <sup>i</sup>	3,375(1)	Cl(1) <sup>ii</sup> –Ag–Cl(1)	90,37(4)
N–C(2)	1,332(5)	Cl(2)–Ag–Cl(1)	113,72(4)
N–C(9)	1,387(5)	Ag <sup>ii</sup> –Cl(1)–Ag	89,63(4)
N–C(11)	1,491(5)	Ag <sup>i</sup> –Cl(2)–Ag	81,39(4)
C(2)–C(3)	1,387(6)	C(2)–N–C(9)	121,2(3)
C(3)–C(4)	1,363(6)	C(2)–N–C(11)	117,7(3)
C(4)–C(10)	1,406(5)	C(9)–N–C(11)	121,1(3)
C(5)–C(6)	1,357(6)	N–C(2)–C(3)	121,7(4)
C(5)–C(10)	1,425(5)	C(8)–C(7)–C(6)	122,0(4)
C(6)–C(7)	1,402(6)	C(7)–C(8)–C(9)	118,4(3)
C(7)–C(8)	1,379(5)	N–C(9)–C(8)	121,3(3)
C(8)–C(9)	1,411(5)	N–C(9)–C(10)	118,3(3)
C(9)–C(10)	1,421(5)	C(9)–C(10)–C(5)	118,4(3)
C(11)–C(12)	1,504(5)	N–C(11)–C(12)	110,8(3)
C(12)–C(13)	1,303(6)	C(13)–C(12)–C(11)	124,2(4)
<b>II</b>			
Ag(1)–Cl(1)	2,580(3)	Cl(1)–Ag(1)–Cl(4)	117,98(8)
Ag(1)–Cl(2)	2,636(3)	Cl(1)–Ag(1)–Cl(4)	117,98(8)
Ag(1)–Cl(3)	2,617(3)	Cl(1)–Ag(1)–Cl(3)	119,48(8)
Ag(1)–Cl(4)	2,592(3)	Cl(1)–Ag(1)–Cl(3)	119,48(8)
Ag(2)–Cl(1)	2,595(3)	Cl(4)–Ag(1)–Cl(3)	96,30(8)
Ag(2)–Cl(2)	2,615(3)	Cl(1)–Ag(1)–Cl(2)	94,63(8)
Ag(2)–Cl(3) <sup>ii</sup>	2,667(3)	Cl(1)–Ag(1)–Cl(2)	94,63(8)
Ag(2)–Cl(4) <sup>ii</sup>	2,570(3)	Cl(4)–Ag(1)–Cl(2)	116,46(8)
N(1)–C(14)	1,33(1)	Cl(3)–Ag(1)–Cl(2)	113,53(8)
N(1)–C(16)	1,37(1)	Cl(4)–Ag(2)–Cl(1) <sup>i</sup>	119,90(8)
N(1)–C(24)	1,49(1)	Cl(4)–Ag(2)–Cl(2) <sup>i</sup>	122,71(8)
N(2)–C(11)	1,50(1)	Cl(1) <sup>i</sup> –Ag(2)–Cl(2) <sup>i</sup>	94,78(8)
N(2)–C(1)	1,32(1)	Cl(4)–Ag(2)–Cl(3)	95,64(8)
N(2)–C(3)	1,38(1)	Cl(1) <sup>i</sup> –Ag(2)–Cl(3)	113,24(8)
C(14)–C(22)	1,40(2)	Cl(2) <sup>i</sup> –Ag(2)–Cl(3)	111,55(8)
C(16)–C(17)	1,34(2)	Ag(1)–Cl(1)–Ag(2) <sup>ii</sup>	85,84(7)
C(17)–C(23)	1,42(1)	N(2)–C(1)–C(9)	121,3(7)
C(18)–C(23)	1,42(2)	C(5)–C(6)–C(7)	122,4(8)
C(18)–C(19)	1,37(1)	C(8)–C(9)–C(10)	120,0(8)
C(19)–C(20)	1,41(1)	C(12)–C(11)–N(2)	109,4(6)
C(20)–C(21)	1,36(1)	C(13)–C(12)–C(11)	122,7(9)
C(21)–C(22)	1,42(1)	N(1)–C(14)–C(22)	121,5(8)
C(22)–C(23)	1,43(1)	C(17)–C(16)–N(1)	121,6(8)
C(24)–C(25)	1,49(1)	C(19)–C(18)–C(23)	119,7(8)
C(25)–C(26)	1,30(1)	C(18)–C(19)–C(20)	121,5(9)
C(1)–C(9)	1,41(1)	C(17)–C(23)–C(22)	117,5(8)

Закінчення табл. 2

1	2	3	4
C(3)–C(4)	1,36(1)	C(17)–C(23)–C(18)	123,9(8)
C(4)–C(10)	1,42(1)	C(22)–C(23)–C(18)	118,6(8)
C(5)–C(6)	1,36(1)	C(25)–C(24)–N(1)	111,2(7)
C(5)–C(10)	1,41(1)	C(26)–C(25)–C(24)	122,1(9)
C(6)–C(7)	1,41(1)	C(14)–N(1)–C(16)	120,7(8)
C(7)–C(8)	1,35(1)	C(14)–N(1)–C(24)	118,6(8)
C(8)–C(9)	1,42(1)	C(16)–N(1)–C(24)	120,7(8)
C(9)–C(10)	1,43(1)	C(1)–N(2)–C(3)	121,9(7)
C(11)–C(12)	1,50(1)	C(1)–N(2)–C(11)	120,4(7)
C(12)–C(13)	1,30(1)	C(3)–N(2)–C(11)	117,7(7)

Коди симетрії: (°)  $x-1, y, z$ ; (°)  $x+1, y, z$ .Рис. 1. Будова неорганічного поліаніона  $\{AgCl_2\}_n^{n-}$  у структурі сполуки  $[C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$ .Рис. 2. Проекція кристалічної структури сполуки  $[C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$  (I):  
упаковка катіонів і аніонів (а), сітка водневих зв'язків (б).

Загальний характер побудови кристалічної структури сполуки  $[iso-C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$  (рис. 3, а) подібний до комплексу I. Обидва кристалографічно незалежні атоми металу перебувають у тетраедричному координаційному оточенні з атомів хлору ( $Ag-Cl = 2,578-2,665 \text{ \AA}$ ). Координаційні багатогранники аргентуму з'єднані одним спільним ребром у пари  $\{Ag_2Cl_6\}^{2-}$ , а ці пари через інші ребра – у нескінченні, практично лінійні, неорганічні поліаніони  $\{AgCl_2\}_n^{n-}$ , розташовані вздовж напрямку  $a$  елементарної комірки. Топологічні одиниці  $\{Ag_2Cl_6\}^{2-}$  у структурі сполуки II менш виражені: у межах пари віддаль між атомами металу –  $3,49(2) \text{ \AA}$  (у сполуці I –  $3,37(2) \text{ \AA}$ ), а між атомами металу сусідніх пар –  $3,52(2) \text{ \AA}$  (у II –  $3,71(2) \text{ \AA}$ ), окремі атоми металу є практично на одній прямій. Подібний характер сполучення координаційних багатогранників простежується у галогенаргентантних сполуках складу  $L[AgHal_2]$ , де  $L$  – катіони тетраметиламонію  $[N(CH_3)_4][AgHal_2]$  [13, 14] і N-метилгексаметилентетрамінію [15].

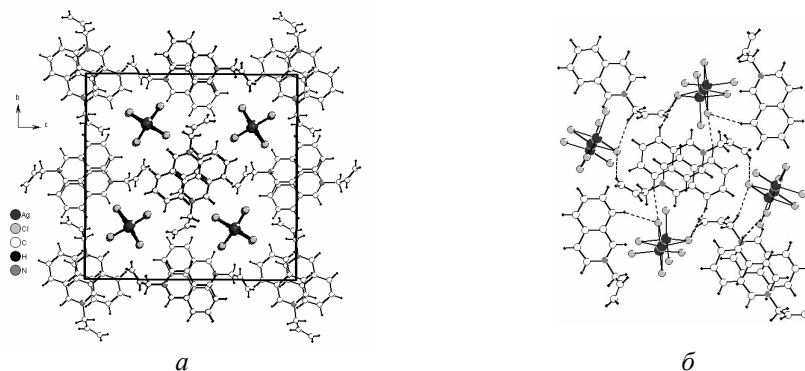


Рис. 3. Проекція кристалічної структури [ізо- $C_9H_7NC_3H_5$ ]AgCl<sub>2</sub> (II): упаковка топологічних одиниць (а), водневі контакти (б).

Катіони N-алілізохінолінію розташовані між металгалогенідними аніонами  $\{AgCl_2\}_n^{n-}$  та додатково з'єднані з ними через водневі контакти C–H...Cl (табл. 4). Незважаючи на кристалографічну відмінність відповідних ароматичних катіонів характер їхнього гідрогенозв'язування подібний: в утворенні водневих контактів беруть участь термінальний атом Гідрогену алільної групи й атоми 5 та 8 положення ізохінолінового ядра (див. рис. 3, б).

Цікаву роль у побудові структури сполук відіграє  $\pi$ - $\pi$ -взаємодія між ароматичними ядрами катіонів. Порівняно велика віддаль між аніонними ланцюгами ( $\approx 13 \text{ \AA}$  у структурі I та  $9,5 \text{ \AA}$  у структурі II) потребує додаткового закріплення катіонів N-аліліхінолінію (чи N-алілізохінолінію) у структурі сполуки. Уздовж напрямку ланцюгів таку функцію виконує  $\pi$ - $\pi$ -стекинг [16]. Відносна слабкість такого типу зв'язків порівняно з електростатичною взаємодією катіон-аніон та навіть з водневими зв'язками не дає змоги організовуватися гетероциклічним ядрам у ідеальні колони, у яких центри кілець розташовувалися б один над одним. Проте цієї взаємодії достатньо для утворення добре помітних пар з катіонів N-аліліхінолінію (N-алілізохінолінію) (рис. 4, див. табл. 4).

Таблиця 3

Окремі водневі контакти у $[C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$ (I) та $[ізо-C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$ (II)				
D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °
<b>I</b>				
C(4)–H(4)...Cl(2) <sup>i</sup>	0,94	2,79	3,645(4)	152,3
C(12)–H(12)...Cl(2) <sup>ii</sup>	0,94	2,84	3,773(4)	170,4
C(13)–H(13A)...Cl(1) <sup>iii</sup>	0,94	2,84	3,765(4)	167,3
<b>II</b>				
C(5)–H(5)–Cl(2) <sup>iv</sup>	0,95	2,71	3,61(1)	158
C(8)–H(8)–Cl(3) <sup>v</sup>	0,95	2,83	3,73(1)	158
C(13)–H(13A)–Cl(1) <sup>vi</sup>	0,95	2,78	3,68(1)	159
C(18)–H(18)–Cl(3) <sup>vii</sup>	0,95	2,75	3,67(1)	163
C(21)–H(21)–Cl(1)	0,95	2,82	3,69(1)	152
C(26)–H(26A)–Cl(4) <sup>viii</sup>	0,95	2,77	3,64(1)	152

Коди симетрії : (i)  $-1/2-x, 1/2-y, -z$ ; (ii)  $x, -y, -1/2+z$ ; (iii)  $-1/2+x, -1/2+y, -z$ . (iv)  $x, y, z+1$ ; (v)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (vi)  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (vii)  $-x+1, -y, -z$ ; (viii)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

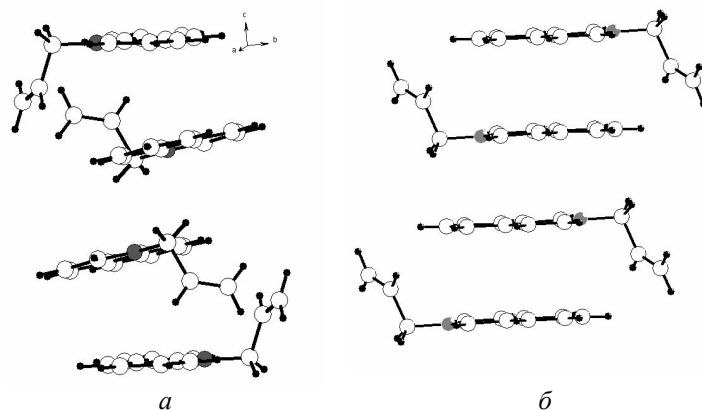


Рис. 4. Характер упакування катіонів у структурі  $[C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$  (а) та  $[iso-C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$  (б).

Геометрія  $\pi$ - $\pi$ -зв'язування в структурі сполук  $[C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$  (I) та  $[iso-C_9H_7NC_3H_5]AgCl_2$  (II)

Таблиця 4

Характеристика	I		II	
	У парі	Між парами	У парі	Між парами
C1C3*	5,1	6,1	3,9	4,4
C2C4	3,7	4,38	5,9	4,8
C1C4	3,8	4,4	4,4	3,9
<P_C14	22,6	40,9	38,0	29,7
<P_C24	16,0	41,1	54,1	44,8
<P1_P2	11,9	0	0	0

\* C1C3, C2C4, C1C4 – відстань між центрами ядер, Å; <P\_C14, <P\_C24 – кут між нормаллю та відстанню між відповідними ядрами, °; <P1\_P2 – кут між площинами катіонів, град.

Автори висловлюють щирю подяку проф. Т. Лісу (кафедра кристалографії Вроцлавського університету) за надану допомогу в проведенні дифракційного експерименту.

1. Brandsma L., Vasilevsky S. F., Verkruijsse H. D. Application of transition metal catalysts in organic synthesis. 1999. 335 P.
2. Harmata M. Silver in organic chemistry. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 413 p.
3. Павлюк А. В., Мыхаличко Б. М., Миськів М. Г. Структурная химия аллильных и ацетиленовых  $\pi$ -комплексов меди(I) // Коорд. химия. 2004. № 3. С. 172–196.
4. Олійник В., Аксельруд Л. Кристаллическая структура  $\pi$ -комплекса перхлората серебра с диаллиламином:  $[Ag(C_6H_{11}N)]ClO_4$  // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 6. С. 1015–1019.
5. Олійник В., Гловяк Т., Миськів М. Синтез и структура  $\pi$ -комплекса перхлората серебра(I) с диаллилцианамидом:  $[Ag(CH_2=CH-CH_2)_2NCN]ClO_4$  // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 205–208.



6. *Prince P., Steed J., Cragg P.* Formation of an organometallic coordination polymer from the reaction of silver(I) with a non-complimentary lariat ether // *Chem. Commun.* 1999. Vol. 13. P. 1179–1180.
7. *Arya P., Channa A., Cragg P., Prince P., Steed J.* C-Donor lariat ether scorpionates // *New J. Chem.* 2002. Vol. 26. N 4. P. 440–447.
8. *Вейганд К., Хильгетаг Г.* Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 944 с.
9. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.31.8 (release 12-01-2007 CrysAlis171.NET).
10. *Clark R. C., Reid J. S.* The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals // *Acta Cryst. A.* 1995. Vol. 51. N 6. P. 887–897.
11. *Sheldrick G.* SHELXL97. Program for refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
12. *Aäkeroy C. B., Evans T. A., Seddon K. R., Link P.* The C-H...Cl hydrogen bond: does it exist? // *New J. of Chemistry.* 1999. Vol. 23. N 2. P. 145–152.
13. *Peters K., von Schnering H. G., Ott W., Seidenspinner H.-M.* Tetramethylammonium diiodoargentate(I), [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][AgI<sub>2</sub>] // *Acta Cryst. C.* 1984. Vol. 40. N 5. P. 789–790.
14. *Helgesson G., Josefsson M., Janger S.* Tetramethylammonium catena-di-μ-chloroargentate(I) // *Acta Cryst. C.* 1988. Vol. 44. N 10. P. 1729–1731.
15. *Павлюк О., Горешнік Є.* Синтез та кристалічна структура комплексу [N-метилгексаметилентетраміній]AgCl<sub>2</sub> // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 107–113.
16. *Janiak C.* A critical account on pi-pi stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. N 21. P. 3885–3896.

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF SILVER(I) COMPLEXES [1-ALLYLQUINOLINIUM]AgCl<sub>2</sub> AND [2-ALLYLISOQUINOLINIUM]AgCl<sub>2</sub> COMPOSITION

**O. Pavlyuk, M. Luk'yanov, M. Mys'kiv**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005, L'viv, Ukraine*

By reaction of 1-allylquinolinium or 2-allylisoquinolinium chloride with silver(I) cyanide in the methanol medium [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>][AgCl<sub>2</sub>] (**I**) and [*iso*-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>][AgCl<sub>2</sub>] (**II**) complexes have been obtained and X-ray structure characterized: for **I** space group *C2/c*, *a* = 14.054(5), *b* = 12.902(4), *c* = 14.045(5) Å, β = 108.18(4)°, *V* = 2420(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D<sub>c</sub>* = 1.916 g/cm<sup>3</sup>, μ(MoK<sub>α</sub>) = 20.7 cm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 74°, *F*(000) = 1 376, 11 150 measured, 3 565 unique reflections, *R*(*F*<sup>2</sup>) = 0.041, *R<sub>w</sub>*(*F*<sup>2</sup>) = 0.130, *S* = 1.04; for **II** space group *P2<sub>1</sub>/n*, *a* = 7.013(4), *b* = 18.437(6), *c* = 19.171 (6) Å, β = 96.89(3)°, *V* = 2461(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D<sub>c</sub>* = 1.884 g/cm<sup>3</sup>, μ(MoK<sub>α</sub>) = 20.7 cm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 74°, *F*(000) = 1 376, 43 385 measured, 4 470 used reflections, *R*(*F*<sup>2</sup>) = 0.079, *R<sub>w</sub>*(*F*<sup>2</sup>) = 0.131, *S* = 1.15.

Silver atom in the crystal structure of I possesses tetrahedral environment (distance Ag–Cl – 2.568–2.656 Å). Due to Cl<sup>–</sup> bridging function coordination polyhedra are combined to {Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>} subunits which are joined in zigzag infinite {[AgCl<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> chains. 1-Allylquinolinium cation is attached to polyanion by the electrostatic forces and by C–H...Cl hydrogen bonds.

The structure of II is built of infinite linear topological units {[AgCl<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> which are connected with 2-allylisoquinolinium cations through C–H...Cl hydrogen bonds.

*Key words:* silver(I) complexes, 1-allylquinolinium, 2-allylisoquinolinium, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 15.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014