

## СТРОЕНИЕ И СИНТЕЗ ДИГАЛОГЕНОДИЦИАНОАУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ , Hal = Cl, R = Me, $\text{CH}_2\text{Ph}$ ; Hal = Br, R = *цикло*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ; Hal = I, R = Ph

*Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Взаимодействием галогенидов органилтрифенилфосфония с дигалогенодицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией продукта реакции из ацетонитрила или ДМСО получены ионные комплексы золота(III)  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**1**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**2**),  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  (**3**) и  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (**4**), которые структурно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 1901681 (**1**), 1912903 (**2**), 1912919 (**3**), 2048146 (**4**)). По данным РСА кристаллы **1–4** состоят из центросимметричных плоскоквадратных анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$  (средние длины связей Au–Hal 2,417(3) Å (**1**), 2,280(2) Å (**2**), 2,4203(13) Å (**3**) и 2,6035(10) Å (**4**); средние длины связей Au–C 2,06(2) Å (**1**), 2,010(7) Å (**2**), 2,009(7) Å (**3**) и 1,998(6) Å (**4**)); атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют слабо искаженную тетраэдрическую координацию (длины связей P–C 1,782(9)–1,806(8) Å (**1**), 1,788(4)–1,813(5) Å (**2**), 1,790(5)–1,813(5) Å (**3**) и 1,793(6)–1,799(5) Å (**4**)); атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют слабо искаженную тетраэдрическую координацию. Структурная организация в кристаллах **2–4** обусловлена межмолекулярными водородными связями C–H $\cdots$ N $\equiv$ C (C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,56 Å (**2**); C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,43–2,59 Å, C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,47 Å (**3**), C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,63 Å (**4**)), в то время как в кристаллах **1** значимых межмолекулярных контактов не наблюдается.

*Ключевые слова:* дигалогенодицианоаураты калия, галогениды тетраорганлфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) в настоящее время являются объектами интенсивных исследований благодаря возможности их рационального конструирования и регулирования свойств [1–3]. Важное место среди множества координационных билдинговых блоков для МОКП занимают цианидные ионные комплексы переходных металлов, в частности соединения одновалентного и трехвалентного золота. Координационные полимеры на основе данных строительных блоков привлекают исследователей разнообразием своих физико-химических свойств (магнетизм [4–7], люминесценция [7–11], вапохромизм [12–15], двойное лучепреломление [16–19], отрицательный коэффициент термического расширения [20, 21]), которые также можно варьировать путем стратегического выбора вспомогательных лигандов и противоионов. Так, например, авторами [16] отмечено, что двулучепреломляющая способность цианоауратных комплексов усиливается при переходе от  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  к  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$  вследствие высокой поляризуемости связей Au–Hal.

В настоящей работе описаны синтез и особенности строения неизвестных ранее дигалогенодицианоауратных комплексов органилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (R = Me (**1**),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (**2**)),  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  (**3**), а также уже известного диiodодицианоауратного комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (**4**), структура которого была определена с большей точностью, чем ранее.

### Экспериментальная часть

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**1**).** К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлордицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 94 мг (0,28 ммоль) бромид

метилтрифенилфосфония. Образовавшийся ярко-желтый осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили и навеску массой 67 мг перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 53 мг (87 %) кристаллов ярко-желтого цвета комплекса **1** с т. пл. 154 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3063, 2992, 2916, 2218, 2168, 1587, 1487, 1439, 1398, 1339, 1194, 1163, 1117, 1028, 997, 901, 839, 787, 745, 719, 687, 505, 473, 449, 430.

Найдено, %: С 42,19; Н 3,07. Для  $C_{21}H_{18}N_2PCl_2Au$  вычислено, %: С 42,23; Н 3,04.

Соединения **2** и **3** синтезировали по аналогичной методике.

$[Ph_3PCH_2Ph][Au(CN)_2Cl_2]$  (**2**) – светло-желтые кристаллы, выход 57 %, т. разл. 167 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3062, 3039, 2951, 2914, 2853, 2214, 2170, 1686, 1585, 1497, 1485, 1456, 1437, 1402, 1339, 1315, 1188, 1134, 1113, 1070, 1026, 997, 914, 851, 833, 785, 748, 719, 696, 581, 513, 496, 449, 424.

Найдено, %: С 48,08; Н 3,40. Для  $C_{27}H_{22}N_2PCl_2Au$  вычислено, %: С 48,16; Н 3,30.

$[Ph_3PC_6H_{11-цикло}][Au(CN)_2Br_2]$  (**3**) – светло-желтые кристаллы, выход 83 %, т. пл. 212 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2940, 2860, 2141, 1734, 1717, 1701, 1684, 1653, 1558, 1541, 1508, 1489, 1456, 1439, 1420, 1339, 1319, 1192, 1177, 1121, 1109, 997, 887, 851, 746, 723, 691, 546, 525, 517, 419.

Найдено, %: С 41,36; Н 3,54. Для  $C_{26}H_{26}N_2PBr_2Au$  вычислено, %: С 41,40; Н 3,48.

$[Ph_4P][Au(CN)_2I_2]$  (**4**) был получен по аналогичной схеме; после перекристаллизации осадка из ДМСО был выделен трийодид тетрафенилфосфония  $[Ph_4P][I_3]$  и комплекс **4** (86 %) в виде оранжевых кристаллов с т. пл. 252 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3059, 3020, 2989, 2169, 2154, 1679, 1585, 1481, 1433, 1390, 1182, 1070, 1026, 995, 758, 748, 725, 686, 615, 526, 464, 441, 418.

Найдено, %: С 36,98; Н 2,54. Для  $C_{26}H_{20}N_2PI_2Au$  вычислено, %: С 37,08; Н 2,40.

ИК-спектры соединений **1–4** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400  $cm^{-1}$ ).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_{\alpha}$ -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 [22]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [23] и OLEX2 [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–4**

| Параметр                                 | <b>1</b>   | <b>2</b>   | <b>3</b>   | <b>4</b>   |
|--|--|--|--|--|
| <i>M</i>                                 | 597,21   | 673,30   | 754,24   | 842,18   |
| Сингония                                 | Триклинная   | Триклинная   | Триклинная   | Моноклинная  |
| Пр. гр.                                  | <i>P</i> -1  | <i>P</i> -1  | <i>P</i> -1  | <i>C2/c</i>  |
| <i>a</i> , $\text{\AA}$                  | 8,751(7)   | 9,769(7)   | 7,713(4)   | 18,200(8)  |
| <i>b</i> , $\text{\AA}$                  | 8,924(11)  | 11,340(10)   | 10,099(5)  | 7,897(5)   |
| <i>c</i> , $\text{\AA}$                  | 15,229(13)   | 13,349(9)  | 18,881(12)   | 18,635(8)  |
| $\alpha$ , град.                         | 102,69(4)  | 69,16(3)   | 90,58(2)   | 90,00  |
| $\beta$ , град.                          | 90,47(3)   | 70,13(3)   | 93,48(3)   | 91,473(17)   |
| $\gamma$ , град.                         | 102,75(4)  | 69,86(3)   | 110,870(18)  | 90,00  |
| <i>V</i> , $\text{\AA}^3$                | 1129,6(19)   | 1257,0(17)   | 1370,9(13)   | 2678(2)  |
| <i>Z</i>                                 | 2  | 2  | 2  | 4  |
| $\rho$ (выч.), $g/cm^3$                  | 1,756  | 1,779  | 1,827  | 2,089  |
| $\mu$ , $mm^{-1}$                        | 6,827  | 6,146  | 8,354  | 7,876  |
| <i>F</i> (000)                           | 572,0  | 652,0  | 720,0  | 1560,0   |
| Размер кристалла, мм                     | 0,36 × 0,27 × 0,17   | 0,85 × 0,26 × 0,08   | 0,53 × 0,25 × 0,18   | 0,38 × 0,2 × 0,15  |
| Область сбора данных по $\theta$ , град. | 5,96–60,18   | 6,32–84,1  | 5,76–71,52   | 6,056–55,908   |
| Интервалы индексов отражений             | $-12 \leq h \leq 12$ ,<br>$-12 \leq k \leq 12$ ,<br>$-21 \leq l \leq 21$ | $-18 \leq h \leq 18$ ,<br>$-21 \leq k \leq 21$ ,<br>$-24 \leq l \leq 24$ | $-12 \leq h \leq 12$ ,<br>$-16 \leq k \leq 16$ ,<br>$-31 \leq l \leq 30$ | $-24 \leq h \leq 23$ ,<br>$-10 \leq k \leq 10$ ,<br>$-24 \leq l \leq 24$ |

| Параметр   | 1                                  | 2                                  | 3                                  | 4                                  |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Измерено отражений   | 69945                              | 106598                             | 93252                              | 27120                              |
| Независимых отражений ( $R_{int}$ )                        | 6613 (0,0375)                      | 17087 (0,0632)                     | 12698 (0,2074)                     | 3218(0,0312)                       |
| Отражений с $I > 2\sigma(I)$                               | 6613                               | 17087                              | 12698                              | 3218                               |
| Переменных уточнения                                       | 248                                | 301                                | 292                                | 158                                |
| GOOF   | 1,091                              | 1,065                              | 1,071                              | 1,096                              |
| R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$                          | $R_1 = 0,0699,$<br>$wR_2 = 0,2361$ | $R_1 = 0,0642,$<br>$wR_2 = 0,1369$ | $R_1 = 0,0705,$<br>$wR_2 = 0,1649$ | $R_1 = 0,0163,$<br>$wR_2 = 0,0338$ |
| R-факторы по всем отражениям                               | $R_1 = 0,0982,$<br>$wR_2 = 0,2655$ | $R_1 = 0,1418,$<br>$wR_2 = 0,1607$ | $R_1 = 0,1164,$<br>$wR_2 = 0,1926$ | $R_1 = 0,0203,$<br>$wR_2 = 0,0351$ |
| Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$ | 3,91/-2,45                         | 4,03/-1,67                         | 4,42/-4,01                         | 0,36/-0,41                         |

Таблица 2

Длины связей и валентные углы для структур 1–4

| Связь $d, \text{Å}$  |            | Угол $\omega, ^\circ$         |            |
|--|------------|-------------------------------|------------|
| <b>1</b>   |            |                               |            |
| Au(1)–Cl(1)  | 2,389(2)   | Cl(1) <sup>1</sup> Au(1)Cl(1) | 180,0      |
| Au(1)–Cl(1) <sup>1</sup>   | 2,389(2)   | C(8)Au(1)Cl(1)                | 90,3(4)    |
| Au(1)–C(8)   | 1,941(14)  | C(8) <sup>1</sup> Au(1)Cl(1)  | 89,7(4)    |
| Au(1)–C(8) <sup>1</sup>  | 1,941(14)  | Cl(2) <sup>2</sup> Au(2)Cl(2) | 179,999(1) |
| Au(2)–Cl(2)  | 2,444(3)   | C(9)Au(2)Cl(2)                | 88,2(6)    |
| Au(2)–Cl(2) <sup>2</sup>   | 2,444(3)   | C(9)Au(2)Cl(2) <sup>2</sup>   | 91,8(6)    |
| Au(2)–C(9)   | 2,18(2)    | C(1)P(1)C(11)                 | 110,4(4)   |
| Au(2)–C(9) <sup>2</sup>  | 2,18(2)    | C(1)P(1)C(21)                 | 108,8(4)   |
| P(1)–C(1)  | 1,782(9)   | C(1)P(1)C(7)                  | 108,8(5)   |
| P(1)–C(11)   | 1,806(8)   | C(7)P(1)C(21)                 | 110,0(4)   |
| P(1)–C(21)   | 1,791(8)   | C(7)P(1)C(11)                 | 110,5(4)   |
| P(1)–C(7)  | 1,783(9)   | C(21)P(1)C(11)                | 108,4(4)   |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1-x, -y, -z; <sup>2</sup> 2-x, 2-y, 1-z |            |                               |            |
| <b>2</b>   |            |                               |            |
| Au(1)–Cl(1)  | 2,278(2)   | Cl(1)Au(1)Cl(1) <sup>1</sup>  | 180,0      |
| Au(1)–Cl(1) <sup>1</sup>   | 2,278(2)   | C(8) <sup>1</sup> Au(1)C(8)   | 179,999(2) |
| Au(1)–C(8)   | 2,011(8)   | C(8)Au(1)Cl(1)                | 89,9(2)    |
| Au(1)–C(8) <sup>1</sup>  | 2,011(8)   | C(8)Au(1)Cl(1) <sup>1</sup>   | 90,1(2)    |
| Au(2)–Cl(2)  | 2,2825(19) | Cl(2) <sup>2</sup> Au(2)Cl(2) | 180,0      |
| Au(2)–Cl(2) <sup>2</sup>   | 2,2825(19) | C(9) <sup>2</sup> Au(2)C(9)   | 179,999(1) |
| Au(2)–C(9)   | 2,008(5)   | C(9)Au(2)Cl(2) <sup>2</sup>   | 88,81(17)  |
| Au(2)–C(9) <sup>2</sup>  | 2,008(5)   | C(9)Au(2)Cl(2)                | 91,19(17)  |
| N(1)–C(8)  | 1,088(9)   | C(11)P(1)C(21)                | 110,4(2)   |
| N(2)–C(9)  | 1,094(7)   | C(7)P(1)C(21)                 | 109,4(2)   |
| P(1)–C(21)   | 1,813(5)   | C(7)P(1)C(11)                 | 108,0(2)   |
| P(1)–C(11)   | 1,812(5)   | C(1)P(1)C(21)                 | 109,0(2)   |
| P(1)–C(7)  | 1,796(5)   | C(1)P(1)C(11)                 | 109,5(2)   |
| P(1)–C(1)  | 1,788(4)   | C(1)P(1)C(7)                  | 110,5(2)   |
| C(31)–C(7)   | 1,523(7)   | C(31)C(7)P(1)                 | 112,5(3)   |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1-x, 2-y, -z; <sup>2</sup> -x, 1-y, 1-z |            |                               |            |
| <b>3</b>   |            |                               |            |
| Au(1)–Br(1)  | 2,4214(13) | Br(1) <sup>1</sup> Au(1)Br(1) | 180,0      |
| Au(1)–C(7)   | 2,009(7)   | C(7) <sup>1</sup> Au(1)C(7)   | 179,999    |
| Au(2)–Br(2)  | 2,4192(13) | C(7)Au(1)Br(1)                | 90,5(2)    |
| Au(2)–C(8)   | 2,008(7)   | C(7)Au(1)Br(1) <sup>1</sup>   | 89,5(2)    |

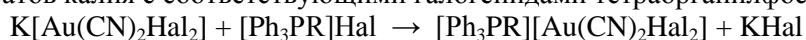
| Связь $d$ , Å   |            | Угол $\omega$ , °                        |            |
|---|------------|--|------------|
| P(1)–C(31)  | 1,813(5)   | C(8)Au(2)Br(2) <sup>2</sup>              | 90,86(18)  |
| P(1)–C(21)  | 1,795(5)   | C(8)Au(2)Br(2)                           | 89,14(18)  |
| P(1)–C(1)   | 1,790(5)   | C(21)P(1)C(31)                           | 110,2(2)   |
| P(1)–C(11)  | 1,806(6)   | C(21)P(1)C(11)                           | 107,5(2)   |
| N(1)–C(7)   | 1,090(9)   | C(1)P(1)C(31)                            | 109,0(3)   |
| N(2)–C(8)   | 1,112(8)   | C(1)P(1)C(21)                            | 110,5(2)   |
| C(31)–C(32)   | 1,519(9)   | C(1)P(1)C(11)                            | 109,3(3)   |
| C(31)–C(36)   | 1,536(8)   | C(11)P(1)C(31)                           | 110,3(3)   |
| C(32)–C(33)   | 1,527(10)  | P(1)C(31)C(32)                           | 113,4(4)   |
| C(33)–C(34)   | 1,482(14)  | C(36)C(31)P(1)                           | 111,4(5)   |
| C(34)–C(35)   | 1,506(15)  | C(32)C(31)C(36)                          | 110,6(6)   |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1–x, 2–y, 1–z; <sup>2</sup> 2–x, 2–y, 2–z      |            |  |            |
| <b>4</b>  |            |  |            |
| Au(1)–I(1)  | 2,6035(10) | I(1) <sup>1</sup> Au(1)I(1)              | 179,999(1) |
| Au(1)–C(7)  | 1,998(6)   | C(7) <sup>1</sup> Au(1)C(7)              | 180,000(1) |
| Au(2)–I(2) <sup>1</sup>   | 2,6035(10) | C(7)Au(1)I(1)                            | 90,02(18)  |
| Au(2)–C(7) <sup>1</sup>   | 1,998(6)   | C(7)Au(1)I(1) <sup>1</sup>               | 89,98(18)  |
| P(1)–C(1)   | 1,799(5)   | C(11)P(1)C(11) <sup>2</sup>              | 106,9(4)   |
| P(1)–C(11)  | 1,793(6)   | C(11)P(1)C(1) <sup>2</sup>               | 111,0(3)   |
| P(1)–C(1) <sup>1</sup>  | 1,799(5)   | C(11)P(1)C(1)                            | 111,3(2)   |
| P(1)–C(11) <sup>1</sup>   | 1,793(6)   | C(11) <sup>2</sup> P(1)C(1) <sup>2</sup> | 111,3(2)   |
| N(1)–C(7)   | 1,121(9)   | C(1)P(1)C(1) <sup>2</sup>                | 105,5(6)   |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1/2–x, 3/2–y, 1–z; <sup>2</sup> 1–x, +y, 1/2–z |            |  |            |

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1965545, 1965546, 1957173, 2048146 для структур **1–4** соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

Настоящая работа является продолжением ряда исследований, посвященных изучению строения и свойств дигалогенодицианоауратных комплексов [25–29].

Комплексы **1–4** были синтезированы взаимодействием водных растворов дигалогенодицианоауратов калия с соответствующими галогенидами тетраорганилфосфония:



Hal = Cl: R = Me (**1**), CH<sub>2</sub>Ph (**2**);

Hal = Br: R = *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (**3**);

Hal = I: R = Ph (**4**).

Последующей перекристаллизацией из ацетонитрила были получены устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы желтого цвета (**1–3**). Оранжевые кристаллы **4** были получены после перекристаллизации продукта реакции из ДМСО, наряду с минорным количеством триодида тетрафенилфосфония, идентифицированного методом PCA (кристаллы темно-коричневого цвета), образование которого можно объяснить взаимодействием фосфониевой соли с выделяющимся в процессе окисления иодистого калия молекулярным иодом. Синтез и строение подобных триоидов, в том числе и  $[Ph_4P][I_3]$ , были описаны ранее [30–33]. Также была продемонстрирована возможность встраивания анионов  $[I_3]^-$  в кристаллическую решетку дииодицианоауратного комплекса [29].

Используя ИК-спектроскопию, достаточно легко установить наличие цианогрупп в органических и неорганических соединениях; соответствующие им полосы поглощения вследствие отсутствия значительного влияния окружения на колебания этих связей находятся в узком интервале частот (2200 до 2000 см<sup>-1</sup> [34]). Так, для соединений **1–4** полосы поглощения валентных колебаний связей C≡N имеют низкую интенсивность и располагаются при 2218 и 2168 (**1**); 2214 и 2170 (**2**); 2141 (**3**); 2169 и 2154 (**4**) см<sup>-1</sup>. Колебаниям связей P–C<sub>Ph</sub> соответствуют полосы погло-

шения в характерной для подобных производных области 1450–1435  $\text{см}^{-1}$  (1439 (**1**), 1437 (**2**), 1439 (**3**), 1433 (4)  $\text{см}^{-1}$ ) [34].

По данным РСА, кристаллы ионных комплексов **1–3** состоят из тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых centrosymmetric плоскватратных дигалогенодицианоауратных анионов (рис. 1–3). В кристалле ионного комплекса **4** присутствуют тетрафенилфосфониевые катионы и только один тип centrosymmetric анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$  (рис. 4).

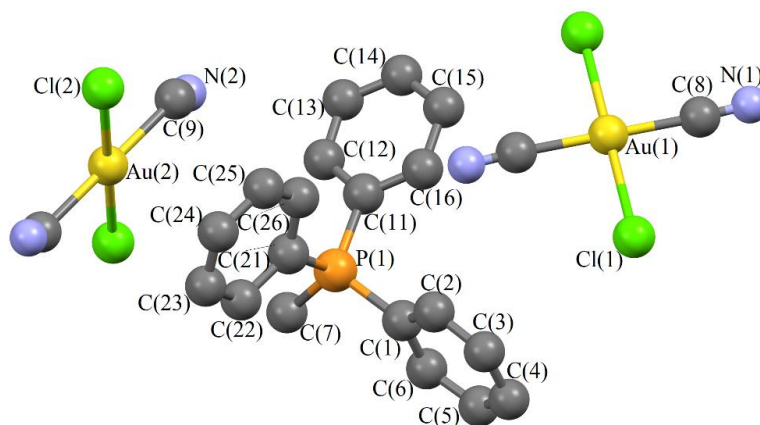


Рис. 1. Строение комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**1**)

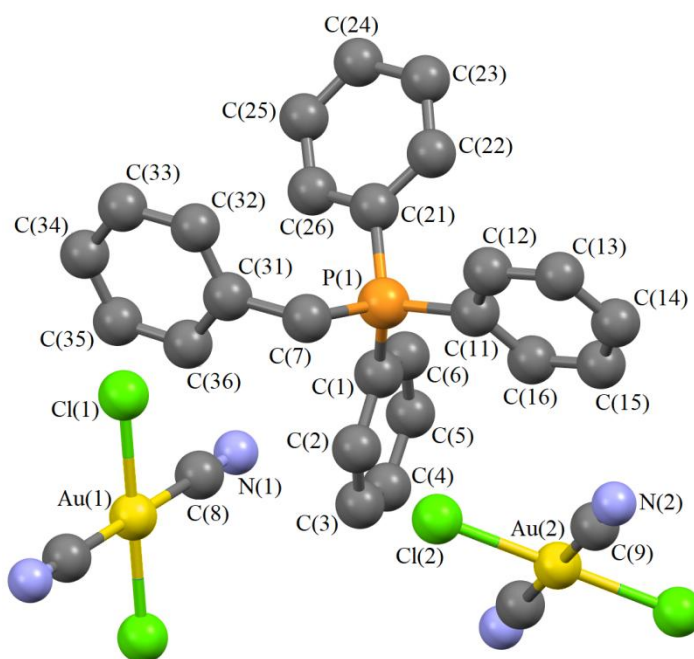


Рис. 2. Строение комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**2**)

Геометрия фосфониевых катионов во всех структурах незначительно искажена. Углы СРС изменяются в интервалах значений 108,4(4)–110,5(4) $^\circ$  (**1**), 108,0(2)–110,5(2) $^\circ$  (**2**), 107,5(2)–110,5(2) $^\circ$  (**3**) и 105,5(4)–111,3(2) $^\circ$  (**4**). Длины связей Р–С в комплексах близки между собой и не зависят от природы заместителя (1,782(9)–1,806(8)  $\text{Å}$  (**1**), 1,788(4)–1,813(5)  $\text{Å}$  (**2**), 1,790(5)–1,813(5)  $\text{Å}$  (**3**) и 1,793(6)–1,799(5)  $\text{Å}$  (**4**)).

Атомы золота в анионах  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$  имеют практически неискаженную плоскватратную геометрию с *транс*-углами  $\text{CAuC}$  очень близкими к  $180^\circ$  и *цис*-углами  $\text{CAuHal}$  в интервалах 88,2(6)–91,8(6) $^\circ$  (**1**), 88,81(17)–91,19(17) $^\circ$  (**2**), 89,14(18)–90,86(18) $^\circ$  (**3**) и 89,98(18)–90,02(18) $^\circ$  (**4**). Средние длины связей  $\text{Au–C}$  (2,06(2)  $\text{Å}$  (**1**), 2,010(7)  $\text{Å}$  (**2**), 2,009(7)  $\text{Å}$  (**3**) и 1,998(6)  $\text{Å}$  (**4**)) близки к

суммам ковалентных радиусов атомов золота и углерода (2,05 Å [35]). Средние длины связей Au–Hal также (2,417(3) Å (1), 2,280(2) Å (2), 2,4203(13) Å (3) и 2,6035(10) Å (4)) мало отличаются от суммы их ковалентных радиусов (Au–Cl 2,38 Å, Au–Br 2,56 Å, Au–I 2,77 Å [35]).

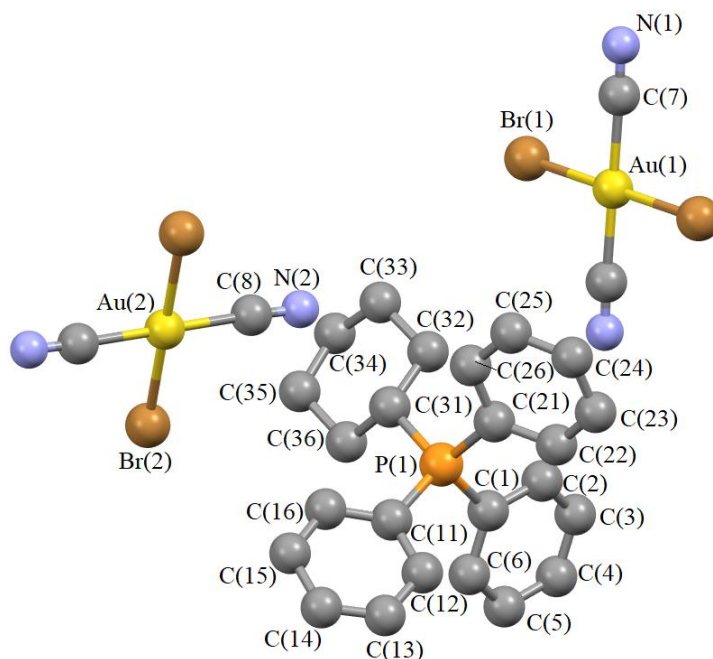


Рис. 3. Строение комплекса  $[Ph_3PC_6H_{11}\text{-cyc/o}][Au(CN)_2Br_2]$  (3)

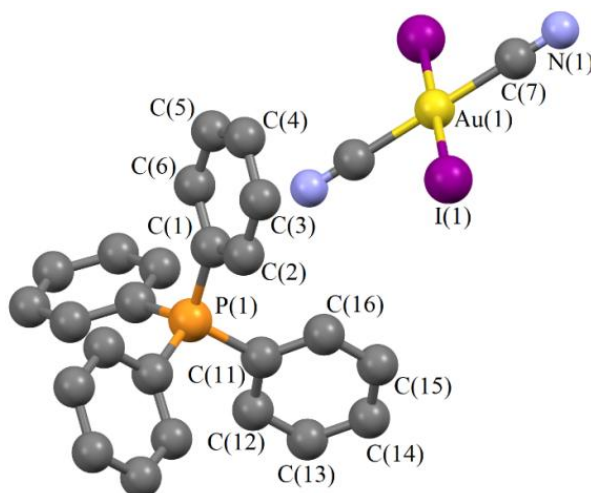


Рис. 4. Строение комплекса  $[Ph_4P][Au(CN)_2I_2]$  (4)

Пространственная структура комплексов 2–4 обуславливается слабыми межмолекулярными водородными связями C–H $\cdots$ N $\equiv$ C (C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,56 Å (2); C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,43–2,59 Å, C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,47 Å (3), C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2,63 Å (4)), которые меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота (2,65 Å [36]). Значимых межмолекулярных контактов в кристалле 1 не наблюдается.

Дибромодицианоауратное производное 3, содержащее в кристаллической структуре сольватные молекулы бензола ( $3 \cdot 1/2PhH$ ), было описано ранее [25]. Кристаллы комплекса 3, в отличие от  $3 \cdot 1/2PhH$ , имеют большее число и разнообразие водородных связей C–H $\cdots$ N $\equiv$ C и, как следствие, характеризуются большей плотностью упаковки:  $\rho_{\text{выч}} = 1,827 \text{ г/см}^3$  (против  $1,770 \text{ г/см}^3$  для  $3 \cdot 1/2PhH$ ).

### Выводы

Таким образом, комплексы дихлородицианоаурата метил- (**1**) и бензилтрифенилфосфония (**2**), дибромодицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония (**3**), а также диiodодицианоаурата тетрафенилфосфония (**4**), полученные в воде из соответствующих галогенидов органилтрифенилфосфония и дигалогенидицианоауратов калия, имеют ионное строение. Пространственная структура кристаллов **2–4** обусловлена межмолекулярными водородными связями C–H $\cdots$ N $\equiv$ C, в то время как в кристаллах **1** значимых контактов не наблюдается.

### Благодарности

Выражаем признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1–4**.

### Литература/References

1. Batten S.R., Champness N.R. Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks: Materials by Design. *Phil. Trans. R. Soc., A*, 2017, vol. 375, no. 2084, ID 20160025. DOI: 10.1098/rsta.2016.0032.
2. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. *Science*, 2013, vol. 341, no. 6149, ID 1230444. DOI: 10.1126/science.1230444.
3. Alexandrov E.V., Virovets A.V., Blatov V.A., Peresypkina E.V. Topological Motifs in Cyanometallates: From Building Units to Three-Periodic Frameworks. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, no. 22, pp. 12286–12319. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00320.
4. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural M( $\mu$ -OH $_2$ ) $_2$ [Au(CN) $_2$ ] $_2$  (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and  $\mu$ SR Studies. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
5. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V., Sabok-Sayr S.A., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Properties of Isostructural M(H $_2$ O) $_4$ [Au(CN) $_4$ ] $_2$ -Based Coordination Polymers (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) by SQUID and  $\mu$ SR Studies. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 29 pp. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
6. Lefebvre J., Callaghan F., Katz M.J., Sonier J.E., Leznoff D.B. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of M( $\mu$ -OH $_2$ ) $_2$ [Au(CN) $_2$ ] $_2$  (M = Cu, Ni). *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, no. 26, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
7. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S., Nakabayashi K., Sieklucka B., Ohkoshi S. Effect of Noble Metals on Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in the Cyanido-Bridged Ln–Ag and Ln–Au (Ln = Dy, Yb, Er) Complexes. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 9, pp. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
8. Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D., Patterson H. Photophysical Investigation of Silver/Gold Dicyanometallates and Tetramethylammonium Networks: An Experimental and Theoretical Investigation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 2019, no. 7, pp. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
9. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M., Ershova Y.Yu., Tunik S.P., Melnikov A.S., Hirva P., Koshvoy I.O. Cyanide-Assembled d $^{10}$  Coordination Polymers and Cycles: Excited State Metallophilic Modulation of Solid-State Luminescence. *Chem. Eur. J.*, 2017, vol. 24, no. 6, pp. 1404–1415. DOI: 10.1002/chem.201704642.
10. Katz M.J., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of Zn[Au(CN) $_2$ ] $_2$  and Its Luminescent Sensory Response to NH $_3$  Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
11. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic Cu $^I$ /Au $^I$  Coordination Polymer with Thioether Ligands. *Chem. Eur. J.*, 2016, vol. 22, no. 24, pp. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
12. Lefebvre J., Batchelor R.J., Leznoff D.B. Cu[Au(CN) $_2$ ] $_2$ (DMSO) $_2$ : Golden Polymorphs that Exhibit Vapochromic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 49, pp. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.

13. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B. Vapochromic Behaviour of  $M[Au(CN)_2]_2$ -Based Coordination Polymers (M = Co, Ni). *Sensors*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
14. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. Mixed Cu(I)/Au(I) Coordination Polymers as Reversible Turn-on Vapoluminescent Sensors for Volatile Thioethers. *Chem. Comm.*, 2017, vol. 53, no. 48, pp. 6500–6503. DOI: 10.1039/c7cc03428h.
15. Ovens J.S., Leznoff D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic  $Cu[AuX_2(CN)_2]_2$  (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, no. 5, pp. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
16. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable  $[AuX_2(CN)_2]$  (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, no. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
17. Katz M.J., Leznoff D.B. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C-X Bonds (X = Cl, Br). *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 51, pp. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
18. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. Birefringent, Emissive Cyanometalate-Based Coordination Polymer Materials Containing Group(II) Metal-Terpyridine Building Blocks. *Polyhedron*, 2016, vol. 108, pp. 93–99. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
19. Thompson J.R., Katz M.J., Williams V.E., Leznoff D.B. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2015, vol. 54, no. 13, pp. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
20. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermal Expansion Behavior of  $M[AuX_2(CN)_2]$ -Based Coordination Polymers (M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br). *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 13, pp. 7332–7343. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
21. Ovens J.S., Leznoff D.B. Probing Halogen...Halogen Interactions via Thermal Expansion Analysis. *CrystEngComm*, 2018, vol. 20, no. 13, pp. 1769–1773. DOI: 10.1039/c7ce02167d.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. 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.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N. Trialkyl Triphenyl Phosphonium Dicyanodibromoaurates  $[Ph_3PAlk][Au(CN)_2Br_2]$ , Alk =  $CH_2C_6H_4(OH)-2$ ,  $CH_2C_6H_{11}-cyclo$ ,  $CH_2Ph$ ,  $CH_2C_6H_4CN-4$ . *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 2, pp. 169–175. DOI: 10.1134/S0036023620020151.
26. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В., Ельцов О.С. Синтез и строение дицианодибромоеурата метилтрифенилфосфония  $[Ph_3PMe][Au(CN)_2Br_2]$ . Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63, № 3. С. 10–15. [Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Andreev P.V., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Methyltriphenylphosphonium Dicyanodibromoaurate  $[Ph_3PCH_3][Au(CN)_2Br_2]$ . *Russ. J. Chem. & Chem. Tech.*, 2020, vol. 63, no. 3, pp. 10–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097.]
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Tetra(*para*-tolyl)antimony Dicyanodiodoaurate  $[p-Tol_4Sb][Au(CN)_2I_2]$  and Alkyltriphenylphosphonium Dicyanodiodoaurates  $[Ph_3PAlk][Au(CN)_2I_2]$ , Alk = Me,  $CH_2CN$ . *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 9, pp. 631–638. DOI: 10.1134/S1070328420090031.
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Gold Complexes  $[Ph_3PR]^+[Au(CN)_2I_2-trans]^-$ , R = Et,  $CH_2Ph$ , Ph. *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, no. 10, pp. 1892–1896. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4.
29. Шарутин В.В. Строение минорных продуктов реакций диододицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и –сурьмы. Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 74–84. [Sharutin V.V. Structure of Minor Products of Potassium Diiododicyanoaurate Reactions with



Tetraorganylphosphonium and -stibonium Halides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2020, vol. 12, no. 2, pp. 74–84. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200208.]

30. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Гушчин А.В. Триодиды тетраорганилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+[\text{I}_3]^-$  (R = Et, Pr, Am, *i*-Am, Ph,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{I}_3]^- \cdot 2\text{DMSO}$ . Синтез и строение. *Бутлеров. сооб.* 2012. Т. 30, № 5. С. 81–87. [Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. Triiodide Tetraorganylphosphonium  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+[\text{I}_3]^-$  (R = Et, Pr, Am, *i*-Am, Ph,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) and  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{I}_3]^- \cdot 2\text{DMSO}$ . Synthesis and Structure. *Butlerov Comm.*, 2012, vol. 30, no. 5, pp. 81–87. (in Russ.)]

31. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Триодиды тетраорганилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+[\text{I}_3]^-$  (R =  $\text{CH}_2\text{CHMe}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ). Синтез и строение. *Бутлеров. сооб.* 2014. Т. 38, № 5. С. 169–171. [Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tetraorganylphosphonium Triiodide  $[\text{Ph}_3\text{RP}]^+[\text{I}_3]^-$  (R =  $\text{CH}_2\text{CHMe}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ). Synthesis and Structure. *Butlerov Comm.*, 2014, vol. 38, no. 5, pp. 165–167. (in Russ.)]

32. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B. Crystal Structures of Triphenylamylphosphonium Iodide  $[\text{Ph}_3\text{AmP}]\text{I}$  and Triphenylamylphosphonium Tetraiodide  $[\text{Ph}_3\text{AmP}]\text{I}_4$ . *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 1, pp. 57–61. DOI: 10.1134/S0036023612010214.

33. Rosenstengel K., Schulz A., Niehaus O., Janka O. Binary Polyazides of Cerium and Gadolinium. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, no. 6, pp. 778–790. DOI: 10.1002/ejic.201701408.

34. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 440 с. [Pretsch E., Büllmann P., Affolter C. *Opređenje stroeniya organicheskih soedinenij* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, Mir Publ., 2006. 438 p.]

35. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, no. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

36. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A*. 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

**Шевченко Дмитрий Павлович** – студент химического факультета, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Shepher56@gmail.com.

**Хабина Анастасия Евгеньевна** – студент химического факультета, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: khabina.nastya@mail.ru.

*Поступила в редакцию 7 ноября 2020 г.*

DOI: 10.14529/chem210106

## STRUCTURE AND SYNTHESIS OF DIHALOGENODICYANOAUATE COMPLEXES $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ , Hal = Cl, R = Me, $\text{CH}_2\text{Ph}$ ; Hal = Br, R = *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ; Hal = I, R = Ph

*D.P. Shevchenko*, Shepher56@gmail.com

*A.E. Khabina*, khabina.nastya@mail.ru

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

Interaction of organyltriphenylphosphonium halides with potassium dihalogenodicyanoaurates in water followed by recrystallization of reaction products from acetonitrile or DMSO has been used to synthesize gold(III) ionic complexes  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**1**),  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**2**),  $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  (**3**), and  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (**4**), which have been structurally characterized by the X-ray analysis method (CIF files CCDC No.

1901681 (**1**), 1912903 (**2**), 1912919 (**3**), 2048146 (**4**). According to the X-ray data crystals **1–4** consist of centrosymmetric square-planar  $[Au(CN)_2Hal_2]^-$  anions (the Au–Hal average bond lengths are 2.417(3) Å (**1**), 2.280(2) Å (**2**), 2.4203(13) Å (**3**), and 2.6035(10) Å (**4**); the Au–C average bond lengths are 2.06(2) Å (**1**), 2.010(7) Å (**2**), 2.009(7) Å (**3**) and 1.998(6) Å (**4**)); the phosphorus atoms in organyltriphenylphosphonium cations have a slightly distorted tetrahedral coordination (the P–C bond lengths are 1.782(9)–1.806(8) Å (**1**), 1.788(4)–1.813(5) Å (**2**), 1.790(5)–1.813(5) Å (**3**) and 1.793(6)–1.799(5) Å (**4**)). The structural organization in crystals **2–4** is caused by the interionic C–H $\cdots$ N $\equiv$ C hydrogen bonds (C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2.56 Å (**2**); C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2.43–2.59 Å, C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2.47 Å (**3**), C–H $\cdots$ N $\equiv$ C 2.63 Å (**4**)), while in crystals **1** no significant interionic contacts are observed.

*Keywords:* potassium dihalogenodicyanoaurates, tetraorganylphosphonium halides, synthesis, structure, X-ray analysis.

Received 7 November 2020

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко, Д.П. Структура и синтез дигалогенодицианоуратных комплексов  $[Ph_3PR][Au(CN)_2Hal_2]$ , Hal = Cl, R = Me, CH<sub>2</sub>Ph; Hal = Br, R = *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; Hal = I, R = Ph / Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 58–67. DOI: 10.14529/chem210106

#### FOR CITATION

Shevchenko D.P., Khabina A.E. Structure and Synthesis of Dihalogenodicyanoaurate Complexes  $[Ph_3PR][Au(CN)_2Hal_2]$ , Hal = Cl, R = Me, CH<sub>2</sub>Ph; Hal = Br, R = *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; Hal = I, R = Ph. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 1, pp. 58–67. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210106