

## ДИХЛОРОДИЦИАНОАУРАТЫ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (R = *n*-Pr, *i*-Bu, *n*-Hp): СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием дихлородицианоаурата калия с бромиды *n*-пропил-, *i*-бутил- и *n*-гептилтрифенилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила были получены дихлородицианоауратные комплексы  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Pr})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (1),  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Bu})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (2) и  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Hp})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (3). Соединения 1–3 были идентифицированы элементным анализом и ИК-спектроскопией; строение соединения 3 также было доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Согласно данным РСА, комплекс 3 состоит из *n*-гептилтрифенилфосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых плоско-квадратных дихлородицианоауратных анионов с близкими геометрическими параметрами. Атом фосфора в катионе имеет слабоискаженную тетраэдрическую координацию с углами СРС в интервале 108,3(5)–110,5(5)°; расстояния Р–С составляют 1,801(10)–1,832(10) Å. Плоско-квадратная координация атомов золота в centrosymmetric анионах  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$  практически не искажена: *транс*-углы SAuC и SAuCl составляют 180°, *цис*-углы SAuCl варьируются в узком интервале 89,3(5)–90,7(4)°. Длины связей Au–Cl в анионах близки к суммам ковалентных радиусов атомов золота и хлора и составляют 2,406(3), 2,388(3) Å; расстояния Au–C не превышают суммы ковалентных радиусов атомов золота и углерода и составляют 2,021(14), 2,037(13) Å. Пространственная организация в кристаллах 3 обусловлена водородными связями C–H⋯N≡C (2,55–2,63 Å) и C–H⋯Cl–Au (2,87 Å). Кроме того, в структуре наблюдаются дополнительные C–H⋯π(Ph)-контакты с расстояниями от атома водорода до плоскости бензольного кольца, равными 2,80 Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2094701 для 3, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Ключевые слова:* дихлородицианоаурат калия, бромиды органилтрифенилфосфония, комплекс, золото, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

Цианидные комплексы переходных металлов длительное время привлекают внимание ученых своими физическими и химическими свойствами. Важным качеством цианидных комплексов является их способность образовывать координационные полимеры, поддающиеся модификации путем стратегического подбора дополнительных координационных центров и вспомогательных лигандов. Так, золотосодержащие цианидные и цианогалогенидные координационные полимеры способны проявлять такие свойства, как люминесценция [1–5], двойное лучепреломление [6–9], вапохромизм [10–13], отрицательное термическое расширение [14, 15], магнетизм [1, 16–19] и проч. Таким образом, комплексы золота могут применяться в качестве сенсоров летучих органических соединений, билдинг-блоков в супрамолекулярной архитектуре, OLED-материалов и др.

В продолжение исследования строения и свойств дигалогенидицианоауратов [20–25] мы осуществили синтез комплексов  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Pr})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (1),  $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Bu})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (2) и  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Hp})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (3). Строение соединения 3 было охарактеризовано методом РСА.

### Экспериментальная часть

**Синтез  $[\text{Ph}_3\text{P}(n\text{-Pr})][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (1).** К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 108 мг (0,28 ммоль) бромиды *n*-пропилтрифенилфосфония. Светло-желтый осадок фильтровали, промывали водой и сушили. После перекристаллизации из ацетонитрила получили 176 мг (91 %) кристаллов светло-желтого цвета комплекса 1 с т. пл. 125 °С. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3095, 3063, 3028, 2972, 2932, 2903,

2876,2214, 2170, 1587, 1574, 1487, 1462, 1454, 1437, 1391, 1346, 1335, 1323, 1314, 1246, 1217, 1190, 1167, 1111, 1080, 1045, 1026, 995, 1026, 984, 934, 905, 851, 833, 779, 756, 745, 735, 719, 689, 615, 529, 507, 492, 447, 428.

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

**[Ph<sub>3</sub>P(*i*-Bu)][Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (2)** – светло-желтые кристаллы, выход 89 %, т. пл. 141 °С. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3059, 3028, 2980, 2963, 2934, 2903, 2868, 2218, 2176, 1589, 1558, 1541, 1508, 1485, 1464, 1437, 1418, 1389, 1373, 1339, 1319, 1252, 1192, 1163, 1113, 1067, 1026, 997, 843, 810, 777, 748, 739, 718, 687, 532, 505, 496, 451, 430.

**[Ph<sub>3</sub>P(*n*-Hp)][Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (3)** – светло-желтые кристаллы, выход 93 %, т. пл. 102 °С. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3084, 3063, 3028, 2951, 2930, 2868, 2849, 2216, 2172, 1587, 1558, 1541, 1483, 1460, 1439, 1375, 1339, 1317, 1223, 1192, 1169, 1113, 1074, 1028, 1015, 995, 930, 891, 849, 812, 802, 789, 770, 750, 737, 721, 691, 532, 511, 503, 494, 482, 451, 430.

**ИК-спектры** соединений **1–3** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см<sup>-1</sup>).

**Рентгеноструктурный анализ** кристалла **3** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo  $K_{\alpha}$ -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* [26]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам *SHELXL/PC* [27] и *OLEX2* [28]. 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 структуры **3**

| Параметр   | <b>3</b>  |
|--|---|
| <i>M</i>   | 681,37  |
| Сингония   | Триклинная  |
| Пр. гр.  | <i>P</i> -1   |
| <i>a</i> , Å   | 9,252(11)   |
| <i>b</i> , Å   | 10,164(13)  |
| <i>c</i> , Å   | 17,354(19)  |
| $\alpha$ , град.   | 99,67(4)  |
| $\beta$ , град.  | 92,54(4)  |
| $\gamma$ , град.   | 114,13(7)   |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                    | 1457(3)   |
| <i>Z</i>   | 2   |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>                             | 1,554   |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                     | 5,305   |
| <i>F</i> (000)   | 668,0   |
| Размер кристалла, мм   | 0,58 × 0,37 × 0,2   |
| Область сбора данных по $\theta$ , град                      | 5,7–72,44   |
| Интервалы индексов отражений                                 | $-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -28 \leq l \leq 28$    |
| Измерено отражений   | 83496   |
| Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )            | 13482 (0,0840)  |
| Отражений с $I > 2\sigma(I)$                                 | 13482   |
| Переменных уточнения   | 302   |
| GOOF   | 1,054   |
| <i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1053, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,3126 |
| <i>R</i> -факторы по всем отражениям                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1916, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,3646 |
| Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup> | 6,00/-4,47  |

Основные геометрические параметры комплекса 3

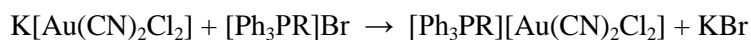
| Связь $d$ , Å |           | Угол $\omega$ , град |            |
|---------------|-----------|----------------------|------------|
| Au(1)–Cl(1)   | 2,406(3)  | Cl(1a)Au(1)Cl(1)     | 179,999(1) |
| Au(1)–Cl(1a)  | 2,406(3)  | C(7)Au(1)Cl(1)       | 90,7(4)    |
| Au(1)–C(7)    | 2,021(14) | C(7a)Au(1)Cl(1)      | 89,3(4)    |
| Au(1)–C(7a)   | 2,021(14) | Cl(2b)Au(2)Cl(2)     | 180,00(8)  |
| Au(2)–Cl(2)   | 2,388(3)  | C(8)Au(2)Cl(2)       | 90,5(4)    |
| Au(2)–Cl(2b)  | 2,388(3)  | C(8b)Au(2)Cl(2)      | 90,5(4)    |
| Au(2)–C(8)    | 2,037(13) | C(11)P(1)C(1)        | 109,4(5)   |
| Au(2)–C(8b)   | 2,037(13) | C(21)P(1)C(11)       | 109,6(4)   |
| P(1)–C(11)    | 1,811(10) | C(21)P(1)C(31)       | 110,5(5)   |
| P(1)–C(21)    | 1,801(10) | C(21)P(1)C(1)        | 108,3(5)   |
| P(1)–C(31)    | 1,809(10) | C(21)P(1)C(1)        | 109,3(5)   |
| P(1)–C(1)     | 1,831(10) | C(9)P(1)C(11)        | 109,7(5)   |

Преобразования симметрии: <sup>a</sup>–1– $x$ , 1– $y$ , 2– $z$ ; <sup>b</sup>2– $x$ , 1– $y$ , 1– $z$

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2094701 (3), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

Комплексы **1–3** были синтезированы взаимодействием водных растворов дихлородицианоаурата калия с бромидами *n*-пропил-, *i*-бутил- и *n*-гептилтрифенилфосфония. Последующей перекристаллизацией из ацетонитрила были получены устойчивые на воздухе кристаллы светло-желтого цвета дихлородицианоауратных комплексов **1–3**.



R = *n*-Pr (**1**), *i*-Bu (**2**), *n*-Hp (**3**).

ИК-спектры полученных соединений содержат характерные для подобных комплексов слабоинтенсивные полосы поглощения связей C≡N при 2214, 2170 (**1**), 2218, 2176 (**2**) и 2216, 2172 (**3**) см<sup>-1</sup>; колебаниям связей P–C<sub>Ph</sub> соответствуют полосы поглощения в областях при 1437 (**1**), 1437 (**2**) и 1439 см<sup>-1</sup> (**3**).

По данным РСА, комплекс **3** состоит из *n*-гептилтрифенилфосфониевого катиона и двух типов кристаллографически независимых плоско-квадратных дихлородицианоауратных анионов с близкими геометрическими параметрами. Строение указанного соединения представлено на рис. 1 (термические эллипсоиды приведены с 50 % вероятностью; атомы водорода не показаны).

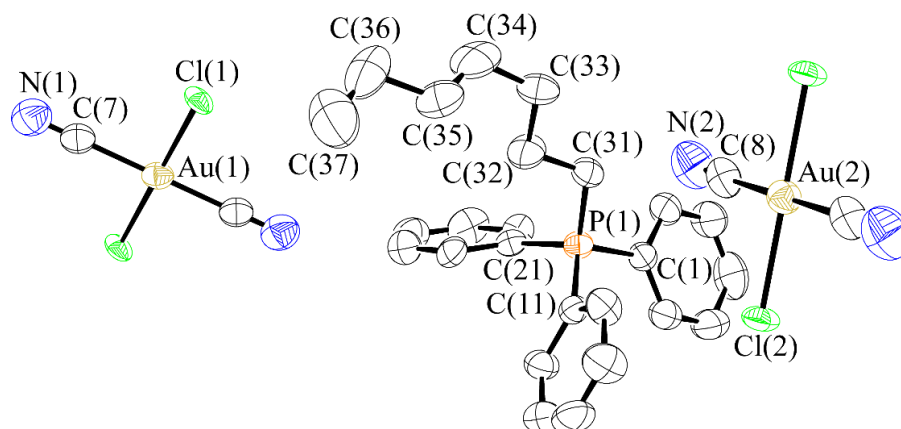


Рис. 1. Строение комплекса  $[Ph_3P(n-Hp)][Au(CN)_2Cl_2]$  (**3**)

Атом фосфора в катионе имеет слабоискаженную тетраэдрическую координацию с углами СРС в интервале  $108,3(5)$ – $110,5(5)^\circ$ . Расстояния Р–С варьируются в пределах  $1,801(10)$ – $1,832(10)$  Å, что не превышает значения суммы ковалентных радиусов атома фосфора и  $sp^3$ -гибризованного атома углерода ( $1,88$  Å [29]).

Плоско-квадратная координация атомов золота в centrosymmetric анионах  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$  практически не искажена: *транс*-углы  $\text{CAuC}$  и  $\text{ClAuCl}$  составляют  $180^\circ$ , *цис*-углы  $\text{CAuCl}$  варьируются в узком интервале  $89,3(5)$ – $90,7(4)^\circ$ . Длины связей  $\text{Au–Cl}$  в анионах близки к суммам ковалентных радиусов атомов золота и хлора ( $\text{Au–Cl}$   $2,38$  Å [29]) и составляют  $2,406(3)$ ,  $2,388(3)$  Å; расстояния  $\text{Au–C}$  не превышают суммы ковалентных радиусов атомов золота и углерода ( $2,05$  Å [29]) и составляют  $2,021(14)$ ,  $2,037(13)$  Å.

Пространственная организация в кристаллах **3** обусловлена водородными связями  $\text{C–H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$  ( $2,55$ – $2,63$  Å) и  $\text{C–H}\cdots\text{Cl–Au}$  ( $2,87$  Å), длины которых близки к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов ( $\text{H}\cdots\text{N}$   $2,65$  Å,  $\text{H}\cdots\text{Cl}$   $2,85$  Å [30]). Кроме того, в структуре наблюдаются дополнительные контакты  $\text{C}(36)\text{–H}\cdots\pi(\text{Ph})$  с расстояниями от атома водорода до плоскости бензольного кольца, равными  $2,80$  Å [31]. Пространственная структура и межмолекулярные контакты кристалла **3** представлены на рис. 2.

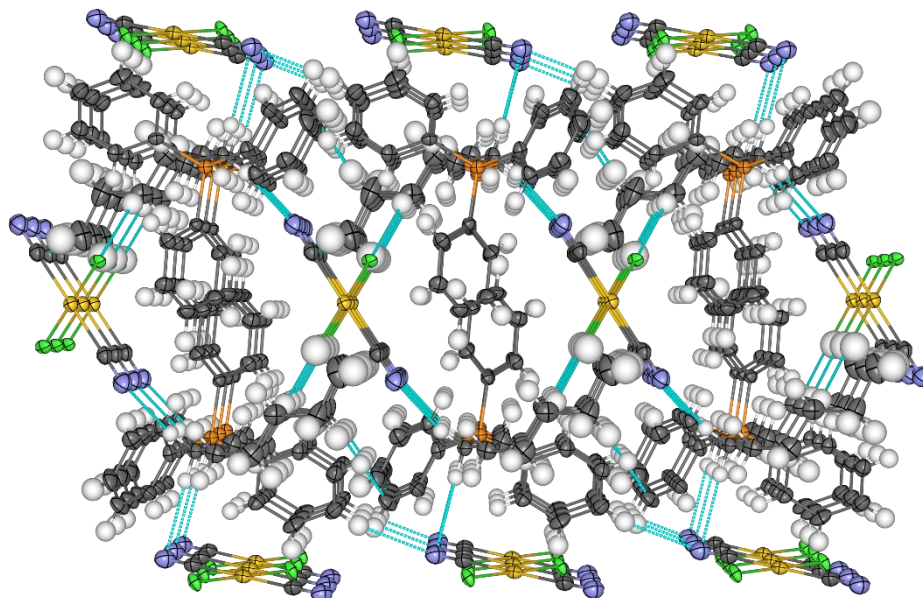


Рис. 2. Упаковка кристалла **3** (вид вдоль кристаллографической оси *b*)

### Выводы

Таким образом, взаимодействием дихлородицианоаурата калия с бромидом *n*-пропил-, *n*-бутил- и *n*-гептилтрифенилфосфония получены дихлородицианоауратные комплексы *n*-пропил-, *n*-бутил- и *n*-гептилтрифенилфосфония соответственно. Комплекс **3** по данным РСА имеет ионное строение и состоит из практически неискаженных органилтрифенилфосфониевых катионов и дихлородицианоауратных анионов. Пространственная структура в кристаллах **3** обусловлена водородными связями  $\text{C–H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$  и  $\text{C–H}\cdots\text{Cl–Au}$ , а также контактами  $\text{C–H}\cdots\pi(\text{Ph})$ .

### Благодарности

Выражаем признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристалла комплекса **3**.

### Литература

1. Kumar, K. Effect of Noble Metals on Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in the Cyanido-Bridged  $\text{Ln–Ag}$  and  $\text{Ln–Au}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Er}$ ) Complexes / K. Kumar, O. Stefańczyk, S. Chorazy // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, № 9. – P. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.

2. 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, № 7. – P. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
3. Cyanide-Assembled d<sup>10</sup> 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, № 6. P. 1404–1415. DOI: 10.1002/chem.201704642.
4. Polymorphism of Zn[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and Its Luminescent Sensory Response to NH<sub>3</sub> Vapor / M.J. Katz, T. Ramnial, H.-Z. Yu et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 32. – P. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
5. Ovens, J.S. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic Cu<sup>I</sup>/Au<sup>I</sup> Coordination Polymer with Thioether Ligands / J.S. Ovens, R.R. Christensen, D.B. Leznoff // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22, № 24. – P. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
6. The Use of Polarizable [AuX<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (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, № 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
7. 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, № 51. – P. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
8. 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.
9. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers / J.R. Thompson, M.J. Katz, V.E. Williams et al. // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, № 13. – P. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
10. Lefebvre, J. Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>: Golden Polymorphs That Exhibit Vapochromic Behavior / J. Lefebvre, R.J. Batchelor, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, № 49. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
11. Vapochromic Behaviour of M[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Based Coordination Polymers (M = Co, Ni) / J. Lefebvre J, J.L. Korčok, M.J. Katz et al. // *Sensors.* – 2012. – V. 12, № 3. – P. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
12. 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, № 48. – P. 6500–6503. DOI: 10.1039/C7CC03428H.
13. Ovens, J.S. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic Cu[AuX<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27, № 5. – P. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
14. Ovens, J.S. Thermal Expansion Behavior of M<sup>I</sup>[AuX<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]-Based Coordination Polymers (M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br) / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, № 13. – P. 7332–7343. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
15. Ovens, J.S. Probing Halogen···Halogen Interactions via Thermal Expansion Analysis / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *CrystEngComm.* – 2018. – V. 20, №13. – P. 1769–1773. DOI: 10.1039/C7CE02167D.
16. Lefebvre, J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D [cation]{M[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} (M = Ni, Co) Coordination Polymers / J. Lefebvre, D. Chartrand, D.B. Leznoff // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26, № 9–11. – P. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
17. Magnetic Properties of Isostructural M(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-based Coordination Polymers (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) by SQUID and μSR Studies / A.R. Geisheimer, W. Huang, V. Pacradouni et al // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, № 29. – P. 7505–7516. DOI: 10.1039/C0DT01546F.
18. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of M(μ-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Cu, Ni) / J. Lefebvre, F. Callaghan, M.J. Katz et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, № 26. – P. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
19. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural M(μ-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μSR Studies / J. Le-



febvre, P. Tyagi, S. Trudel et al. // Inorg. Chem. – 2008. – V. 48, № 1. – P. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.

20. Шевченко, Д.П. Строение 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 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 58–67. DOI: 10.14529/chem210106.

21. Синтез и строение дицианодинитроаурата метилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$  / 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.

22. Синтез и строение комплексов золота  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2\text{-trans}]^-$ , R = Et,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , Ph / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – Т. 69, № 10. – С. 1892–1896.

23. Дицианодинитроаураты алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , Alk =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -*cyclo*,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ -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.

24. Шарутин, В.В. Строение минорных продуктов реакций диiodодицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы // В.В. Шарутин / Вест. Южно-Уральского Гос. Ун-та. Сер. хим. – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 74–84. DOI: 10.14529/chem200208.

25. Синтез и строение дицианодинитроауратов тетра(*para*-толил)сурьмы  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  и алкилтрифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ , Alk = Me,  $\text{CH}_2\text{CN}$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 9. – С. 554–561. DOI: 10.31857/S0132344X20090030 .

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

27. 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.

28. 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.

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

30. 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, №19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

31. Nishio, M. The CH/ $\pi$  Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates / M. Nishio // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – № 13. – P. 13873–13900. DOI: 10.1039/C1CP20404A.

**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 13 июля 2021 г.*

**ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM  
DICHLORODICYANOaurates [Ph<sub>3</sub>PR][Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (R = *n*-Pr, *i*-Bu,  
*n*-Hp): SYNTHESIS AND STRUCTURE**

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

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

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

The interaction of potassium dichlorodicyanoaurate with *n*-propyl-, *i*-butyl- and *n*-heptyltriphenylphosphonium bromides in water followed by the recrystallization from acetonitrile leads to the dichlorodicyanoaurate complexes [Ph<sub>3</sub>P(*n*-Pr)][Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**1**), [Ph<sub>3</sub>P(*i*-Bu)][Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**2**), and [Ph<sub>3</sub>P(*n*-Hp)][Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**3**). Compounds **1** and **2** have been identified by the IR spectroscopy; structure of compound **3** has been determined by the X-ray diffraction analysis. According to the X-ray data, complex **3** consists of *n*-heptyltriphenylphosphonium cation and two types of crystallographically independent centrosymmetric square-planar dichlorodicyanoaurate anions. The phosphorus atom in the cation has a slightly distorted tetrahedral coordination with the CPC bond angles within the interval 108.3(5)–110.5(5)°; the P–C distances are 1.801(10)–1.832(10) Å. The square-planar coordination of the gold atoms in centrosymmetric anions [Au(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>–</sup> is almost undistorted: the CAuC and ClAuCl *trans*-angles equal 180°, the CAuCl *cis*-angles vary in a narrow range 74.5(9)–105.5(9)°. The Au–Cl bond lengths in anions do not exceed the sum of the covalent radii of the gold and chlorine atoms and equal 2.406(3), 2.388(3) Å; the Au–C bond lengths are 2.021(14), 2.037(13); they are close to the sum of the covalent radii of the gold and carbon atoms. The structural organization in crystals **3** is caused by the H⋯N≡C (2.55–2.63 Å) and C–H⋯Cl–Au (2.87 Å) hydrogen bonds. Moreover, the structure contains the additional C–H⋯π(Ph) contacts with the distances from the hydrogen atom to the plane of the benzene ring that are equal to 2.80 Å. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles are deposited in the Cambridge structural data Bank (No. 2094701 for **3**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Keywords:* potassium dichlorodicyanoaurate, organyltriphenylphosphonium bromides, complex, gold, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis.

**References**

1. 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.
2. 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.
3. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M., Ershova Y.Yu., Tunik S.P., Melnikov A.S., Hirva P., Koshvoy I.O. Cyanide-Assembled d<sup>10</sup> 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.
4. Katz M.J., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of Zn[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and Its Luminescent Sensory Response to NH<sub>3</sub> Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
5. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic Cu<sup>I</sup>/Au<sup>I</sup> Coordination Polymer with Thioether Ligands. *Chem. Eur. J.*, 2016, vol. 22, no. 24, pp. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
6. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable [AuX<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (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.

7. 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.
8. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. Birefringent, Emissive Cyanometallate-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.
9. 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.
10. Lefebvre J., Batchelor R.J., Leznoff D.B. Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>: Golden Polymorphs that Exhibit Vapochromic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 49, pp. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
11. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B. Vapochromic Behaviour of M[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Based Coordination Polymers (M = Co, Ni). *Sensors*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
12. 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.
13. Ovens J.S., Leznoff D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic Cu[AuX<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, no. 5, pp. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
14. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermal Expansion Behavior of M[AuX<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]-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.
15. 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.
16. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D [cation]{M[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} (M = Ni, Co) Coordination Polymers. *Polyhedron*, 2007, vol. 26, no. 9–11, pp. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
17. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V., Sabok-Sayr S.A., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Properties of Isostructural M(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-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.
18. 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<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Cu, Ni). *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, no. 26, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
19. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural M( $\mu$ -OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (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.
20. Shevchenko D.P., Khabina A.E. [Structure and Synthesis of Dihalogenodicyanoaurate Complexes [Ph<sub>3</sub>PR][Au(CN)<sub>2</sub>Hal<sub>2</sub>], 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. DOI: 10.14529/chem210106. (in Russ.)
21. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Andreev P.V., Eltsov O.S. [Synthesis and Structure of Methyltriphenylphosphonium Dicyanodibromoaurate [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]]. *Russ. J. Chem. & Chem. Tech.*, 2020, vol. 63, no. 3, pp. 10–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097. (in Russ.)
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Gold Complexes [Ph<sub>3</sub>PR]<sup>+</sup>[Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>-*trans*]<sup>-</sup>, R = Et, CH<sub>2</sub>Ph, Ph. *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, no. 10, pp. 1892–1896. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4.
23. 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.)



24. 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 =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}-4$ . *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 2, pp. 169–175. DOI: 10.1134/S0036023620020151.

25. 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,  $\text{CH}_2\text{CN}$ . *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 9, pp. 631–638. DOI: 10.1134/S1070328420090031.

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

27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. 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.

31. Nishio M. The  $\text{CH}/\pi$  Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, no. 13, pp. 13873–13900. DOI: 10.1039/C1CP20404A.

*Received 13 July 2021*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко, Д.П. Дихлородицианоаураты органил-трифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (R = *n*-Pr, *i*-Bu, *n*-Hp): синтез и строение / Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 82–90. DOI: 10.14529/chem210406

### FOR CITATION

Shevchenko D.P., Khabina A.E. Organyltriphenylphosphonium Dichlorodicyanoaurates  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (R = *n*-Pr, *i*-Bu, *n*-Hp): Synthesis and Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 82–90. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210406