

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ [Ph₃PEt][Au(CN)₂Cl₂] И [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂]

Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием дихлоро- и дибромодицианоаурата калия с соответствующими галогенидами этил- и (2-бромэтил)трифенилфосфония в воде синтезированы новые дигалогенодицианоауратные комплексы [Ph₃PEt][Au(CN)₂Cl₂] (**1**) и [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**2**), которые были структурно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА комплексы **1** и **2** состоят из тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых плоскоквадратных дигалогенодицианоауратных анионов с близкими геометрическими параметрами. Атомы фосфора в фосфониевых катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы СРС варьируются в пределах 107,2(2)–111,4(2)° (**1**) и 94,4(7)–116,8(9)° (**2**); расстояния Р–С – в пределах 1,788(4)–1,800(4) Å (**1**) и 1,694(8)–1,890(8) Å (**2**)). Центросимметричные кристаллографически независимые анионы [Au(CN)₂Cl₂][–] (**1**) имеют почти неискаженную плоскоквадратную геометрию, в то время как геометрия анионов [Au(CN)₂Br₂][–] (**2**) значительно искажена (*цис*-углы САuBr изменяются в интервале 74,5(9)°–105,5(9)°). Длины связей Au–Hal (Hal = Cl, Br) в анионах близки к суммам ковалентных радиусов золота и соответствующего галогена и составляют 2,335(3), 2,283(3) Å (**1**) и 2,536(5), 2,409(7) Å (**2**); расстояния Au–С составляют 2,198(11), 2,008(5) Å (**1**) и 1,95(3), 1,984(8) Å (**2**) и близки к сумме ковалентных радиусов золота и углерода. Пространственная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена водородными связями С–Н…N≡С (2,63 Å (**1**), 1,86–2,50 Å (**2**)), а также дополнительными межионными контактами С–Н…Br–Au (2,27–2,86 Å) в случае комплекса **2**.

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

Введение

В настоящее время металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют значительный интерес для исследователей [1–3]. Среди обилия билдинг-блоков для МОКП важное место занимают цианидные комплексы, в частности соединения одновалентного и трехвалентного золота, обладающие широким спектром физико-химических свойств, таких как люминесценция [4–8], двойное лучепреломление [9–12], вапохромизм [13–16], отрицательный коэффициент термического расширения [17, 18] и магнетизм [4, 19–22]. Так, например, отмечено, что двулучепреломляющая способность дигалогенодицианоауратных комплексов выше, чем дицианоауратных, вследствие высокой поляризуемости связей Au–Hal, а также возможности участия в галоген-галогенных взаимодействиях [9].

В продолжение исследования строения и свойств дигалогенодицианоауратов [23–28] мы осуществили синтез комплексов [Ph₃PEt][Au(CN)₂Cl₂] (**1**) и [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**2**), а также изучили особенности их строения методом РСА.

Экспериментальная часть

Синтез [Ph₃PEt][Au(CN)₂Cl₂] (1**).** К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 92 мг (0,28 ммоль) хлорида этилтрифенилфосфония. Ярко-желтый осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Получили 151 мг (88 %) кристаллов ярко-желтого цвета комплекса **1** с т. пл. 154 °С. ИК-спектр (ν , см^{–1}): 3082, 3059, 2990, 2940, 2907, 2878,

2216, 1638, 1616, 1587, 1485, 1454, 1439, 1406, 1385, 1341, 1317, 1265, 1238, 1190, 1115, 1076, 1038, 1015, 997, 932, 768, 752, 735, 721, 691, 665, 615, 530, 501, 488, 457, 419.

Соединение **2** синтезировали по аналогичной методике.

[Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**2**) – желтые кристаллы, выход 84 %, т. пл. 110 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3057, 2955, 2922, 2141, 1587, 1485, 1437, 1341, 1315, 1287, 1271, 1204, 1188, 1119, 1107, 1026, 997, 916, 779, 745, 721, 687, 517, 505, 488, 449, 426.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см⁻¹).

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [29]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [30] и OLEX2 [31]. 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** и **2**

Параметр	1	2
<i>M</i>	611,24	779,06
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10,572(11)	8,341(9)
<i>b</i> , Å	11,384(19)	8,688(13)
<i>c</i> , Å	11,572(12)	17,28(2)
α , град	114,95(4)	94,01(8)
β , град	91,90(4)	100,71(5)
γ , град	115,94(5)	90,02(6)
<i>V</i> , Å ³	1094(2)	1227(3)
<i>Z</i>	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,855	2,108
μ , мм ⁻¹	7,049	10,955
<i>F</i> (000)	588,0	728,0
Размер кристалла, мм	0,7 × 0,62 × 0,25	0,65 × 0,31 × 0,19
Область сбора данных по θ , град	6,7–79,72	5,102–56,984
Интервалы индексов отражений	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Измерено отражений	81720	24858
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	13161 (0,0566)	4276 (0,0454)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	13161	0,0454
Переменных уточнения	257	230
GOOF	1,032	1,044
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0515, <i>wR</i> ₂ = 0,1030	<i>R</i> ₁ = 0,1000, <i>wR</i> ₂ = 0,2783
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,1059, <i>wR</i> ₂ = 0,1211	<i>R</i> ₁ = 0,1112, <i>wR</i> ₂ = 0,2903
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	1,42/-2,77	3,18/-2,74

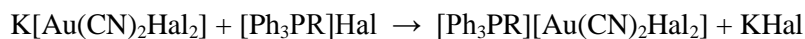
Длины связей и валентные углы для структур **1** и **2**

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω , град	
1			
Au(1)–Cl(1)	2,335(3)	Cl(1a)Au(1)Cl(1)	179,999(1)
Au(1)–Cl(1a)	2,335(3)	C(7)Au(1)Cl(1)	90,4(4)
Au(1)–C(7)	2,198(11)	C(7a)Au(1)Cl(1)	89,6(4)
Au(1)–C(7a)	2,198(11)	Cl(2b)Au(2)Cl(2)	179,999(10)
Au(2)–Cl(2)	2,283(3)	C(8)Au(2)Cl(2)	89,89(13)
Au(2)–Cl(2b)	2,283(3)	C(8b)Au(2)Cl(2)	90,11(13)
Au(2)–C(8)	2,008(5)	C(1)P(1)C(21)	109,28(19)
Au(2)–C(8b)	2,008(5)	C(1)P(1)C(11)	110,39(16)
P(1)–C(1)	1,788(4)	C(1)P(1)C(9)	107,2(2)
P(1)–C(21)	1,790(4)	C(21)P(1)C(11)	108,22(18)
P(1)–C(11)	1,800(4)	C(21)P(1)C(9)	111,4(2)
P(1)–C(9)	1,790(4)	C(9)P(1)C(11)	110,3(2)
Преобразования симметрии: ^a –x, –y, –z; ^b 2–x, 1–y, 2–z			
2			
Au(1)–Br(1)	2,409(7)	Br(1b)Au(1)Br(1)	180,0
Au(1)–Br(1b)	2,409(7)	C(10a)Au(2)C(10)	180,0
Au(1)–C(9)	1,984(8)	C(9b)Au(1)Br(1)	79,2(7)
Au(1)–C(9b)	1,984(8)	C(9)Au(1)Br(1)	100,8(7)
Au(2)–Br(2)	2,536(5)	C(10a)Au(2)Br(2)	74,5(9)
Au(2)–Br(2a)	2,536(5)	C(10)Au(2)Br(2a)	105,5(9)
Au(2)–C(10)	1,95(3)	C(21)P(1)C(31)	114,7(8)
Au(2)–C(10a)	1,95(3)	C(21)P(1)C(11)	106,0(8)
P(1)–C(11)	1,708(8)	C(1)P(1)C(31)	116,8(9)
P(1)–C(1)	1,890(8)	C(1)P(1)C(21)	94,4(7)
P(1)–C(7)	1,832(9)	C(1)P(1)C(11)	115,3(8)
P(1)–C(21)	1,694(8)	C(11)P(1)C(31)	107,1(8)
C(8)–Br(3)	2,17(2)	C(7)C(8)Br(3)	116,2(15)
Преобразования симметрии: ^a 2–x, 1–y, 1–z; ^b 1–x, 2–y, 2–z			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1963511 и 2060274 для структур **1** и **2** соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Комплексы **1** и **2** были получены взаимодействием водных растворов дихлоро- и дибромодидцианоурата калия с соответствующими галогенидами органилтрифенилфосфония:



Hal = Cl, R = Et (**1**);

Hal = Br, R = CH₂CH₂Br (**2**)

Последующей перекристаллизацией из этанола были получены устойчивые на воздухе кристаллы желтого цвета **1** и **2**.

ИК-спектры полученных соединений содержат слабоинтенсивные полосы поглощения связей C≡N при 2216, 2164 (**1**) и 2141 (**2**) см⁻¹. Колебаниям связей P–C_{Ph} соответствуют полосы поглощения в характерных областях 1450–1435 и 1005–997 см⁻¹ [32]: 1439, 997 см⁻¹ (**1**) и 1437, 997 см⁻¹ (**2**).

По данным РСА, комплекс **1** состоит из слабоискаженных тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и плоско-квадратных дигалогенодидцианоуратных анионов, в то вре-

мя как геометрия катионов и анионов комплекса **2** значительно искажена, что нетипично для подобных ауратных комплексов. Общий вид соединений **1** и **2** представлен на рис. 1 и 2 (термические эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью).

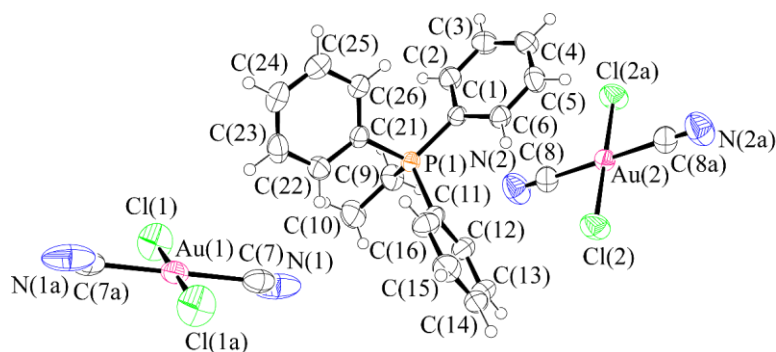


Рис. 1. Общий вид комплекса [Ph₃PEt][Au(CN)₂Cl₂] (**1**)

Углы СРС в катионах **1** и **2** изменяются в интервалах 107,2(2)–111,4(2)° (**1**) и 94,4(7)–116,8(9)° (**2**) соответственно; длины связей Р–С (1,788(4)–1,800(4) Å (**1**) и 1,694(8)–1,890(8) Å (**2**)) близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода (1,88 Å [33]).

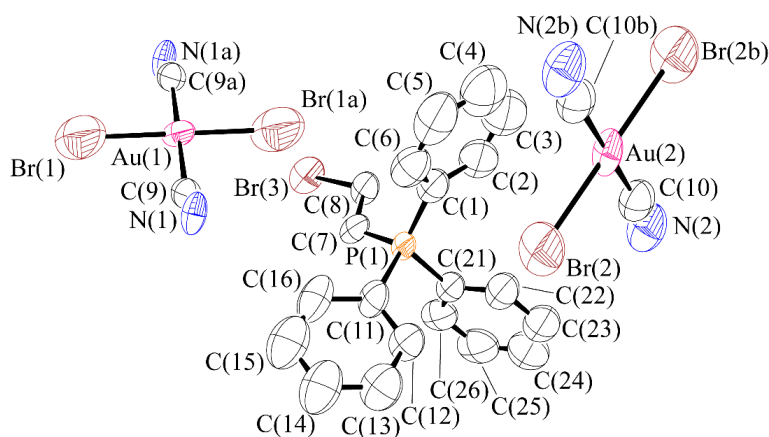


Рис. 2. Общий вид комплекса [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**2**)
(атомы водорода не показаны)

В centrosимметричных кристаллографически независимых анионах [Au(CN)₂Hal₂][–] комплексов **1** и **2** *транс*-углы HalAuHal и CAuC равны 180°; *цис*-углы CAuHal изменяются в интервалах 89,6(4)–90,4(4)° (**1**) и 74,5(9)–105,5(9)° (**2**). Длины связей Au–C (2,198(11), 2,008(5) Å (**1**), 1,95(3), 1,984(8) Å (**2**)) близки к сумме ковалентных радиусов атомов золота и углерода (2,05 Å [33]). Расстояния Au–Hal 2,335(3), 2,283(3) Å (**1**) и 2,536(5), 2,409(7) Å (**2**) меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и соответствующего галогена (Au–Cl 2,38 Å, Au–Br 2,56 Å [33]).

Пространственная структура соединений **1** и **2** обуславливается межйонными водородными связями С–Н…N≡С (2,63 Å (**1**), 1,86–2,50 Å (**2**)). Кроме того, в кристаллах **2** присутствуют дополнительные контакты С–Н…Br–Au (2,27–2,86 Å), длины которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и брома (2,93 Å [34]). Взаимодействия типа Hal…Hal или Au…Hal в структурах полученных комплексов отсутствуют.

Выводы

Таким образом, комплексы дихлородицианоаурата этилтрифенилфосфония (**1**) и дибромодицианоаурата (2-бромэтил)трифенилфосфония (**2**), полученные в воде из дихлоро- и дибромодицианоаурата калия и соответствующих галогенидов этил- и (2-бромэтил)трифенилфосфония,

имеют стандартное мономерное ионное строение. При этом геометрия тетраэдрических катионов и плоскоквадратных анионов комплекса **2** значительно искажена, что не свойственно для подобных ауратных комплексов. Пространственная структура кристаллов **1** и **2** обусловлена межионными водородными связями C–H \cdots N \equiv C, а также контактами C–H \cdots Br–Au в комплексе **2**.

Благодарности

Выражаем признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1** и **2**.

Литература

1. Batten, S.R. Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks: Materials by Design / S.R. Batten, N.R. Champness // *Phil. Trans. R. Soc., A*. – 2017. – V. 375, no. 2084. – ID 20160025. DOI: 10.1098/rsta.2016.0032.
2. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks / H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe et al. // *Science*. – 2013. – V. 341, no. 6149. – ID 1230444. DOI: 10.1126/science.1230444.
3. Topological Motifs in Cyanometallates: from Building Units to Three-Periodic Frameworks / E.V. Alexandrov, A.V. Virovets, V.A. Blatov et al. // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115, № 22. – P. 12286–12319. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00320.
4. Kumar, K. 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 / K. Kumar, O. Stefańczyk, S. Chorazy // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, no. 9. – P. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
5. Photophysical Investigation of Silver/Gold Dicyanometallates and Tetramethylammonium Networks: an Experimental and Theoretical Investigation / A.D. Nicholas, R.M. Bullard, R.D. Pike et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019, no. 7. – P. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
6. Cyanide-Assembled d¹⁰ Coordination Polymers and Cycles: Excited State Metallophilic Modulation of Solid-State Luminescence / A. Belyaev, T. Eskelinen, T. Dau et al. // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 24, no. 6. – P. 1404–1415. DOI: 10.1002/chem.201704642.
7. Polymorphism of Zn[Au(CN)₂]₂ and Its Luminescent Sensory Response to NH₃ Vapor / M.J. Katz, T. Ramnial, H.-Z. Yu et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, no. 32. – P. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
8. Ovens, J.S. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic Cu^I/Au^I Coordination Polymer with Thioether Ligands / J.S. Ovens, R.R. Christensen, D.B. Leznoff // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22, no. 24. – P. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
9. The Use of Polarizable [AuX₂(CN)₂][–] (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers / J.S. Ovens, A.R. Geisheimer, A.A. Bokov et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, no. 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
10. Katz, M.J. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C–X Bonds (X = Cl, Br) / M.J. Katz, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, no. 51. – P. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
11. Thompson, J.R. Birefringent, Emissive Cyanometallate-Based Coordination Polymer Materials Containing Group(II) Metal–Terpyridine Building Blocks / J.R. Thompson, K.A.S. Goodman-Rendall, D.B. Leznoff // *Polyhedron*. – 2016. – V. 108. – P. 93–99. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
12. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers / J.R. Thompson, M.J. Katz, V.E. Williams et al. // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, no. 13. – P. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
13. Lefebvre, J. Cu[Au(CN)₂]₂(DMSO)₂: Golden Polymorphs That Exhibit Vapochromic Behavior / J. Lefebvre, R.J. Batchelor, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, no. 49. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
14. Vapochromic Behaviour of M[Au(CN)₂]₂-Based Coordination Polymers (M = Co, Ni) / J. Lefebvre J, J.L. Korčok, M.J. Katz et al. // *Sensors*. – 2012. – V. 12, no. 3. – P. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.

15. Varju, B.R. Mixed Cu(i)/Au(i) Coordination Polymers as Reversible Turn-on Vapoluminescent Sensors for Volatile Thioethers / B.R. Varju, J.S. Ovens, D.B. Leznoff // Chem. Commun. – 2017. – V. 53, no. 48. – P. 6500–6503. DOI: 10.1039/C7CC03428H.
16. Ovens, J.S. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic Cu[AuX₂(CN)₂]₂ (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // Chem. Mater. – 2015. – V. 27, no. 5. – P. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
17. Ovens, J.S. Thermal Expansion Behavior of M^I[AuX₂(CN)₂]-Based Coordination Polymers (M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br) / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56, no. 13. – P. 7332–7343. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
18. Ovens, J.S. Probing Halogen···Halogen Interactions via Thermal Expansion Analysis / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // CrystEngComm. – 2018. – V. 20, no. 13. – P. 1769–1773 DOI: 10.1039/C7CE02167D.
19. Lefebvre, J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D [ca-tion]{M[Au(CN)₂]₃} (M = Ni, Co) Coordination Polymers / J. Lefebvre, D. Chartrand, D.B. Leznoff // Polyhedron. – 2007. – V. 26, no. 9–11. – P. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
20. Magnetic Properties of Isostructural M(H₂O)₄[Au(CN)₄]₂-based Coordination Polymers (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) by SQUID and μ SR Studies / A.R. Geisheimer, W. Huang, V. Pacradouni et al // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, no. 29. – P. 7505–7516. DOI: 10.1039/C0DT01546F.
21. Lefebvre, J. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of M(μ -OH₂)₂[Au(CN)₂]₂ (M = Cu, Ni) / J. Lefebvre, F. Callaghan, M.J. Katz et al. // Chem. Eur. J. – 2006. – V. 12, no. 26. – P. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
22. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural M(μ -OH₂)₂[Au(CN)₂]₂ (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μ SR Studies / J. Lefebvre, P. Tyagi, S. Trudel et al. // Inorg. Chem. – 2008. – V. 48, no. 1. – P. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
23. Шевченко, Д.П. Строение дигалогенодицианоауратных комплексов [Ph₃PR][Au(CN)₂Hal₂], Hal = Cl, R = Me, CH₂Ph; Hal = Br, R = *цикло*-C₆H₁₁; 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.
24. Синтез и строение дицианодинитроаурата метилтрифенилфосфония [Ph₃PMe][Au(CN)₂Br₂] / А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63, № 3. – С. 10–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097.
25. Синтез и строение комплексов золота [Ph₃PR]⁺[Au(CN)₂I₂-*trans*][–], R = Et, CH₂Ph, Ph / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – Т. 69, № 10. – С. 1892–1896.
26. Дицианодинитроаураты алкилтрифенилфосфония [Ph₃PAlk][Au(CN)₂Br₂], Alk = CH₂C₆H₄(OH)-2, CH₂C₆H₁₁-*cyclo*, CH₂Ph, CH₂C₆H₄CN-4 / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 171–178. DOI: 10.31857/S0044457X20020154.
27. Шарутин, В.В. Строение минорных продуктов реакций диинитроаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы // В.В. Шарутин / Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 74–84. DOI: 10.14529/chem200208.
28. Синтез и строение дицианодинитроауратов тетра(*пара*-толил)сурьмы [p-Tol₄Sb][Au(CN)₂I₂] и алкилтрифенилфосфония [Ph₃PAlk][Au(CN)₂I₂], Alk = Me, CH₂CN / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 9. – С. 554–561. DOI: 10.31857/S0132344X20090030.
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. 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.
31. OLEX2: 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.

32. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.

33. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – no. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

34. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, no. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

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

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

Поступила в редакцию 6 апреля 2021 г.

DOI: 10.14529/chem210303

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF IONIC COMPLEXES [Ph₃PEt][Au(CN)₂Cl₂] AND [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂]

D.P. Shevchenko, Shepher56@gmail.com

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

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of potassium dichloro- and dibromodicyanoaurates with the corresponding ethyl- and (2-bromoethyl)triphenylphosphonium halides in water leads to the ionic complexes [Ph₃PEt][Au(CN)₂Cl₂] (**1**) and [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**2**), which have been characterized by the X-ray diffraction analysis method. According to the X-ray data, complexes **1** and **2** consist of tetrahedral organyltriphenylphosphonium cations and two types of crystallographically independent centrosymmetric square-planar anions. The phosphorus atoms in organyltriphenylphosphonium cations have a distorted tetrahedral coordination (the CPC bond angles are 107.2(2)–111.4(2)° (**1**) and 94.4(7)–116.8(9)° (**2**); the P–C distances are 1.788(4)–1.800(4) Å (**1**) and 1.694(8)–1.890(8) Å (**2**). Centrosymmetric crystallographically independent anions [Au(CN)₂Cl₂][–] (**1**) have a slightly distorted square-planar geometry, while the geometry of anions [Au(CN)₂Br₂][–] (**2**) is significantly distorted (the CAuBr *cis*-angles vary from 74.5(9)° to 105.5(9)°). The Au–Hal (Hal = Cl, Br) bond lengths in the anions are close to the sums of the covalent radii of gold and the corresponding halogen and equal 2.335(3), 2.283(3) Å (**1**) and 2.536(5), 2.409(7) Å (**2**); the Au–C bond lengths equal 2.198(11), 2.008(5) Å (**1**) and 1.95(3), 1.984(8) Å (**2**) and are close to the sum of the covalent radii of gold and carbon. The structural organization in crystals **1** and **2** is caused by the C–H⋯N≡C hydrogen bonds (2.63 Å (**1**), 1.86–2.50 Å (**2**)) and by the additional C–H⋯Br–Au interionic contacts (2.27–2.86 Å) in the case of complex **2**.

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

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., Peresyukina 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. 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.
5. 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.
6. Belyaev A., Eskelinen T, Dau T.M., Ershova Y.Yu., Tunik S.P., Melnikov A.S., Hirva P., Koshvoy I.O. Cyanide-Assembled d¹⁰ 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.
7. Katz M.J., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of Zn[Au(CN)₂]₂ and Its Luminescent Sensory Response to NH₃ Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
8. 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.
9. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable [AuX₂(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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Ovens J.S., Leznoff D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic Cu[AuX₂(CN)₂]₂ (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, no. 5, pp. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
17. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermal Expansion Behavior of M[AuX₂(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.
18. 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.
19. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D [cation]{M[Au(CN)₂]₃} (M = Ni, Co) Coordination Polymers. *Polyhedron*, 2007, vol. 26, no. 9–11, pp. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
20. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V., Sabok-Sayr S.A., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Properties of Isostructural M(H₂O)₄[Au(CN)₄]₂-Based Coordination Polymers (M = Mn, Co, Ni,

Cu, Zn) by SQUID and μ SR Studies. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 29 pp. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.

21. 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 $M(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($M = \text{Cu, Ni}$). *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, no. 26, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.

22. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural $M(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μ SR Studies. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.

23. Shevchenko D.P., Khabina A.E. [Structure and Synthesis of Dihalogenodicyanoaurate Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$, Hal = Cl, R = Me, CH_2Ph ; Hal = Br, R = *cyclo*- C_6H_{11} ; Hal = I, R = Ph]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2021, vol. 13, no. 1, pp. 58–67. DOI: 10.14529/chem210106. (in Russ.)

24. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Andreev P.V., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Methyltriphenylphosphonium Dicyanodibromoaurate $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$. *Russ. J. Chem. & Chem. Tech.*, 2020, vol. 63, no. 3, pp. 10–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097.

25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N., Eltsov O.S. [Synthesis and Structure of Gold Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2\text{-trans}]^-$, R = Et, CH_2Ph , Ph]. *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, no. 10, pp. 1892–1896. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4. (in Russ.)

26. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N. [Trialkyl Triphenyl Phosphonium Dicyanodibromoaurates $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, Alk = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-2}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 2, pp. 169–175. DOI: 10.1134/S0036023620020151. (in Russ.)

27. 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. DOI: 10.14529/chem200208. (in Russ.)

28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S. [Synthesis and Structure of Tetra(*para*-tolyl)antimony Dicyanodiiodoaurate $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ and Alkyltriphenylphosphonium Dicyanodiiodoaurates $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$, Alk = Me, CH_2CN]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 9, pp. 631–638. DOI: 10.1134/S1070328420090031 (in Russ.)

29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

30. 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.

31. 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.

32. Pretsch E., Büllmann P., Affolter C. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenij* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, «Mir», 2006. 440 p.

33. 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.

34. 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.

Received 6 April 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко, Д.П. Синтез и строение ионных комплексов $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ / Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 22–30. DOI: 10.14529/chem210303

FOR CITATION

Shevchenko D.P., Khabina A.E. Synthesis and Structure of Ionic Complexes $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 3, pp. 22–30. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210303