

НЕОБЫЧНЫЕ РЕАКЦИИ ДИГАЛОГЕНОДИЦИАНОАУРАТОВ КАЛИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Выдерживанием в воде в течение нескольких суток осадков, полученных по реакциям дихлоро- и дибромодицианоаурата калия с хлоридами тетрафенилфосфония, цианометил- и метоксиметилтрифенилфосфония, с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила в качестве минорных продуктов были выделены соответствующие дицианоаураты тетраорганилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**2**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**3**). В результате взаимодействия в горячем этаноле дихлоро-, дибromo- и диiodодицианоаурата калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония были синтезированы соответствующие галогениды (трифенилфосфин)золота(I) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$ (Hal = Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)). Установлено, что проведение указанных реакций в воде с последующей перекристаллизацией из этанола или ацетонитрила приводит к кристаллическому продукту ионно-обменного взаимодействия только в случае диiodодицианоаурата калия (был получен $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**7**)). Соединения **1–7** были идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, комплексы **1–3** и **7** состоят из тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и дицианоауратных (**1–3**) или диiodодицианоауратных (**7**) анионов с линейной или плоско-квадратной геометрией атомов золота соответственно. Кристаллическая организация соединений **2**, **3** и **7** обусловлена межionными контактами C–H \cdots N \equiv C (**2**, **3**, **7**), O–H \cdots N \equiv C (**7**) и C–H \cdots π (C \equiv N) (**2**). В случае комплекса **1** значимых межionных контактов в кристалле не наблюдается. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для комплексов **1–3** и **7** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1978554 (**1**), № 1965532 (**2**), № 2060230 (**3**), № 2060283 (**7**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дигалогенодицианоаураты органилтрифенилфосфония, дицианоаураты органилтрифенилфосфония, галогениды (трифенилфосфин)золота(I), окислительно-восстановительная реакция, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Цианосодержащие соединения переходных металлов ввиду наличия у них широкого спектра потенциально применимых физико-химических свойств долгое время привлекают внимание исследователей. В частности известно, что различные дициано- и дигалогенодицианоауратные комплексы обладают люминесценцией [1–4], двулучепреломлением [5–8], отрицательным тепловым расширением [9, 10], противораковой активностью [11] и др. Кроме того, анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ являются превосходными строительными блоками для создания мультядерных гетерометаллических ансамблей и координационных полимеров [12, 13]. Таким образом, поиск эффективных путей синтеза новых $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ - и $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ -содержащих комплексов является актуальной задачей.

Ранее на большом количестве примеров было показано, что реакции дигалогенодицианоауратов калия с галогенидами тетраорганиламмония, -фосфония и -стибония протекают по классической ионно-обменной схеме с образованием соответствующих дигалогенодицианоауратов $[\text{R}_4\text{E}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (E = N, P, Sb) [14–19]. Также на некоторых примерах было продемонстрировано, что исходные дигалогенодицианоаураты калия и их тетраорганиламмонийные аналоги в присутствии восстановителей (например, Me_2S [20]) или в условиях гидротермального синтеза способны участвовать в реакциях восстановительного элиминирования с образованием $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -содержащих комплексов [21].

В настоящей работе описаны новые необычные примеры окислительно-восстановительных реакций дигалогенодицианоауратов калия с некоторыми галогенидами тетраорганилфосфония.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (1). К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 117 мг (0,28 ммоль) бромид тетрафенилфосфония. Образовавшийся осадок выдерживали в воде в течение нескольких суток. После перекристаллизации из ацетонитрила наряду с желтыми кристаллами $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ получили 26 мг (16 %) бесцветных кристаллов комплекса **1** с т. пл. 238 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3057, 3021, 2990, 2139, 1587, 1483, 1435, 1389, 1314, 1186, 1163, 1111, 1070, 1028, 997, 928, 843, 760, 752, 723, 689, 615, 529, 453, 422. Найдено, %: С 53,05; Н 3,42. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PAu}$. Вычислено, %: С 52,98; Н 3,49.

Соединения **2** и **3** синтезировали по аналогичной методике из дибромодицианоаурата калия.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (2) – бесцветные кристаллы, выход 20 %, т. пл. 17 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3084, 3061, 2922, 2837, 2741, 2253, 2143, 1587, 1573, 1485, 1437, 1395, 1381, 1341, 1315, 1256, 1200, 1188, 1161, 1115, 1103, 1072, 1028, 997, 926, 839, 775, 756, 745, 725, 689, 615, 550, 505, 498, 463, 446, 430. Найдено, %: С 48,01; Н 3,06. $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{P}_2\text{Au}_2$. Вычислено, %: С 47,92; Н 3,11.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (3) – бесцветные кристаллы, выход 16 %, т. пл. 123 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3059, 3011, 2957, 2895, 2832, 2143, 1587, 1483, 1466, 1439, 1314, 1219, 1200, 1184, 1165, 1115, 1099, 1026, 997, 941, 885, 799, 752, 739, 723, 687, 615, 532, 496, 455, 430, 419. Найдено, %: С 47,60; Н 3,55. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OPAu}$. Вычислено, %: С 47,49; Н 3,63.

Синтез $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (4). К раствору 92 мг (0,28 ммоль) хлорида гидроксиметилтрифенилфосфония в 10 мл этанола прибавляли при нагревании на водяной бане и перемешивании 50 мг (0,14 ммоль) дихлородицианоаурата калия. Образовавшийся при охлаждении реакционной смеси бесцветный осадок фильтровали, сушили и перекристаллизовывали из тетрагидрофурана. Получили 55 мг (79 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 240 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 1585, 1479, 1433, 1395, 1329, 1332, 1312, 1294, 1179, 1165, 1157, 1101, 1072, 1026, 999, 932, 748, 714, 692, 615, 546, 501, 446. Найдено, %: С 47,79; Н 3,03. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PClAu}$. Вычислено, %: С 43,70; Н 3,06.

Комплексы **5** и **6** синтезировали по аналогичной методике.

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuBr}$ (5) – бесцветные кристаллы, выход 85 %, т. пл. 249 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 1585, 1479, 1433, 1329, 1312, 1292, 1269, 1179, 1165, 1155, 1101, 1072, 1026, 999, 748, 714, 692, 615, 544, 500, 444. Найдено, %: С 40,19; Н 2,76. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PBrAu}$. Вычислено, %: С 40,10; Н 2,81.

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuI}$ (6) – светло-коричневые кристаллы, выход 69 %, т. пл. 230 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3071, 3055, 2197, 1585, 1477, 1433, 1387, 1331, 1310, 1292, 1177, 1163, 1153, 1121, 1101, 1069, 1026, 997, 926, 839, 746, 723, 712, 691, 615, 540, 498, 442. Найдено, %: С 37,01; Н 2,52. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PIAu}$. Вычислено, %: С 36,88; Н 2,58.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (7). К раствору 100 мг (0,28 ммоль) диiodодицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 61 мг (0,28 ммоль) хлорида гидроксиметилтрифенилфосфония. Образовавшийся темно-красный осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 135 мг (92 %) темно-красных кристаллов с т. разл. 125 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3372, 3057, 2932, 2899, 2180, 1587, 1485, 1439, 1400, 1339, 1315, 1302, 1188, 1163, 1117, 1051, 1028, 1000, 887, 876, 853, 764, 748, 741, 723, 689, 530, 501, 484, 457, 440, 422. Найдено, %: С 31,79; Н 2,26. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OPI}_2\text{Au}$. Вычислено, %: С 31,68; Н 2,28.

Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления определяли с помощью Stuart SMP30.

ИК-спектры соединений **1–7** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ кристаллов **1–7** проводили на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_α -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 структур **1–3** и **7** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3, 7

Параметр	1	2	3	7
Формула	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ PAu	C ₄₄ H ₃₄ N ₆ P ₂ Au ₂	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ OPA Au	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ OPI ₂ Au
<i>M</i>	588,38	1102,65	556,34	796,11
<i>T</i> , К	293	293,15	293,15	293
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. группа	<i>P2</i> / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10,227(16)	13,689(11)	10,041(6)	10,929(10)
<i>b</i> , Å	7,664(17)	8,444(7)	14,902(10)	10,029(8)
<i>c</i> , Å	14,48(2)	18,058(15)	14,115(9)	21,58(2)
α , град.	90,00	90,00	90,00	90,00
β , град.	90,51(9)	90,04(3)	94,91(2)	95,92(5)
γ , град.	90,00	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1135(4)	2087(3)	2104(2)	2353(4)
<i>Z</i>	2	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,722	1,754	1,756	2,248
μ , мм ⁻¹	6,568	7,135	7,080	8,959
<i>F</i> (000)	568,0	1056,0	1072,0	1464,0
Размер кристалла, мм	0,15 × 0,11 × 0,05	0,47 × 0,39 × 0,32	0,48 × 0,28 × 0,14	0,65 × 0,38 × 0,23
Область сбора данных по 2 θ , град.	7,2–53,22	6,1–66,44	5,8–63,2	5,72–71,62
Интервалы индексов отражений	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Измерено отражений	4091	72703	80453	89547
Независимых отражений	2104	15824	7042	10956
<i>R</i> _{int}	0,0507	0,0488	0,0657	0,0702
Переменных уточнения	137	487	245	257
GOOF	1,004	1,027	1,244	1,013
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0595, <i>wR</i> ₂ = 0,1409	<i>R</i> ₁ = 0,0426, <i>wR</i> ₂ = 0,0620	<i>R</i> ₁ = 0,0583, <i>wR</i> ₂ = 0,1202	<i>R</i> ₁ = 0,0432, <i>wR</i> ₂ = 0,0874
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,1440, <i>wR</i> ₂ = 0,1845	<i>R</i> ₁ = 0,0998, <i>wR</i> ₂ = 0,0725	<i>R</i> ₁ = 0,0858, <i>wR</i> ₂ = 0,1325	<i>R</i> ₁ = 0,0894, <i>wR</i> ₂ = 0,1032
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,53/-0,92	0,87/-1,51	1,89/-1,93	1,53/-2,38

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в соединениях 1–3, 7

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω , °	
1			
Au(1)–C(7)	1,98(3)	C(7)Au(1)C(7a)	179,5(11)
Au(1)–C(7a)	1,98(3)	C(1)P(1)C(1b)	106,6(7)
P(1)–C(1)	1,783(11)	C(1)P(1)C(11)	110,9(4)
P(1)–C(1b)	1,783(11)	C(1b)P(1)C(11b)	110,9(4)
P(1)–C(11)	1,794(9)	C(11)P(1)C(1b)	111,6(5)
P(1)–C(11b)	1,794(9)	C(1)P(1)C(11b)	111,6(5)
		C(11)P(1)C(11b)	105,4(6)
Преобразования симметрии: ^a 3/2 – <i>x</i> , + <i>y</i> , 1/2 – <i>z</i> ; ^b 1/2 – <i>x</i> , + <i>y</i> , 1/2 – <i>z</i>			
2			
Au(1)–C(7)	2,045(7)	C(7)Au(1)C(8)	177,98(19)
Au(1)–C(8)	2,006(7)	C(37)Au(1)C(38)	177,8(2)
Au(1)–C(37)	1,989(6)	C(11)P(1)C(21)	110,08(19)

Окончание табл. 2

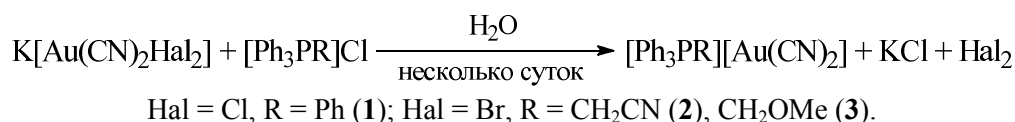
Связь d , Å		Угол ω , °	
Au(1)–C(38)	2,041(6)	C(11)P(1)C(9)	109,8(2)
P(1)–C(11)	1,782(4)	C(11)P(1)C(1)	110,76(19)
P(1)–C(21)	1,794(4)	C(21)P(1)C(9)	109,7(2)
P(1)–C(9)	1,814(4)	C(1)P(1)C(21)	110,2(2)
P(1)–C(1)	1,786(4)	C(1)P(1)C(9)	106,3(2)
P(2)–C(51)	1,783(4)	C(51)P(2)C(31)	110,96(19)
P(2)–C(31)	1,787(4)	C(51)P(2)C(41)	109,9(2)
P(2)–C(41)	1,789(4)	C(51)P(2)C(39)	110,1(2)
P(2)–C(39)	1,811(4)	C(31)P(2)C(41)	110,0(2)
C(9)–C(10)	1,453(7)	C(31)P(2)C(39)	106,3(2)
C(39)–C(40)	1,457(7)	C(41)P(2)C(39)	109,5(2)
3			
Au(1)–C(9)	2,037(9)	C(9)Au(1)C(10)	179,3(3)
Au(1)–C(10)	2,085(9)	C(21)P(1)C(1)	109,0(3)
P(1)–C(21)	1,789(5)	C(21)P(1)C(7)	110,7(3)
P(1)–C(1)	1,791(5)	C(1)P(1)C(7)	106,5(3)
P(1)–C(11)	1,788(5)	C(11)P(1)C(21)	111,3(3)
P(1)–C(7)	1,809(6)	C(11)P(1)C(1)	110,8(2)
O(1)–C(7)	1,412(8)	C(11)P(1)C(7)	108,4(3)
O(1)–C(8)	1,408(8)	C(8)O(1)C(7)	112,4(5)
		O(1)C(7)P(1)	107,6(4)
7			
Au(1)–I(1)	2,6191(17)	I(1a)Au(1)I(1)	180,000(1)
Au(1)–I(1a)	2,6190(17)	C(8)Au(1)I(1)	91,61(14)
Au(1)–C(8)	1,992(4)	C(8a)Au(1)I(1)	88,39(14)
Au(1)–C(8a)	1,992(4)	I(2b)Au(2)I(2)	180,0
Au(2)–I(2)	2,6015(16)	C(9)Au(2)I(2)	90,00(14)
Au(2)–I(2b)	2,6015(16)	C(9b)Au(2)I(2)	90,00(14)
Au(2)–C(9)	2,084(8)	C(21)P(1)C(1)	111,7(2)
Au(2)–C(9b)	2,084(8)	C(21)P(1)C(7)	108,8(2)
P(1)–C(21)	1,785(4)	C(1)P(1)C(7)	109,0(2)
P(1)–C(11)	1,793(4)	C(11)P(1)C(21)	110,01(19)
P(1)–C(7)	1,778(4)	C(11)P(1)C(1)	108,72(19)
P(1)–C(1)	1,827(5)	C(11)P(1)C(7)	108,6(2)
O(1)–C(7)	1,400(6)	O(1)C(7)P(1)	109,8(3)

Преобразования симметрии: ^a2 – x, – y, 2 – z; ^b2 – x, 1 – y, 2 – z

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1978554 (1), № 1965532 (2), № 2060230 (3), № 2060283 (7); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

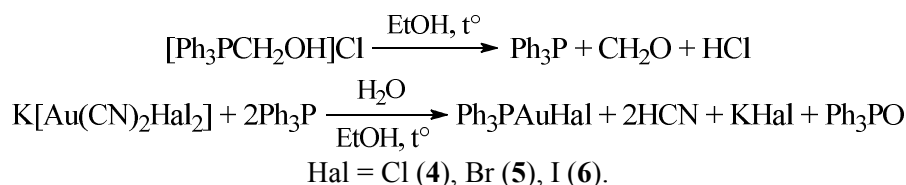
Нами впервые показано, что в некоторых случаях длительное стояние в водном растворе (несколько суток при комнатной температуре и атмосферном давлении) осажденных продуктов взаимодействия дигалогенодицианоауратов калия с некоторыми тетраорганлфосфониевыми солями может сопровождаться восстановительным элиминированием галогена с образованием небольших количеств соответствующих $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -содержащих комплексов. Так, соединения **1–3** были синтезированы взаимодействием водных растворов дихлоро- и дибромодицианоаурата калия с хлоридами тетрафенилфосфония, цианометил- и метоксиметилтрифенилфосфония:



Строение полученных комплексов **1–3** было доказано методом РСА. Стоит также отметить, что строение комплекса **1** уже было определено ранее, но с меньшей точностью (*R*-фактор = 10,6 %) [25].

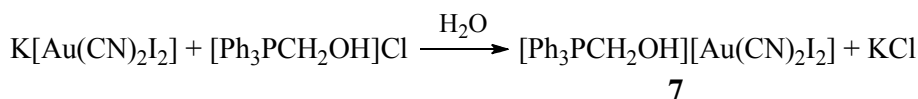
Весьма необычны также оказались результаты взаимодействия дигалогенодицианоауратов калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония. Так, в случае производных хлора и брома не удалось получить комплексы типа $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). После перекристаллизации образовавшихся осадков из этанола в небольшом количестве были выделены бесцветные кристаллы соответствующих галогенидов (трифенилфосфин)золота(I), т. е. имела место окислительно-восстановительная реакция. Насколько нам известно, это первый случай получения соединений типа $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$ из дигалогенодицианоауратов калия. Попытки же перекристаллизовать продукты данной реакции из других растворителей, к сожалению, не привели к образованию кристаллов, пригодных для РСА. Тем не менее, согласно данным ИК-спектроскопии, можно говорить о том, что до проведения перекристаллизации продуктами взаимодействия дихлоро- и дибромодицианоауратов калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония являются ожидаемые комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$. В частности в ИК-спектрах полученных осадков присутствуют характерные для $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ -содержащих соединений слабоинтенсивные полосы поглощения связей $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2189\text{--}2156\text{ см}^{-1}$), а также полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей $\text{O}\text{--}\text{H}$ и $\text{C}\text{--}\text{H}_{\text{алиф}}$ гидроксиметилтрифенилфосфониевых катионов (в интервалах $3372\text{--}3254\text{ см}^{-1}$ и $2932\text{--}2826\text{ см}^{-1}$ соответственно) [26].

В то же время экспериментальным путем были установлены некоторые оптимальные условия проведения реакции восстановления дигалогенодицианоауратов калия до галогенидов (трифенилфосфин)золота(I). Так, использование горячего этанола как растворителя и двукратного избытка фосфониевой соли приводит к значительному увеличению выходов $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$. По данной методике, помимо соединений **4** и **5**, был синтезирован и иодид (трифенилфосфин)золота(I) (**6**):



Исходя из полученных результатов, а также того факта, что хлорид гидроксиметилтрифенилфосфония способен разлагаться на трифенилфосфин, формальдегид и соляную кислоту [27], можно предполагать, что обнаруженный нами ход реакции аналогичен восстановлению золотохлористовородной кислоты трифенилфосфином в присутствии следов воды [28].

Стоит также отметить, что, несмотря на безуспешные попытки кристаллизации дихлоро- и дибромодицианоаурата гидроксиметилтрифенилфосфония, устойчивые темно-красные кристаллы их иод-содержащего аналога – $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**7**) – были получены нами без каких-либо затруднений по ионно-обменной реакции в воде с последующей перекристаллизацией из этанола или ацетонитрила, при этом строение данного комплекса **7** было доказано методом РСА:



ИК-спектры соединений **1–3** и **7** содержат характерные полосы поглощения связей $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2139 (**1**), 2253 , 2143 (**2**), 2143 (**3**) и 2181 см^{-1} (**7**), причем для производных золота(I) данные полосы имеют большую интенсивность и лежат в более длинноволновой области спектра, что хорошо согласуется с литературными сведениями. Колебаниям связей $\text{P}\text{--}\text{C}_{\text{Ph}}$ соответствуют полосы поглощения в характерных областях $1450\text{--}1435$ и $1005\text{--}997\text{ см}^{-1}$: 1435 , 997 (**1**), 1437 , 997 (**2**), 1439 , 997 (**3**) и 1437 , 997 см^{-1} (**7**). В ИК-спектре комплекса **7** также наблюдается уширенная полоса поглощения связи $\text{O}\text{--}\text{H}$ при 3204 см^{-1} [26].

Согласно данным РСА, комплексы **1–3** и **7** имеют ионное строение и состоят из слабоискаженных тетраэдрических органилтрифенилфосфониевых катионов и дицианоауратных (**1–3**) или дигалогенодицианоауратных (**7**) анионов, имеющих линейную или плоско-квадратную геометрию.

рию соответственно. Строение указанных соединений представлены на рис. 1–4 (термические эллипсоиды приведены с вероятностью 50 %; атомы водорода не показаны).

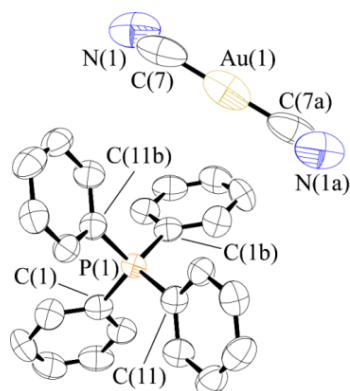


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (1)

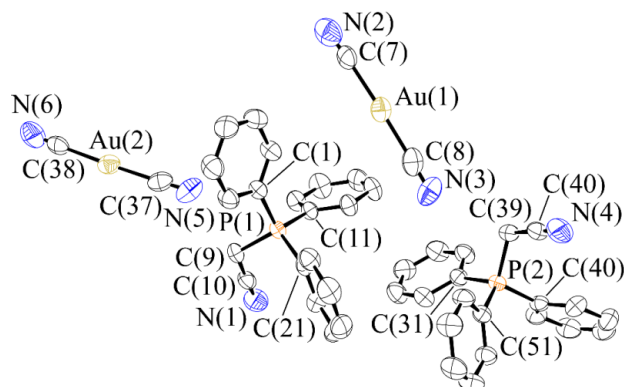


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (2)

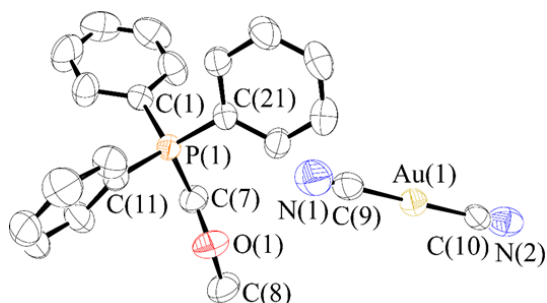


Рис. 3. Строение комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (3)

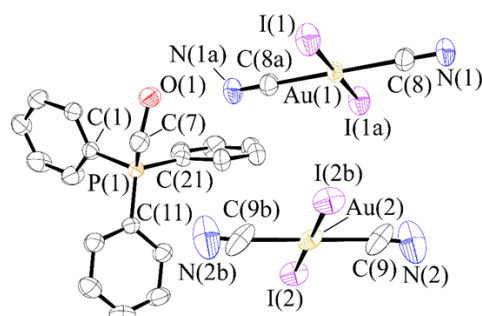


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (7)

Углы CPC в катионах **1–3** и **7** изменяются в интервалах $105,4(6)–111,6(5)^\circ$ (**1**), $106,3(2)–110,96(19)^\circ$ (**2**), $106,5(3)–111,3(3)^\circ$ (**3**), $108,6(2)–111,7(2)^\circ$ (**7**) соответственно; длины связей P–C ($1,783(11)–1,794(9)$ Å (**1**), $1,782(4)–1,814(4)$ Å (**2**), $1,788(5)–1,809(6)$ Å (**3**) и $1,778(4)–1,827(5)$ Å (**7**)) не превышают суммы ковалентных радиусов атома фосфора и sp^3 -гибридизованного атома углерода ($1,88$ Å [29]).

В центросимметричных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ *транс*-углы CAuC и IAuI составляют 180° или незначительно отклоняются от теоретического значения; *цис*-углы CAuI для комплекса **7** варьируются в интервале $88,39(14)–91,61(14)^\circ$. Длины связей Au–C ($1,98(3)$ Å (**1**), $1,989(6)–2,045(7)$ Å (**2**), $2,037(9)$, $2,085(9)$ Å (**3**), $1,992(4)$, $2,084(8)$ Å (**7**)) близки к сумме ковалентных радиусов атома золота и sp -гибридизованного атома углерода ($2,05$ Å [29]). Расстояния Au–I в комплексе **7** не превышают суммы ковалентных радиусов атомов золота и иода ($2,75$ Å [29]) и составляют $2,6015(16)$ и $2,6191(17)$ Å.

Пространственная организация в кристаллах **2**, **3** и **7** обусловлена водородными связями C–H \cdots N \equiv C ($2,23–2,55$ Å (**2**), $2,44$ Å (**3**), $2,65$ Å (**7**)) и O–H \cdots N \equiv C ($2,05$ Å (**7**)), крайние значения которых не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (H \cdots N $2,65$ Å [30]). В комплексе **2** также присутствуют дополнительные слабые C–H \cdots π -взаимодействия между атомами водорода одного из бензольных колец катиона и электронной плотностью одной из связей C \equiv N аниона, с расстояниями от атомов водорода до центра указанных связей равными $2,80$ Å [31]. Кристаллы комплекса **1**, в свою очередь, не содержат значимых межмолекулярных контактов.

Выводы

Таким образом, нами описаны необычные примеры реакций дигалогенодицианоауратов калия с галогенидами органилтрифенилфосфония, протекающие с восстановлением Au(III) \rightarrow Au(I). Было показано, что выдерживание в воде на протяжении нескольких суток осадков $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ приводит к об-

разованию соответствующих дицианоауратов органилтрифенилфосфония. Также установлено, что продуктами взаимодействия дихлоро-, дибromo- и диiodодицианоауратов калия с хлоридом гидроксиметилтрифенилфосфония в горячем этаноле являются соответствующие галогениды (трифенилфосфин)золота(I). Проведение указанных реакций в воде при комнатной температуре приводит к продуктам ионного обмена – $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$, которые в случае $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$, при перекристаллизации из этанола претерпевают восстановление до $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$. При этом в случае комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ перекристаллизация проходит без каких-либо затруднений и побочных реакций.

Литература

1. 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.
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, no. 7. – P. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
3. Supramolecular Construction of Cyanide-Bridged Re^{I} Diimine Multichromophores / K.S. Kisel, A.S. Melnikov, E.V. Grachova et al. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, no. 3. – P. 1988–2000. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02974.
4. Synthesis, Structure and Photophysical Properties of a 2D Network with Gold Dicyanide Donors Coordinated to Aza[5]helicene Viologen Acceptors / E.N. Patel, R.B. Arthur, A.D. Nicholas et al. // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48, no. 27. – P. 10288–10297. DOI: 10.1039/C9DT01823A.
5. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Ovens, J.S. Thermal Expansion Behavior of $\text{M}^{\text{I}}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$ -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.
10. 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.
11. Pharmacological Properties of Dicyanidoaurate(I)-Based Complexes: Characterization and Single Crystal X-ray Analysis / A. Karadağ, A. Aydin, Ş. Tekin et al. // *J. Coord. Chem.* – 2019. – V. 72, no. 5–7. – P. 860–878. DOI: 10.1080/00958972.2019.1583333.
12. 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, no. 22. – P. 12286–12319. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00320.
13. Dicyanometallates as Building Blocks for Multinuclear Iron(II) Spin-Crossover Complexes / A. Dragulescu-Andrasi, O. Hietsoi, Ö. Üngör et al. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, no. 18. – P. 11920–11926. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01121.
14. Mason, W.R. The Interconversion of the *trans*-Dibromo- and *trans*-Dichlorodicyanoaurate(III) Anions / W.R. Mason III // *Inorg. Chem.* – 1970. – V. 9, no. 12. – P. 2688–2691. DOI: 10.1021/ic50094a013.
15. Ovens, J.S. Targeting $[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers / J.S. Ovens, K.M. Truong, D.B. Leznoff // *Inorganica Chim. Acta.* – 2013. – V. 403. – P. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.

16. Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2\text{-trans}]^-$, R = Et, CH_2Ph , Ph / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв АН. Сер. хим. – 2020. – Т. 69, № 10. – С. 1892–1896.
17. Синтез и строение дицианодингалогенауратов (4-фторбензил)трифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hg}_2]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 11. – С. 1716–1722. DOI: 10.31857/S0044460X21110081.
18. Синтез и строение дицианодиниодоауратов 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, CH_2CN / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 9. – С. 554–561. DOI: 10.31857/S0132344X20090030.
19. Шарутин, В.В. Строение минорных продуктов реакций дииниододицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы // В.В. Шарутин / Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 74–84. DOI: 10.14529/chem200208.
20. Ericson, A. Kinetics and Mechanism of Reduction of Gold(III) Complexes by Dimethyl Sulfide // A. Ericson, L.I. Elding, S.K.C. Elmroth / J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – no. 7. – P. 1159–1164. DOI: 10.1039/A608001D.
21. Ovens, J.S. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-Based Coordination Polymers // J.S. Ovens, D.B. Leznoff / Dalton Trans. – 2011. – V. 40, no. 16. – P. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
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. 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.
25. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.В. Шарутин, М.А. Попкова, Н.М. Тарасова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 55–61. DOI: 10.14529/chem180107.
26. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Эрнэ Преч, Филипп Бюльманн, Кристиан Аффольтер; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. – М.: Мир, 2006. – 440 С.
27. Huang, W. In Situ Generation of Formaldehyde and Triphenylphosphine from (Hydroxymethyl)triphenylphosphonium and Its Application in Wittig Olefination / W. Huang, J. Xu // Synth. Commun. – 2015. – V. 45, № 15. – P. 1777–1782. DOI: 10.1080/00397911.2015.1043019.
28. Synthesis of Gold-Containing Mixed-Metal Cluster Complexes / M.I. Bruce, B.K. Nicholson, O. Bin Shawkataly et al. // Inorganic Syntheses. Ed. H.D. Kaesz. Chichester: John Wiley & Sons. – 1989. – V. 26. – P. 324–328. DOI: 10.1002/9780470132579.ch59.
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/ π 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 – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Shepher56@gmail.com

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 1 марта 2022 г.

UNUSUAL REACTIONS OF POTASSIUM DIHALODICYANOaurates WITH ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM HALIDES

D.P. Shevchenko, Shepher56@gmail.com

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The precipitates obtained by the interaction of potassium dichloro- and dibromodicyanoaurates with tetraphenylphosphonium, cyanomethyl- and methoxymethyltriphenylphosphonium chlorides, after standing in aqueous solution for several days followed by recrystallization from acetonitrile, formed the corresponding tetraorganylphosphonium dicyanoaurates $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**2**), and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**3**) as minor products. By the interaction of potassium dichloro-, dibromo-, and diiododicyanoaurate with hydroxymethyltriphenylphosphonium chloride in hot ethanol, the corresponding triphenylphosphinegold(I) halides $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuHal}$ (Hal = Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)) were also synthesized. It has been established that carrying out these reactions in water followed by recrystallization from ethanol or acetonitrile leads to the crystalline product of an ion-exchange interaction only in the case of potassium diiododicyanoaurate ($[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**7**) has been obtained). Compounds **1–7** have been identified by elemental analysis, IR spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction data, compounds **1–3** and **7** have an ionic structure and consist of the organyltriphenylphosphonium cations with tetrahedral geometry of the phosphorus atoms and of the dicyanoaurate (**1–3**) or diiododicyanoaurate (**7**) anions with the linear or square planar geometry of the gold atoms, respectively. The crystal organization of compounds **2**, **3**, and **7** is caused by the interionic contacts $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ (**2**, **3**, **7**), $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ (**7**), and $\text{C}\cdots\text{H}_{\text{Ph}}\cdots\pi(\text{C}\equiv\text{N})$ (**2**). In the case of complex **1**, no significant interionic contacts have been observed in the crystal. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles for compounds **1–3** and **7** are deposited in the Cambridge structural data Bank (no. 1978554 (**1**), 1965532 (**2**), 2060230 (**3**), 2060283 (**7**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: organyltriphenylphosphonium dihalodicyanoaurates, organyltriphenylphosphonium dicyanoaurates, triphenylphosphinegold(I) halides, redox reaction, 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. Kisel K.S., Melnikov A.S., Grachova E.V., Karttunen A.J., Doménech-Carbó A., Monakhov K.Yu., Semenov V.G., Tunik S.P., Koshevoy I.O. Supramolecular Construction of Cyanide-Bridged Re^{I} Diimine Multichromophores. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 3, pp. 1988–2000. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02974.
4. Patel E.N., Arthur R.B., Nicholas A.D., Reinheimer E.W., Omary M.A., Brichacek M., Patterson H.H. Synthesis, Structure and Photophysical Properties of a 2D Network with Gold Dicyanide Donors Coordinated to Aza[5]helicene Viologen Acceptors. *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, no. 27, pp. 10288–10297. DOI: 10.1039/C9DT01823A.
5. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (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.
6. 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.

7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Karadağ A., Aydin A., Tekin Ş., Dede S. Pharmacological Properties of Dicyanidoaurate(I)-Based Complexes: Characterization and Single Crystal X-ray Analysis. *J. Coord. Chem.*, 2019, vol. 72, no. 5–7, pp. 860–878. DOI: 10.1080/00958972.2019.1583333.
12. Alexandrov E.V., Virovets A.V., Blatov V.A., Peresyphkina 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.
13. Dragulescu-Andrasi A., Hietsoi O., Üngör Ö., Dunk P.W., Stubbs V., Arroyave A., Kovnir K., Shatrak M. Dicyanometalates as Building Blocks for Multinuclear Iron(II) Spin-Crossover Complexes. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 18, pp. 11920–11926. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01121.
14. Mason III W.R. The Interconversion of the *trans*-Dibromo- and *trans*-Dichlorodicyanoaurate(III) Anions. *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, no. 12, pp. 2688–2691. DOI: 10.1021/ic50094a013.
15. Ovens J.S., Truong K.M., Leznoff D.B. Targeting $[AuCl_2(CN)_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers. *Inorganica Chim. Acta.*, 2013, vol. 403, pp. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.
16. 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.
17. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of (4-Fluorobenzyl)triphenylphosphonium Dicyanodihaloaurates $[Ph_3PCH_2C_6H_4F-4][Au(CN)_2Hg_2]$. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2021, vol. 91, no. 11, pp. 2187–2193. DOI: 10.1134/S1070363221110086.
18. 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.
19. 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.
20. Ericson A., Elding L.I., Elmroth S.K.C. Kinetics and Mechanism of Reduction of Gold(III) Complexes by Dimethyl Sulfide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, no. 7, pp. 1159–1164. DOI: 10.1039/A608001D.
21. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-Based Coordination Polymers. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 16, pp. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
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., Popkova M.A., Tarasova T.N. Synthesis and Structure of Gold Complexes: $[Ph_4P][Au(CN)_2]$ and $[(4-MeC_6H_4)_4Sb][Au(CN)_2] \cdot H_2O$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 55–61. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180107.

26. Pretsch E., Büllmann P., Affolter C. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenij. Tablitsy spektralnykh dannyykh* [Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data]. Moscow, «Mir», 2006. 440 p.

27. W. Huang, J. Xu. In Situ Generation of Formaldehyde and Triphenylphosphine from (Hydroxymethyl)triphenylphosphonium and Its Application in Wittig Olefination. *Synth. Commun.*, 2015, vol. 45, no. 15, pp. 1777–1782. DOI: 10.1080/00397911.2015.1043019.

28. Bruce M.I., Nicholson B.K., Bin Shawkataly O., Shapley J.R., Henly T. Synthesis of Gold-Containing Mixed-Metal Cluster Complexes. *Inorganic Syntheses*, Ed. H.D. Kaesz, Chichester, John Wiley & Sons, 1989, vol. 26, pp. 324–328. DOI: 10.1002/9780470132579.ch59.

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 CH/π 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 1 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко, Д.П. Необычные реакции дигалогенодицианоуратов калия с галогенидами органилтрифенилфосфония / Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 62–72. DOI: 10.14529/chem220207

FOR CITATION

Shevchenko D.P., Sharutin V.V. Unusual Reactions of Potassium Dihalodicyanoaurates with Organyltriphenylphosphonium Halides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 62–72. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220207
