

Химия элементоорганических соединений

УДК 546.267+546.3+546.591+546.593+547-386

DOI: 10.14529/chem230401

МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДИ-, ТЕТРА- И ДИГАЛОГЕНДИЦИАНОАУРАТОВ МЕТАЛЛОВ

Д.П. Шевченко

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Цианоауратные комплексы представляют собой широкий класс соединений с разнообразной структурой. В частности, координационные полимеры на их основе обладают множеством потенциальных практических приложений, включая такие области, как микроэлектроника, нанотехнологии, материаловедение, медицина. Кроме того, при разработке новых функциональных материалов значительное внимание уделяется возможности участия молекул и других структурных единиц в нековалентных взаимодействиях, которые играют важную роль в определении физико-химических свойств, а также биологической активности данных материалов. Таким образом, наличие в цианоауратных комплексах ауروفильных контактов или галоген-галогенных связей лишь подогревает интерес исследователей к данному классу соединений. На данный момент химия цианидов золота продолжает стремительно развиваться, поэтому синтез и изучение новых цианоауратных соединений, а также систематизация полученных знаний остаются актуальными задачами. Настоящий обзор, включающий в себя описание современных достижений в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования ди-, тетра- и дигалогендицианоауратов металлов молекулярного и ионного типов, основан на анализе литературы, большая часть которой была опубликована до 2022 г. Некоторые более поздние работы также приведены в обзоре. Представленные в данной статье сведения имеют фундаментальный характер и, несомненно, важны для специалистов в области неорганической и элементоорганической химии золота.

Ключевые слова: дицианоаураты, тетрацианоаураты, дигалогендицианоаураты, золото(I), золото(III), координационные полимеры, синтез, строение

Введение

Цианид-ион $[C\equiv N]^-$ – один из наиболее простых и изученных лигандов в химии координационных соединений, представляющий собой σ -донор и π -акцептор электронной плотности [1]. Считается, что история комплексов с данным лигандом берет свое начало с открытия в 1706 г. широко известного пигмента – берлинской лазури, основным структурным компонентом которой является октаэдрический гексацианоферрат(II)-ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ [2]. С тех пор химия цианидов постепенно развивалась, открывались новые области их применения, такие как гидрометаллургия (процесс цианирования) [3] и фармацевтика (изготовление лекарственных препаратов и ядов) [4, 5]. Во время становления метода РСА данный лиганд привлек к себе еще большее внимание исследователей, которое обуславливалось, в первую очередь, его предсказуемыми геометрией и направленностью, что в сочетании со способностью CN-лигандов стабилизировать различные степени окисления переходных металлов привело к стремительному росту количества работ, посвященных синтезу, строению и свойствам новых цианометаллатов, а также построенных на их основе поли- и супрамолекулярных ансамблей и систем с далеко не самой простой структурой [6].

Золото же известно человечеству на протяжении тысячелетий, однако долгое время этот металл привлекал внимание исключительно в контексте его визуальных характеристик. «Химия» золота заключалась лишь в искусстве его извлечения, восстановления и очистки. Таким образом, способы применения этого элемента были достаточно ограниченными и заключались в изготовлении ювелирных и декоративных изделий, монет и др. [7]. Повышенный интерес к соединениям данного элемента, как и в случае с цианидным лигандом, исследователи начали проявлять ближе к середине XX столетия, во времена бурного развития физико-химических методов анализа. Та-

Химия элементоорганических соединений

ким образом, многие работы по синтезу соединений золота сопровождались также их изучением методами РСА, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), мёсбауровской, колебательной, электронной, рентгеновской спектроскопии и др. Указанные обстоятельства привели к открытию и разработке новых отраслей применения золота, в том числе и его цианидных производных [8].

С химической точки зрения к настоящему времени известно, что в своих комплексах золото способно принимать степени окисления от 0 до +5, наиболее распространенными из которых являются +1 (d^{10}) и +3 (d^8). Соединения же, содержащие ядра Au^0 , Au^{II} , Au^{IV} или Au^V , достаточно малочисленны, в то время как их структурно описанные цианидные производные, насколько нам известно на данный момент, и вовсе практически отсутствуют [7, 9].

Комплексы Au^I , как правило, имеют свойственное для всех d^{10} -систем линейное строение с координационным числом (КЧ) золота, равным 2 (рис. 1). Более высокие КЧ, в отличие от других представителей 11 группы, для него редки, однако ядра в Au^I -содержащих соединениях более склонны к участию в металлофильных взаимодействиях, что условно повышает степень «мерности» итоговой кристаллической структуры, образованной такими простыми, на первый взгляд, строительными блоками. Наряду с другими нековалентными взаимодействиями, металлофильность играет важную роль в определении не только строения, но также и физико-химических свойств золотосодержащих комплексов [10–13].

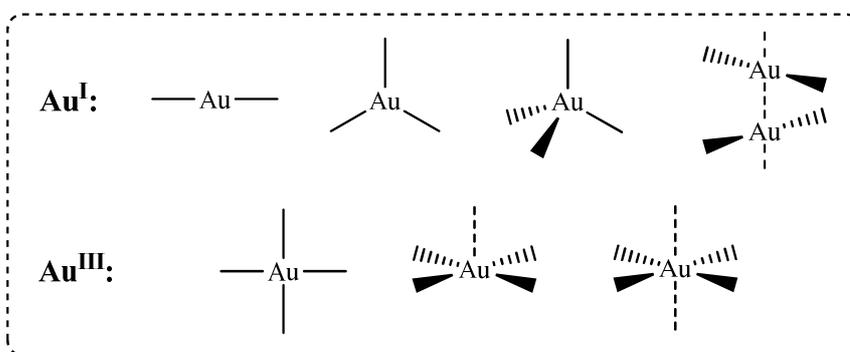


Рис. 1. Геометрия комплексов Au^I и Au^{III}

Соединения Au^{III} , как и другие d^8 -системы, обычно имеют плоско-квадратную ориентацию металлического центра с КЧ, равным 4 (см. рис. 1). В то же время, в отличие от Au^I - или изоэлектронных Pt^{II} -аналогов, в кристаллической структуре таких комплексов достаточно редко наблюдаются близкие металлофильные контакты. Однако стоит отметить, что в некоторых случаях, за счет повышенной льюисовской кислотности золота(III), например, в тетрацианоауратных анионах $[Au(CN)_4]^-$, ядра Au^{III} способны условно повышать свое КЧ за счет слабых контактов с электронодонорными атомами молекул и ионов в составе кристалла.

Как уже упоминалось выше, одной из наиболее примечательных особенностей цианидного лиганда является его способность участвовать мостиком между двумя металлическими центрами, образуя фрагменты $-M-C\equiv N-M'$. Сочетание данной особенности с линейным строением соединений Au^I позволило стать аниону $[Au(CN)_2]^-$ одним из наиболее популярных билдинг-блоков в химии координационных полимеров $M^{Z+}(L)_x[Au(CN)_2]_Z^-$ (где L – вспомогательный донорный лиганд), вследствие чего большая часть накопленного объема структурных данных по цианидам золота представлена именно $[Au(CN)_2]^-$ -содержащими комплексами, причем как полимерного, так и неполимерного строения [14].

В то же время, хотя число структурно описанных цианопроизводных Au^{III} симметричного строения не столь велико, анионы $[Au(CN)_4]^-$ и $[Au(CN)_2Hal_2]^-$ ($Hal = Cl, Br, I$) также являются удобными мостиковыми билдинг-блоками для построения полимерных структур предсказуемого дизайна, и потому достойны рассмотрения в рамках данного обзора.

Однако прежде, чем приступить к описанию строения и способов синтеза вышеуказанных соединений, необходимо отметить, что из-за большого объема структурных данных и малого разнообразия в структуре самих цианоауратных анионов для удобства было решено сгруппировать описанные комплексы по характеру входящих в их состав противоионов: на соединения

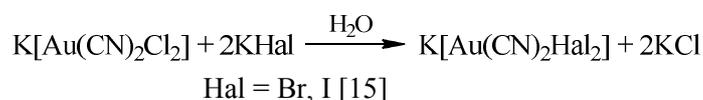
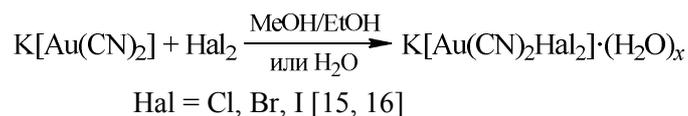
с металлсодержащими и неметаллическими катионами. Настоящая статья посвящена комплексам с металлсодержащими катионами, которые разделены на блоки, соответствующие природе дополнительного донорного лиганда L, координированного с атомом металла. Производные лантаноидов и актиноидов рассматриваться не будут.

Обзор преследует своей целью ознакомить читателя с основными достижениями в области химии координационных соединений золота с циано-лигандами за последние 50 лет, а также продемонстрировать перспективы и потенциал данной области для дальнейших синтетических и структурных исследований.

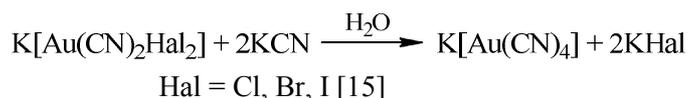
1. Цианоауратные комплексы с металлсодержащими катионами

Цианоауратные производные с металлсодержащими катионами M^{Z+} или $[M(L)_x]^{Z+}$, как правило, синтезируются по реакции ионного обмена между солью металла и источником цианоауратных анионов, в качестве которых обычно выступают $K[Au(CN)_2]$, $K[Au(CN)_4]$, $K[Au(CN)_2Hal_2]$ или их тетраорганиламмонийные производные. Дополнительный лиганд L вводится в реакционную смесь в составе металлической соли или индивидуально, вместе с остальными реагентами. Наиболее простой и распространенной методикой синтеза является смешивание растворов прекурсоров с последующей кристаллизацией искомого продукта при испарении растворителя. Следствием простоты исполнения является достаточно высокий выход целевых комплексов, однако в случае высокополимерных продуктов их редко удается выделить в виде пригодных для рентгеноструктурного анализа монокристаллов из-за очень низкой растворимости и невозможности кристаллизации из раствора. Данная проблема решается так называемыми диффузионными техниками, включающими аккуратное наслаивание растворов реагентов друг на друга и их последующую кристаллизацию в ходе медленной взаимной диффузии. Прочие техники получения цианоауратных комплексов представлены гидротермальным синтезом, методом электрокристаллизации и некоторыми другими. Технология получения исходных ди- и тетрацианоаурата калия уже отработана на промышленном уровне, поэтому данные соединения, как правило, получают из коммерческих источников и используют уже в готовом виде.

Дигалогендицианопроизводные $K[Au(CN)_2Hal_2]$ ($Hal = Cl, Br, I$), в свою очередь, не являются коммерчески доступными, однако легко могут быть получены в лаборатории путем окислительного галогенирования исходного дицианоаурата калия или по реакции обмена более легкого атома галогена на более тяжелый. Образующиеся кристаллогидраты используют в исходном виде либо высушивают перед использованием [15, 16].



В работе [15] также была продемонстрирована возможность замещения галогена не только на другой галоген, но и на CN-группу, что позволяет превращать тот же дибромдицианоаурат калия в тетрацианоауратное производное при необходимости.

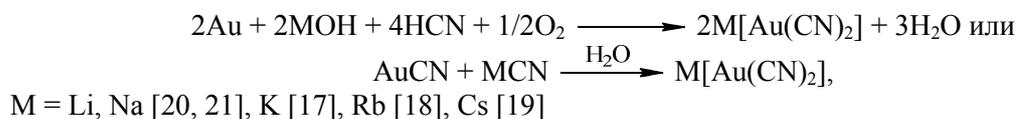


1.1. Комплексы без вспомогательных лигандов

Структурно описанные цианоаураты металлов, не содержащие каких-либо дополнительных электронодонорных лигандов, достаточно малочисленны. Редкость подобных структур обуславливается тем, что молекулы растворителей, которые используются в ходе синтеза, также могут играть роль вспомогательного лиганда L и координироваться с металлом. Тем не менее такие

Химия элементоорганических соединений

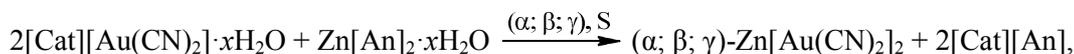
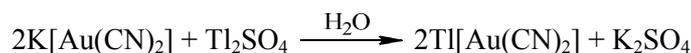
примеры, а также структура некоторых из них известны. Так, среди дицианоауратов металлов I группы методом РСА были охарактеризованы $M[Au(CN)_2]$ ($M = K$ [17], Rb [18], Cs [19]). Синтез данных комплексов (как и их Li - и Na -производных) возможен как из элементного золота, так и из $AuCN$ [20, 21].



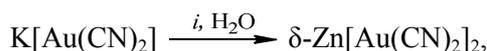
В работе [19] безлигандный дицианоаурат цезия был также получен нейтрализацией $H[Au(CN)_2]$ гидроксидом цезия. Загрязнение последнего следовыми количествами $NaOH$ приводят к побочному продукту $NaCs_2[Au(CN)_2]_3$ [22].



$Tl[Au(CN)_2]$ [19], $Zn[Au(CN)_2]_2$ (несколько кристаллических модификаций) [23] и двойные соли $KM[Au(CN)_2]_3$ ($M = Co$ [24], Fe [25]) были получены смешиванием водных или водно-спиртовых растворов $K[Au(CN)_2]$ или $[(n-Bu)_4N][Au(CN)_2]$ и солей соответствующих металлов. Перекристаллизацией $KCo[Au(CN)_2]_3$ из воды при нагревании также были выделены кристаллы $Co[Au(CN)_2]_2$ [26], таким образом, авторы лишний раз продемонстрировали, что образование того или иного комплекса зависит от концентрации сопутствующих реагентов в реакционной смеси. В работе [27] также описан механохимический способ синтеза $Zn[Au(CN)_2]_2$.



α : $S = H_2O$, $Cat = K^+$, $An = ClO_4^-$;
 β : $S = MeCN$, $Cat = [(n-Bu)_4N]^+$, $An = NO_3^-$;
 γ : $S = MeCN$, $Cat = [(n-Bu)_4N]^+$, $An = ClO_4^-$



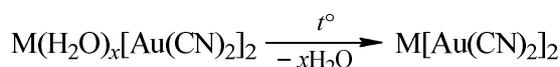
i : 1) KCN , t° ;
 2) HCl (0,1 н.);
 3) $1/2ZnCl_2$



$M = Co$ [24], Fe [25]



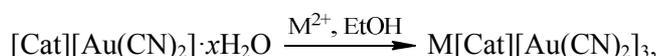
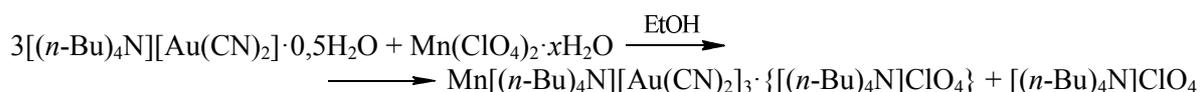
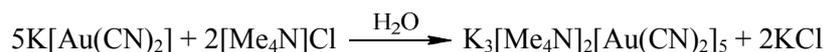
В свою очередь, $Pb[Au(CN)_2]_2$ получали дегидратацией аквакомплекса $Pb(H_2O)[Au(CN)_2]_2$ при нагревании [28]. Тот же метод используется авторами работы [27] для получения $Co[Au(CN)_2]_2$ из $Co(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$.



$M = Co$ [27], Pb [28]

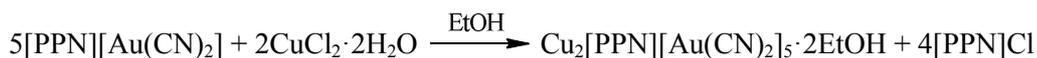
В работе [27] также продемонстрирована возможность синтеза комплексов $KM[Au(CN)_2]_3$ ($M = Co, Ni$) и $M[Au(CN)_2]_2$ ($M = Co, Zn$) механохимическим путем, мониторинг полноты протекания реакций в ходе которого осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии.

Безлигандные дицианоаураты металлов, содержащие органические катионы, структурно описаны на примере $K_3[Me_4N]_2[Au(CN)_2]_5$ [29], $Mn[(n-Bu)_4N][Au(CN)_2]_3 \cdot \{[(n-Bu)_4N]ClO_4\}$ [30], $M[(n-Bu)_4N][Au(CN)_2]_3$ ($M = Co, Ni$ [31]), $M[PPN][Au(CN)_2]_3$ ($M = Mn$ [32], Fe [33], Co, Ni [31], Cd [32]; $PPN = [Ph_3P=N=PPh_3]^+$) и $Cu_2[PPN][Au(CN)_2]_5 \cdot 2EtOH$ [32] и были синтезированы из дицианоаурата калия/тетраорганиламмония и солей соответствующих металлов (быстрым смешиванием растворов или с применением диффузионных техник); для получения $Co[(n-Bu)_4N][Au(CN)_2]_3$ в качестве источника Co^{2+} использовался $Co(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$.



Cat = $[(n-Bu)_4N]^+$, $M = Co, Ni$ [31];

Cat = PPN, $M = Mn$ [32], Fe [33], Co, Ni [31], Cd [32]



Структура $K[Au(CN)_2]$ состоит из гексакоординированных катионов калия, соединенных μ^6 -мостиковыми дицианоауратными анионами (рис. 2а). Анионы $[Au(CN)_2]^-$ связаны между собой посредством равноценных слабых контактов $Au^I \cdots Au^I$ длиной 3,640 Å в плоские «слои», которые чередуются со «слоями» из катионов K^+ [17]. Комплексы $Rb[Au(CN)_2]$ [18], $NaCs_2[Au(CN)_2]_3$ [22] и $KM[Au(CN)_2]_3$ ($M = Fe$ [25], Co [24]) имеют схожую кристаллическую организацию, основанную на чередующихся слоях катионов и анионов (в случае двойных солей, оба типа катиона находятся в одном слое), однако ориентация $[Au(CN)_2]^-$ -фрагментов относительно друг друга несколько отличается (рис. 2а–д). Кроме того, отличается и их степень мостиковости: μ^{6-7} , μ^8 , μ^6 и μ^4 соответственно. Координационное число ионов цезия в $NaCs_2[Au(CN)_2]_3$ равно девяти; ионы Na^+ (как и другие металлические катионы в вышеперечисленных соединениях) – гексакоординированы. Расстояния $Au^I \cdots Au^I$ в комплексах находятся в интервале 3,330–3,619 Å. На рис. 2е также изображена организация контактов $Au^I \cdots Au^I$ в комплексе $K[Au(CN)_2]$.

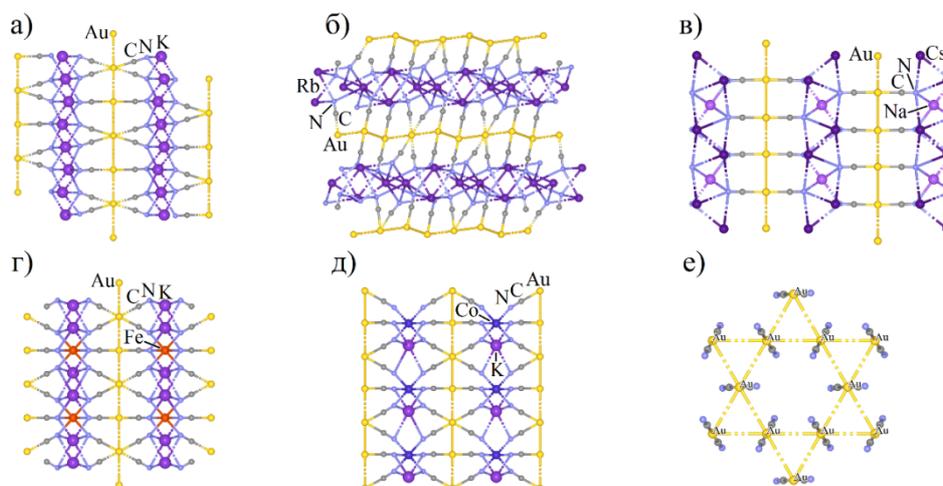


Рис. 2. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси b) комплексов $K[Au(CN)_2]$ (а), $Rb[Au(CN)_2]$ (б), $NaCs_2[Au(CN)_2]_3$ (в), $KFe[Au(CN)_2]_3$ (г) и $KCo[Au(CN)_2]_3$ (д); контакты $Au^I \cdots Au^I$ в комплексе $K[Au(CN)_2]$ (проекция вдоль оси c) (е)

Присутствие в кристаллах вышеупомянутых ауорофильных взаимодействий часто определяет наличие у комплексов золота люминесцентных свойств (что и было продемонстрировано для $K[Au(CN)_2]$ [34] и $NaCs_2[Au(CN)_2]_3$ [22]). При этом стоит отметить, что энергия излучения чрезвычайно чувствительна к изменениям расстояния между контактирующими ядрами золота [13, 35, 36]. В дальнейшем будет показано, что одной из основных целей конструирования координационных полимеров на основе $[Au(CN)_2]$ -фрагментов является умышленное сближение Au^I -центров посредством координации дицианоауратных анионов на катионы металлов и их сборка в упорядоченные структуры с близкими контактами $Au^I \cdots Au^I$.

Дицианоаураты $Cs[Au(CN)_2]$ и $Tl[Au(CN)_2]$ [19, 37] изоструктурны и имеют иную кристаллическую организацию, основанную на псевдополимерных линейных 1D-цепочках (рис. 3), построенных из фрагментов $[Au(CN)_2M_2]^+$ ($M = Cs, Tl$) и $[Au(CN)_2]^-$ ($d(Au^I \cdots Au^I)$: 2,893–3,069 Å). Цепочки, в свою очередь, с помощью более слабых контактов объединяются в слои через независимые цианоауратные анионы ($d(Au^I \cdots Au^I) = 3,493$ Å).

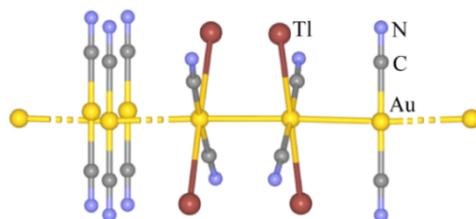


Рис. 3. Фрагмент псевдополимерной цепочки комплекса $Tl[Au(CN)_2]$

Дицианоаураты кобальта(II) и цинка(II) имеют тетраэдрическую координацию металлических катионов M^{2+} [26, 23]. Структура $Co[Au(CN)_2]_2$ представлена взаимопроникающими цепями $\{Co-N \equiv C-Au-C \equiv N \cdots\}_n$, объединенными в единую 3D-сеть кристалла с помощью ауорофильных взаимодействий длиной 3,109(3)–3,165(2) Å (рис. 4).

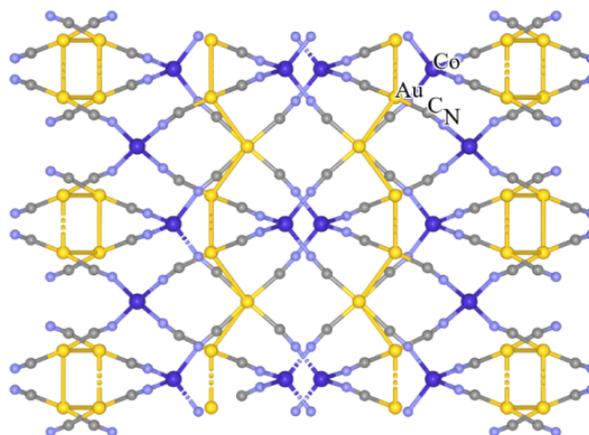


Рис. 4. Кристаллическая организация комплекса $Co[Au(CN)_2]_2$ (проекция вдоль оси b)

Структура $Zn[Au(CN)_2]$, согласно работе [23], определяется методикой его синтеза. Так, варьированием исходных реагентов, природы растворителя и условий синтеза авторам удалось выделить несколько кристаллических модификаций данного комплекса: α -, β -, γ - (охарактеризована методом порошковой дифрактометрии) и δ - $Zn[Au(CN)_2]_2$, которые отличаются способом упаковки взаимопроникающих цепей $\{Zn-N \equiv C-Au-C \equiv N \cdots\}_n$. Организация связанных друг с другом ауорофильными контактами ($d(Au^I \cdots Au^I)$: ~3,11–3,64 Å) цепочек анионов $[Au(CN)_2]^-$, соответственно, также меняется от модификации к модификации. При этом стоит отметить, что α - $Zn[Au(CN)_2]_2$ изоморфен вышеописанному $Co[Au(CN)_2]_2$, в то время как γ - $Zn[Au(CN)_2]_2$ был охарактеризован только методом порошковой рентгеновской дифракции. Кристаллическая структура β - и δ -полиморфов представлена на рис. 5.

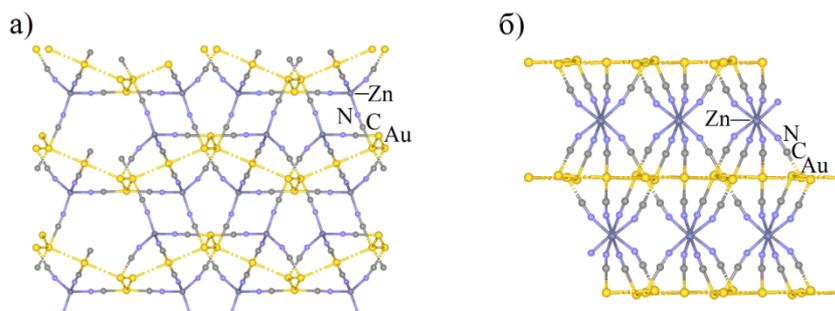


Рис. 5. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) полиморфов α -Zn[Au(CN)₂]₂ (а) и β -Zn[Au(CN)₂]₂ (б)

Авторы работы [23] также продемонстрировали, что Zn[Au(CN)₂]₂ проявляет люминесценцию при комнатной температуре. Кроме того, его α -, β - и γ -модификации возможно использовать в качестве валолюминесцентных сенсоров аммиака с временами отклика порядка нескольких секунд и пределами обнаружения аналита до 1 мкг/л.

Вероятная структура дицианоаурата свинца(II) была предложена на основании данных мультитетровой твердотельной ЯМР-спектроскопии и порошковой рентгеновской дифрактометрии [28]. Используя известную структуру Pb(H₂O)[Au(CN)₂]₂ как «стартовую точку», авторам удалось узнать некоторые подробности структуры безводного комплекса. Так, Pb[Au(CN)₂]₂ состоит из октакоординированных катионов Pb²⁺ с искаженной квадратно-призматической геометрией и параллельных друг другу анионов [Au(CN)₂]⁻, каждый из которых соединен ауорофильными контактами (~3,3 Å) с четырьмя соседями. Фотофизические исследования, проведенные для данного комплекса, выявили наличие у него эмиссионных свойств [28, 38].

При переходе от K[Au(CN)₂] к K₃[Me₄N]₂[Au(CN)₂]₅ происходит не столь значительная реорганизация кристаллической структуры, несмотря на объемность [Me₄N]⁺-ионов [29]. Слоистообразная организация с чередующимися «слоями» анионов и гексакоординированных катионов K⁺ остается, однако [Au(CN)₂]⁻-фрагменты в данном случае являются лишь μ^4 -мостиковыми лигандами и соединены между собой неравноценными ауорофильными контактами ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,2983(4)$ Å). Сами дицианоауратные «слои» в данном случае имеют волнистую структуру. Внедренные между ними катионы [Me₄N]⁺ дополнительно связывают между собой ионы калия и [Au(CN)₂]⁻ с помощью водородных связей, контактов C–H \cdots K⁺ и дополнительных ауорофильных взаимодействий длиной 3,1834(4)–3,3023(3) Å (рис. 6). Фотофизические исследования также показали наличие у данного комплекса люминесцирующих свойств [29].

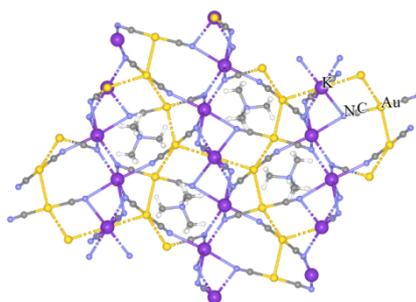


Рис. 6. Кристаллическая организация комплекса K₃[Me₄N]₂[Au(CN)₂]₅ (проекция вдоль оси *a*)

M[(*n*-Bu)₄N][Au(CN)₂]₃ (M = Co, Ni [31]), M[PPN][Au(CN)₂]₃ (M = Mn [32], Fe [33], Co, Ni [31], Cd [32]) и Mn[(*n*-Bu)₄N][Au(CN)₂]₃·{[(*n*-Bu)₄N]ClO₄} [30] также содержат дополнительные органические катионы: [(*n*-Bu)₄N]⁺ или [Ph₃P=N=PPh₃]⁺. Указанные ионы, согласно данным РСА, располагаются в полостях псевдокубической или другой формы (в случае сокристалла с [(*n*-Bu)₄N]ClO₄ там же находятся и перхлоратные анионы), образованных мостиковыми анионами [Au(CN)₂]⁻ и октаэдрически координированными ионами соответствующих металлов, вместе составляющих единую пористую 3D-сеть кристаллов. В силу структурных особенностей, дицианоауратные мостики в данных комплексах находятся на значительном удалении друг от дру-

Химия элементоорганических соединений

га, поэтому аурофильные контакты между ними отсутствуют, однако имеется спектр других меж- и внутриионных контактов, включающий водородные связи, а также C–H \cdots π и $\pi\cdots\pi$ взаимодействия. Кристаллическая организация комплексов Ni[(*n*-Bu) $_4$ N][Au(CN) $_2$] $_3$, Mn[PPN][Au(CN) $_2$] $_3$, Fe[PPN][Au(CN) $_2$] $_3$ и Mn[(*n*-Bu) $_4$ N][Au(CN) $_2$] $_3$ ·{[(*n*-Bu) $_4$ N]ClO $_4$ } приведена рис. 7а–г соответственно.

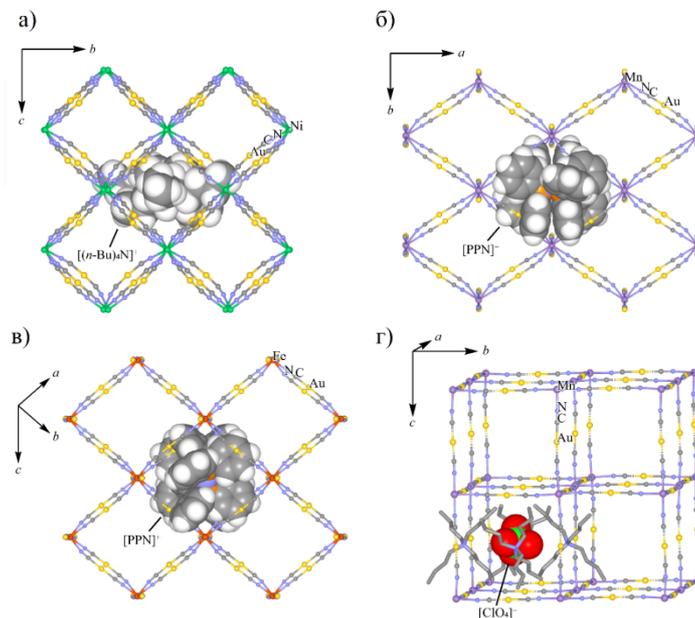


Рис. 7. Кристаллическая организация комплексов Ni[(*n*-Bu) $_4$ N][Au(CN) $_2$] $_3$ (а), Mn[PPN][Au(CN) $_2$] $_3$ (б), Fe[PPN][Au(CN) $_2$] $_3$ (в), Mn[(*n*-Bu) $_4$ N][Au(CN) $_2$] $_3$ ·{[(*n*-Bu) $_4$ N]ClO $_4$ } (г, атомы водорода не показаны)

Подобные соединения интересны не только с точки зрения их молекулярной архитектуры. Так, авторы работы [33] выяснили, что комплекс Fe[PPN][Au(CN) $_2$] $_3$ обладает спин-кроссоверным (СКО) эффектом, заключающемся в изменении спинового состояния иона металла d^4-d^7 под воздействием внешних факторов (температура, давление, свет и др.). Такие комплексы рассматриваются учеными как потенциальные молекулярные переключатели, а также устройства для записи и хранения информации [39, 40].

В свою очередь, Cu $_2$ [PPN][Au(CN) $_2$] $_5$ ·2EtOH [32] также содержит встроенные органические катионы, однако, в отличие от вышеперечисленных комплексов, не обладает непрерывной 3D-организацией и состоит из слоев, связанных друг с другом через Au $^I\cdots$ Au I -контакты длиной 3,105 Å (рис. 8). Такая структура обусловлена тем, что ионы меди(II) здесь пятикоординированы и имеют квадратно-пирамидальное окружение.

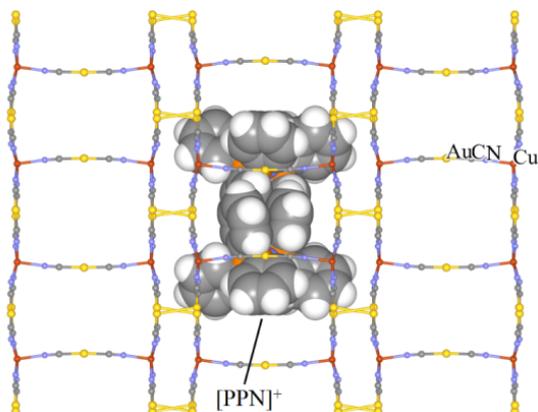
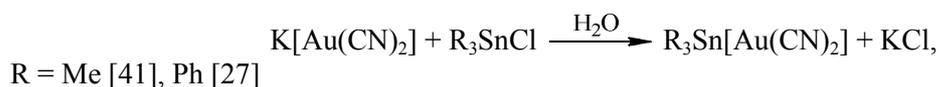
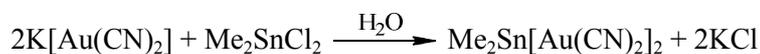
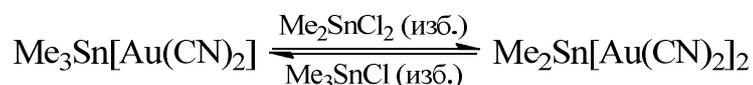


Рис. 8. Кристаллическая организация комплекса Cu $_2$ [PPN][Au(CN) $_2$] $_5$ ·2EtOH (проекция вдоль оси с; сольватные молекулы EtOH не показаны)

Здесь же стоит упомянуть дицианоуратные комплексы с оловосодержащими катионами, которые не имеют координированных электронодонорных лигандов, однако содержат ковалентно связанные органические заместители: $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [27, 41], $\text{R}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ [41], Ph [27]). Соединения были получены смешиванием $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ с соответствующим органилхлорстаннаном, как методом взаимной диффузии растворов, так и механохимическим путем в присутствии небольшого количества воды.



Авторы [41] также продемонстрировали возможность обратимого перехода от $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ к $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ в метанольном растворе, а также обнаружили у данных комплексов плеохроические и люминесцентные свойства.



По данным РСА, катионы диметилолова(IV) имеют слабоискаженную октаэдрическую координацию с аксиально расположенными CH_3 -группами. В свою очередь координационным полиэдром катионов триорганололова(IV) является тригональная бипирамида, в которой органические заместители занимают экваториальные позиции. Комплексы $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ представляют собой 3D-координационные полимеры, состоящие из взаимопроникающих цепочек $\{\text{Sn}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\}_n$, соединенных аурофильными контактами ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1)$: 3,12(1)–3,45(2) Å) в единую сеть кристалла [41]. Пространственная организация $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, напротив, сведена до 1D-полимерных цепочек, которые распространяются в одном направлении и не связаны через $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$ -контакты вследствие стерических затруднений, вызванных достаточно объемными фенильными заместителями у ионов олова [27]. Кристаллическая организация $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ представлена на рис. 9а, б.

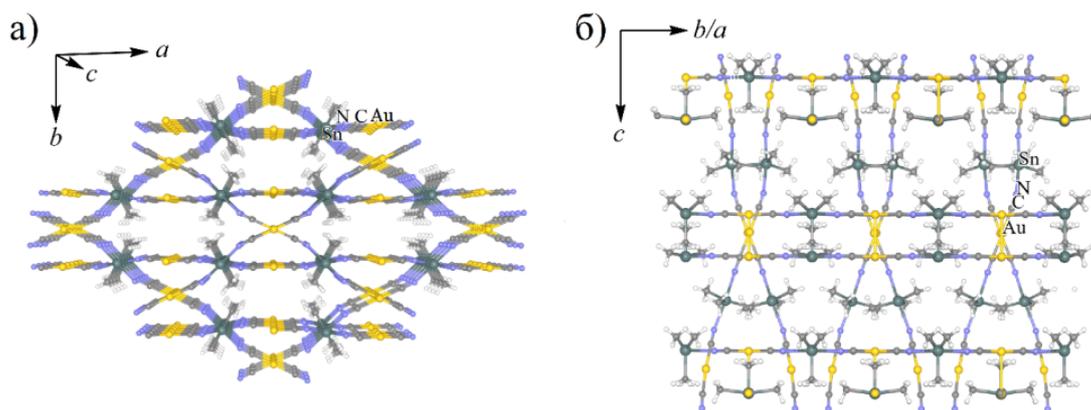
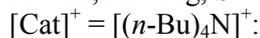
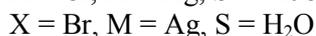
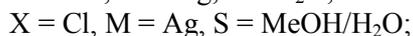
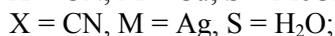
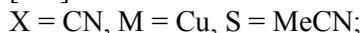
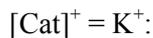
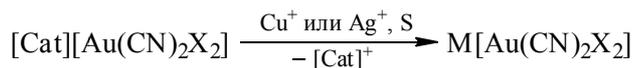
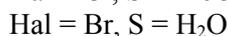
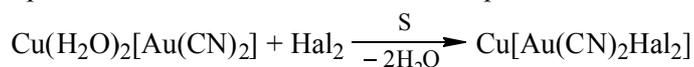


Рис. 9. Кристаллическая организация комплексов $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б)

Структурно охарактеризованные тетрациано- и дигалогендицианоуратные комплексы с металлческими катионами, не содержащими дополнительные донорные лиганды, известны для меди(I) и серебра(I): $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{CN}$, $\text{M} = \text{Cu}$, Ag ; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{M} = \text{Ag}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{M} = \text{Cu}$, Ag) [42]. Соединения были получены смешиванием растворов солей Cu^+ или Ag^+ с соответствующими растворами $[\text{Cat}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]$ в подходящих растворителях.



В работе [43] также приводится синтез производных меди(II) $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) окислительным галогенированием водосодержащего дицианоурата $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, однако подходящих для РСА кристаллов целевых комплексов авторам выделить не удалось.



По данным РСА, тетрацианоуратные производные меди(I) и серебра(I) представляют собой изоструктурные 3D-координационные полимеры, состоящие из сильно искаженных тетраэдрически координированных катионов металлов и чередующихся, перпендикулярно расположенных относительно друг друга мостиковых анионов $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ с плоско-квадратной геометрией. Соседствующие анионы расположены на значительном удалении друг от друга, поэтому значимые взаимодействия между ними отсутствуют. Серебросодержащие дихлор- и дибромдицианоуратные комплексы также являются 3D-полимерными изоморфами. Их структура построена на основе линейных цепочек $\{\text{Ag}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}(\text{Hal})_2-\text{C}\equiv\text{N}\cdot\cdot\}_n$, где каждая цепочка соединена с соседями слабыми межзонными контактами $\text{Au}-\text{Hal}\cdots\text{Ag}$ (3,03(1)–3,26(1) Å и 3,127(9)–3,15(3) Å для $\text{Hal} = \text{Cl}$ и Br соответственно) и $\text{Au}-\text{Hal}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ (3,21(1) Å и 3,57(1) Å для $\text{Hal} = \text{Cl}$ и Br соответственно). Таким образом, как серебро, так и золото в данных соединениях имеют искаженное псевдооктаэдрическое окружение. Комплекс $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ не изоморфен двум предыдущим, однако имеет аналогичную кристаллическую организацию, основанную на 1D-цепочках $\{\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}(\text{Br})_2-\text{C}\equiv\text{N}\cdot\cdot\}_n$, скрепленных через межзонные $\text{Au}-\text{Br}\cdots\text{Cu}$ (2,981(1)–3,546(1) Å) и $\text{Au}-\text{Br}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ (3,112(1)–3,413(1) Å) взаимодействия [42]. Кристаллическая организация комплексов $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$), $\text{Ag}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ представлена на рис. 10а–в.

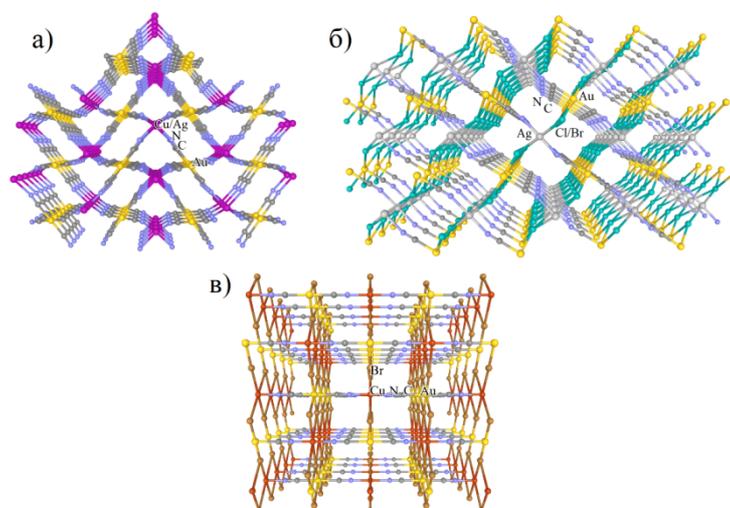
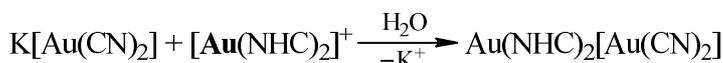
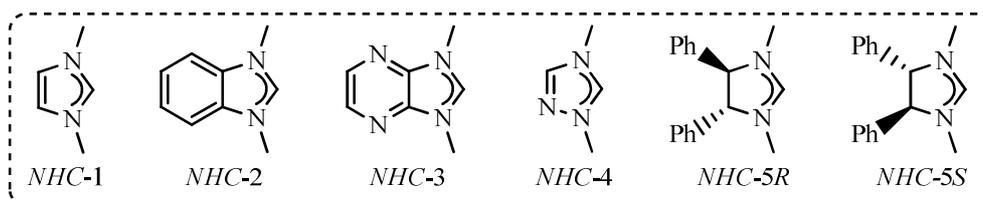
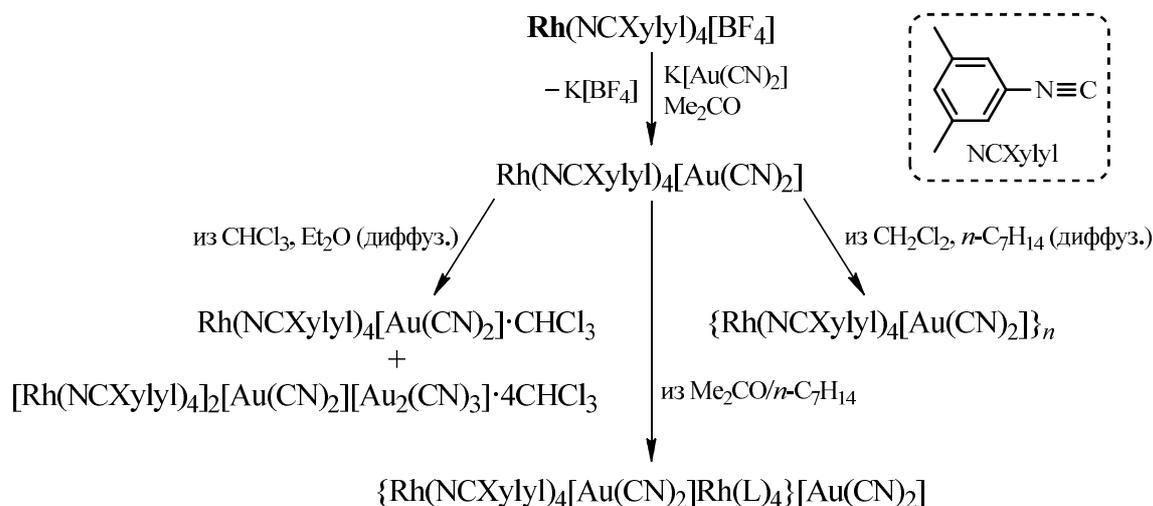


Рис. 10. Кристаллическая организация (вдоль оси а) комплексов $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) (а), $\text{Ag}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) (б) и $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (в)

Цианоауратные комплексы с катионами металлов, содержащих дополнительные электронодонорные лиганды, составляют гораздо более широкий пласт соединений, поскольку, как уже отмечалось ранее, при отсутствии специально вводимых в реакционную смесь донорных лигандов (или таковых в составе исходной металлической соли), а также в случае остаточной координационной ненасыщенности металлических центров – обычным явлением для ионов металлов является координация с молекулами используемого в реакции растворителя. Для металлических катионов в составе цианоауратов электронодонорные лиганды L представлены C- (14 группа), N-, P- (15 группа), O-, S- (16 группа) и Hal-донорными (17 группа) молекулами и ионами, различающимися как своей дентантностью, так и характером связывания (терминальные, мостиковые, хелатные). Таким образом, далее комплексы будут описываться в порядке возрастания номера группы (от 14 до 17), которой принадлежит донорный атом целевого лиганда L. Здесь же стоит отметить, что цианоаураты металлов, содержащие координированные молекулы *растворителя*, с отличной от L донорной функцией, будут рассматриваться внутри того же подраздела, что и L. Все остальные производные, включающие комплексы с гетеродонорным характером вспомогательных лигандов, будут приведены отдельно.

1.2. Комплексы с C-донорами

Комплексы с C-донорными молекулами достаточно малочисленны и представлены лишь дицианоауратными производными; в качестве C-доноров выступают изонитрилы и карбены. Методика синтеза таких соединений достаточно проста и заключается в смешивании растворов $K[Au(CN)_2]$ и солей металлов, содержащих уже координированные лиганды. Монокристаллы выращивались либо частичным испарением растворителя из растворов комплексов, либо диффузионными техниками. Так были получены дицианоаураты родия [44], платины [45] и золота [46–49], некоторые из которых удалось охарактеризовать методом РСА.



NHC = NHC-1, NHC-2 [46, 47], NHC-3 [47, 48], NHC-4 [47], NHC-5 [49]

Химия элементоорганических соединений

Структура и цвет изонитрильных комплексов дицианоаурата родия(I) [44] сильно зависят от условий кристаллизации. Так, основными продуктами при перекристаллизации из хлороформа, ацетона или дихлорметана являются кристаллы $\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ (оранжевые), $\{\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Rh}(\text{L})_4\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (синие) или $\{\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]\}_n$ (зеленые) соответственно. Различия в структуре данных соединений состоят в способе относительной упаковки катионов и анионов – от димеров катион-анион, связанных $\text{Rh}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ -контактами (рис. 11а), до бесконечных цепочек (\cdots катион-анион \cdots)_n, взаимодействия $\text{Rh}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ в которых неравноценны (рис. 11б). При перекристаллизации из хлороформа авторам также удалось выделить фиолетовые кристаллы минорного продукта $[\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4]_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}_2(\text{CN})_3] \cdot 4\text{CHCl}_3$, содержащие редкий тип анионов $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$, в которых каждое из Au-ядер также участвует в мостиковых $\text{Rh}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ -взаимодействиях (рис. 11в).

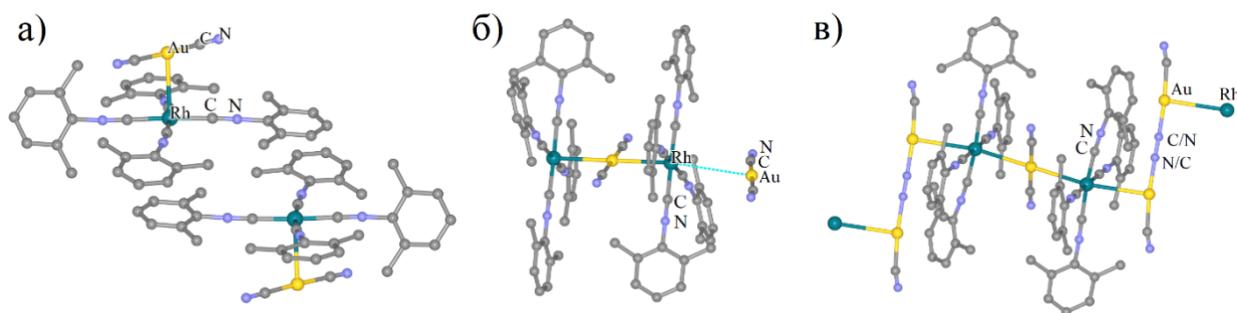


Рис. 11. Строение комплексов $\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ (а), $\{\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Rh}(\text{L})_4\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б), и $[\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4]_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}_2(\text{CN})_3] \cdot 4\text{CHCl}_3$ (в) (сольватные молекулы и водородные атомы не показаны)

Структурно описанные люминесцентные дицианоаураты золота(I) с *NHC*-лигандами имеют схожее псевдополимерное строение: линейные катионы золота(I), окруженные двумя *син*-ориентированными карбеновыми донорами, чередуются с линейными анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (рис. 12а, б). Благодаря сочетанию ауофильных (3,150–3,337 Å) и $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий (3,15–3,34 Å) ионы в кристаллах упаковываются в псевдополимерные слои [46–48]. Комбинирование анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{AuI}_2]^-$ позволило выделить изоструктурный соединению $\text{Au}(\text{NHC-2})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ комплекс $\text{Au}(\text{NHC-2})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0,5}[\text{AuI}_2]_{0,5}$ с двойственным характером эмиссии, цвет которой можно варьировать, меняя процентное соотношение источников указанных анионов при их сокристаллизации с $\text{Au}(\text{NHC-2})\text{Cl}$ [47]. В свою очередь, $\text{Au}(\text{NHC-3})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$, в зависимости от природы используемого в синтезе растворителя, был получен в виде двух полиморфных структур с отличающимся значениями торсионного угла $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{Au}-\text{Au}-\text{C}_{\text{CN}}$ (22,56° и 84,31°) и, как следствие, эмиссионными свойствами [48]. Монокристаллы комплекса $\text{Au}(\text{NHC-4})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ выделить не удалось [47].

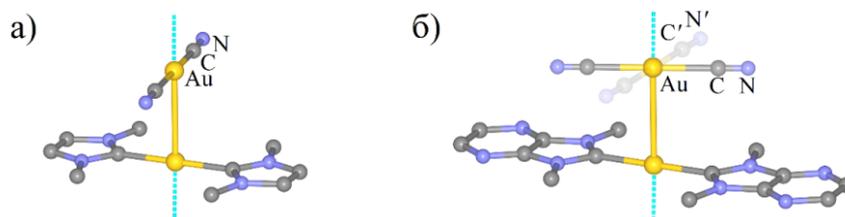


Рис. 12. Строение комплексов $\text{Au}(\text{NHC-1})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и $\text{Au}(\text{NHC-3})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б; оба полиморфа) (водородные атомы не показаны)

Стоит также отметить, что авторы работы [46] не только продемонстрировали потенциал использования подобных люминесцентных комплексов в качестве компонента для производства полимерных органических светодиодов, но и самостоятельно изготовили экспериментальное светодиодное устройство, в качестве излучающего слоя в котором использовался $\text{Au}(\text{NHC-2})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

В отличие от вышеперечисленных карбеновых комплексов, производные $\text{Au}(\text{NHC-5R/S})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ с хиральными *NHC*-лигандами не имеют полимерной структуры и состоят

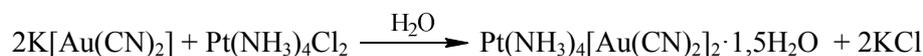
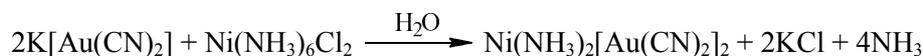
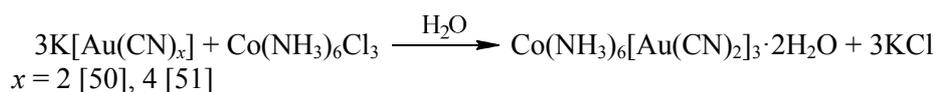
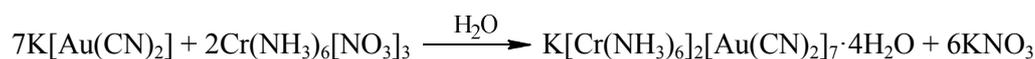
из димеров катион-анион [49]. Расстояния $Au^I \cdots Au^I$ в димерах составляет 2,998 Å (*NHC-5R*) и 3,016 Å (*NHC-4S*), что свидетельствует о сильных ауофильных взаимодействиях. Интересной особенностью данных соединений является то, что их люминесцентные свойства оказались чувствительными к механическому воздействию. Так, для измельченного порошка $Au(NHC-5R)_2[Au(CN)_2]$ фотолюминесценцию можно динамически настраивать, изменяя длину волны возбуждения: максимум излучения смещается с 440 нм до 526 нм при изменении длины волны возбуждения с 300 нм до 400 нм (чего не наблюдалось для кристаллов). Кроме того, спектр излучения также зависит и от условий обработки. Объяснением данному факту, как полагают авторы, может служить неравномерность длин $Au^I \cdots Au^I$ -контактов в димерах при быстром получении некристаллических фаз комплексов, в то время как в кристаллической фазе указанные расстояния жестко фиксируются. Такое предположение подтверждается данными как КР-спектроскопии, так и расчетных методов.

Дицианоаурат платины(II) $Pt\{C(NHMe)_2\}_4[Au(CN)_2]_2$ также не имеет псевдополимерной структуры с координационными или $Pt^{II} \cdots Au^I$ -связями [45]. Вследствие стерических затруднений у центров Pt^{2+} , создаваемых четырьмя карбеновыми лигандами, комплекс состоит из разделенных плоско-квадратных катионов $\{Pt[C(NHMe)_2]_4\}^{2+}$ и анионов $[Au(CN)_2]^-$. Таким образом, его кристаллическая организация обусловлена лишь водородными связями $C \equiv N \cdots H-N$ и $C \equiv N \cdots H-CH_2$ различной длины. Как будет показано в дальнейшем, подобная неполимерная структура свойственна большинству дицианоауратных комплексов с неметаллическими или металлониевыми катионами.

1.3. Комплексы с *N*- и *P*-донорами

Молекулы с электронодонорными атомами 15 группы составляют наиболее обширный класс вспомогательных лигандов *L* для структурно описанных цианоауратов металлов. Основная масса *N*-доноров представлена моно- и олигоядерными гетероциклическими производными, *P*-доноров – производными триорганилфосфинов.

Самым простым из *N*-донорных лигандов является аммиак. Структурно охарактеризованные цианоауратные комплексы с NH_3 известны для хрома [50], кобальта [50, 51], никеля [52] и платины [50, 52]. Такие соединения были получены смешиванием растворов солей металлов и соответствующих цианоауратов калия с последующей кристаллизацией продуктов при частичном испарении растворителя.



По данным РСА, двойная соль $K[Cr(NH_3)_6]_2[Au(CN)_2]_7 \cdot 4H_2O$ состоит из октаэдрически координированных катионов $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, некоординированных анионов $[Au(CN)_2]^-$, сольватных молекул воды и гексакоординированных катионов K^+ , образующих с частью дицианоаурат-анионов бесконечные 1D-цепочки (рис. 13а) [50]. В свою очередь, за счет ауофильных контактов ($d(Au^I \cdots Au^I)$: 3,1294(4)–3,2584(4) Å) координированные и свободные анионы образуют олигомерные *Z*-образные массивы $\{Au(CN)_2\}_7$ (рис. 13б).

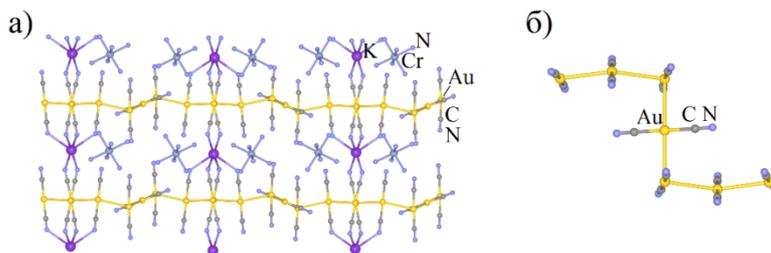


Рис. 13. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) комплекса $K[Cr(NH_3)_6][Au(CN)_2] \cdot 4H_2O$ (а) и Z-образный массив из анионов $[Au(CN)_2]^-$ в его составе (б) (сольватные молекулы и водородные атомы не показаны)

Ди- и тетрацианоауратные производные кобальта(III) $Co(NH_3)_6[Au(CN)_2]_3 \cdot 2H_2O$ [50] и $Co(NH_3)_6[Au(CN)_4]_3 \cdot 4H_2O$ [51] в силу координационной насыщенности металлических центров также состоят из разделенных в пространстве катионов и анионов. В случае Au^I-содержащего комплекса дицианоауратные анионы организованы в тримеры с помощью Au^I⋯Au^I-контактов (3,0935(4) Å). Au^{III}-производное не содержит в структуре ауорофильных взаимодействий, и тем не менее, анионы $[Au(CN)_4]^-$ связаны между собой через контакты $C \equiv N \cdots Au^{III}$ с расстояниями в пределах 3,004(6)–3,052(7) Å (рис. 14).

Диаммиачный комплекс никеля(II) $Ni(NH_3)_2[Au(CN)_2]_2$, в отличие от остальных аммиаксодержащих цианоауратных производных, является 3D-координационным полимером. Его кристаллы имеют сложную организацию, условно представленную взаимопересекающимися друг друга слоями, образованных катионами никеля и экваториально расположенными дицианоауратными анионами. Расстояния Au^I⋯Au^I между анионами из соседних слоев варьируются в интервале 3,0829(5)–3,4246(5) Å [52].

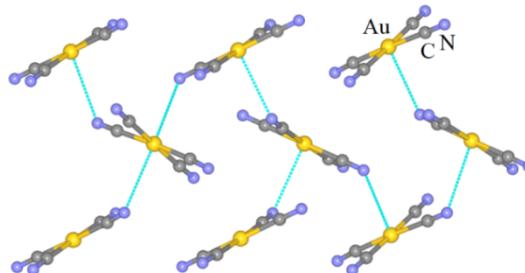


Рис. 14. $C \equiv N \cdots Au^{III}$ -контакты между анионами комплекса $Co(NH_3)_6[Au(CN)_4]_3 \cdot 4H_2O$

Аммиаксодержащие дицианоаураты платины описаны для Pt^{II} [52] и Pt^{IV} [50]. Производное платины(II) $Pt(NH_3)_4[Au(CN)_2]_2 \cdot 1,5H_2O$ [52] имеет плоско-квадратную координацию центров Pt²⁺, которые, в отличие от вышеописанного карбенового комплекса $Pt[C(NHMe)_2]_4[Au(CN)_2]_2$ [45], не имеют стерических препятствий для связывания с $[Au(CN)_2]^-$ через Pt^{II}⋯Au^I-взаимодействия. Таким образом, благодаря сочетанию в кристалле последних с ауорофильными контактами, катионы и анионы формируют зигзагообразные цепочки из ядер $\{Pt^{II} \cdots Au^I \cdots Au^I \cdots\}_n$ (рис. 15а).

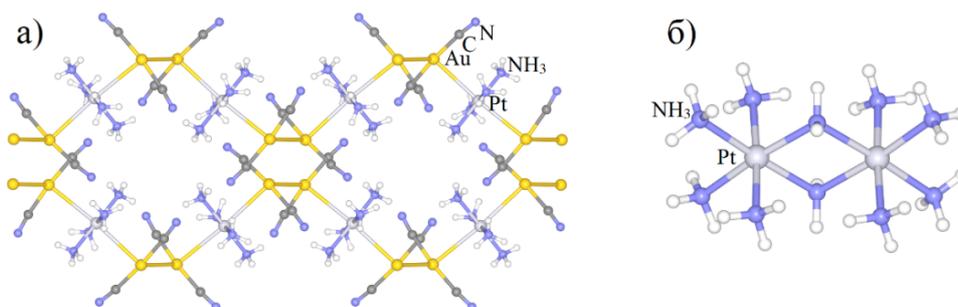


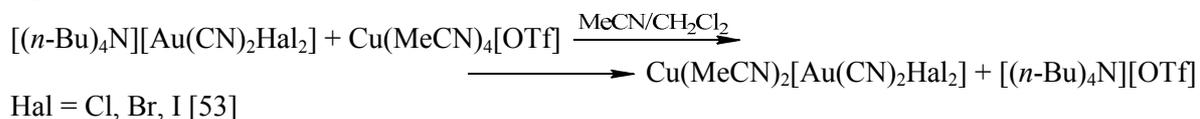
Рис. 15. Кристаллическая организация комплекса $Pt(NH_3)_4[Au(CN)_2] \cdot 1,5H_2O$ (а) (проекция вдоль оси *a*; сольватные молекулы не показаны) и строение димерного катиона $[Pt(NH_2)(NH_3)_4]_2^{6+}$ (б)

Катион производного платины(IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_6 \cdot 5,5\text{dmsO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [50] имеет более интересную структуру и, кроме координированных молекул аммиака, содержит μ^2 -мостиковые амидные группы, связывающие ядра Pt^{IV} в димеры (см. рис. 15б); расстояния $\text{H}_2\text{N}-\text{Pt}$ и $\text{Pt}^{\text{II}} \cdots \text{Pt}^{\text{II}}$ находятся в интервалах 2,039(10)–2,073(11) Å и 3,1365(7)–3,1541(6) Å соответственно. Дицианоауратные анионы, в свою очередь, присутствуют в кристалле в виде тримеров с длиной $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ -контактов от 3,1232(7) Å до 3,3107(8) Å.

Стоит отметить, что, несмотря на наличие в структурах вышеперечисленных дицианоауратов металлов с аммиачными лигандами ауروفильных взаимодействий, лишь комплекс $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ обладает люминесцентными свойствами [52].

Кроме аммиака, в качестве *N*-донорных монодентантных терминальных лигандов *L* для цианоауратов металлов известны ацетонитрил, пирролидин, пиридин (и его многочисленные производные) и некоторые другие молекулы.

Комплексы с ацетонитрилом структурно описаны на примере серии изоморфов $\text{Cu}(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), полученных добавлением $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ к $\text{Cu}(\text{MeCN})_4[\text{OTf}]$ ($\text{OTf} = \text{CF}_3\text{S}(\text{O})_2\text{O}$) в растворе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ [53]. В работе [54] также приводится синтез производного $\text{Cu}(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, однако определение его структуры не проводилось.



Комплексы состоят из тетраэдрических центров Cu^+ , соединенных $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ -анионами в бесконечные 1D-цепочки, которые контактируют друг с другом через $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$ -взаимодействия в случае $\text{Hal} = \text{Br}$ и I (рис. 16). Расстояния $\text{Br} \cdots \text{Br}$ и $\text{I} \cdots \text{I}$ составляют 3,7489(5) Å и 3,6734(5) Å соответственно, при суммах ван-дер-ваальсовых радиусов для данных пар атомов равных 3,70 Å и 3,96 Å [55]. Расстояния $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$, равные 4,1913(16) Å, слишком далеки от их суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,50 Å [55]), чтобы считаться значимыми. Авторы показали, что сила $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$ -взаимодействий оказывает ощутимое влияние на коэффициент термического расширения данных соединений, из чего следует, что анализ термического расширения веществ теоретически может применяться для обнаружения в металлоорганических координационных полимерах галоген-галогенных связей [53].

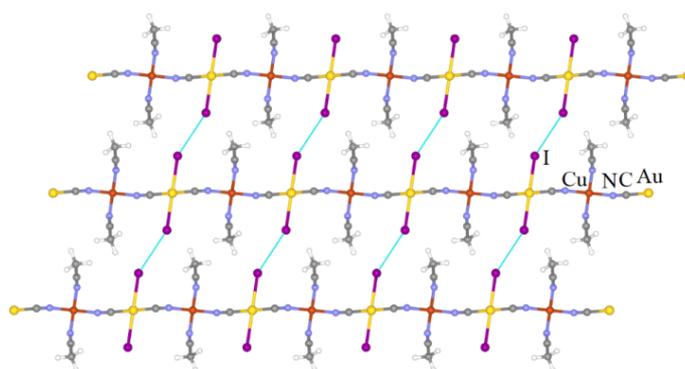
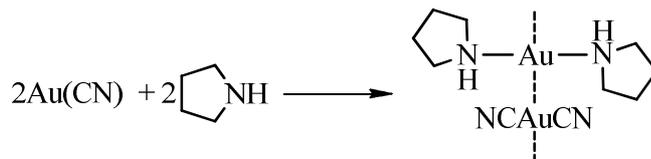
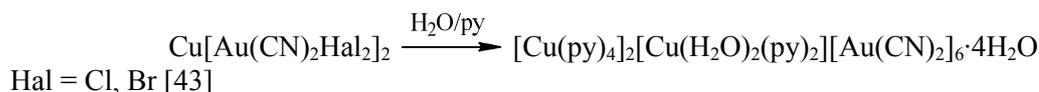
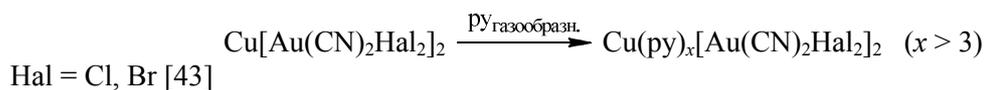
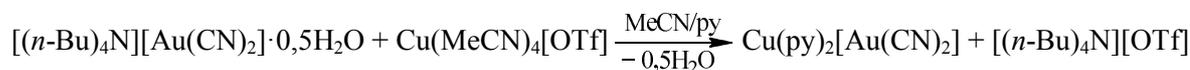
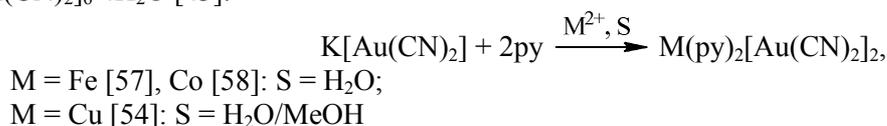


Рис. 16. Кристаллическая организация комплекса $\text{Cu}(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (проекция вдоль оси *b*)

Пирролидин-содержащий дицианоаурат золота(I) был получен как побочный продукт при синтезе цианида (пирролидин)золота(I) [56]. Его строение схоже со строением соответствующих *NHC*-содержащих комплексов, описанных выше: чередующиеся анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и катионы бис(пирролидин)золота(I) ($d(\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}) = 3,0846(2)$ Å) образуют бесконечные 1D-цепочки, связанные друг с другом с помощью межионных водородных связей.



Цианоауратные металлов с незамещенным пиридином известны для железа(II) [57], кобальта(II) [58] и меди(I, II) [43, 54, 59]. Комплексы были получены смешиванием растворов солей металлов, пиридина и соответствующих источника $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (для синтеза $\text{Co}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ использовался автоклав [58]). В работе [43] также описывается синтез $\text{Cu}(\text{py})_x[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) путем абсорбции паров пиридина сухим дигалогендицианоауратом меди(II), однако подходящих для РСА кристаллов получить таким способом не удалось. В то же время, при растворении чистого $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]_2$ в водном растворе пиридина независимо от природы галогена на выходе получали продукт восстановительного элиминирования $\text{Hal}_2 - [\text{Cu}(\text{py})_4]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [43].



Комплексы из изоструктурной серии $\text{M}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [57], Co [58], Cu [54]) представляют собой 2D-координационные полимеры, построенные из октаэдрически координированных катионов металлов и мостиковых дицианоауратных анионов, занимающих экваториальные позиции. 2D-слои в кристалле находятся достаточно далеко друг от друга, поэтому ауофильные контакты отсутствуют. Тем не менее, они соединены через $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия между ароматическими кольцами пиридина, расстояние между центрами которых для структур варьируется от 3,40 Å до 3,46 Å. Структура $\text{Cu}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ изображена на рис. 17.

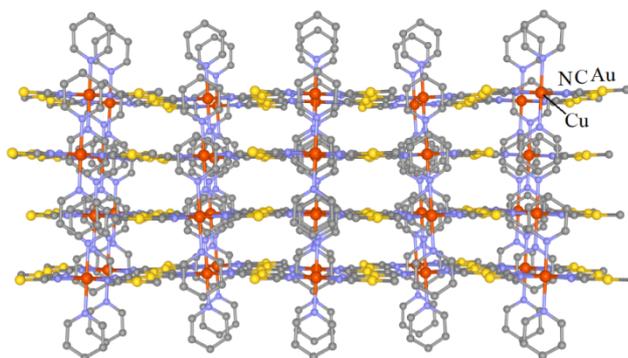


Рис. 17. Кристаллическая организация комплекса $\text{Cu}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (вид вдоль 2D-слоев, атомы водорода не показаны)

Магнитные исследования комплекса $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ показали, что он обладает СКО-свойствами, при этом изотопная замена водорода на дейтерий в пиридиновых молекулах значительно сдвигает спиновый переход в сторону более низких температур [57].

Также стоит отметить, что $\text{Cu}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ является лишь одним из целого ряда комплексов, свойства которых изучались в рамках объемной работы, посвященной сольватохромизму

дициано- и дигалогендицианоауратных соединений [43, 54, 60, 61]. В ходе данных исследований авторами было обнаружено, что изменение координационного окружения вокруг Cu^{II} -центра путем варьирования дополнительных лигандов (вода, диоксан, этиленгликоль, ДМСО, ДМФА, пиридин и др.) приводит к резкому видимому изменению цвета итогового продукта. Таким образом, $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]_2$ потенциально может использоваться для качественного определения паров летучих органических соединений в воздухе. Кроме того, авторы продемонстрировали, что природу паров можно однозначно идентифицировать путем мониторинга положения полос поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ с помощью ИК- и КР-спектроскопии, что дополнительно показывает перспективность подобной методологии для практического применения в дальнейшем [43].

Структура комплекса меди(I) $\text{Cu}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ отличается от Cu^{II} -аналогов и состоит из тетраэдрически координированных ионов Cu^+ , соединенных мостиковыми дицианоаурат-анионами в бесконечные 1D-цепочки (рис. 18). Достаточно редкой особенностью данного соединения является то, что полимерные цепочки располагаются достаточно далеко друг от друга ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}})$: $\sim 3,92 \text{ \AA}$), вследствие чего ауорофильных взаимодействий в кристалле не наблюдается. Тем не менее, комплекс все равно проявляет люминесценцию при комнатной температуре, что, по мнению авторов, может обуславливаться металл-центрированными электронными переходами [59].

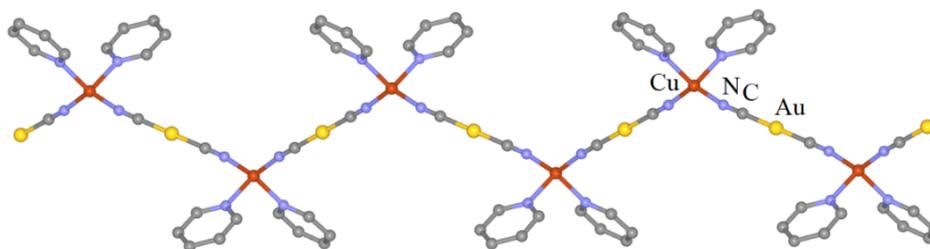


Рис. 18. Фрагмент полимерной цепочки комплекса $\text{Cu}(\text{py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (атомы водорода не показаны)

Комплекс $[\text{Cu}(\text{py})_4]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ также является координационным полимером и состоит из линейных 1D-цепочек $\{(\text{py})_4\text{Cu}\cdots\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2\}_n$, связанных друг с другом через некоординированные дицианоауратные анионы с помощью $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ -взаимодействий ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}})$: $3,2755(1)-3,2824(1) \text{ \AA}$), а также через водородные связи с молекулами сольватированной воды (рис. 19) [43].

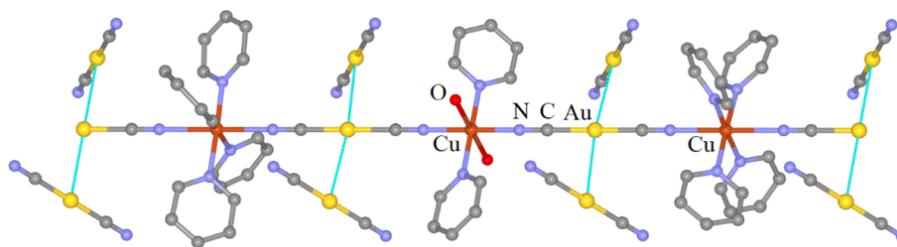


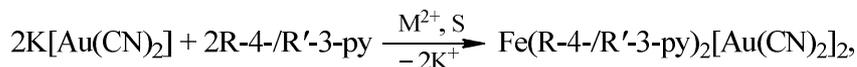
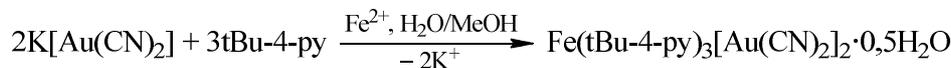
Рис. 19. Фрагмент полимерной цепочки комплекса $[\text{Cu}(\text{py})_4]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (атомы водорода не показаны)

Дицианоаураты металлов с многочисленными производными пиридина в качестве моноденантных лигандов имеют различное строение (от неполимерных до 1D-, 2D- и 3D-полимерных структур) и чаще всего содержат по две координированные на ион металла(II) молекулы L, расположенные в аксиальных положениях.

Наиболее популярным металлом, используемым в качестве катиона для данных комплексов, является железо(II), поэтому значительное количество работ посвящено СКО-эффекту [62–76]. Магнитные [58, 77–81] и эмиссионные [80, 82, 83] свойства цианоауратов некоторых других металлов также затрагивались в ряде исследований. Синтез таких соединений в кристаллическом виде ввиду их плохой растворимости обычно осуществляется с помощью диффузионных техник – в H-образных сосудах или по методу «склянка в склянке» (vial-in-vial technique). В качестве растворителей использовались вода, метанол, этанол, дихлорметан или их смеси.



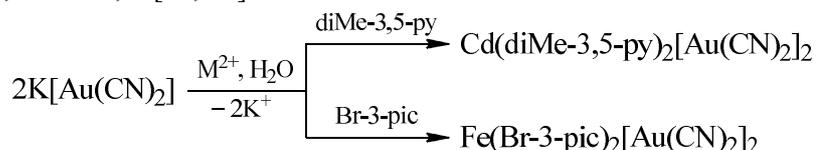
R = Me [62], 3Pen (3-пентил) [63, 64], tBu (*трет*-бутил) [65], DMAS (4'-диметиламиностильбазол), DEAS (4'-диэтиламиностильбазол) [67], Cl, Br, I [68]; R' = Ph [71], C(O)OEt [66], C(O)O(Bu-*n*) [72], C(O)O(C₆H_{13-n}) [73], CN [69, 70], F [74, 80], Cl, Br, I [75]



M = Mn, R' = F [80];

M = Co, R = C(O)Ph [58];

M = Cd, R = Et, R' = Me, F [82, 83]

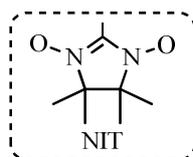
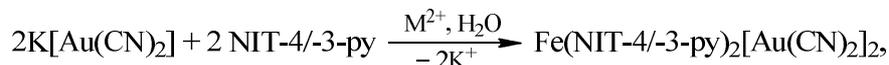


diMe-3,5-пу: M = Cd [82];

Br-3-pic (3-бром-4-пиколин): M = Fe [76]

Источником сольватных (гостевых) молекул S также может служить и исходное пиридин-производное, как, например, в случае 3Pen-4-пу [64] или I-3-пу [75]. Чтобы оценить влияние гостевого эффекта на магнитные свойства комплексов, в некоторых работах вместе с растворителем в систему намеренно вводились молекулы «гостя» (например, хлорбензол, *o*-, *m*- и *p*-дихлорбензол [63]).

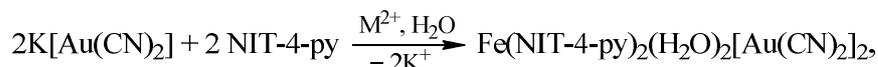
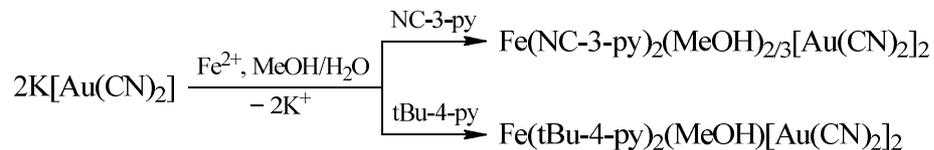
Монокристаллы продуктов также возможно (хоть и редко) получить и медленным испарением растворителя после смешивания соответствующих растворов исходных билдинг-блоков. Так, например, были синтезированы комплексы с нитроксилпиридиновыми лигандами.



NIT-4: M = Zn [79], Cd [84]

NIT-3: M = Mn, Co, Zn [81]

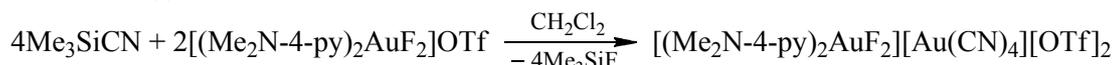
Иногда молекулы растворителя не просто сольватируются решеткой комплексов, а непосредственно внедряются в координационную сферу металлов.



M = Mn, Co [77, 78]

В свою очередь, комплекс Au(Me₂N-4-пу)₄[Au(CN)₄][OTf]₂, описанный в работе [85], был получен по реакции лигандного обмена. Авторы полагают, что итоговый продукт может образовыв-

ваться из промежуточного $[(\text{Me}_2\text{N-4-пу})_2\text{Au}(\text{CN})_2]\text{OTf}$ путем лигандного обмена между двумя эквивалентами последнего.



Неполимерные цианоаураты металлов с монодентантно-координированными производными пиридина представлены комплексами $\text{M}(\text{NIT-4-пу})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) [77, 78] и $\text{Au}(\text{Me}_2\text{N-4-пу})_4[\text{Au}(\text{CN})_4][\text{OTf}]_2$ [85]. Последний имеет чисто ионную структуру и состоит из плоско-квадратных ионов $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{N-4-пу})_4]^{3+}$ и $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, а также дополнительных анионов $[\text{OTf}]^-$ (рис. 20). В кристалле отсутствуют взаимодействия $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$, тем не менее, кислородные атомы трифлатных анионов образуют близкие контакты $\text{S}-\text{O}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$, как с Au-катионом (2,926–2,963 Å), так и Au-анионом (3,043–3,101 Å).

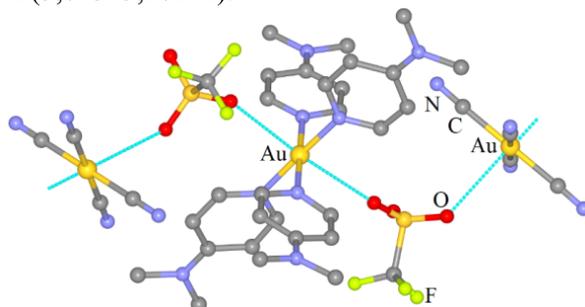


Рис. 20. Фрагмент псевдополимерной цепочки комплекса $\text{Au}(\text{Me}_2\text{N-4-пу})_4[\text{Au}(\text{CN})_4][\text{OTf}]_2$ (атомы водорода не показаны)

В изоструктурных комплексах $\text{M}(\text{NIT-4-пу})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) катионы металлов окружены двумя молекулами (NIT-4-пу), двумя молекулами воды и двумя терминальными анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Таким образом, комплексы состоят из мономеров, которые, в свою очередь, соединены друг с другом в цепочки юнитов (рис. 21) с помощью водородных связей и $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ -взаимодействий длиной 3,331–3,397 Å [77, 78].

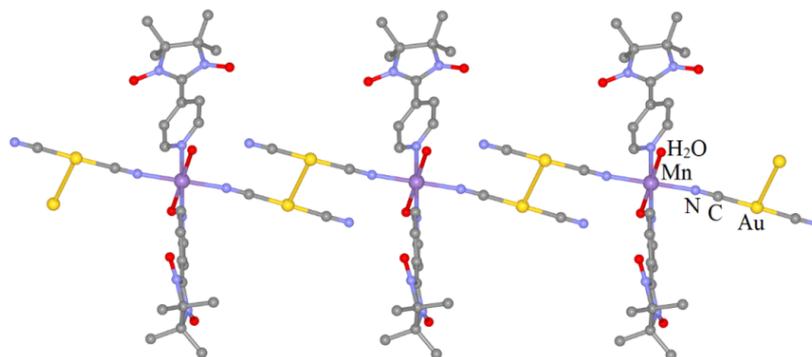


Рис. 21. Фрагмент псевдополимерной цепочки комплексов $\text{M}(\text{NIT-4-пу})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) (атомы водорода не показаны)

Производные $\text{Fe}(\text{tBu-4-пу})_3[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{tBu-4-пу})_2(\text{MeOH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [65], $\text{Cd}(\text{NIT-4-пу})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [84] и $\text{M}(\text{NIT-3-пу})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) [81] являются 1D-координационными полимерами. В комплексах 4-(*трет*-бутил)пиридиновыми лигандами каждый ион железа(II) содержит только два *транс*-расположенных мостиковых $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -аниона; четыре других позиции в октаэдрическом окружении занято тремя нейтральными лигандами (tBu-4-пу или tBu-4-пу + MeOH) и одним терминальным дицианоауратным анионом. Мостиковые и терминальные анионы участвуют в аурофильных взаимодействиях ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}})$: 3,126–3,224 Å), попарно скрепляя соседние координационные цепочки [65].

Нитроксилпиридиновые комплексы $\text{Cd}(\text{NIT-4-пу})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\text{M}(\text{NIT-3-пу})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) имеют схожую структуру (рис. 22). Несмотря на то, что все четыре дицианоауратных аниона в окружении M^{2+} являются μ_2 -мостиковыми искаженная октаэдрическая координация ка-

Химия элементоорганических соединений

тионов металлов в совокупности с углами $C\equiv N-M$ в диапазоне от 140° до 149° обуславливают лишь 1D-полимерное строение. Каждая из полимерных цепочек расположена на достаточном удалении от соседних, поэтому кристаллическая организация не содержит межцепочечных ауофильных контактов и обусловлена только водородными связями. Внутрицепочечные контакты $Au^I \cdots Au^I$ являются достаточно слабыми, их длина варьируется в пределах $3,52-3,72 \text{ \AA}$ [65, 81].

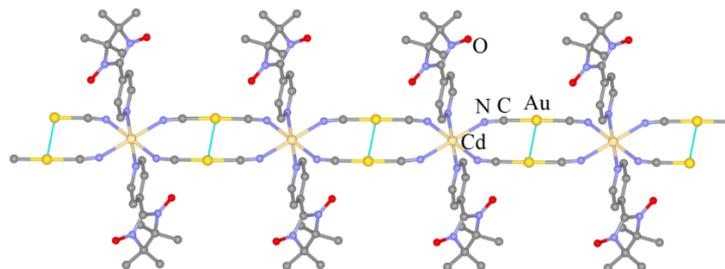


Рис. 22. Фрагмент 1D-полимерной цепочки комплекса $Cd(NIT-4-пу)_2[Au(CN)_2]_2$ (атомы водорода не показаны)

2D-координационные полимеры составляют основную массу дицианоауратных комплексов с монодентатными производными пиридина. Кристаллическая структура таких соединений состоит из 2D-слоев, построенных на основе октаэдрически координированных катионов металлов M^{2+} , экваториальные положения которых заняты четырьмя μ^2 -мостиковыми анионами $[Au(CN)_2]^-$, а аксиальные – двумя ру-содержащими лигандами L. При этом полимерные слои могут быть как попарно связаны между собой с помощью ауофильных взаимодействий, так и находиться на значительном удалении друг от друга. К последним можно отнести $M(L)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Fe$, $L = DEAS$ [67], $Ph-3-пу$ [71], $(n-C_6H_{13})O(O)C-3-пу$ [73], $NC-3-пу$ (условно α -полиморф) [70]; $M = Zn$, $L = NIT-4-пу$ [79]), $Fe(3Pen-4-пу)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot S$ ($S =$ хлорбензол, o -дихлорбензол, m -дихлорбензол, n -дихлорбензол ($p-C_6H_4Cl_2$) [63], $3Pen-4-пу$ [64]) и $Fe(NC-3-пу)_2(MeOH)_{2/3}[Au(CN)_2]_2$ [69]. На рис. 23 изображена кристаллическая организация комплекса $Fe(3Pen-4-пу)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot (p-C_6H_4Cl_2)$ (рис. 23а) и фрагмент 2D-слоя комплекса $Zn(NIT-4-пу)_2[Au(CN)_2]_2$ (рис. 23б).

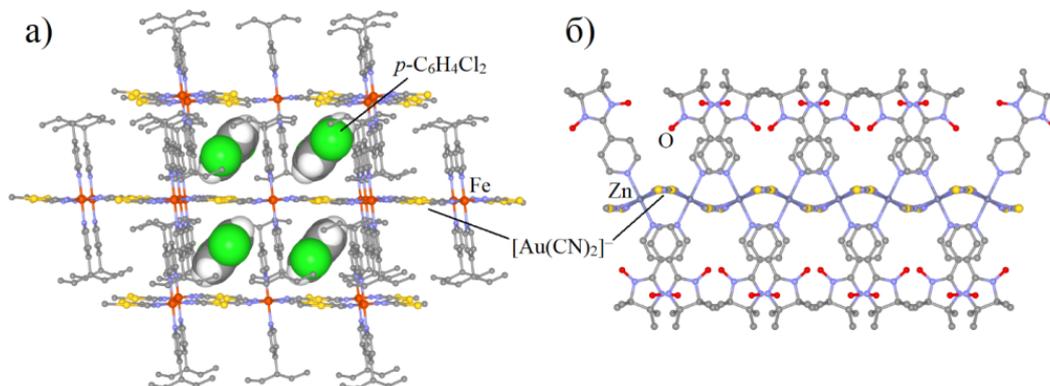


Рис. 23. Кристаллическая организация (вдоль оси b) комплекса $Fe(3Pen-4-пу)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot (p-C_6H_4Cl_2)$ (а) и фрагмент 2D-слоя комплекса $Zn(NIT-4-пу)_2[Au(CN)_2]_2$ (атомы водорода показаны только для $p-C_6H_4Cl_2$)

Бислойное кристаллическое строение с ауофильными контактами характерно для комплексов $M(L)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Mn$, $L = F-3-пу$ [80]; $M = Fe$, $L = Me-4-пу$ [62], $Hal-4-пу$ (Cl , Br , I) [68], $NC-3-пу$ (условно β -полиморф) [69], $EtO(O)C-3-пу$ [66], $(n-Bu)O(O)C-3-пу$ [72], $Hal-3-пу$ ($Hal = F$, Cl , Br , I) [74, 80]; $M = Co$, $L = Ph(O)C-4-пу$ [58]; $M = Cd$, $L = Me-3-пу$ [83], $F-3-пу$ [82]) и $Fe(I-3-пу)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,5(I-3-пу)$ [75]. К этой же группе можно отнести дицианоаураты, содержащие ди-замещенные пиридиновые молекулы: $Cd(diMe-3,5-пу)_2[Au(CN)_2]_2$ [82] и $Fe(Br-3-pic)_2[Au(CN)_2]_2$ [76]. Расстояния $Au^I \cdots Au^I$ в указанных комплексах находятся в интервале $3,061-3,226 \text{ \AA}$. В кристаллах комплексов с хлор-, бром- и иодсодержащими пиридиновыми лигандами присутствуют также межслойные контакты $Hal \cdots Hal$ и/или $Hal \cdots Au^I$, длины которых близки к удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусам атомов галогенов или суммам ван-дер-ваальсовых радиусов атомов

галогенов и золота соответственно. Структура комплексов $\text{Fe}(\text{Br-3-pic})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\text{Fe}(\text{Ph}(\text{O})\text{C-4-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ представлена на рис. 24а, б).

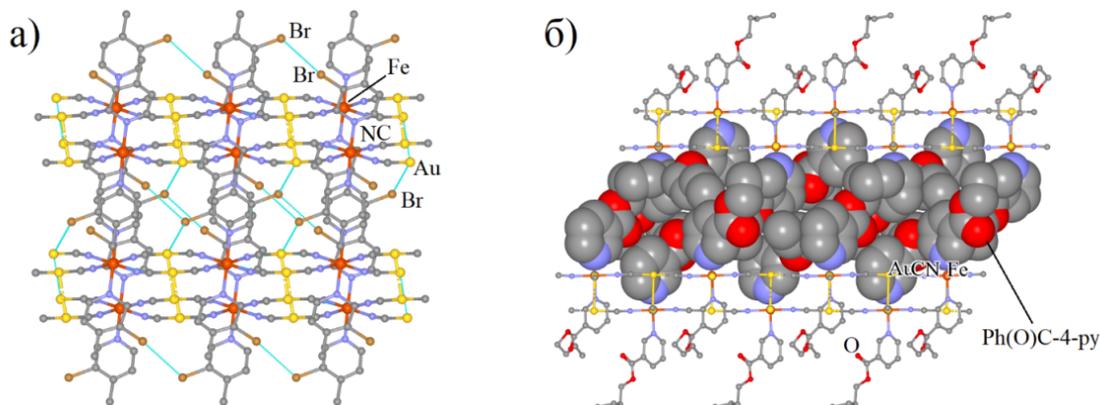


Рис. 24. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплексов $\text{Fe}(\text{Br-3-pic})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и $\text{Fe}(\text{Ph}(\text{O})\text{C-4-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (б) (атомы водорода не показаны)

Отдельно стоит рассмотреть строение комплекса $\text{Fe}(\text{tBu-4-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [65], который имеет несколько отличную от остальных 2D-полимерную структуру. Его 2D-полимерные слои можно представить в виде дважды скрепленных друг с другом через μ^2 -дицианоауратные мостики цепей, которые построены из сегментов $\{\text{Cu}_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_4\}$ (рис. 25а, б). Такая организация обуславливается тем, что часть $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионов, связанных с катионами железа(II), координируется на ядра металла под углами CNFe от 145° до 153° . Указанные сегменты цепей также дополнительно связаны с соединительными нитями через аурофильные контакты с длиной $3,251 \text{ \AA}$.

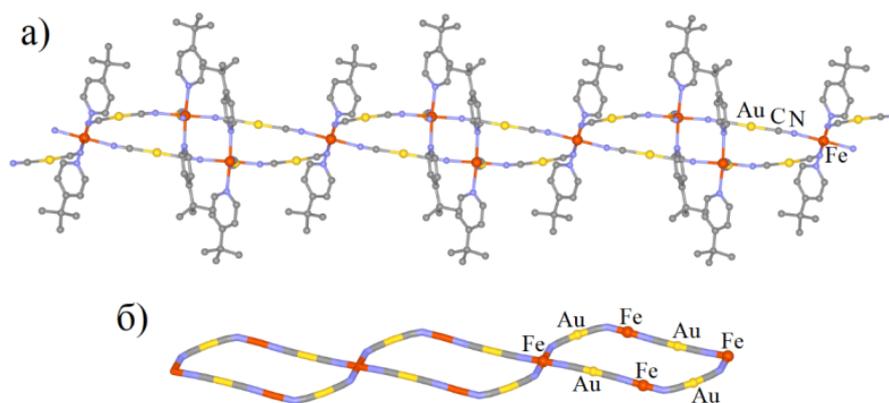


Рис. 25. Фрагмент 2D-слоя комплекса $\text{Fe}(\text{tBu-4-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$: проекция вдоль оси *a* (а) и упрощенный вид сегментов $\{\text{Cu}_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_4\}$ (б) (атомы водорода не показаны)

Дицианоаураты $\text{Cd}(\text{Et-4-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [82] и $\text{Fe}(\text{NC-3-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ [70], в отличие от остальных, имеют 3D-полимерную структуру. В кристалле 4-этилпиридинового производного присутствуют два типа ионов Cd^{2+} : первый тип окружен двумя молекулами 4-этилпиридина в *транс*-положениях (*транс*- Cd^{2+}), второй тип – в *цис*-положениях (*цис*- Cd^{2+}) (рис. 26а). Ионы *цис*- и *транс*- Cd^{2+} с помощью μ^2 -мостиковых анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ образуют линейные массивы вдоль кристаллографических осей *b* и *c* соответственно (рис. 26б). Будучи соединенными друг с другом, *транс*- и *цис*-ионы Cd^{2+} при чередовании формируют изогнутую цепочку в направлении оси *c*. Таким образом, вместе данные полимерные цепи образуют двойную взаимопроникающую трехмерную сетчатую структуру, поддерживаемую $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -взаимодействиями (рис. 26в) длиной в интервале $3,0941(5) - 3,2467(5) \text{ \AA}$ и водородными связями [82].

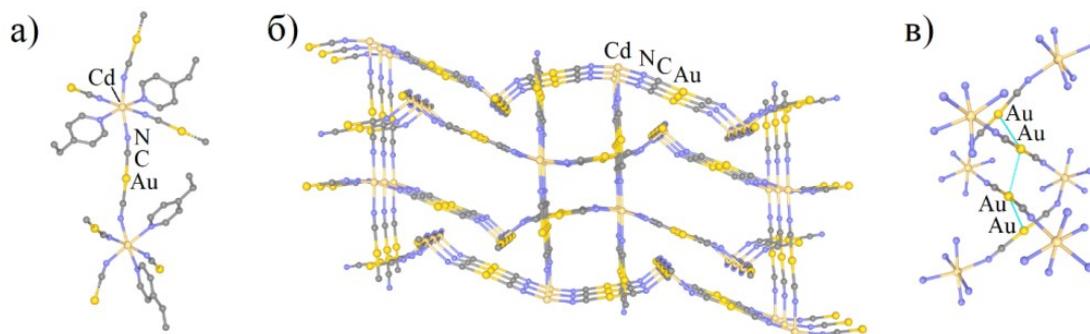


Рис. 26. Строение комплекса $\text{Cd}(\text{Et-4-пу})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) (атомы водорода не показаны); кристаллическая организация (вдоль оси *b*) трехмерной сети $\text{Cd}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б) и тетрамерные контакты $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ (в)

В комплексе $\text{Fe}(\text{NC-3-пу})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ линейные мостиковые анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и ионы железа(II) образуют трижды взаимопроникающие трехмерные сети $\{\text{Fe}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_n$ с топологией оксида ниобия(II) [86]. Ближайшее сближение между 3D-сетками соответствует контактам $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ (3,3952(17)–3,4212(13) Å), определяющим поперечные тригональные каналы, идущие вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 27). Чередование последних обуславливает формирование больших шестиугольных каналов, частично заполненных лигандами CN-3-пу и неупорядоченными молекулами воды [70].

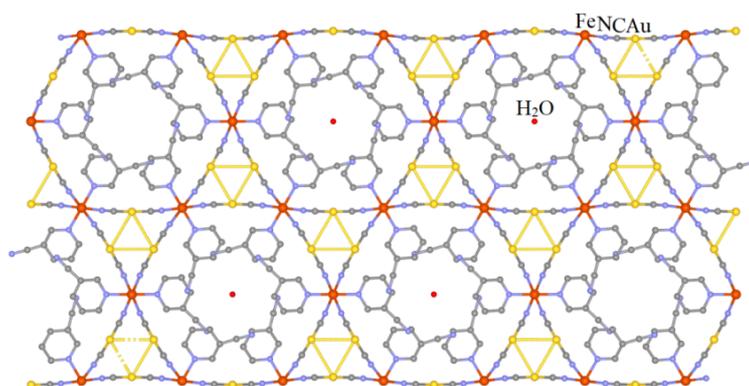
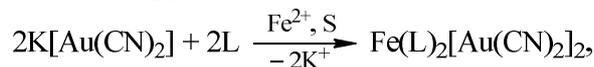


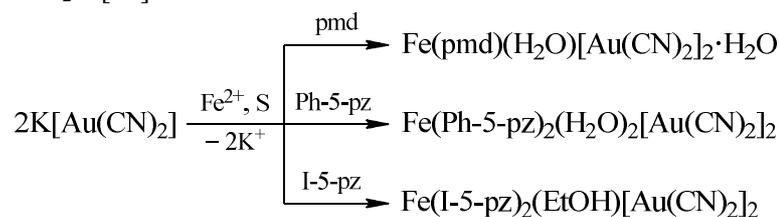
Рис. 27. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *c*) комплекса $\text{Fe}(\text{NC-3-пу})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (атомы водорода не показаны)

В качестве терминальных монодентатных *N*-доноров для металлов в цианоауратных комплексах способны также выступать изохиолин (isoq) [70] и некоторые производные диазабензола: пиримидин (pmd) [87], 4-метилпиримидин (Me-4-pmd) [88], 5-фенилпиразин (Ph-5-pz) [89] и 5-иодпиразин (I-5-pz) [90]. Соединения с пиримидиновыми донорами были получены простым смешиванием растворов исходных реагентов, в то время как дицианоаураты с пиразиновыми лигандами – диффузионным путем. Для комплексов с isoq, pmd и Me-4-pmd были изучены их магнитные свойства, в том числе СКО-эффект [87, 88].



L = isoq, S = $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ [91];

L = Me-4-pmd, S = H_2O [88]



S = H_2O (pmd) [87], $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (Ph-5-pz) [89], $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (I-5-pz) [90]

Комплексы являются координационными полимерами, однако различаются по степени мерности. Так, $\text{Fe}(\text{Ph-5-pz})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\text{Fe}(\text{I-5-pz})_2(\text{EtOH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ имеют 1D-полимерное строение. В первом случае оно обусловлено тем, что четыре из шести координационных вакансий у ионов железа(II) занято немостиковыми пиразиновыми и аква-лигандами; лишь два оставшихся занимают мостиковые $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионы. Образующиеся, таким образом, линейные цепи чередуются с некоординированными дицианоауратными анионами через водородные связи и слабые $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -контакты длиной 3,566(2) Å (рис. 28а) [89]. В случае $\text{Fe}(\text{I-5-pz})_2(\text{EtOH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ один из трех *ос*-координированных $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионов у ядер Fe^{2+} является терминальным и попарно связывает соседние 1D-полимерные цепочки с помощью более значимых аурофильных контактов ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,163(5)$ Å). В свою очередь, двойные цепи сообщаются друг с другом через $\text{I} \cdots \text{I}$ - и $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия между 5-идопиразиновыми лигандами ($d(\text{I} \cdots \text{I}) = 3,878(6)$ Å; $d(\pi \cdots \pi) = 3,38$ Å, между плоскостями ароматических колец) (рис. 28б) [90].

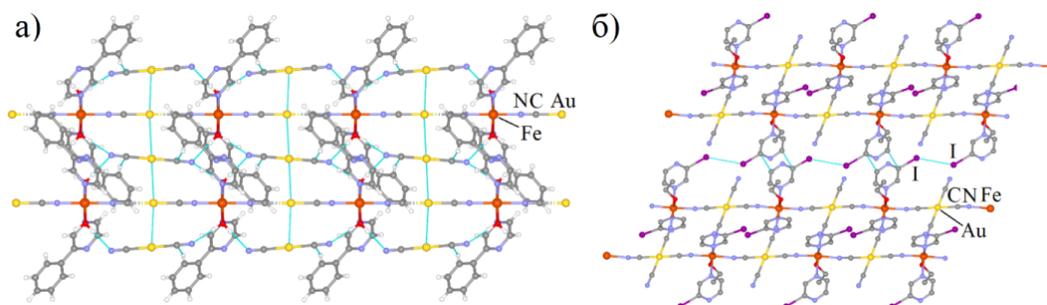


Рис. 28. 1D-цепочки комплекса $\text{Fe}(\text{Ph-5-pz})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и две сдвоенные 1D-цепочки комплекса $\text{Fe}(\text{I-5-pz})_2(\text{EtOH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (б; атомы водорода не показаны)

Структура $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L} = \text{isoq}$ и Me-4-pmd) представлена парными 2D-полимерными слоями ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: 2,9985(5) Å (*isoq*), 3,094 Å (*Me-4-pmd*)), состоящими из ядер железа(II), аксиальные положения которых заняты изохинолиновыми или 4-метилпиридиновыми лигандами соответственно, а экваториальные – μ^2 -мостиковыми дицианоаурат-анионами [88, 91]. Данный тип структур уже рассматривался выше.

Комплекс $\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в отличие от вышеописанных соединений, имеет 3D-полимерную структуру и состоит из двух типов ядер железа(II) (условно $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$), четыре экваториальные позиции которых заняты цианидными атомами азота анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, а аксиальные – двумя лигандами *pmd* ($\text{Fe}(1)$) или двумя молекулами воды ($\text{Fe}(2)$). Мостиковые дицианоаурат-ионы связывают ядра $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$, образуя $\{\text{Fe}(1)\text{-NC-Au-CN-Fe}(2)\text{-NC-Au-CN}\}_n$ фрагменты, которые соединяются в трехмерную сетку, напоминающую структуру CdSO_4 (рис. 29) [86]. Итоговая организация кристалла комплекса состоит из таких взаимопроникающих сеток, связанных за счет аурофильных взаимодействий ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: 3,2545(3)–3,3257(4) Å) и различных водородных связей [87].

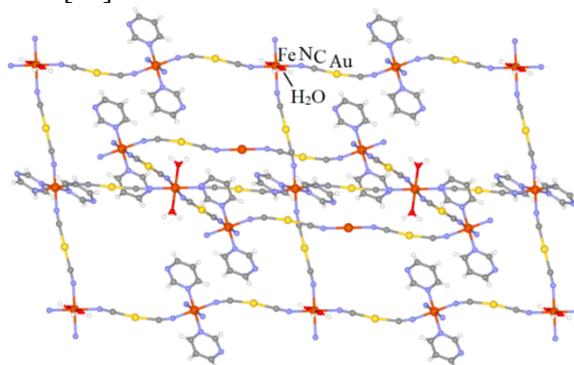
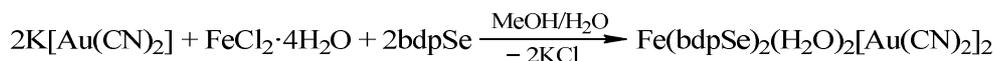


Рис. 29. Фрагмент трехмерной сетки комплекса $\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сольватные молекулы не показаны)

Еще одним интересным монодентантным лигандом является *бис*(3,5-диметил-1*H*-пиразол-4-ил)селенид (*bdpSe*). Кристаллы комплекса $\text{Fe}(\text{bdpSe})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ с ним были получены

Химия элементоорганических соединений

смешиванием водно-спиртовых растворов соответствующих билдинг-блоков с последующим медленным испарением растворителей [92].



Формально bdpSe является мультидентантным лигандом, однако в данном случае в координации на катионы железа(II) участвует только один азотный атом молекулы; четыре других места у ядра металла заняты двумя молекулами воды и двумя мостиковыми дицианоаурат-ионами (часть анионов находится в свободном виде). Таким образом, комплекс является 1D-координационным полимером, кристаллическая организация которого очень схожа с вышеописанным $\text{Fe}(\text{Ph-5-pz})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, но содержит дополнительные N–H···π-контакты (рис. 30). Кратчайшие Au^I···Au^I-контакты имеют длину 3,783 Å и могут быть обозначены как довольно слабые взаимодействия [92].

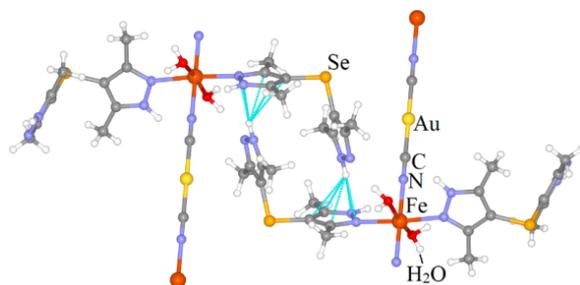
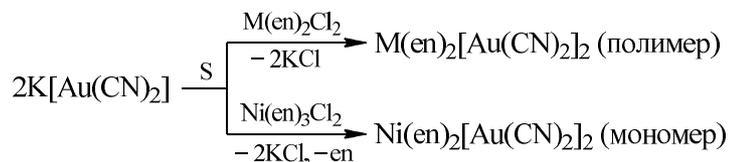


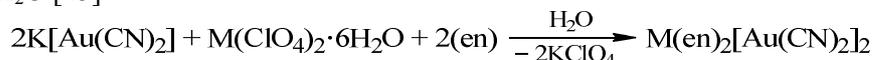
Рис. 30. N–H···π-контакты между полимерными цепочками в комплексе $\text{Fe}(\text{bdpSe})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Дианоураты металлов с хелатными N-донорами различной дентантности, как алифатической, так и ароматической природы, также описаны на множестве примеров. Одним из наиболее простых бидентантных хелантов является этилендиамин (en). Комплексы с ним описаны для дицианоауратов никеля(II) [93], платины(II) [45], меди(II) [94–96], цинка(II) [95, 96] и свинца(II) [97], тетрацианоауратов никеля(II) [51, 98] и меди(II) [98], а также дибромдицианоаурата никеля(II) [99] и получены смешиванием соответствующих билдинг-блоков в подходящих растворителях.

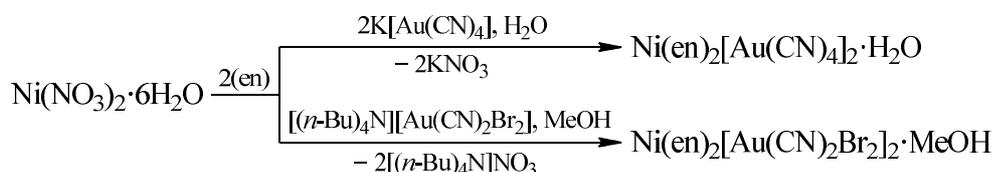
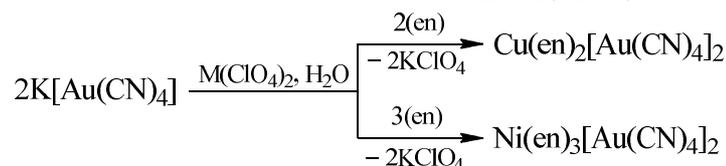
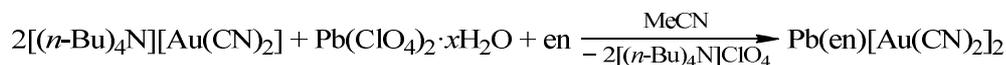


M = Ni, S = H₂O/ацетон [93];

M = Pt, S = H₂O [45]



M = Cu [94, 96], Zn [95, 96]



Согласно данным РСА, этилендиамин предпочтительно координируется с ионами металлов в соотношении 2:1, занимая экваториальные позиции, в то время как аксиальные обычно заняты CN-группами дицианоурат-анионов. Характер связывания последних может быть как терминальным, так и мостиковым. Так, изоструктурная серия комплексов $M(en)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Ni$ [93], Cu [94], Zn [96]) представлена 1D-координационными полимерами, один из $[Au(CN)_2]^-$ -анионов в которых выполняет роль мостикового N-донорного лиганда, в то время как второй соединяет 1D-цепи в псевдополимерные слои с помощью аурофильных контактов $Au^I \cdots Au^I$ в интервале от 3,1405(2) Å до 3,262(10) Å (рис. 31). В работах [95, 96] рассматриваются люминесцентные и магнитные свойства дицианоуратов меди(II) и цинка(II), координированных с этилендиамином.

В работе [93] для никеля описывается также мономерная форма комплекса $Ni(en)_2[Au(CN)_2]_2$, в которой оба типа дицианоуратных анионов участвуют в координации на ион Ni^{2+} , таким образом, являясь терминальными лигандами. В кристалле данного соединения также присутствуют аурофильные взаимодействия ($d(Au^I \cdots Au^I) = 3,2844(13)$ Å), связывающие мономеры в зигзагообразные цепи.

Иной тип взаимной организации дицианоуратных анионов с ионами металла представлен в комплексе $Pt(en)_2[Au(CN)_2]_2$. В данном случае $[Au(CN)_2]^-$ -ионы не координируются на платину через цианогруппы, а участвуют в $Pt^{II} \cdots Au^I$ -взаимодействиях ($d(Pt^{II} \cdots Au^I) = 3,1799(3)$ Å), образуя линейные цепочки ядер $\{Pt^{II} \cdots Au^I\}_n$ [45].

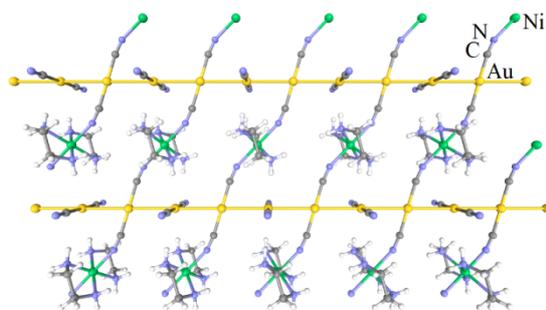


Рис. 31. Фрагмент псевдополимерного слоя $Ni(en)_2[Au(CN)_2]_2$

В дицианоуратном производном свинца(II) $Pb(en)[Au(CN)_2]_2$ ион Pb^{2+} координирован только с одной молекулой этилендиамина. По данным РСА, Pb-центры имеют КЧ равное 5 и несимметричные координационные полиэдры (рис. 32а, б): длины двух связей $Pb-N_{en}$ и трех $Pb-N_{CN}$ колеблются в пределах 2,123(7)–2,488(9) Å и 2,624(8)–3,035(9) Å соответственно. В кристалле комплекса также присутствуют $Au^I \cdots Au^I$ - ($d(Au^I \cdots Au^I)$: 3,2495(7)–3,3798(7) Å) и редкие $Pb^{II} \cdots Au^I$ -взаимодействия ($d(Pb^{II} \cdots Au^I)$: 3,5494(5) Å). На основании данных со спектров люминесценции и MAS ЯМР ^{207}Pb , а также результатов теоретических расчетов, авторы предполагают, что наличие $Pb^{II} \cdots Au^I$ -взаимодействий, как и асимметричность координационных полиэдров свинца(II), является следствием относительно высокой основности en-лигандов, влияние которых повышает степень sр-гибридизации (стереохимической активности) неподеленной электронной пары Pb(II) [97].

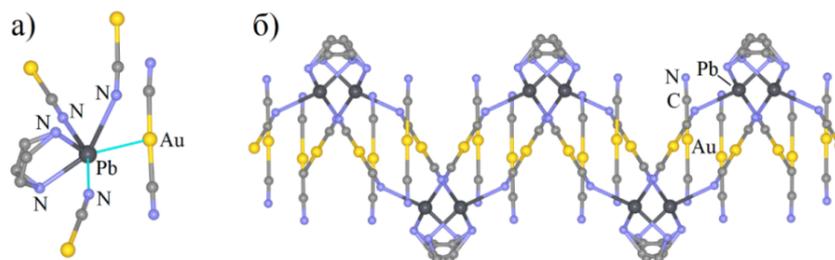


Рис. 32. Окружение ионов Pb^{2+} (а) и полимерные цепочки в комплексе $Pb(en)[Au(CN)_2]_2$ (б) (молекулы этилендиамина разупорядочены; атомы водорода не показаны)

Тетрациано- и дибромдицианоуратные комплексы металлов с этилендиамином представлены не только в виде мономеров и координационных полимеров, но и в виде чисто ионных структур. Так, в $Ni(en)_3[Au(CN)_4]_2$ все координационные места ионов никеля(II) заняты тремя молеку-

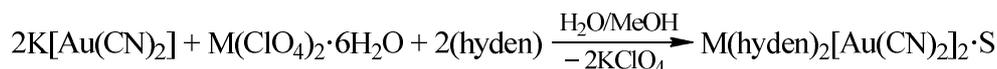
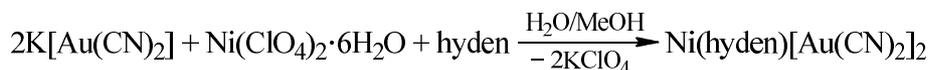
Химия элементоорганических соединений

лами этилендиамина, поэтому тетрацианоауратные анионы не участвуют в координации с катионом металла. В свою очередь, они образуют псевдополимерные 1D-цепочки с помощью межанионных контактов $C\equiv N\cdots Au^{III}$ длиной 3,056(5)–3,082(5) Å [51].

Комплексы $Ni(en)_2[Au(CN)_4]_2\cdot H_2O$ и $Cu(en)_2[Au(CN)_4]_2$ имеют мономерное строение, где октаэдрически координированные ионы никеля(II) или меди(II) заняты атомами азота этилендиамина в экваториальных положениях и атомами азота тетрацианоауратных анионов в аксиальных положениях. Однако, несмотря на сходный мономерный характер организации ионов, только в медьсодержащем комплексе присутствуют $C\equiv N\cdots Au^{III}$ -взаимодействия ($d(C\equiv N\cdots Au^{III}) = 3,035(8)$ Å); в никелевом аналоге таких контактов не наблюдается [98].

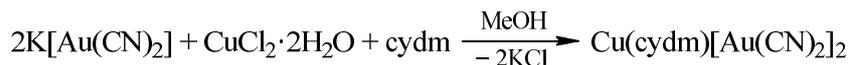
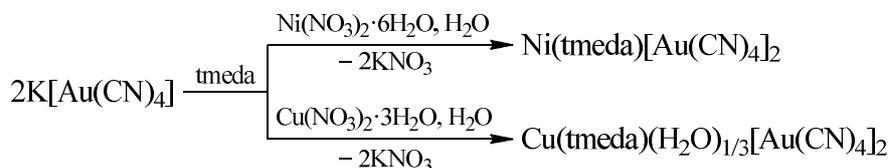
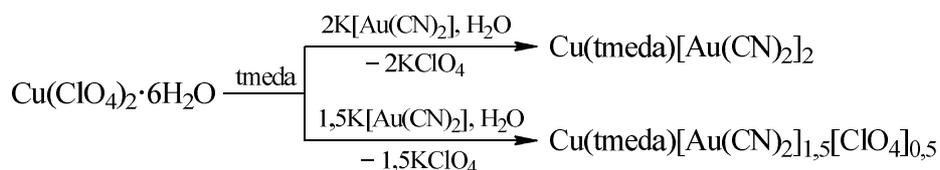
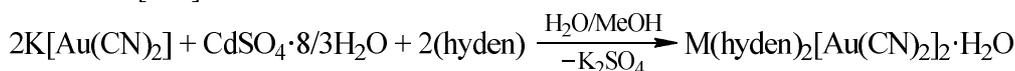
Дибромдицианоаурат никеля(II) $Ni(en)_2[Au(CN)_2Br_2]\cdot 3MeOH$, в свою очередь, является координационным полимером, 1D-цепочки $\{(en)_2Ni-N\equiv C-Au(Br)_2-C\equiv N\cdots\}_n$ в котором чередуются с цепочками из некоординированных анионов $[Au(CN)_2Br_2]^-$, связанных друг с другом галогенными взаимодействиями $Br\cdots Br$ ($d(Br\cdots Br) = 3,583(3)$ Å). Авторы также установили [99], что данный комплекс проявляет достаточно высокую двулучепреломляющую активность с показателем Δn равным 0,131(3), что сравнимо со значением Δn для кальцита, коммерческого стандарта (0,172 [100]).

Ди- и тетрацианоауратные комплексы с *N*-замещенными производными этилендиамина, (*N*-(2-гидроксиэтил)- (hyden) [101], *N,N*-диметил- (dmeda) [98] и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин (tmeda) [94, 102, 103]), а также *N,N'*-диметил-1,2-циклогексендиамином (cydm) [104] синтезировались аналогично вышеописанным соединениям.



M = Ni, Zn: S = H₂O [101];

M = Cu: S = MeOH [101]



Дицианоауратные комплексы $M(\text{hyden})_2[Au(CN)_2]_2\cdot S$ (M = Cu, S = MeOH; M = Zn, Cd, S = H₂O) были структурно охарактеризованы методом РСА. Соединения имеют схожее строение и состоят из разнонаправленных бесконечных 1D-цепочек $\{(\text{hyden})_2M-N\equiv C-Au-C\equiv N\cdots\}_n$, связанных друг с другом аурофильными контактами ($d(Au^I\cdots Au^I)$: 3,149(2)–3,193(3) Å) в единую 3D-сеть кристалла. Координация молекул *N*-(2-гидроксиэтил)этилендиамина на ионы металлов при этом осуществляется только через атомы азота [101].

Важно отметить, что комплексы с *huden*-лигандом обладают большим потенциалом в качестве противоопухолевых агентов. Согласно результатам биологических исследований *in vitro* соединения проявляют высокую апоптотическую активность, а также ведут себя как потенциальные антимагистатические и антимиграционные агенты против клеток линии HeLa [101].

Полная функционализация одного из атомов азота в этилендиамине так же не оказывает значительного эффекта на структуру цианоуратных комплексов. Так, строение $\text{Cu}(\text{dmeda})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ не сильно отличается от аналогичных *en*-содержащих комплексов: октаэдрическое окружение катионов меди(II) с азотными атомами тетрацианоурат-анионов в аксиальных положениях. Единственное значимое отличие заключается в конфигурации мостиковых $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ -ионов – в данном комплексе анионы координируются на медные центры *цис*-расположенными цианидными группами. Свободные тетрацианоуратные анионы, в свою очередь, участвуют друг с другом в $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ -взаимодействиях ($d(\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}) = 2,963(13) \text{ \AA}$) [98].

Структура цианоуратных комплексов с *tmeda* и *cydm* отличается значительно. Так, ионы Cu^{2+} в охарактеризованных методом PCA дицианоуратах меди(II) $\text{Cu}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [102] и $\text{Cu}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_2]_{1,5}[\text{ClO}_4]_{0,5}$ [94] принимают квадратно-пирамидальную координацию и связаны лишь с одной молекулой вспомогательного лиганда. Три координационных места заняты дицианоуратными анионами. В случае $\text{Cu}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ два из них являются мостиковыми, в то время как третий – терминальным. Кристаллическая организация комплекса представлена зигзагообразными 1D-цепями, связанными аурофильными контактами с расстояниями $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$ равными 3,3450(10) и 3,5378(8) \AA (рис. 33а) [102]. В свою очередь, в $\text{Cu}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_2]_{1,5}[\text{ClO}_4]_{0,5}$ все три координированных дицианоуратных аниона являются мостиковыми и вместе с медными центрами образуют попарно взаимопроникающие слои ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1)$: 3,4018(7)–3,5949(8) \AA). Такие парные слои суммарной толщиной $\sim 16 \text{ \AA}$ разделены между собой некоординированными $[\text{ClO}_4]^-$ -анионами (рис. 33б) [94].

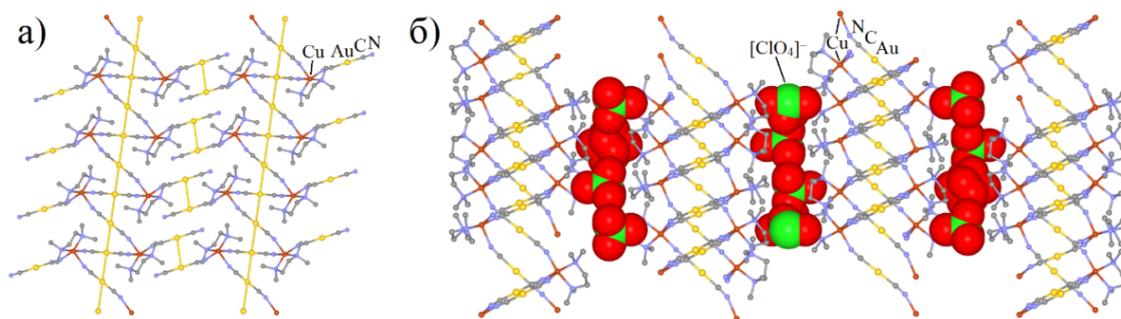


Рис. 33. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплексов $\text{Cu}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и $\text{Cu}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_2]_{1,5}[\text{ClO}_4]_{0,5}$ (б) (атомы водорода не показаны)

Дицианоурат меди(II) с энантиоцистым (1*R*,2*R*)-*N,N'*-диметил-1,2-циклогексендиамином $\text{Cu}(\text{cydm})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ также имеет полимерную структуру и основан на зигзагообразных 1D-цепочках из квадратно-пирамидально координированных катионов Cu^{2+} , соединенных двумя мостиковыми анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (третий является терминальным лигандом). Цепочки удерживаются друг с другом за счет взаимодействий $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$ (3,2799(13) \AA) между мостиковыми и терминальными дицианоурат-ионами, создавая общий 2D-массив (рис. 34) [104].

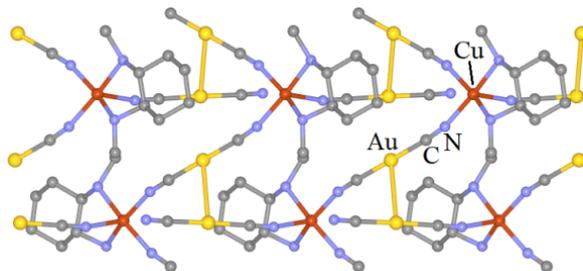


Рис. 34. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *c*) комплекса $\text{Cu}(\text{cydm})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (атомы водорода не показаны)

Химия элементоорганических соединений

Тетрацианоауратные аналоги с лигандом *tmeda* структурно описаны на примере $\text{Ni}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ и $\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{H}_2\text{O})_{1/3}[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ [103]. Структура никельсодержащего комплекса достаточно проста и представляет собой складчатые слои из октаэдрически координированных катионов Ni^{2+} и мостиковых анионов $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$. Слои располагаются достаточно близко друг к другу и удерживаются вместе за счет $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ -контактов длиной от 2,889(6) Å до 3,008(6) Å.

В свою очередь, Cu^{II} -аналог имеет гораздо более сложную организацию. На рис. 35 представлен единичный кольцевой фрагмент структуры. Все октаэдрические центры Cu^{2+} в нем координированы с одной молекулой *tmeda* и имеют в окружении три (одно свободное место занято молекулой H_2O) или четыре атома азота цианогрупп. Данный кольцевой фрагмент повторяется в двух направлениях таким образом, что создает масштабный складчатый 2D-массив. В то же время, каждое из макроколец имеет достаточно пространства внутри для проникновения через его центр другого кольца. В итоге, общую топологию комплекса можно рассматривать как две параллельные взаимопроникающие складчатые 2D-сети. Связывание единичных 2D-слоев друг с другом происходит за счет серии $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ -контактов в интервале 2,764(13)–3,070(14) Å; кроме того, в кристалле присутствуют некоординированные анионы $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, образующие с помощью $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ -взаимодействий длиной 3,107(7) Å псевдополимерные цепочки, которые дополнительно связывают взаимопроникающие 2D-слои в единую структуру. Здесь же стоит отметить значительное влияние ян-теллеровского эффекта на ионы Cu^{2+} : длина аксиальных связей $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ варьируется от 2,421(12) Å до 2,88(1) Å. В случае последних можно говорить лишь как о достаточно слабых взаимодействиях [103].

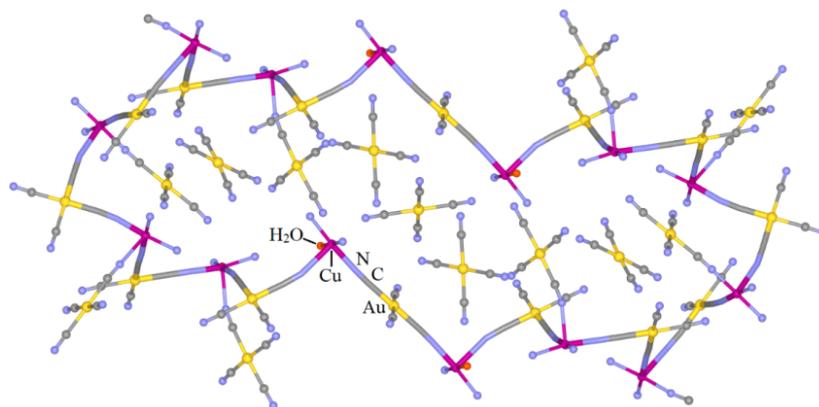
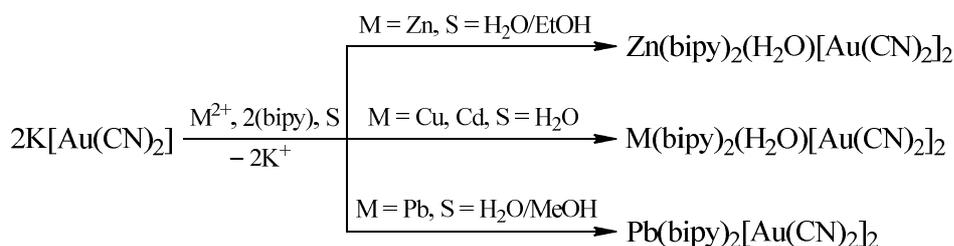
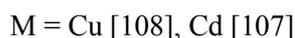
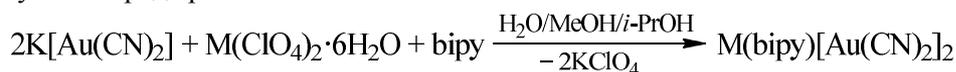
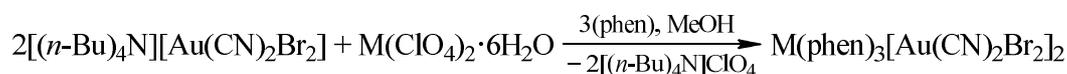
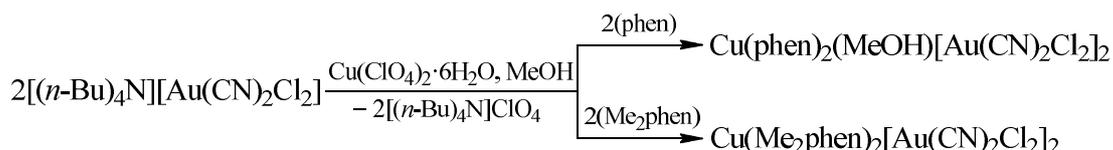
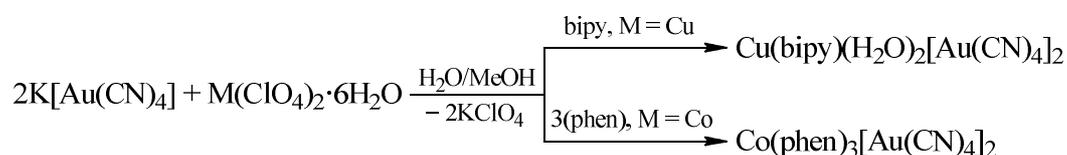
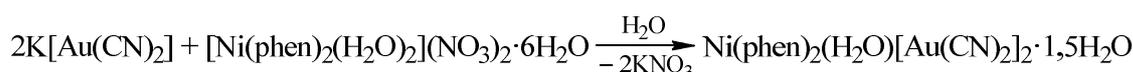
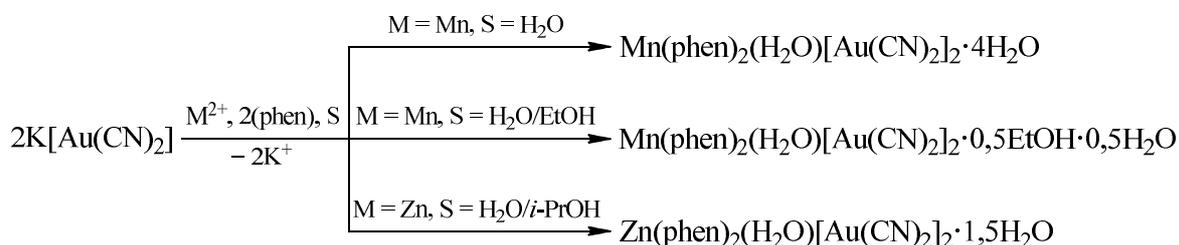
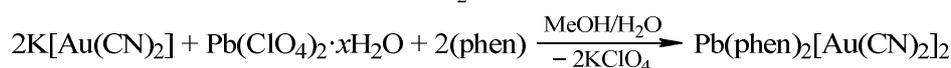
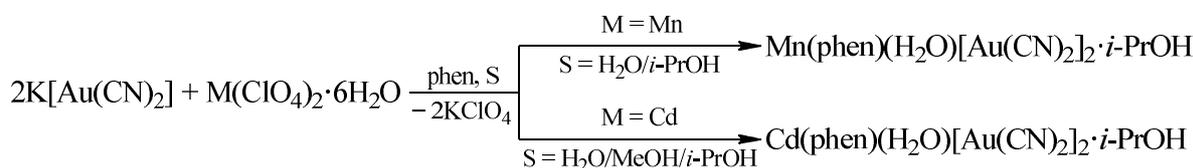
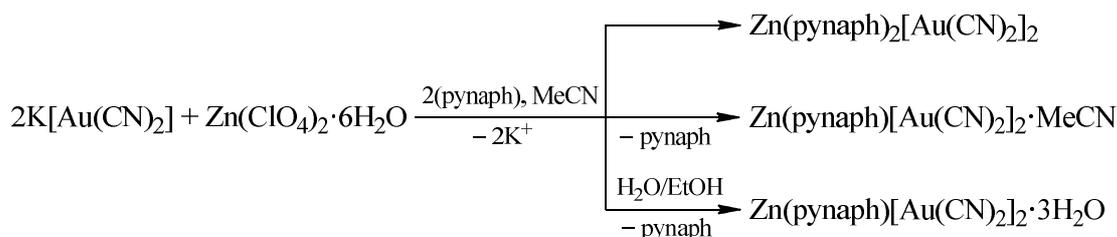
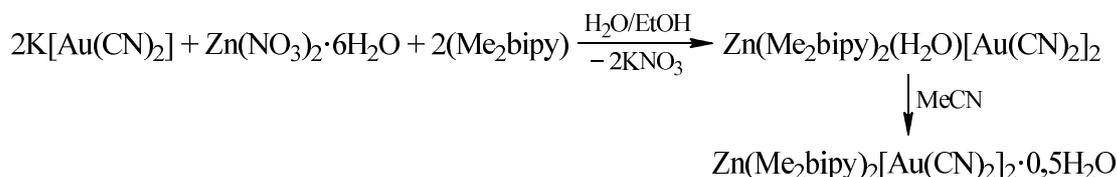
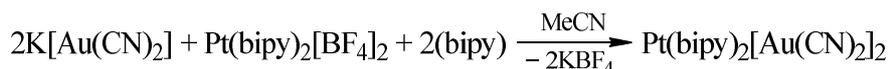


Рис. 35. Кольцевой фрагмент полимерной структуры $\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{H}_2\text{O})_{1/3}[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$

Среди бидентантных *N*-хелантов ароматической природы для цианоауратных комплексов особой популярностью пользуются 2,2'-бипиридил (*bipy*), 1,10-фенантролин (*phen*) и их производные (5,5'-диметил-2,2'-бипиридил (Me_2bipy), 2-(2'-пиридил)-1,8-нафтиридин (*runaph*), 2,9-диметил-1,10-фенантролин (Me_2phen)). Известные комплексы с данными лигандами были получены смешиванием растворов целевых билдинг-блоков в подходящих растворителях или диффузионным путем. Магнитные [98] и люминесцентные свойства [97, 105–107] некоторых из них также были изучены в ряде работ.





M = Fe, Ni [99]

Химия элементоорганических соединений

Большая часть описанных комплексов с бипиридилными и фенантролиновыми производными не является координационными полимерами – координационные места у ионов металлов обычно заняты одним или несколькими лигандами L, молекулами растворителя и/или терминальными цианоауратными ионами. Так, дицианоаураты $M(L)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Cu$: $L = bipy$ [108]; $M = Zn$: $L = pynaph$ [109]), $Zn(Me_2bipy)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,5H_2O$, $Zn(pynaph)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot 3H_2O$ [109], $M(L)_2(H_2O)[Au(CN)_2]_2$ ($L = bipy$: $M = Cu$ [108], Zn [109], Cd [110]; $L = Me_2bipy$, $M = Zn$ [109]) и $M(phen)_2(H_2O)[Au(CN)_2]_2 \cdot S$ ($M = Mn$: $S = 0,5EtOH \cdot 0,5H_2O$ [105], $4H_2O$ [110]; $M = Ni$, [106], Zn [111]; $S = 1,5H_2O$) имеют только один координированный на катион металла $[Au(CN)_2]^-$ -анион, который является терминальным лигандом (производное $Zn(Me_2bipy)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,5H_2O$ содержит два терминальных аниона). В структурах данных комплексов также присутствуют свободные дицианоауратные ионы, которые связаны с координированными через $Au^I \cdots Au^I$ -контакты с длинами в интервале 3,1009(5)–3,6257(4) Å; исключение составляет структура $Zn(Me_2bipy)_2(H_2O)[Au(CN)_2]_2$, вовсе не содержащая подобных контактов. Общую кристаллическую организацию комплексов дополняют множественные межионные водородные связи и $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия между ароматическими кольцами лигандов.

Также стоит отметить, что часть из указанных соединений с помощью ауروفильных взаимодействий образует псевдоолигомерные и -полимерные цепочки ионов, как, например, комплексы $Cu(bipy)_2[Au(CN)_2]_2$, $Zn(Me_2bipy)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,5H_2O$ (рис. 36а) и $Mn(phen)_2(H_2O)[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,5EtOH \cdot 0,5H_2O$ (рис. 36б). Сюда же можно отнести и $Pt(bipy)_2[Au(CN)_2]_2$ [112], который, в отличие от остальных, имеет только некоординированные цианоауратные анионы, образующие с катионами $[Pt(bipy)_2]^{2+}$ зигзагообразные цепочки с $Pt^{II} \cdots Au^I$ - и $Au^I \cdots Au^I$ -контактами ($d(Pt^{II} \cdots Au^I) = 3,1735(6)$ Å; $d(Au^I \cdots Au^I) = 3,5978(9)$ Å) (рис. 36в).

Координационные полимеры на базе дицианоауратов металлов с бипиридилными и фенантролиновыми лигандами L имеют 1D-, 2D- или 3D-организацию. 1D-цепочечным строением обладают $Pb(bipy)_2[Au(CN)_2]_2$ [97], $Zn(pynaph)[Au(CN)_2]_2 \cdot MeCN$ [109] и $M(phen)(H_2O)[Au(CN)_2]_2 \cdot (i-PrOH)$ ($M = Mn$ [111], Cd [107]).

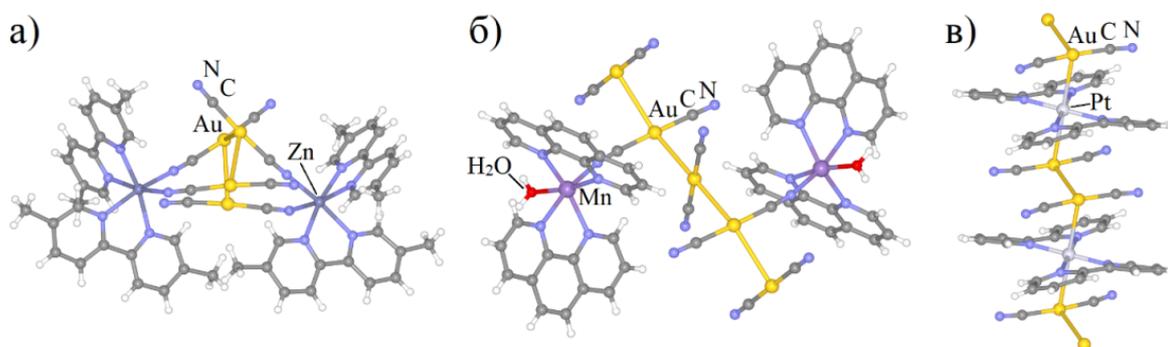


Рис. 36. Псевдополимерные цепочки в кристаллах комплексов $Zn(Me_2bipy)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,5H_2O$ (а), $Mn(phen)_2(H_2O)[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,5EtOH \cdot 0,5H_2O$ (б) и $Pt(bipy)_2[Au(CN)_2]_2$ (в) (сольватные молекулы не показаны)

Комплекс $Pb(bipy)_2[Au(CN)_2]_2$ состоит из октакоординированных ионов Pb^{2+} с искаженной квадратной антипризматической геометрией окружения, представленного двумя $bipy$ -лигандами и двумя парами μ^2 -мостиковых дицианоауратных анионов ($d(Au^I \cdots Au^I) = 3,5925(11)$ Å). Таким образом, формируются зигзагообразные цепи, связанные через водородные контакты и $\pi \cdots \pi$ -контакты бипиридилных колец ($d(\pi \cdots \pi) = 3,45$ Å, между плоскостями $bipy$) (рис. 37а) [97].

В соединении $Zn(pynaph)[Au(CN)_2]_2 \cdot MeCN$ ядра цинка(II) имеют тригонально-бипирамидальную координацию и окружены одним $pynaph$ -лигандом и тремя $[Au(CN)_2]^-$ -ионами, один из которых является терминальным. Организация кристалла комплекса представлена 1D-цепочками зигзагообразной формы, которые плотно упакованы друг с другом с помощью ауروفильных ($d(Au^I \cdots Au^I) = 3,207(3)$ Å) и $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий ($d(\pi \cdots \pi) = 3,38$ Å, между плоскостями $pynaph$) (рис. 37б) [109].

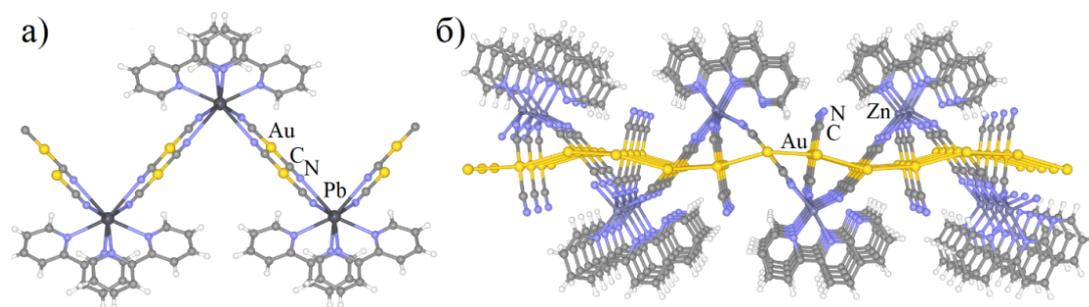


Рис. 37. Фрагменты полимерных цепочек комплексов $\text{Pb}(\text{bipy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и $\text{Zn}(\text{рупарф})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{MeCN}$ (б) (сольватные молекулы не показаны)

1D-полимерные цепочки изоструктурных комплексов $\text{M}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot (i\text{-PrOH})$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$), в свою очередь, имеют более линейное строение и состоят из октаэдрически координированных катионов соответствующих металлов, окруженных молекулами phen, H_2O , двумя мостиковыми и одним терминальным анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. С помощью аурофильных контактов двух типов ($d(\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I)$: 3,169–3,415 Å) образующиеся, таким образом, цепочки объединяются в тетрамерные ансамбли, разделенные сольватированными молекулами изопропилового спирта (рис. 38) [107, 111].

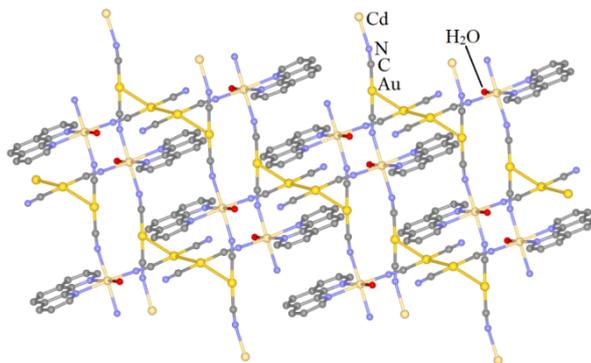


Рис. 38. Полимерные цепочки комплекса $\text{Cd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot (i\text{-PrOH})$, связанные аурофильными контактами (сольватные молекулы и водородные атомы не показаны)

В 2D-полимерном дицианоаурате свинца(II) с 1,10-фенантролиновым лигандом $\text{Pb}(\text{phen})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, в отличие от ep- и bipy-содержащих аналогов, ионы Pb^{2+} имеют наименее стереохимически активную неподеленную электронную пару и, как следствие, наиболее симметричный координационный полиэдр, состоящий из атомов азота двух phen-лигандов и четырех μ^2 -мостиковых $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионов. Двумерная организация кристалла формируется за счет того, что каждый из дицианоауратных мостиков соединяет два разных Pb-центра (рис. 39). Ближайшие расстояния $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ при этом равны 3,7081(7) Å, что скорее говорит об отсутствии металлофильных взаимодействий, что также подтверждается характером спектра люминесценции комплекса [97].

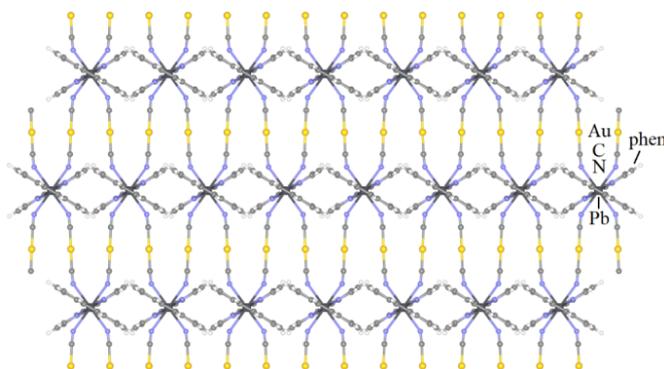


Рис. 39. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси c) комплекса $\text{Pb}(\text{phen})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

$\text{Cd}(\text{bipy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ представляет собой взаимопроникающую трехмерную сеть, подобную кварцу, состоящую из узловых гексакоординированных катионов Cd^{2+} , каждый из которых окружен молекулой 2,2'-бипиридила и четырьмя μ^2 -мостиковыми дицианоауратными анионами (рис. 40). Особенностью данной структуры является полное отсутствие ауорофильных взаимодействий (кратчайшее расстояние $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ в структуре составляет 4,086 Å), таким образом, трехмерная организация кристалла поддерживается только водородными связями [107].

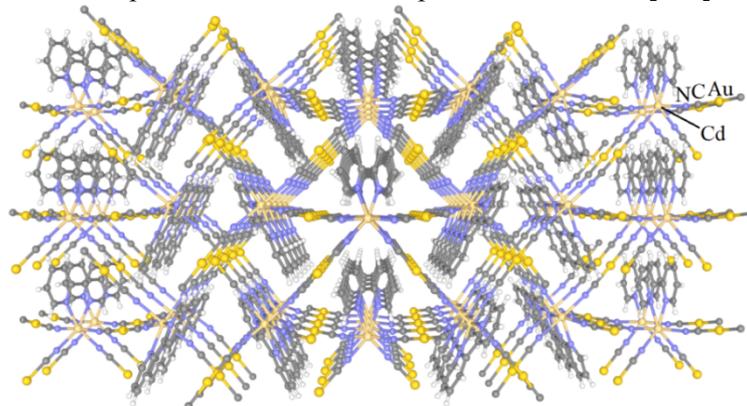


Рис. 40. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *c*) комплекса $\text{Cd}(\text{bipy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Тетрацианоауратные и дигалогендицианоауратные комплексы с бипиридилными и фенантролиновыми лигандами были структурно описаны на примере $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ [98], $\text{Co}(\text{phen})_3[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ [51], $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{MeOH})[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{Me}_2\text{phen})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ [113] и $\text{M}(\text{phen})_3[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) [99], из которых только первый является координационным полимером (его строение представлено на рис. 41а). Согласно данным РСА, кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ основана на одномерных «перекрестных» цепочках, в которых каждый $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ -анион связан с четырьмя центрами Cu^{2+} . Оставшиеся координационные места катионов меди(II) заняты молекулами 2,2'-бипиридила и воды, что ограничивает рост цепи в плоскости. В свою очередь, некоординированные тетрацианоаурат-ионы, разделяющие полимерные цепочки, укладываются в тримерные ассоциаты с помощью контактов $\text{C}\equiv\text{N} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ длиной 3,052(9) Å (рис. 41б).

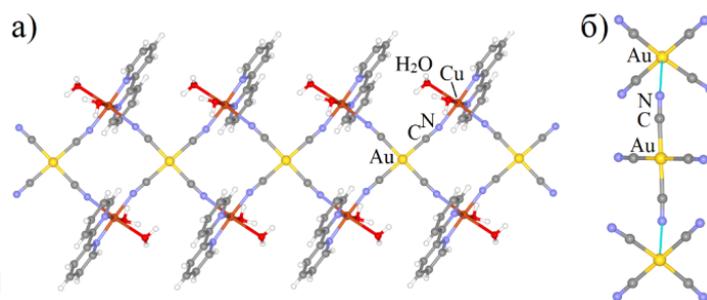


Рис. 41. Фрагмент полимерной цепочки комплекса $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ (а) и контакты $\text{C}\equiv\text{N} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ в кристалле (б)

Соединения $\text{M}(\text{phen})_3[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{M} = \text{Co}$ [51]; $\text{X} = \text{Br}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ [99]) по понятным причинам не содержат координированных анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$. Тем не менее, в кристаллах изоструктурных дибромдицианоауратов железа(II) и никеля(II), наряду с водородными связями, присутствуют галоген-галогенные связи $\text{Br} \cdots \text{Br}$ ($d(\text{Br} \cdots \text{Br}): 3,612(2) - 3,631(3)$ Å), попарно связывающие свободные анионы.

В дихлордицианоауратных производных $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{MeOH})[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (рис. 42а) и $\text{Cu}(\text{Me}_2\text{phen})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (рис. 42б) катионы меди(II) имеют тригонально-бипирамидальное окружение, состоящее из двух фенантролиновых лигандов и молекулы метанола или дихлордицианоаурат-аниона соответственно. По данным РСА, в структурах комплексов отсутствуют галоген-галогенные связи, однако катионы и анионы ассоциируются друг с другом через $\pi \cdots \pi$

($d(\pi \cdots \pi)$): $\sim 3,30\text{--}3,47$ Å между соответствующими плоскостями лигандов) и $\text{Au}\text{--}\text{Cl}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ -взаимодействия ($d(\text{Au}\text{--}\text{Cl}\cdots\text{Au}^{\text{III}})$: $3,2604(19)\text{--}3,3674(19)$ Å) соответственно [113].

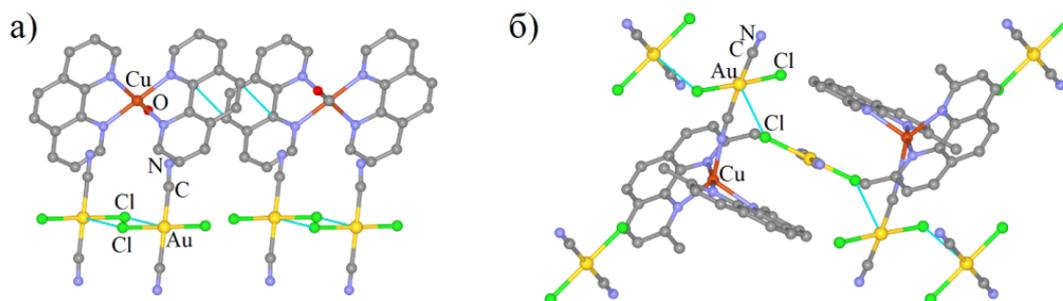
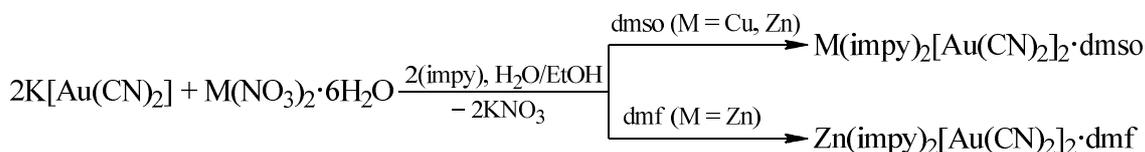
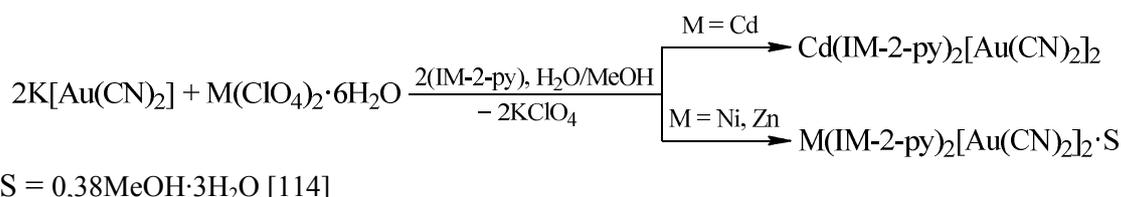


Рис. 42. Контакты $\text{Cl}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ в кристаллах $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{MeOH})[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (а) и $\text{Cu}(\text{Me}_2\text{phen})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (б) (атомы водорода не показаны)

Комплексы с бидентантными *N*-хелантами иного строения описаны на меньшем количестве примеров. Ниже на схеме приведен синтез дицианоауратов меди(II) [108], никеля(II) [114], цинка(II) [109, 114] и кадмия(II) [115] с замещенными производными имидазо[1,5-*a*]пиридина и 2-нитроксилпиридина, который осуществлялся смешиванием водно-спиртовых растворов исходных солей металлов с соответствующим лигандом L и $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.



Комплексы $\text{M}(\text{IM-2-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 0,38\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni, Zn}$) имеют схожую кристаллическую организацию, состоящую из октаэдрически координированных ионов металлов, окруженных двумя нитроксильными лигандами и двумя терминальными дицианоаурат-анионами. Вместе они образуют бесконечные псевдополимерные цепи из димеров $\{\text{M}(\text{IM-2-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_2$ с олигомерами $[\text{Au}(\text{CN})_2]_4^-$, соединенными ауофильными взаимодействиями с расстояниями $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ в интервале от $3,230(1)$ до $3,339(1)$ Å. Таким образом, общий каркас зигзагообразной цепи состоит из двух типов кристаллографически независимых гексаметаллических «колец» в конформации «кресло», которые попеременно связаны друг с другом $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ -контактами (рис. 43а). Кроме структурного описания в работе [114] также приводится исследование магнитных и эмиссионных свойств комплексов.

Организация $\text{Cd}(\text{IM-2-py})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ отличается от вышеописанных комплексов лишь тем, что структурные фрагменты зигзагообразных псевдополимерных цепочек, образованных с помощью ауофильных взаимодействий ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}) = 3,1622(9)$ Å), не являются димерными ассоциатами (см. рис. 43б) [115].

Комплексы $\text{Zn}(\text{impy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{dmsO}$ и $\text{Zn}(\text{impy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{dmf}$, несмотря на сходный состав, структурно отличаются друг от друга. В то время как сольват с ДМСО состоит из мономеров с терминально-координированными дицианоауратными анионами, ДМФА-сольват представляет собой координационный 1D-полимер зигзагообразной формы. В кристалле последнего также присутствуют ауофильные контакты координированных $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионов со свободными ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}) = 3,234(3)$ Å) и меж- и внутриионные $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия ($d(\pi\cdots\pi)$: $\sim 3,38\text{--}3,39$ Å, между соответствующими плоскостями лигандов) [109].

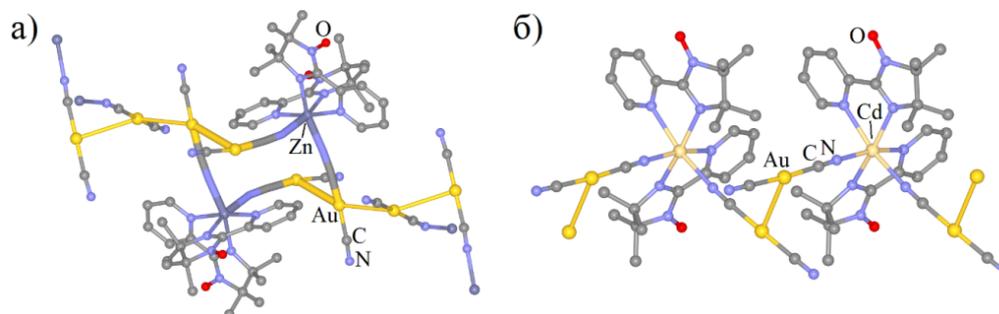
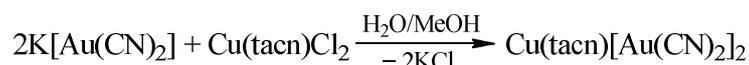
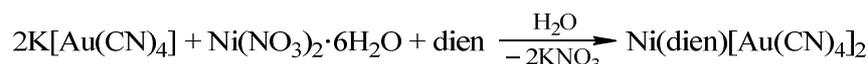
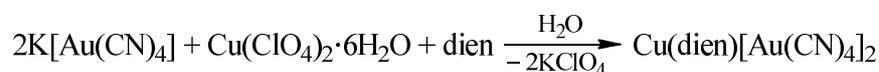
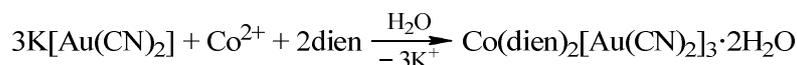
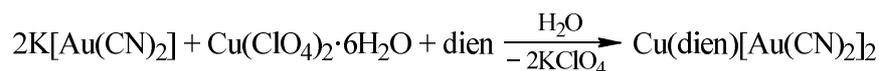


Рис. 43. Фрагменты псевдополимерных цепочек в кристаллах $Zn(IM-2-py)_2[Au(CN)_2]_2 \cdot 0,38MeOH \cdot 3H_2O$ (а) и $Cd(IM-2-py)_2[Au(CN)_2]_2$ (б) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Цианоауратные комплексы металлов с тридентантными *N*-хелантами *L* также достаточно распространены. Простейшие хеланты представлены диэтилентриамином (*dien*) [94, 98, 116, 117] и 1,4,7-триазациклононаном (*tacn*) [118].

Производные $Cu(dien)[Au(CN)_2]_2$ [94], $Co(dien)_2[Au(CN)_2]_3 \cdot 2H_2O$ [116] и $M(dien)[Au(CN)_4]_2$ (*Ni* [117], *Cu* [98]) были синтезированы смешиванием водных растворов исходных реагентов; при этом реакция получения кобальтсодержащего комплекса носит окислительно-восстановительный характер, механизм которой авторами работы [116] не уточняется. В свою очередь, кристаллы $Cu(tacn)[Au(CN)_2]_2$ получали методом взаимной диффузии водно-метанольного раствора $(tacn)CuCl_2$ и водного раствора $K[Au(CN)_2]$ в *H*-образной трубке [118].



Согласно данным РСА, комплексы с вышеперечисленными аминами не являются координационными полимерами. Так, в $Co(dien)_2[Au(CN)_2]_3 \cdot 2H_2O$ две молекулы диэтилентриамина полностью экранируют ион кобальта и препятствуют координации на него дицианоауратных анионов. Тем не менее, свободные анионы все равно участвуют в аурофильных взаимодействиях ($d(Au^I \cdots Au^I)$: 3,413–3,669 Å), вследствие чего комплекс обладает люминесценцией при комнатной температуре [116].

В свою очередь, $Cu(dien)[Au(CN)_2]_2$ и $Cu(dien)[Au(CN)_4]_2$ содержат лишь по одной координированной молекуле *dien* у медных центров, однако, как и предыдущий комплекс, не являются координационными полимерами. В каждом из них оба цианоауратных аниона выполняют роль терминальных донорных лигандов, таким образом, ионы меди имеют квадратно-пирамидальную координацию. В кристалле юниты $Cu(dien)[Au(CN)_2]_2$ соединяются между собой посредством аурофильных контактов, образуя изогнутую цепь тетрамерных звеньев *Au* с расстояниями $Au^I \cdots Au^I$ в интервале 3,3276(21)–3,3626(22) Å (рис. 44а) [94]. Кристалл тетрацианоауратного производного лишен таких взаимодействий, однако содержит свойственные ему $C \equiv N \cdots Au^{III}$ -контакты длиной 3,002(14) Å (рис. 44б) [98].

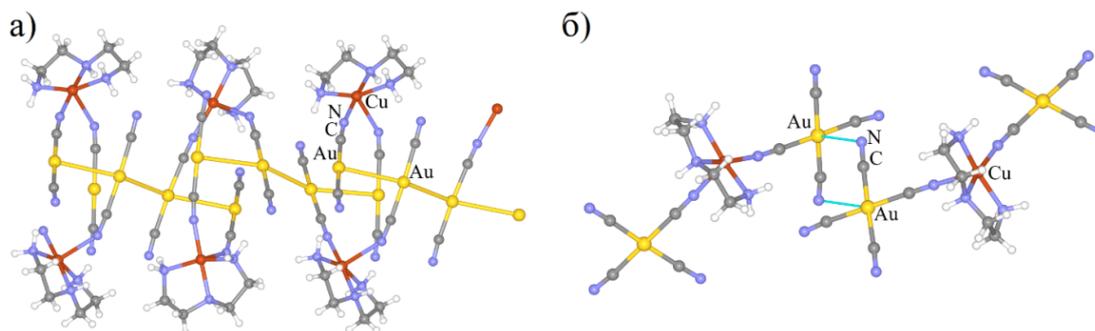


Рис. 44. $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ - и $\text{C}\equiv\text{N} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ -взаимодействия в кристаллах $\text{Cu}(\text{dien})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и $\text{Cu}(\text{dien})[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ (б)

В комплексе $\text{Cu}(\text{tacn})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ катионы Cu^{2+} имеют аналогичную $\text{Cu}(\text{dien})$ -производным квадратно-пирамидальную координацию из атомов азота tacn -лиганда и двух $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионов. При этом в кристалле присутствуют как координированные, так и свободные дицианоауратные анионы, что обуславливает 1D-координационно-полимерное строение соединения. Вместе анионы образуют цепочки $\{\text{Au} \cdots \text{Au}\}_n$ ($d(\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}})$: 3,2295(12)–3,33(8) Å) и объединяют все фрагменты структуры в единую сеть кристалла [118].

В отличие от остальных dien -производных, тетрацианоаурат диэтилентриаминникеля(II) имеет димерную организацию $\{\text{Ni}(\text{dien})[\text{Au}(\text{CN})_4]_2\}_2$, в которой два аниона $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ выполняют роль μ^2 -мостиковых лигандов между октаэдрически координированными центрами Cu^{2+} ; при этом в координации участвуют *cis*-расположенные CN-группы (рис. 45). Кристаллическая структура комплекса обусловлена $\text{C}\equiv\text{N} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ -взаимодействиями длиной 2,967(15) Å и водородными связями [117].

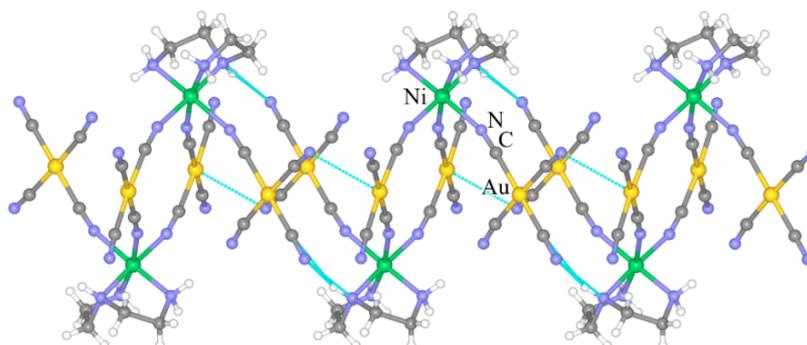
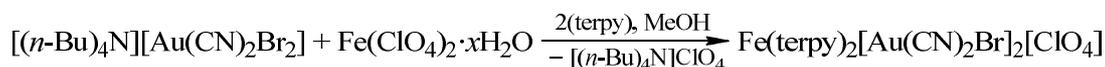
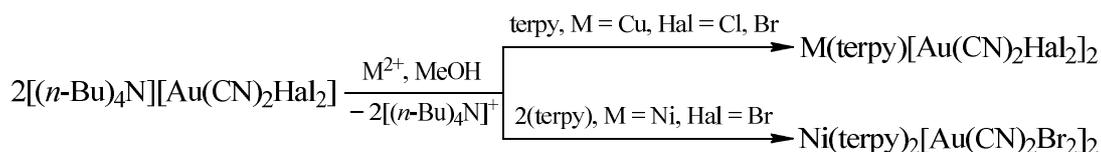
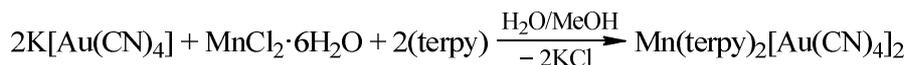
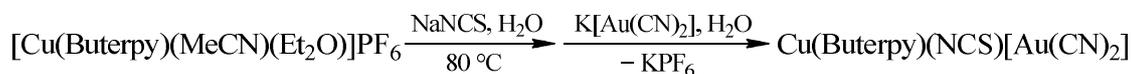
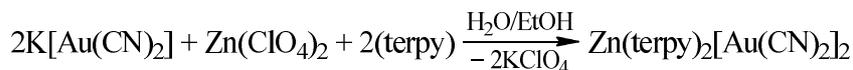
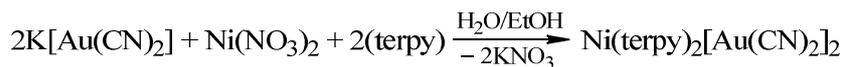


Рис. 45. Координационные димеры $\{\text{Ni}(\text{dien})[\text{Au}(\text{CN})_4]_2\}$

Среди полициклических триденантных N -донорных хелантов наиболее часто встречающимися в цианоауратах металлов являются 2,2';6',2''-терпиридин (terpy) и его производные. Координационные полимеры с данными лигандами обладают выраженными двулучепреломляющими свойствами за счет высокой степени упорядоченности анизотропных структурных фрагментов в кристаллах [119–122]; их эмиссионные свойства также исследовались [119]. Синтез большей части известных соединений с 2,2';6',2''-терпиридином и его производными осуществлялся в растворах. Также имеются данные по использованию техник гидротермального синтеза для некоторых комплексов [120, 121].

Со структурной точки зрения описанные цианоауратные комплексы с терпиридиновыми лигандами могут иметь как полимерное, так и неполимерное строение. Как и в предыдущих случаях, многое зависит от количества координированных на ион металла молекул L , природы используемого растворителя, а также катионов и цианоауратных анионов. Так, комплексы $M(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($M = \text{Ni}$ [123], Zn [109]), $\text{Cu}(\text{Buterpy})(\text{NCS})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{Buterpy} = 4,4',4''$ -три(*tert*-бутил)-2,2';6',2''-терпиридин) [124], $\text{Mn}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]$ [51], $\text{Cu}(\text{terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}]_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$ [113], Br [99]), $\text{Ni}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}]_2$ и $\text{Fe}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}][\text{ClO}_4]$ [99] не являются координационными полимерами.



В кристаллах $\text{M}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ [123], Zn [109]) слабоискаженные октаэдрические центры M^{2+} окружены шестью атомами азота двух *terpy*-лигандов, в то время как дицианоаурат-анионы сокристаллизуются отдельно от катионов и с помощью аурофильных контактов ($d(\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}})$: 3,1017(3)–3,149(3) Å) образуют димерные ассоциаты (рис. 46а). Общую организацию кристаллов дополняют $\pi \cdots \pi$ - и $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ -взаимодействия длиной ~3,40 Å и 2,79–2,83 Å соответственно.

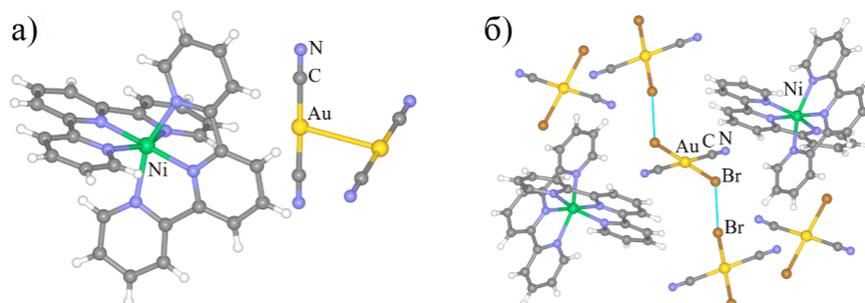
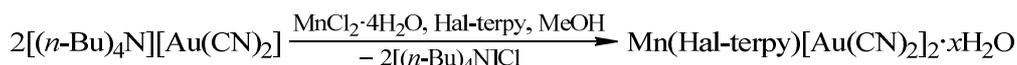
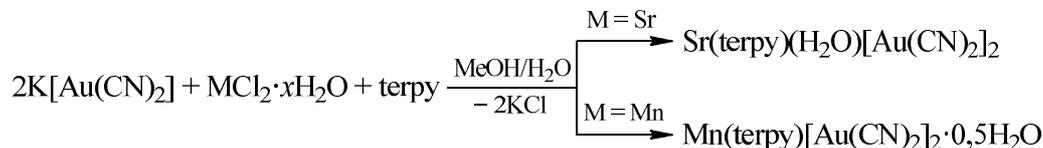


Рис. 46. Строение комплексов $\text{Ni}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и $\text{Ni}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_2$ (б)

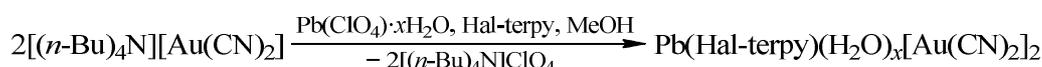
В комплексах $\text{Mn}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ [51], $\text{Ni}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_2$ (см. рис. 46б) и $\text{Fe}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_2[\text{ClO}_4]$ [99] координационные места катионов M^{2+} также заняты двумя молекулами 2,2';6',2''-терпиридина, поэтому $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$ -ионы ($\text{X} = \text{CN}, \text{Br}$) находятся в некоординированном состоянии. Тем не менее, в дибромдицианоауратах, кроме водородных и стэкинговых контактов ($d(\pi \cdots \pi)$: 3,48–3,61 Å), присутствуют также взаимодействия $\text{Br} \cdots \text{Br}$ (3,6208(17) Å) и $\text{Au}-\text{Br} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ (3,473(1) Å), способствующие образованию псевдополимерных цепочек из анионов. В кристалле $\text{Mn}(\text{terpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ анионы располагаются достаточно далеко друг от друга ($d(\text{C}\equiv\text{N} \cdots \text{Au}^{\text{III}}) = 3,228(17)$ Å) и не взаимодействуют.

Соединения $\text{Cu}(\text{Buterpy})(\text{NCS})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [124] и $\text{Cu}(\text{terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$ [113], Br [99]) состоят из пентакоординированных атомов меди(II) с искаженными тригонально-бипирамидальным и квадратно-пирамидальным окружениями соответственно. В обоих случаях координированные цианоауратные анионы являются терминальными лигандами и не состоят в значимых нековалентных контактах, за исключением водородных связей и $\pi \cdots \pi$ -контактов (~3,60 Å) между ароматическими кольцами.

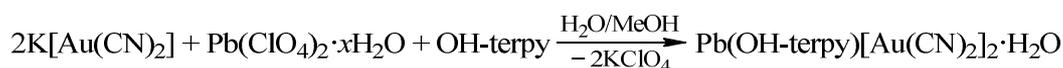
Структурно описанные координационные 1D-полимеры, содержащие терпиридиновые лиганды, представлены комплексами Sr(terpy)(H₂O)[Au(CN)₂]₂ [119], Mn(terpy)[Au(CN)₂]₂·0,5H₂O [120], Mn(Cl-terpy)[Au(CN)₂]₂·0,5H₂O, Mn(Br-terpy)[Au(CN)₂]₂, Pb(Cl-terpy)[Au(CN)₂]₂, Pb(Br-terpy)(H₂O)_{0,5}[Au(CN)₂]₂ [121], Pb(OH-terpy)[Au(CN)₂]₂·H₂O [122] (Hal-/OH-terpy = 4'-галоген-/гидрокси-2,2';6',2''-терпиридин).



Hal = Cl: $x = 0,5$; Hal = Br: $x = 0$



Hal = Cl: $x = 0$; Hal = Br: $x = 0,5$



Производные марганца(II) имеют схожее строение, аналогичное Cd(phen)(H₂O)[Au(CN)₂]₂·(*i*-PrOH). Комплексы состоят из сдвоенных 1D-полимерных цепочек, построенных на базе катионов Mn²⁺ с искаженным октаэдрическим окружением и координированных дицианоауратных анионов, два из которых – μ²-мостиковые, а третий – терминальный [120, 121]. Аналогично ранее рассмотренным структурам, терминальный [Au(CN)₂]⁻-ион одной цепи контактирует с мостиковым анионом соседней цепи через Au¹...Au¹-взаимодействия ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: 3,302(1)–3,593(1) Å). В комплексе Mn(Br-terpy)[Au(CN)₂]₂ между парными полимерными цепочками присутствуют дополнительные ауорофильные контакты длиной 3,3098(6) Å [121].

В дицианоаурате стронция(II) Sr(terpy)(H₂O)[Au(CN)₂]₂ ядра Sr²⁺ имеют искаженное квадратно-антипризматическое окружение из одного терпиридинового лиганда, молекулы воды и четырех μ²-мостиковых анионов [Au(CN)₂]⁻, участвующие во внутри- и межцепочечных ауорофильных взаимодействиях с длиной Au¹...Au¹-контактов в интервале 3,1403(6)–3,666(6) Å [119]. Как и в вышеописанных соединениях, структурные фрагменты плотно упаковываются в единую сеть кристалла с помощью стэкинговых взаимодействий между плоскостью terpy-колец ($d(\pi \cdots \pi)$: ~3,50 Å) (рис. 47).

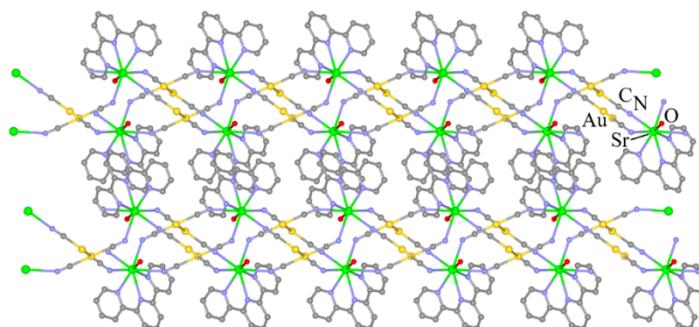


Рис. 47. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса Sr(terpy)(H₂O)[Au(CN)₂]₂ (атомы водорода не показаны)

Катионы Pb²⁺ комплекса Pb(Cl-terpy)[Au(CN)₂]₂ имеют искаженное пентагонально-бипирамидальное окружение с относительно короткими контактами C≡N–Pb ($d(\text{C} \equiv \text{N} - \text{Pb})$: 2,461(18)–2,90(2) Å) [121]. Аксиальные μ²-мостиковые дицианоауратные анионы формируют с

Химия элементоорганических соединений

ядрами свинца(II) 1D-полимерные цепи, которые связываются друг с другом в единую сеть кристалла с помощью аурофильных ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,1011(14) \text{ \AA}$) и стэкингвых взаимодействий (рис. 48).

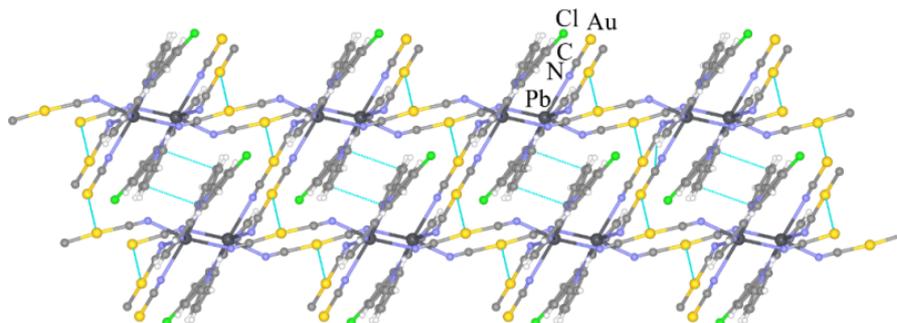


Рис. 48. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса $\text{Pb}(\text{Cl-terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

$\text{Pb}(\text{OH-terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит из гептакоординированных катионов Pb^{2+} , каждый из которых окружен молекулой терпиридина и четырьмя $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионами двух типов: два μ^2 -мостиковых аниона и два условно терминальных аниона, координация которых с Pb-ядрами очень слаба ($d(\text{C}\equiv\text{N}-\text{Pb}) = 3,275(11) \text{ \AA}$) вследствие стереохимически активных неподеленных пар электронов свинца(II) (рис. 49) [122]. 1D-полимерные цепочки упаковываются в единую сеть кристалла с помощью водородных связей и стэкингвых взаимодействий между кольцами OH-terpy, подходящих друг к другу на расстояние около $3,67 \text{ \AA}$.

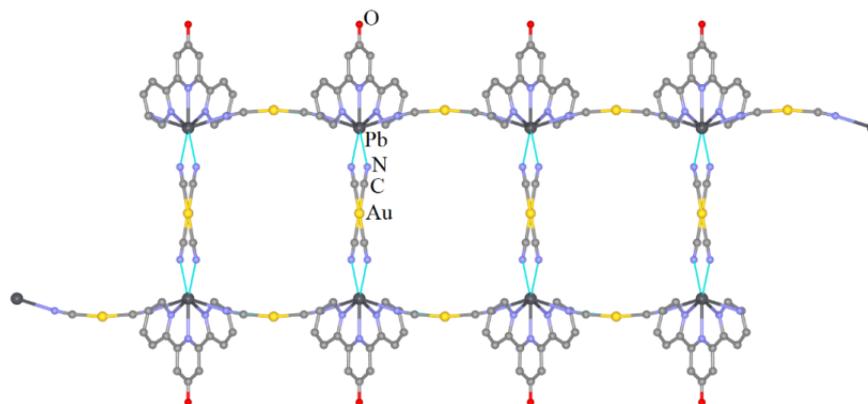


Рис. 49. Полимерные цепочки в кристалле $\text{Pb}(\text{OH-terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

$\text{Pb}(\text{Br-terpy})(\text{H}_2\text{O})_{0,5}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ имеет более сложную структуру. Ядра Pb^{2+} являются как минимум гексакоординированными (одна молекула Br-terpy, одна молекула воды и не менее двух мостиковых $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионов на каждый катион) [121]. Еще один дополнительный дицианоаурат-ион также можно считать связанным с Pb^{2+} , однако он кристаллографически разупорядочен. В одной ориентации длина связи $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Pb}$ составляет $\sim 2,96 \text{ \AA}$, в то время как во второй соответствующие атомы слишком удалены друг от друга ($\sim 3,15 \text{ \AA}$). Таким образом, в зависимости от ориентации разупорядоченного аниона, координацию катионов можно описать либо как октаэдрическую, либо как пентагонально-бипирамидальную. С точки зрения кристаллической организации $\text{Pb}(\text{Br-terpy})(\text{H}_2\text{O})_{0,5}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ состоит из 1D-полимерных цепей, которые попарно связаны мостиковой молекулой воды ($d(\text{O}-\text{Pb}) = 2,817(6) \text{ \AA}$), что немного короче аналогичной связи в ранее описанном комплексе $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [28]. Общую структуру можно рассматривать как бесконечную 1D-колонну (рис. 50). Дополнительные дицианоауратные анионы, находящиеся внутри колонн, участвуют в аурофильных взаимодействиях с мостиковыми анионами ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: $3,3821-3,5635 \text{ \AA}$). Кратчайшие $\pi \cdots \pi$ -контакты между соседними колоннами, в свою очередь, составляют $3,36 \text{ \AA}$.

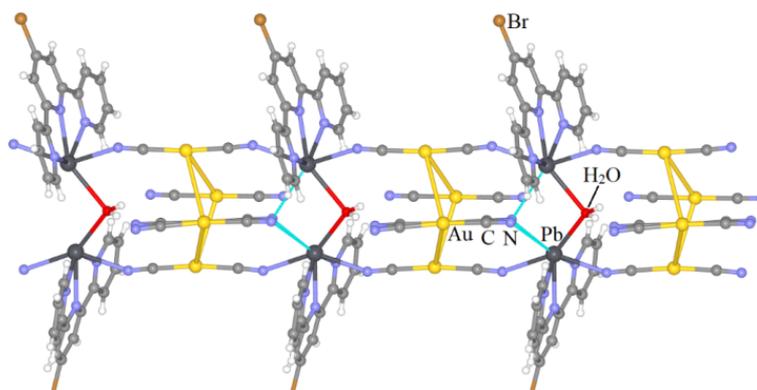
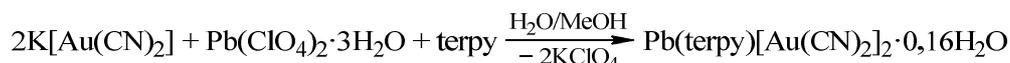


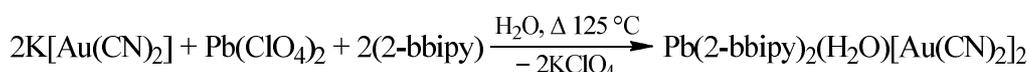
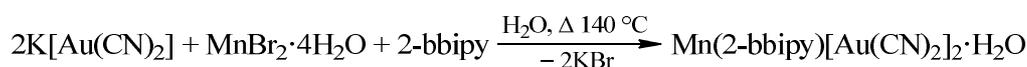
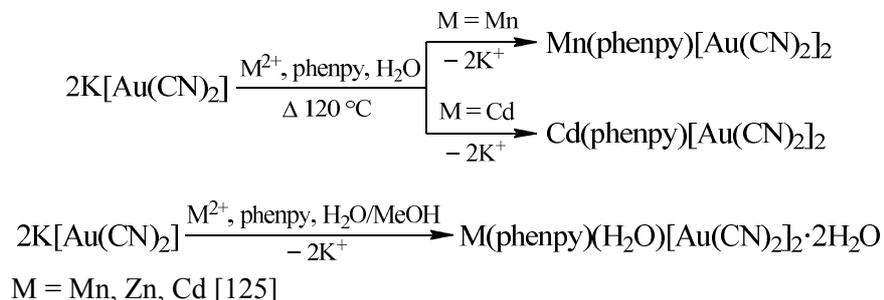
Рис. 50. Полимерные цепочки в кристалле $\text{Pb}(\text{Br-terpy})(\text{H}_2\text{O})_{0,5}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

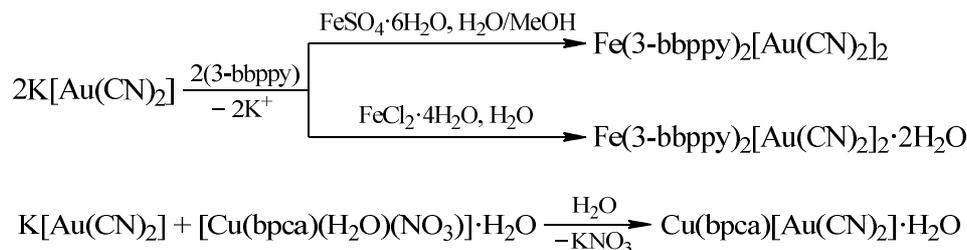
Дицианоаурат свинца(II) $\text{Pb}(\text{terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 0,16\text{H}_2\text{O}$ обладает уже 2D-полимерным строением [120]. Его организация достаточно схожа с $\text{Pb}(\text{OH-terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$: катионы Pb^{2+} пентагонально-бипирамидально координированы с одним терпиридиновым лигандом и четырьмя дицианоауратными анионами. Тем не менее, в этом случае неподеленная пара электронов свинца менее стереохимически активна, поэтому все четыре контакта $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Pb}$ ($2,623(9)-3,016(15)$ Å) можно считать значимыми. Таким образом, звенья $[\text{Pb}(\text{terpy})]^{2+}$ с помощью аксиально координированных дицианоаурат-ионов формируют 1D-цепи, которые далее соединяются через более длинные связи $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Pb}$ с экваториальными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионами, образуя общую волнистую 2D-сеть. Внутри кристалла данные 2D-слои укладываются за счет $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий длиной 3,27 Å.



Среди прочих тридентантных хелатирующих *N*-донорных лигандов для цианоауратов металлов описаны также 2-(2-пиридил)-1,10-фенантролин (phenpy) [125], 2,6-бис(2-бензимидазолил)пиридин (2-bbipy) [126, 127], 2,6-бис(3-бензипиразолил)пиридин (3-bbppy) [128, 129] и бис(2-пиридилкарбонил)амид-анион (bpsa) [130]. Цианоауратные комплексы с ними, как и комплексы с терпиридиновыми лигандами, обладают двулучепреломляющими свойствами (до $\Delta n = 0,59(6)$) [125–127]. В работах [128–130] также исследовались магнитные и спектральные свойства нескольких подобных соединений.

Методики синтеза цианоауратов с данными лигандами включают как смешивание растворов сходных реагентов с последующей перекристаллизацией продуктов, так и диффузионные и гидротермальные техники кристаллизации. Уравнения реакций получения известных комплексов представлены ниже.





Комплексы с phenpy представлены двумя изоструктурными сериями: $\text{M}(\text{phenpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$) и $\text{M}(\text{phenpy})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$) [125]. Дицианоаураты аквасодержащей серии не являются координационными полимерами и включают только терминально-координированные анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Напротив, $\text{M}(\text{phenpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$) состоят из координационных 1D-полимерных цепочек за счет наличия анионов-мостиков. Однако несмотря на различия, обоим сериям свойственна тетрамерная ассоциация юнитов, которая обуславливается терминальными дицианоауратными анионами через $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -взаимодействия ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: 3,060(1)–3,460(2) Å). Таким образом, кристаллическая организация комплексов аналогична вышеописанному $\text{Mn}(\text{Br-terpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$.

$\text{Mn}(\text{2-bbipy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет схожую организацию, основанную на линейных 1D-полимерных цепочках из катионов $[\text{Mn}(\text{2-bbipy})]^{2+}$ и μ^2 -мостиковых дицианоауратных $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионов с боковыми ответвлениями в виде терминально-координированных анионов. Однако в данном случае обуславливаемая ауروفильными контактами ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,195$ Å) итоговая организация кристалла является более сложной, и каждая из единичных цепочек растет в сразу в нескольких направлениях (рис. 51а, б) [126].

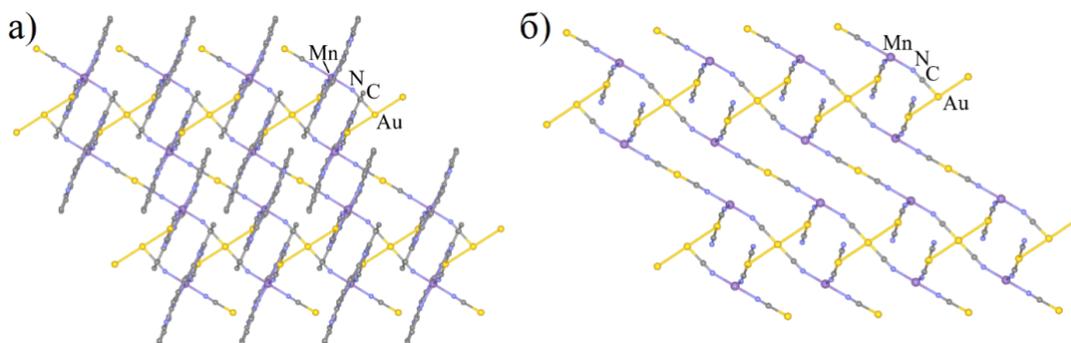


Рис. 51. Кристаллическая организация комплекса $\text{Mn}(\text{2-bbipy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: с 2-bbipy-лигандами (а) и без них (б) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Комплекс на основе свинца(II) $\text{Pb}(\text{2-bbipy})_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ не является координационным полимером, поскольку содержит у нонакоординированных катионов Pb^{2+} только терминальные анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Расширенная структура комплекса представлена одномерной псевдополимерной цепочкой из последовательно скрепленных за счет ауروفильных контактов ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,2562(4)$ Å) единичных молекулярных фрагментов (рис. 52). Цепочки, в свою очередь, укладываются с помощью стэкинговых взаимодействий длиной около 3,20 Å [127].

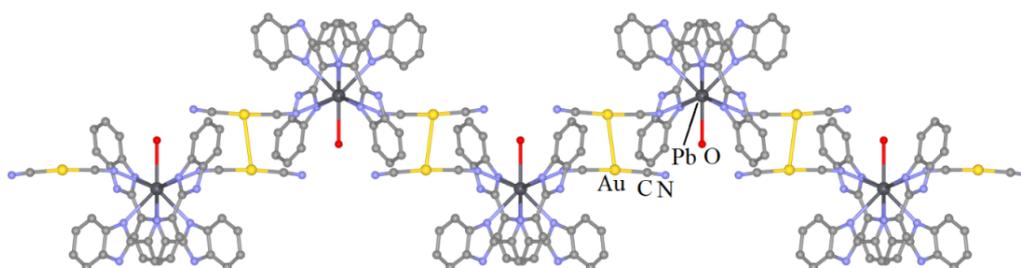


Рис. 52. Фрагмент псевдополимерной цепочки в кристалле $\text{Pb}(\text{2-bbipy})_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Производные $\text{Fe}(3\text{-bbppru})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [128] и $\text{Fe}(3\text{-bbppru})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [129] состоят из катионов железа(II) с октаэдрическим окружением, координационные места которых полностью заняты атомами азота хелантов (рис. 53а, б). Находящиеся в свободном состоянии дицианоауратные анионы, в свою очередь, образуют тетрамерные (негидратированный комплекс) и пентамерные (гидрат) кластеры с расстояниями $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ в интервалах 3,1800(8)–3,5064(8) Å и 3,2244(11)–3,3067(11) Å соответственно. Итоговую организацию кристаллов обеспечивают множественные водородные связи и $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия с расстояниями между копланарными ароматическими кольцами $\sim 3,51$ Å и $\sim 3,61$ Å.

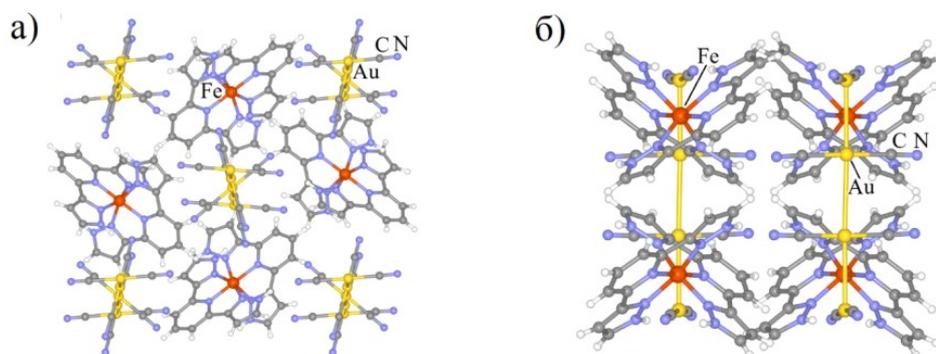


Рис. 53. Кристаллическая организация комплексов $\text{Fe}(3\text{-bbppru})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а; проекция вдоль оси а) и $\text{Fe}(3\text{-bbppru})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б; проекция вдоль оси б) (сольватные молекулы не показаны)

Амидный комплекс $\text{Cu}(\text{brca})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет зигзагообразную 1D-полимерную структуру, единичными звеньями которой являются димеры $\{\text{Cu}(\text{brca})[\text{Au}(\text{CN})_2]\}_2$ (рис. 54). Сами цепочки не контактируют друг с другом через $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -взаимодействия, поэтому общая кристаллическая организация комплекса обуславливается водородными связями и $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиями между ароматическими кольцами ($d(\pi \cdots \pi)$: $\sim 3,15$ Å) [130].

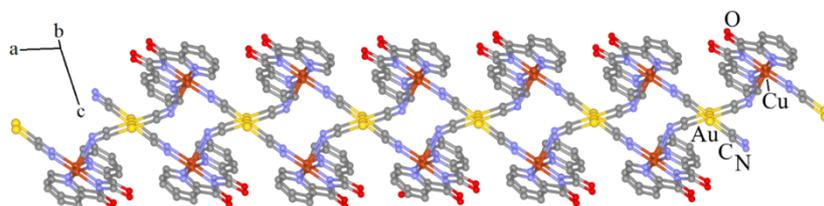
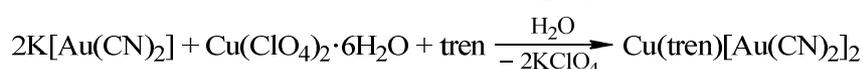
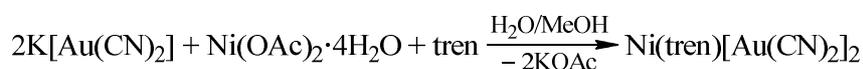
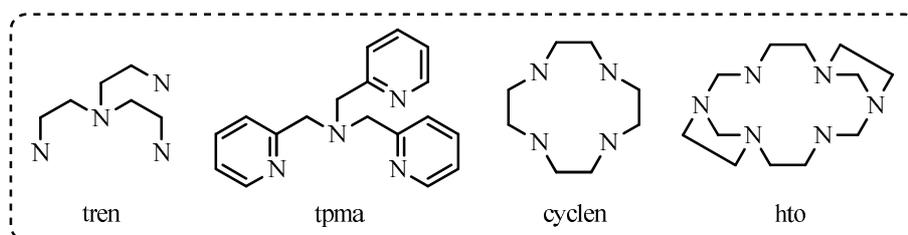
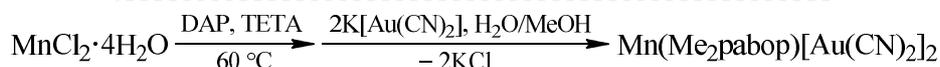
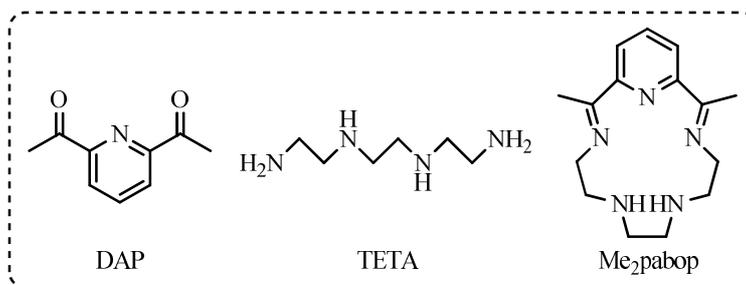
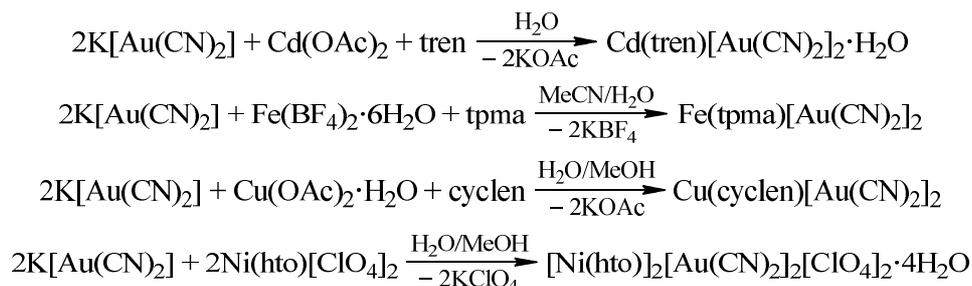


Рис. 54. Кристаллическая организация комплекса $\text{Fe}(3\text{-bbppru})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \text{Cu}(\text{brca})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Дицианоауратные комплексы металлов с тетра- и пентадентантными *N*-донорными хелантами описаны на небольшом количестве примеров для марганца(II), железа(II), никеля(II), меди(II) и кадмия(II); все они были получены смешиванием растворов солей металлов, дицианоаурата калия и соответствующего лиганда L. Эмиссионные [116, 131] и магнитные [132–135] свойства данных соединений исследовались в ряде работ.





Соединения, содержащие *трис*(2-аминоэтил)амин $\text{M}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ [132], Cu [94]) и $\text{Cd}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [131], имеют различное строение. $\text{Ni}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ является координационным 1D-полимером и состоит из зигзагообразных цепочек $\{(\text{tren})\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\}_n$ и свободных анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, связывающих цепочки между собой в двумерную сеть через слабые металлофильные контакты ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: 3,5932(8)–3,5963(8) Å) (рис. 55а). Кристаллы производных меди (рис. 55б) и кадмия (рис. 55в) содержат лишь псевдоолигомерные или -полимерные цепочки с длинами $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -взаимодействий в интервалах 3,6067(12)–3,7893(12) Å (очень слабые) и 3,1785(8)–3,4277(6) Å соответственно. В $\text{Cu}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ указанные цепочки образованы свободными и терминально-координированными дицианоаурат-ионами (катионы меди(II) имеют тригонально-бипирамидальное окружение), в то время как в $\text{Cd}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ свободные анионы отсутствуют (катионы кадмия(II) октаэдрически координированы).

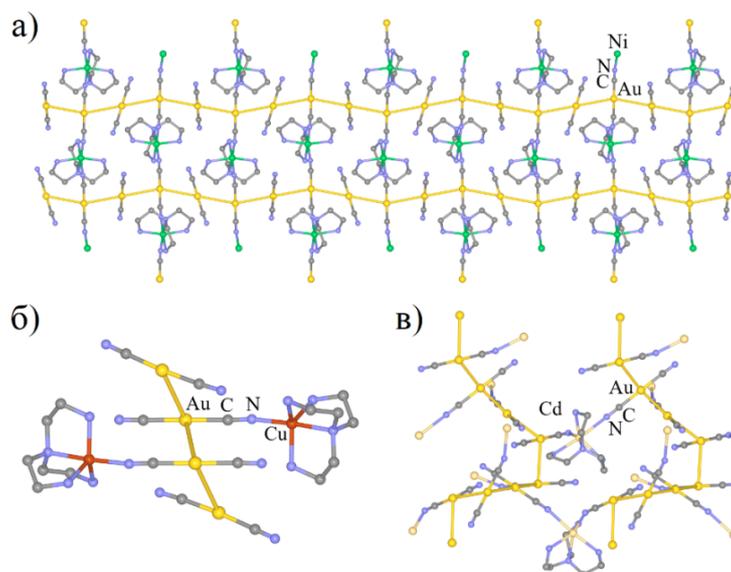


Рис. 55. кристаллическая организация комплекса $\text{Ni}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а; проекция вдоль оси а) и строение псевдополимерных/-олигомерных цепочек $\{\text{Cu}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_2$ (б) и $\text{Cd}(\text{tren})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Дицианоаурат железа(II) с *трис*(2-пиридил)аминовым лигандом $\text{Fe}(\text{trpa})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ состоит из октаэдрически координированных катионов Fe^{2+} , окруженных одной молекулой *трпа* и двумя терминальными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -лигандами. Общая кристаллическая структура аналогична некоторым уже описанным примерам для менее дентантных хелантов и представляет собой упакованные с помощью стэкинговых взаимодействий димеры $\{\text{Fe}(\text{trpa})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_2$ с длинами $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -контактов равными 3,171(1) и 3,181(1) Å (рис. 56) [133].

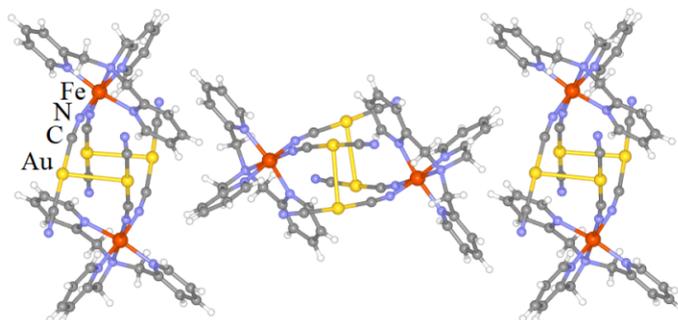


Рис. 56. Псевдодимеры $\{\text{Fe}(\text{trpa})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_2$ (атомы водорода не показаны)

Дицианоауратные комплексы с тетрадентантными *N*-макроциклами $\text{Cu}(\text{cyclen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [134] и $[\text{Ni}(\text{hto})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{ClO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [116] также не имеют координационно-полимерного строения. В первом случае кристаллическая структура состоит из разделенных катионов $\{\text{Cu}(\text{cyclen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}^+$ и анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, представленных в виде димерных ассоциатов с расстояниями $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$, равными 3,162(2) и 3,264(2) Å соответственно. В случае $[\text{Ni}(\text{hto})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{ClO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ значимые ауофильные контакты отсутствуют, вероятно, в силу стерических причин. Структура комплекса представлена молекулярными фрагментами $\{\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}(\text{hto})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\}$, свободными ионами $[\text{Ni}(\text{hto})]^{2+}$ и $[\text{ClO}_4]^-$ и сольватными молекулами воды.

Напротив, дицианоаурат марганца(II) с $\text{Me}_2\text{рабор}$ -лигандом является координационным 1D-полимером. $\text{Mn}(\text{Me}_2\text{рабор})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ состоит из линейных цепочек на базе гептакоординированного катиона Mn^{2+} (координационный полиэдр – пентагональная бипирамида), окруженного атомами азота пентадентантной макроциклической молекулы и двумя μ^2 -мостиковыми анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (рис. 57а, б). В кристалле также присутствуют разупорядоченные свободные дицианоаурат-ионы, при оптимальной ориентации образующие с мостиковыми ионами $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -контакты длиной 3,264 Å [135].

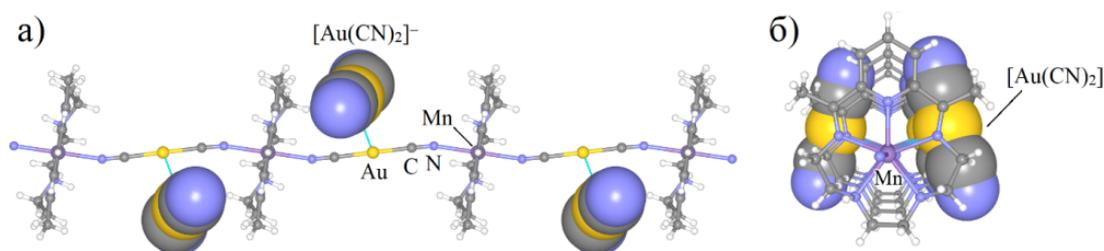


Рис. 57. Фрагмент полимерной цепочки $\text{Cu}(\text{Me}_2\text{рабор})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$: вид сбоку (а) и вид вдоль цепи (б)

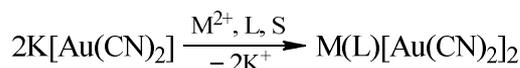
Дицианоаураты металлов с *N*-донорными хелантами были описаны еще на некоторых примерах, однако данные соединения представляют собой комплексы с гетеродонорным характером лигандов (совмещаются с электронными донорами неазотной природы), и поэтому будут рассмотрены в соответствующем разделе позднее.

Второй обширный класс *N*-донорных вспомогательных лигандов *L*, встречающийся в цианоауратах металлов $\text{M}^{Z+}(\text{L})_x[\text{Au}(\text{CN})_2]_Z^-$ и $\text{M}^{Z+}(\text{L})_x[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]_Z^-$, представлен мостиковыми би- и более дентантными молекулами и ионами. Очевидно, что комплексы с данными лигандами являются координационными полимерами различной размерности (1D, 2D и 3D), из чего следует ограниченная растворимость целевых продуктов. Таким образом, для синтеза подобных соедине-

Химия элементоорганических соединений

ний чаще применяются диффузионные и иные техники, позволяющие получать подходящие для РСА монокристаллы. Также стоит отметить, что кристаллическая структура многих 3D-полимерных $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -производных с условно *линейными* вспомогательными мостиковыми *N*-донорами (пиразин, 3,8-фенантролин, *бис*(4-пиридил)ацетилен и др.) во многом схожа от комплекса к комплексу и отличается лишь наличием молекул-гостей, относительной организацией взаимопроникающих трехмерных сеток в кристалле и/или паттерном промежуточных 2D-слоев. Поэтому среди дицианоауратных комплексов с бидентантными *N*-донорными мостиками *линейного* типа более подробно будут рассмотрены лишь 1D- и 2D-координационные полимеры, встречающиеся несколько реже, а также дицианоаураты с *нелинейными* мостиковыми *N*-донорами (пиримидин, замещенный триазол и др.) и производные золота(III).

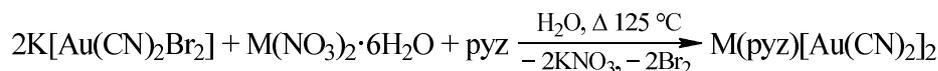
Наиболее простыми мостиковыми лигандами *линейного* типа являются пиразин (pyz) и его замещенные производные. В ряде работ исследованы термическое расширение, магнитные и спектральные свойства некоторых комплексов с pyz, Me-2-pyz (2-метилпиразин) и F-2-pyz (2-фторпиразин) [136–140]. Реакции синтеза известных цианоауратов с данными лигандами представлены ниже. Кристаллы продуктов получали диффузионным путем или сливанием растворов целевых билдинг-блоков с последующим испарением растворителя. Комплексы $\text{M}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$), в свою очередь, были получены *in situ*, восстановлением $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с пиразином и солями соответствующих металлов в гидротермальных условиях [141].



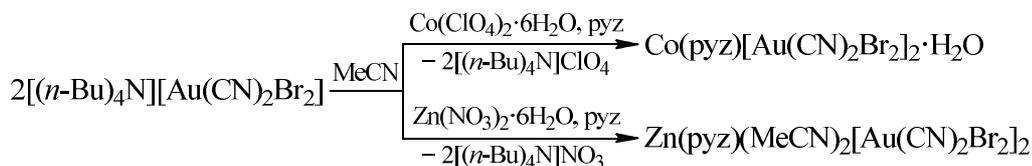
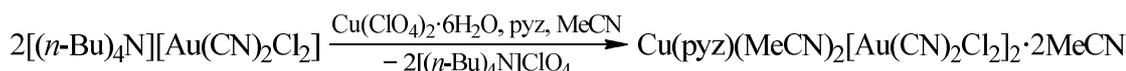
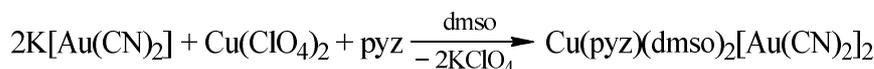
L = pyz: M = Fe, S = H₂O [136]; M = Ni, Co, Cu, S = H₂O/MeOH [138];

L = Me-2-pyz: M = Fe, S = H₂O/MeOH [139];

L = F-2-pyz: M = Fe, S = H₂O/MeOH [140]



M = Co, Zn [141]



Комплексы $\text{M}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [136], Ni, Co, Cu [138], Zn [141]), $\text{Fe}(\text{Me-2-pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [139] и $\text{Fe}(\text{F-2-pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [140] обладают трехмерной полимерной структурой и состоят октаэдрически координированных катионов металлов и экваториально расположенных дицианоауратных анионов, образующих равноудаленные друг от друга 2D-полимерные слои, которые объединяются с помощью пиразиновых молекул во взаимопроникающие трехмерные сетки. Расстояния $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ между параллельными слоями варьируются от 3,3792(3) Å для $\text{Fe}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ до 3,556 Å для $\text{Fe}(\text{F-2-pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$. Некоторые из структур изображены на рис. 58а–в.

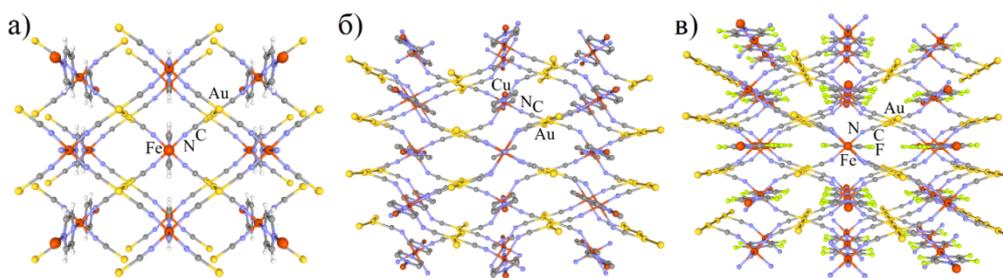


Рис. 58. Кристаллическая организация (вдоль оси *a*) комплексов $\text{Fe}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а), $\text{Cu}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (б; атомы водорода не показаны) и $\text{Fe}(\text{F-2-pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (в; атомы фтора разупорядочены)

Стоит отметить интересную особенность проявления СКО-эффекта у $\text{Fe}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$. Исследования показали, что спиновый переход у ядер железа происходит при высоких температурах ($\text{LS} \rightarrow \text{HS}$: 367 К; $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$: 349 К), что вовсе не свойственно для подобных материалов [136].

В отличие от вышеперечисленных комплексов, катионы меди(II) в $\text{Cu}(\text{pyz})(\text{dmsO})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ дополнительно координируется с молекулами диметилсульфоксида и, как следствие, является лишь 2D-координационным полимером, состоящим из слоев на базе μ^2 -мостиковых молекул пиразина и анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. В кристалле комплекса также присутствуют свободные дицианоаурат-ионы, расположенные в ячейках двумерного каркаса и участвующие с ним в слабых $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ -контактах длиной 3,436(4) Å [137].

Дигалогендицианоауратные производные $\text{Cu}(\text{pyz})(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{MeCN}$ [113] и $\text{Zn}(\text{pyz})(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [141], содержащие координированные молекулы пиразина, состоят из 1D-полимерных цепочек, в которых анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ играют роль терминальных лигандов. Итоговая кристаллическая организация комплексов дополняется контактами $\text{Au}-\text{Hal} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ и $\text{Br} \cdots \text{Br}$, равными 3,4486(2) Å (для Cl), 3,445 Å (для Br) и 3,407(4) Å соответственно (рис. 59а, б).

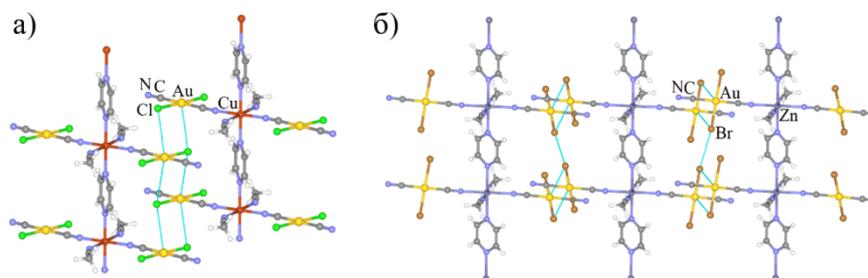


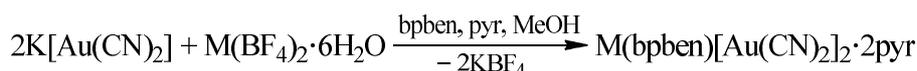
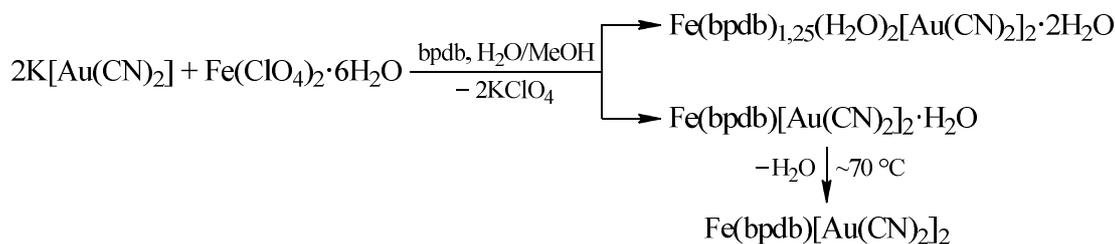
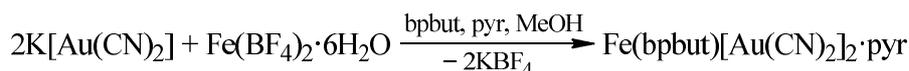
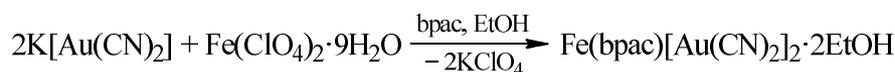
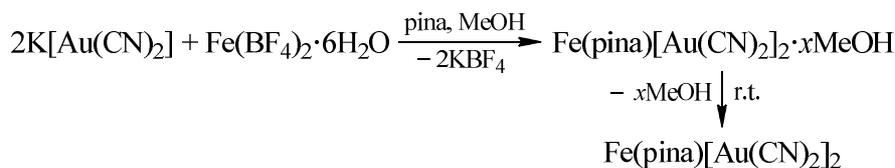
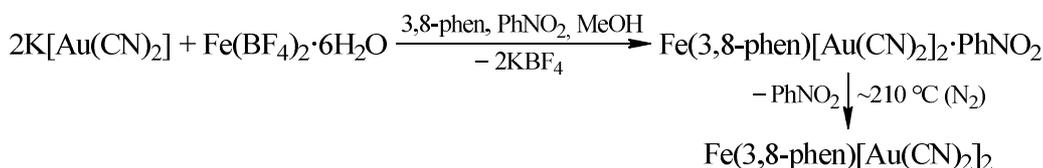
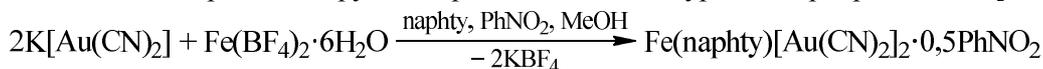
Рис. 59. Межионные контакты $\text{Au}-\text{Hal} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ и $\text{Br} \cdots \text{Br}$ в комплексах $\text{Cu}(\text{pyz})(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (а; сольватные молекулы не показаны) и $\text{Zn}(\text{pyz})(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (б)

Здесь же стоит отметить, что описанный авторами [141] процесс термически индуцируемого дегалогенирования дибромдицианоауратов может быть использован в качестве нового инструмента синтеза и кристаллизации дицианоауратных координационных полимеров, поскольку, как уже упоминалось выше, полимерные дицианиды золота(I) имеют склонность образовывать очень труднорастворимые продукты при стандартной технике синтеза из растворов, что не оставляет возможности их перекристаллизовать. Таким образом, получение более растворимых $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ -производных и их последующее аккуратное восстановление позволяет получить в виде монокристаллов ранее недоступные $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -продукты. Однако, как будет показано на примере 4,4'-бипиридилсодержащих комплексов, данный процесс не всегда удается контролировать, а его результаты предсказать.

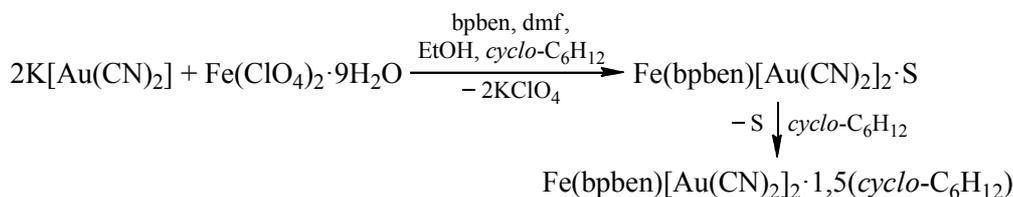
Среди более габаритных бидентантных мостиковых *N*-доноров, участвующих в координации с цианоауратами металлов, к условно линейным можно отнести 2,6-нафтиридин (naphty) [142], 3,8-фенантролин (3,8-phen) [143], *N*-(4-пиридил)изоникотинамид (pina) [144], бис(4-пиридил)ацетилен (bpac) [145], бис(4-пиридил)бутадиин (bpbut) [146], 1,4-бис(4-пиридил)-2,3-диаза-1,3-бутадиен (bpdb) [147], 1,4-бис(4-пиридил)бензол (bpben) [148, 149], 9,10-бис(4-

Химия элементоорганических соединений

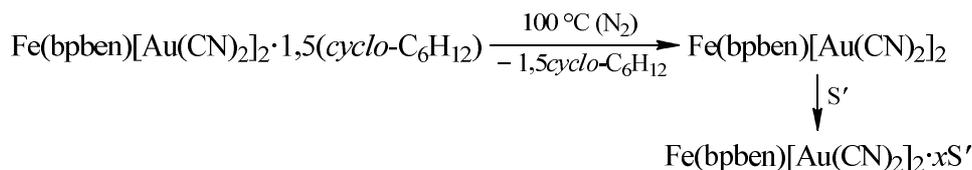
пиридил)антрацен (bpan) [146], 2,5-бис(4-пиридил)пиридин (2,5-bppy) [150], 3,6-бис(4-пиридил)-1,2-диазин (bpdz) [151, 152] и 3,6-бис(4-пиридил)-1,2,4,5-тетразин (bptz) [152]. Синтез большинства известных комплексов с ними проводился медленной взаимной диффузией растворов целевых реагентов. Производные с bpdz-лигандом были получены как диффузионным путем из соответствующих реагентов, так и по реакции bipytz-содержащего дицианоаурата с норборнадиеном [152].



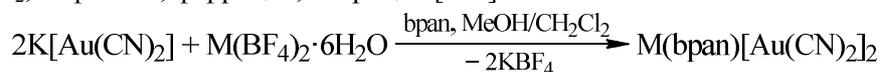
M = Fe [148, 149], Zn [148]



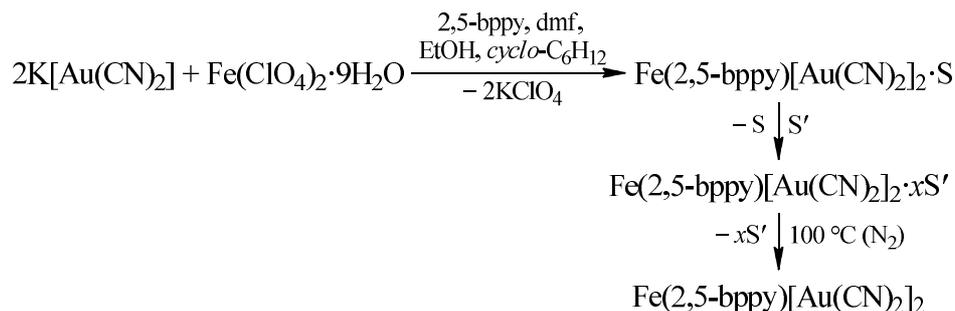
S = 1,5dmf·0,3EtOH·0,2(cyclo-C₆H₁₂) [149]



S' = бензол, CS₂, нафталин, ферроцен, антроцен [149]

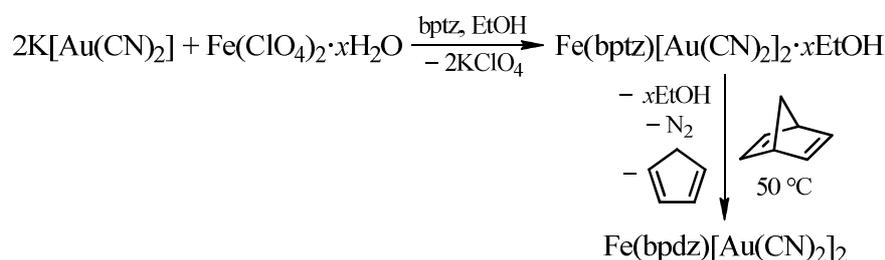
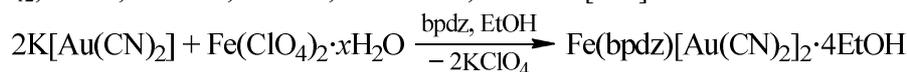


M = Fe, Zn [146]



S = 0,8dmf·0,6EtOH·0,4(cyclo-C₆H₁₂) [150];

S' = cyclo-C₆H₁₂, EtOH, n-PrOH, i-PrOH, sec-BuOH, i-BuOH [150]



Дицианоаураты Fe(L)[Au(CN)₂] (L = 3,8-phen [143], pina [144], bpan [146], bpdz [152]), Fe(L)[Au(CN)₂]·xS (L = naphty, S = PhNO₂ [142]; L = 3,8-phen; S = PhNO₂ [143]; L = pina, S = MeOH [144]; L = bpac, S = EtOH [145]; L = bpbut, S = pyr (пирен) [146]; L = bpben, S = pyr [148], dmf + EtOH + cyclo-C₆H₁₂ [149]; L 2,5-bppy, S = dmf + EtOH + cyclo-C₆H₁₂ [150], L = bpdz, S = EtOH [151]; L = bptz, S = EtOH [152]) и Zn(bpben)[Au(CN)₂]₂·2pyr [148] имеют трехмерное координационно-полимерное строение, аналогичное производным пиразина. Список существенных отличий включает иную организацию промежуточных 2D-слоев, образованных экваториально расположенными у ядер Fe²⁺ мостиковыми [Au(CN)₂]⁻-анионами (слои связаны попарно через Au¹...Au¹-контакты длиной 2,993–3,275 Å), а также наличие гостевых молекул, влияние которых на магнитные свойства комплексов изучалось в тех же работах. Кристаллическая организация комплексов Fe(naphty)[Au(CN)₂]·0,5PhNO₂ и Fe(bpan)[Au(CN)₂] представлена на рис. 60а, б.

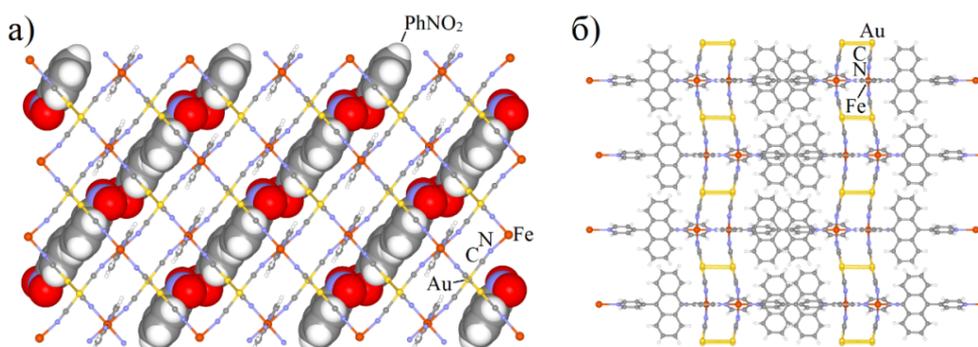


Рис. 60. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси а) комплексов Fe(naphty)[Au(CN)₂]·0,5PhNO₂ (а) и Fe(bpan)[Au(CN)₂] (б)

Здесь же можно рассмотреть СКО-комплексы Fe(L)[Au(CN)₂]·xS (L = 4-abpt (4-амино-3,5-бис(4-пиридил)-1,2,4-триазол), S = 2dmf + EtOH [153]; L = bmpp (1,4-бис(метил-4-пиридил)пиперазин), S = dmf + 0,5EtOH + H₂O [154]; L = terben (1,3,5-трис(этинил-4-пиридил)бензол): S = PhNO₂, PhCN, C₆H₄Cl₂-1,2 (1,2-дихлорбензол) [155]). Лиганды 4-abpt, bmpp и terben формально не имеют линейной структуры, однако образуют с железом(II) координационные полимеры аналогичной организации, представленной взаимопроницающими трехмерными сетками. Причем если в комплексе с 4-abpt- и terben-лигандами независимые сетки также скреп-

Химия элементоорганических соединений

ляются попарно через аурофильные взаимодействия ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: 3,064(1)–3,268(1) Å) (рис. 61а), то в *bmpp*-производном они располагаются на достаточном расстоянии друг от друга, поэтому подобных контактов не наблюдается (рис. 61б). Интерес также вызывает бидентантный характер связывания молекул *terpen*, один из атомов азота в которой по каким-то причинам не участвует в координации с ионами железа(II). Синтез описанных соединений приведен ниже.

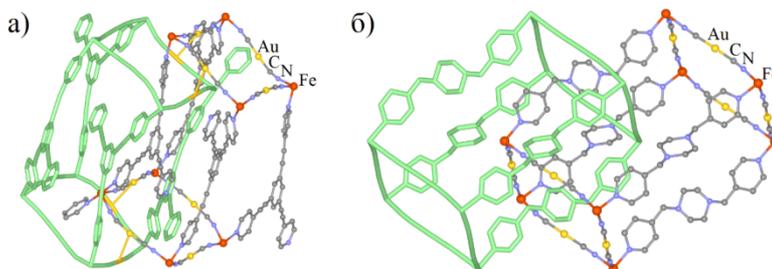
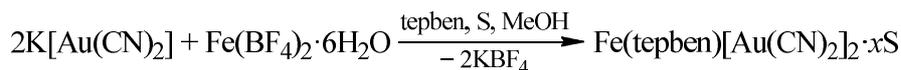
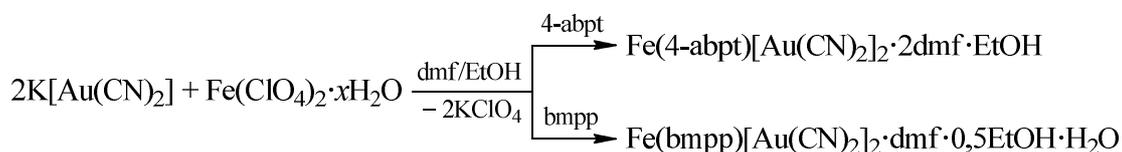


Рис. 61. Фрагменты взаимопроникающих трехмерных сеток в кристаллах $\text{Fe}(\text{terpen})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{PhNO}_2$ (а) и $\text{Fe}(\text{bmpp})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{dmf} \cdot 0,5\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) (сольватные молекулы не показаны)



S = PhNO₂, PhCN, C₆H₄Cl₂-1,2 [155]

Также стоит отметить, что авторами работы [153] был исследован не только чистый комплекс $\text{Fe}(4\text{-abpt})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{EtOH}$, но и так называемые «сплавы» $\text{Fe}(4\text{-abpt})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_x \cdot [\text{Au}(\text{CN})_2]_{2-x} \cdot 2\text{dmf} \cdot \text{EtOH}$, полученные методом сокристаллизации $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Результаты показали, что, варьируя соотношение дицианоауратных и дицианоаргентатных анионов в структуре, можно изменять магнитное поведение материала и, таким образом, эффективно настраивать его свойства под определенные задачи.

Комплексы с диазобутадиеновыми лигандами $\text{Fe}(\text{bpdb})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\text{Fe}(\text{bpdb})_{1,25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют более интересную 2D-полимерную структуру [147]. В $\text{Fe}(\text{bpdb})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ каждый катион Fe^{2+} окружен находящимися в одной плоскости тремя мостиковыми $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионами и одним мостиковым *bpdb*-лигандом, благодаря чему соединение имеет слоистую структуру; перпендикулярно этой плоскости расположены еще два терминальных лиганда: молекула воды и дицианоауратный анион, связывающий 2D-слои в единую кристаллическую сеть через неравноценные аурофильные взаимодействия длиной 3,195 и 3,697 Å (рис. 62).

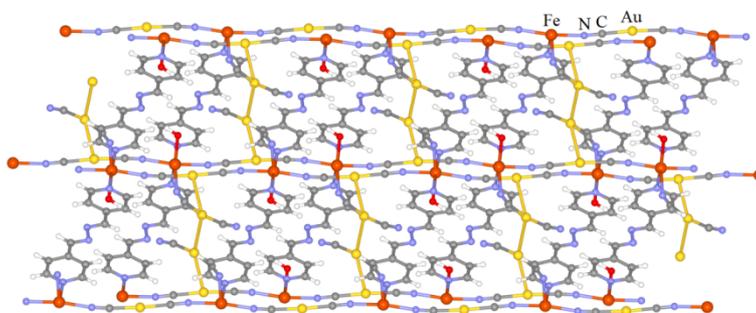


Рис. 62. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *c*) комплекса $\text{Fe}(\text{bpdb})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (сольватные молекулы не показаны)

$\text{Fe}(\text{bpdb})_{1,25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит три кристаллографически независимых типа катионов Fe^{2+} (условно Fe(1), Fe(2) и Fe(3)), каждый из которых координируется с двумя *bpdb*-

лигандами, двумя $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионами и двумя молекулами H_2O . При этом замещенный диазабу-тадин с катионами Fe(1) играет роль терминального лиганда, а с катионами Fe(2) и Fe(3) – мостикового лиганда. Вместе они входят в состав двух независимых 2D-сеток (сетка $\{\text{Fe}(1) + \text{Fe}(2)\}$ и сетка $\{\text{Fe}(3)\}$) (рис. 63а), которые, бесконечно повторяясь и пересекаясь друг с другом, формируют итоговую кристаллическую структуру катенаноподобного типа (рис. 63б). Каналы, образованные пересечением указанных слоев, создают два разногабаритных канала, часть которых занята сольватными молекулами воды; вдоль данных каналов каркас структуры дополняется $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$ -взаимодействиями длиной в интервале 3,176–3,346 Å [147]. Взаимодействие двух независимых сеток через некоординированные $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионы отображено на рис. 63в.

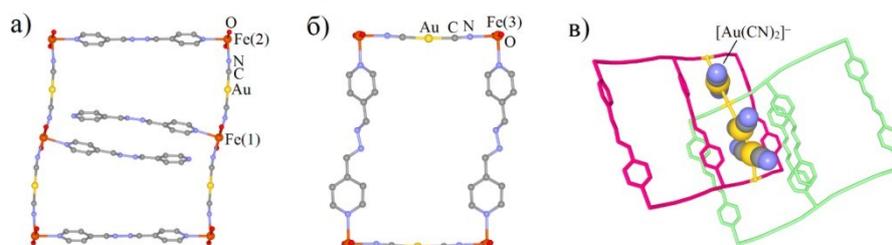
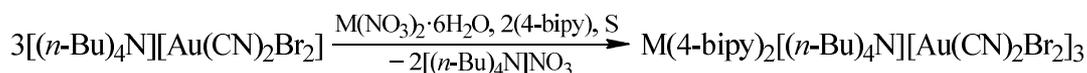
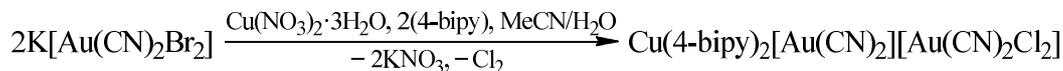


Рис. 63. Фрагменты 2D-сеток $\{\text{Fe}(1) + \text{Fe}(2)\}$ (а) и $\{\text{Fe}(3)\}$ (б) и их взаимодействие через некоординированные $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионы (в) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

На примере дихлор- [113] и дибромдицианоауратов металлов [141] были структурно описаны комплексы с мостиками 4,4'-бипиридила (4-bipy), синтез которых проводился смешиванием растворов исходных реагентов. Причем в случае хлорсодержащего комплекса реакция имеет окислительно-восстановительный характер и приводит к продукту со смешанно-валентным характером анионов. Авторы полагают, что она может инициироваться фотохимическим путем и обуславливаться нестойкостью чистого дихлордицианоауратного комплекса [113].



M = Co: S = MeCN/H₂O [141];

M = Zn: S = MeOH [141]

Соединение $\text{Cu}(4\text{-bipy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ является типичным взаимопроникающим 3D-координационным полимером и состоит из 2D-слоев на базе октаэдрических центров Cu^{2+} , соединенных экваториальными 4-bipy-мостиками. Между собой слои связаны в третьем измерении аксиально расположенными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионами. Внутри трехмерной сетки кристалла равномерно распределены некоординированные дигалогендицианоауратные анионы, которые взаимодействуют с координационно-полимерным каркасом через редкий тип взаимодействий $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ на расстоянии 3,4530(10) Å (рис. 64а) [113].

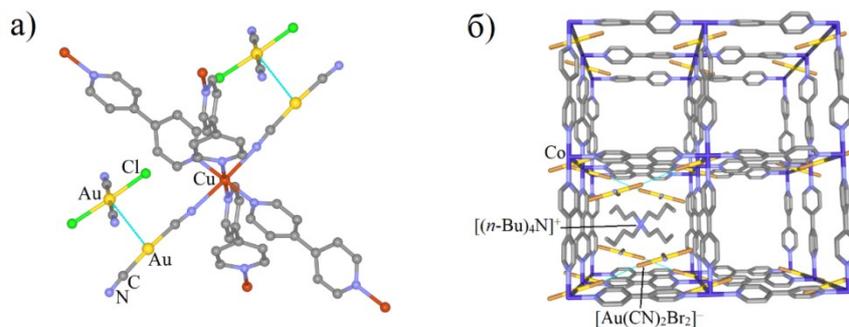


Рис. 64. Межионные $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ -контакты в комплексе $\text{Cu}(4\text{-bipy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (а) и кристаллическая организация комплекса $\text{Co}(4\text{-bipy})_2[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_3$ (б) (атомы водорода не показаны)

Химия элементоорганических соединений

Дибромдицианоаураты изоструктурной серии $M(4\text{-bipy})_2(n\text{-Bu})_4N][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_3$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) также имеют 3D координационно-полимерную структуру, однако представлены не взаимопроницаемыми трехмерными сетками, а монолитными каркасами из ядер M^{2+} , аксиальных $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ и экваториальных 4-bipy-лигандов. Образованные таким образом псевдокубические ячейки равномерно заполнены некоординированными дибромдицианоауратными анионами и вспомогательными катионами тетра(*n*-бутил)аммония (см. рис. 64б). Кроме того, в кристалле присутствуют галоген-галогенные взаимодействия между координированными и свободными анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ с расстояниями $\text{Br}\cdots\text{Br}$, равными 3,530(3) Å ($M = \text{Co}$) и 3,525(3) Å ($M = \text{Zn}$) [141].

По *in situ* реакции восстановительного элиминирования авторами работы [141] также удалось выделить люминесцентный дицианоауратный комплекс с 4,4'-бипиридилем $\text{Zn}(4\text{-bipy})[\text{Au}(\text{CN})_2][\{(\text{NC})_{0,32}\text{Br}_{0,68}\}\text{AuCN}]$, содержащий необычный анион $[\text{BrAuCN}]^-$ (рис. 65).

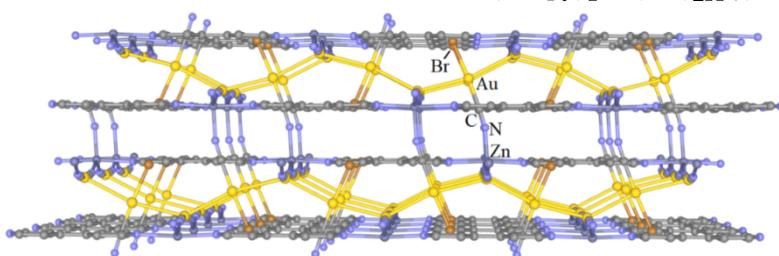
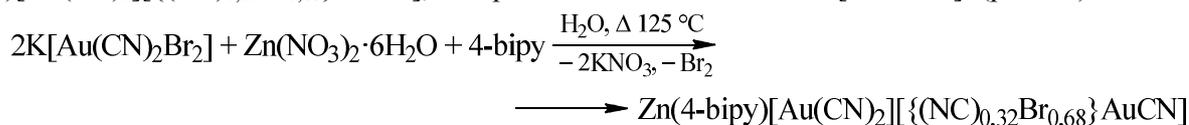
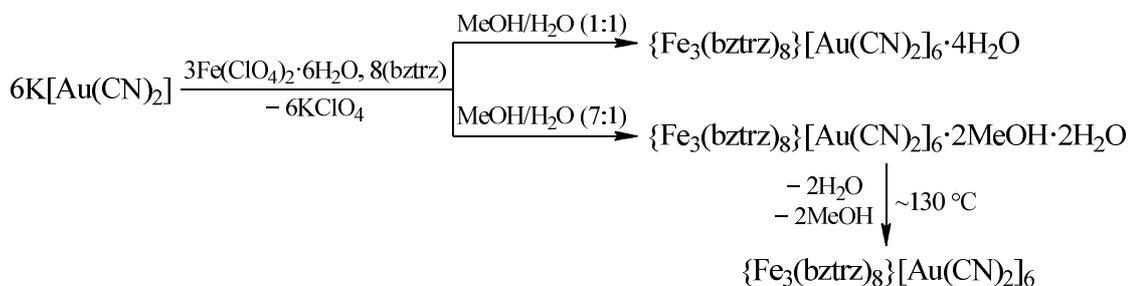
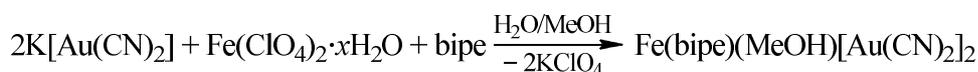
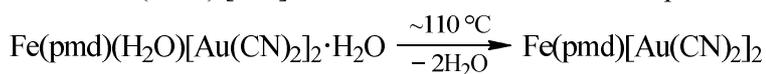


Рис. 65. Кристаллическая организация (вдоль 2D-слоев) комплекса $\text{Zn}(4\text{-bipy})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{BrAuCN}]$ (атомы водорода не показаны)

Согласно данным РСА, содержит ряд переплетенных двумерных слоев, связанных между собой металлофильными взаимодействиями. Слои построены из ядер Zn^{2+} , соединенных μ^2 -мостиковыми $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -анионами в одном направлении и 4-bipy-мостиками в перпендикулярном направлении (см. рис. 65). Кроме того, каждый катион цинка(II) связан с разупорядоченным терминальным $[\text{XAuCN}]^-$ -ионом, где $X = \text{Br}$ или CN в соотношении 68:32.

Описанные с цианоауратами металлов бидентантные мостиковые *N*-доноры нелинейного характера включают в себя пиримидин [87], 1,2-бис(4-пиридил)этан (bipe) [156] и (*E*)-1-фенил-*N*-(1,2,4-триазол-4-ил)метанимин (bztrz) [157]. Синтез комплексов с ними приведен ниже.



Процесс получения комплекса с μ^2 -мостиковым пиридином $\text{Fe}(\text{pmd})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ прокаливанием ранее описанного $\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором пиримидин играет роль терминального лиганда, интересен тем, что декоординация молекул H_2O является обратимой и существенно влияет на магнитные свойства продукта (ранее подобный эффект наблюдался только на

примере нековалентно внедряющихся гостевых молекул [142–144, 146]). Так, дегидратированный комплекс, в отличие от своего аквасодержащего аналога, не проявляет СКО-эффекта. Что касается кристаллической организации $\text{Fe}(\text{pmd})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, то при дегидратации аквасодержащего комплекса происходит переход от взаимопроникающих цепочек в единую трехмерную сеть, хотя, в целом, общий паттерн структуры не претерпевает сильных изменений; при этом, координация/декоординация воды не влияет на кристалличность образца (рис. 66) [87].

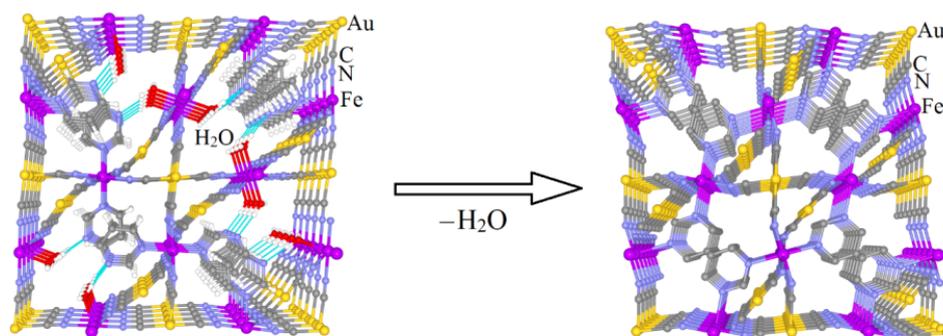


Рис. 66. Переход от $\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к $\text{Fe}(\text{pmd})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (сольватные молекулы (у первого) и атомы водорода (у второго) не показаны)

bipe-Комплекс $\text{Fe}(\text{bipe})(\text{MeOH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ является 2D-координационным полимером, благодаря координации немостиковых молекул метанола. В этой же плоскости у Fe^{2+} -катиона располагаются два bipe-лиганда и терминальный $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анион; координированные перпендикулярно данной плоскости мостиковые дицианоаурат-ионы образуют бесконечные цепочки $\{\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\}_n$. Пары лигандов bipe принимают изогнутую геометрию и связывают по два ядра Fe^{2+} , создавая макроциклические кольца $\{\text{Fe}_2(\text{bipe})_2\}$ ($d(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 10,497 \text{ \AA}$). Итоговая организация кристалла представляет собой взаимопроникающие независимые 2D-ансамбли и имеет ротаксаноподобное строение: координационно-полимерные цепочки продеты через $\{\text{Fe}_2(\text{bipe})_2\}$ -циклы и удерживаются нековалентным путем (рис. 67а, б). Дополнительную прочность структуре придают $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$ - и $\text{Au}^1\cdots\pi$ -взаимодействия ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1) = 3,103 \text{ \AA}$; $d(\text{Au}^1\cdots\pi) \approx 3,61 \text{ \AA}$, до центров $\{\text{C}_5\text{N}\}$), которые были исследованы с позиции DFT-расчетов [156].

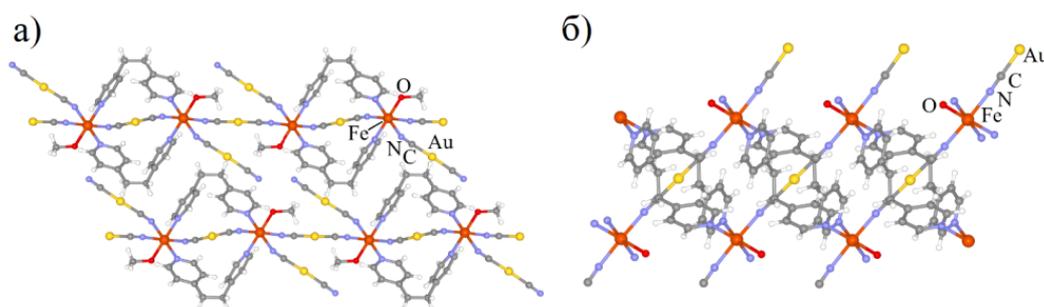


Рис. 67. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси а) (а) и фрагмент ротаксаноподобного слоя (б) комплекса $\text{Fe}(\text{bipe})(\text{MeOH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Дицианоаурат железа(II) с метаниминовыми лигандами был получен как в чистом виде, так и в виде сольватов с водой и метанолом. Наличие гостевых молекул не влияет на общую организацию комплекса, которая представлена 1D-полимерными цепочками, состоящими из звеньев $\{\text{Fe}_3(\text{bztrz})_8\}$ и μ^2 -мостиковых дицианоауратных анионов (рис. 68). Сами звенья состоят из двух типов октаэдрически окруженных ядер Fe^{2+} (условно $\{\text{Fe}(1)\cdots\text{Fe}(2)\cdots\text{Fe}(1)\}$), последовательно связанных шестью μ^2 -молекулами bztrz (по три на каждое ядро). Три оставшихся координационных места у $\text{Fe}(1)$ занято мостиковым и терминальным анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, а также терминальным bztrz-лигандом. Остаточный положительный заряд компенсируется свободными дицианоаурат-ионами, участвующими с $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -мостиками в $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$ -контактах длиной в интервале $3,102$ – $3,210 \text{ \AA}$. Гостевые молекулы воды и метанола располагаются в небольших карманах между соседними полимерными цепочками [157].

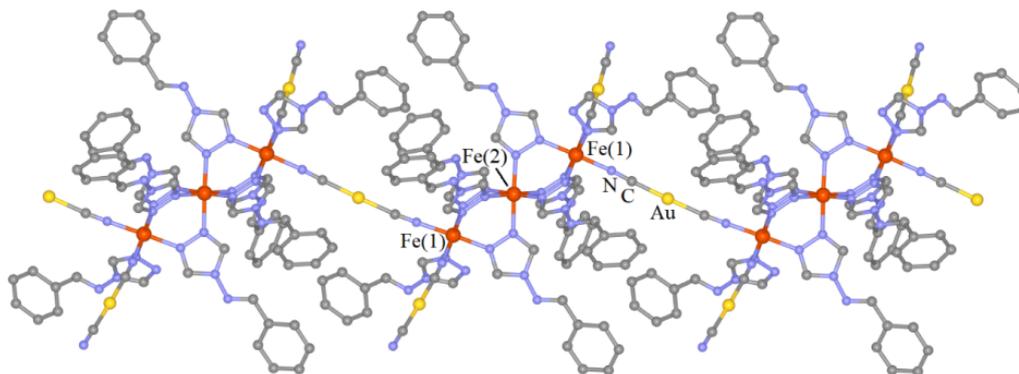
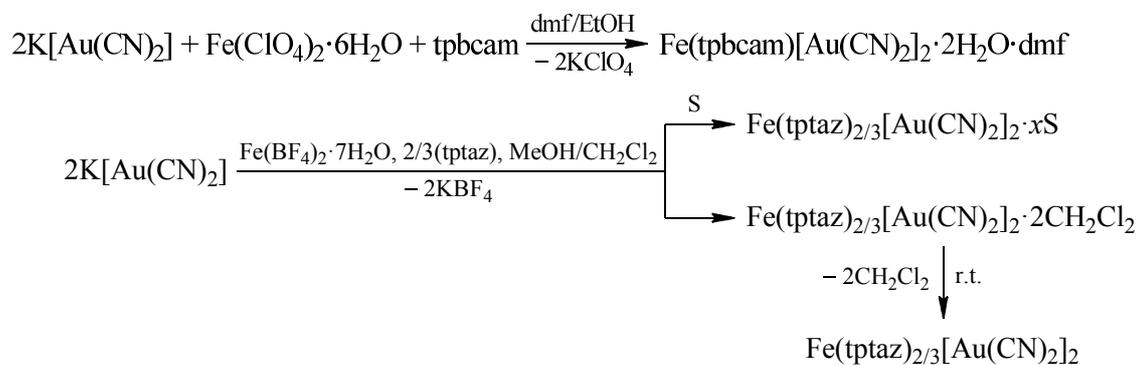
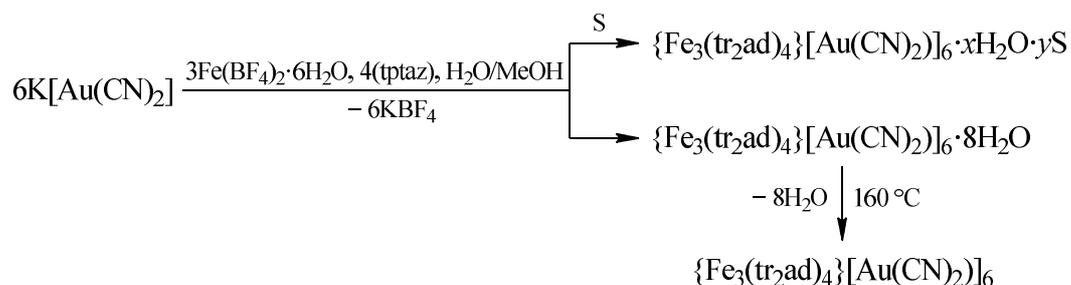


Рис. 68. Фрагмент полимерной цепочки комплекса $\{Fe_3(bztrz)_8\}[Au(CN)_2]_6$ (свободные дицианоауратные анионы и атомы водорода не показаны)

Дицианоауратные комплексы с три- и тетрадентантными *N*-донорными мостиками также известны. Синтез таких соединений и их магнитные свойства были описаны для *N,N,N'*-*tpbcam* (4-пиридил)бензол-1,3,5-трикарбоксоамида (*tpbcam*) [158], 2,4,6-*tpuc* (4-пиридил)-1,3,5-триамина (*tpuz*) [159, 160] и *buc* (1,2,4-триазол-4-ил)адамантана (*tr₂ad*) [161].



S = пиррол (*prl*), тиофен (*thp*), фуран (*frn*) [160]



S = *prl*, *thp*, *frn*, PhMe [161]

Комплекс $Fe(tpbcam)[Au(CN)_2]_2 \cdot 2H_2O \cdot dmf$ является 3D-координационным полимером и имеет пористую многослойную архитектуру, двумерные слои в которой связаны мостиковыми анионами $[Au(CN)_2]^-$. Промежуточные слои здесь сформированы димерами из ядер Fe^{2+} , соединенными двумя *tpbcam*-мостиками. Каждый димер, в свою очередь, вписывается в двумерный массив через третью пиридинскую группу соседней молекулы *tpbcam* (*ос*-координация органических лигандов). Оставшаяся экваториальная позиция катиона железа(II) занята терминальным $[Au(CN)_2]^-$ -анионом; аксиальные же позиции заняты μ^2 -мостиковыми дицианоаурат-ионами, которые объединяют отдельные 2D-слои в общую сеть кристалла. Образованные таким образом разногабаритные каналы накладываются друг на друга и частично заняты сольватными молекулами растворителей (рис. 69) [158].

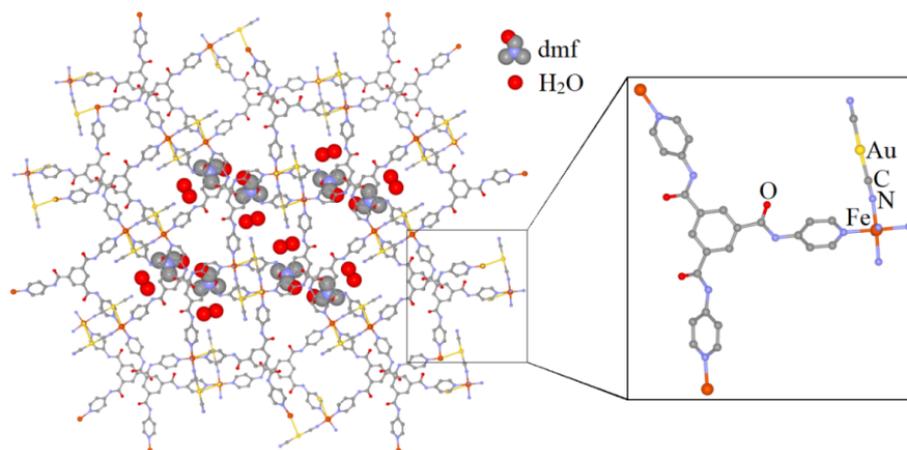


Рис. 69. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) комплекса $\text{Fe}(\text{tpbcam})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmf}$ (атомы водорода не показаны)

$\text{Fe}(\text{tptaz})_{2/3}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ также имеет интересную трехмерную топологию, которая представлена на рис. 70а, б. Структура комплекса была определена как в несольватном виде [159], так и с несколькими вариантами сольватных/гостевых молекул *S* (CH_2Cl_2 [159], *prl*, *thp*, *frn* [160]), не влияющих на кристаллическую организацию и быстро десорбирующихся при извлечении кристаллов продуктов из маточного раствора. Кристаллы комплексов состоят из октаэдрически-координированных эквивалентных Fe^{2+} -катионов, экваториальные позиции которых заняты μ^2 -мостиковыми $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионами, а аксиальные – μ^3 -мостиковыми лигандами *tptaz*, симметрично-тридентантное строение которых определяет образование пористых 2D-слоев $\{\text{Fe}(\text{tptaz})_{2/3}\}_n$ и геометрию связей $\text{Fe}-\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}-\text{Fe}$, значительно отклоняющихся от линейности: средний угол FeAuFe составляет около 153° . Два типа независимых 2D-слоев, в свою очередь, за счет взаимопроникающей организации комплексов расположены достаточно близко друг от друга и сообщаются через $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия ароматических колец, с расстояниями между соответствующими плоскостями, лежащими в интервале 3,14–3,29 Å [159, 160].

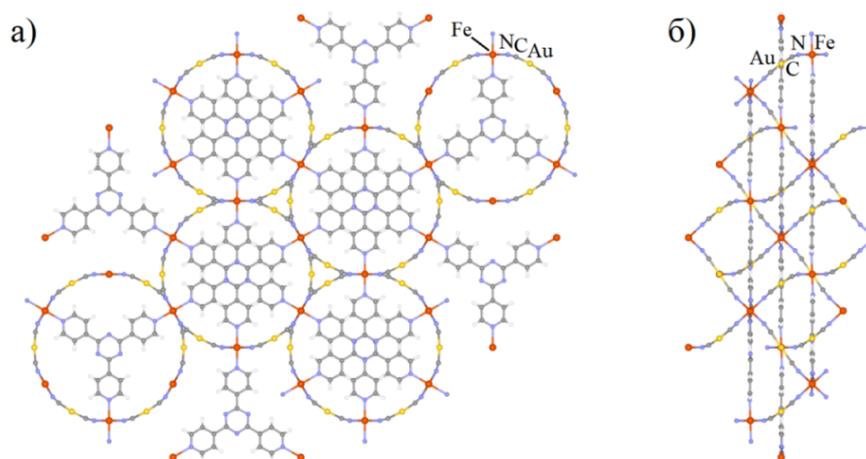


Рис. 70. Кристаллическая организация комплекса $\text{Fe}(\text{tptaz})_{2/3}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$: проекции вдоль оси *c* (а) и вдоль оси *b* (б)

Структурно описанный комплекс $\{\text{Fe}_3(\text{tr}_2\text{ad})_4\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [161], аналогично дицианоаурату с *bztrz*-лигандом [157], построен из тримерных последовательностей $\{\text{Fe}(1) \cdots \text{Fe}(2) \cdots \text{Fe}(1)\}$, имеющих разное координационное окружение. $\text{Fe}(2)$ координирован с шестью μ^4 -мостиковыми молекулами *tr*₂*ad*, в то время как $\text{Fe}(1)$ имеют три *tr*₂*ad*-лиганда и три μ^2 -мостиковых $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -аниона. Органические мостики обеспечивают сборку тримеров $\{\text{Fe}(1) \cdots \text{Fe}(2) \cdots \text{Fe}(1)\}$ сразу в двух направлениях. Создаваемые таким образом 2D-полимерные слои связываются в единую 3D-сеть кристалла через $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -мостики (рис. 71).

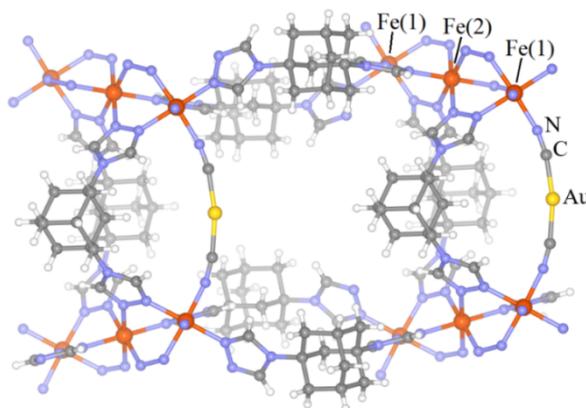
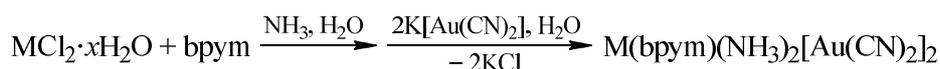
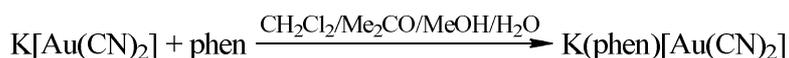
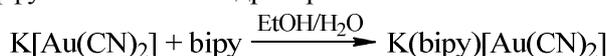


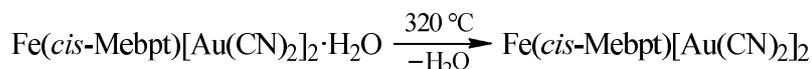
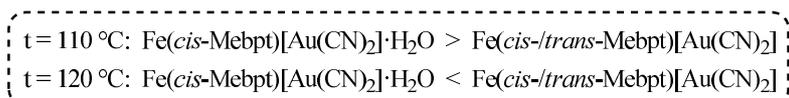
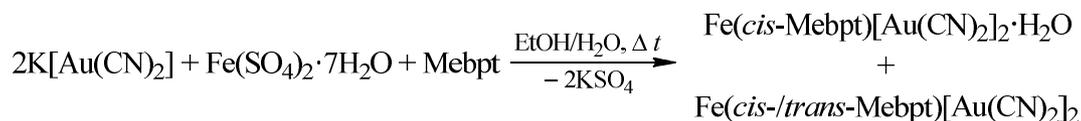
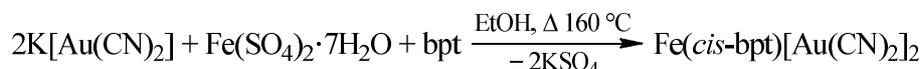
Рис. 71. Фрагмент трехмерной полимерной решетки комплекса $\{Fe_3(tr_2ad)_4\}[Au(CN)_2]_6 \cdot 8H_2O$ (свободные дицианоауратные анионы и сольватные молекулы не показаны)

Компенсацию остаточного заряда обеспечивают некоординированные дицианоауратные анионы, участвующие с координированными в аурофильных взаимодействиях ($d(Au^I \cdots Au^I)$: $\sim 3,1-3,2 \text{ \AA}$). Сольватные молекулы воды и часть анионов располагаются в каналах, ограниченных tr_2ad -лигандами ($\sim 8,2 \times 8,2 \text{ \AA}^2$). Авторы также отмечают, что процесс сорбции/десорбции молекул воды является обратимым при сохранении кристалличности образца. Кроме того, данное превращение легко обнаруживается по изменению окраски кристаллов (розовая/коричневая) [161].

Отдельно стоит привести комплексы $K(L)[Au(CN)_2]$ ($L = bipy, phen$) [162], $M(bpy_m)(NH_3)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Co, Ni, Cu$; $bpy_m = 2,2'$ -бипиридин) [163], $Fe(L)[Au(CN)_2]$ ($L = bpt$ ($bpt = 3,5$ -бис(2-пиридил)-1,2,4-триазолил-анион) [164], $Mebpt$ ($Mebpt = 3$ -(5-метилпирид-2-ил)-5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолил-анион) [165]) и $Fe(Mebpt)[Au(CN)_2] \cdot H_2O$ [165], в которых органические лиганды выполняют роль одновременно и мостиковых, и хелатных агентов. Монокристаллы соединений были получены как при испарении растворителя из реакционной смеси, так и с применением диффузионной или гидротермальной техник.



$M = Co, Ni, Cu$ [163]



$K(L)[Au(CN)_2]$ ($L = bipy, phen$) имеют схожую 2D-полимерную организацию и состоят из гептакоординированных катионов калия, окружение которых состоит из четырех N -атомов $\mu^2-[Au(CN)_2]^-$ и трех N -атомов от двух соседних молекул L (один из двух атомов азота $bipy/phen$ является μ^2 -

мостиковым). Таким образом, единичные фрагменты собираются в полимерные 2D-слои волнистой формы (рис. 72а, б). Связывание внутри слоев также обеспечивается слабыми $\pi \cdots \pi$ - и $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ -взаимодействиями длиной в интервалах 3,39–3,43 Å и 3,6771(2)–3,7286(1) Å соответственно [162].

Молекулу 2,2'-бипиримидина можно считать условно *линейным* бидицическим мостиковым лигандом, содержащим дополнительную хелатную функцию. Двумерные координационные полимеры с ним представлены изоструктурной серией $\text{M}(\text{bpyr})\text{(NH}_3)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), аммиак в которых выполняет структурообразующую роль, предотвращая быстрое образование координационных полимеров высокой мерности и облегчая, тем самым, растворение продуктов синтеза (медленный уход аммиака из реакционной смеси обуславливает образование подходящих для РСА монокристаллов). Структура $\text{M}(\text{bpyr})\text{(NH}_3)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) состоит из centrosymmetричных биядерных звеньев $[(\text{NH}_3)_2\text{M}(\text{bpyr})\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{4+}$ (молекулы аммиака в *транс*-расположены), соединенных анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с четырьмя соседними звеньями, образующими двумерную сетку, заряд которой компенсируется некоординированными анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (рис. 73). Последние участвуют с мостиковыми дицианоаурат-ионами в аурофильных контактах ($d(\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I)$: 3,1229(6)–3,1440(6) Å), связывая, тем самым, отдельные 2D-слои в единую кристаллическую сеть [163].

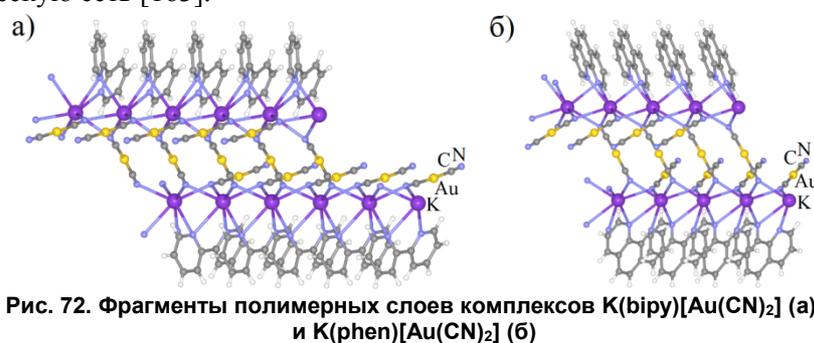


Рис. 72. Фрагменты полимерных слоев комплексов $\text{K}(\text{bpyr})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и $\text{K}(\text{phen})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б)

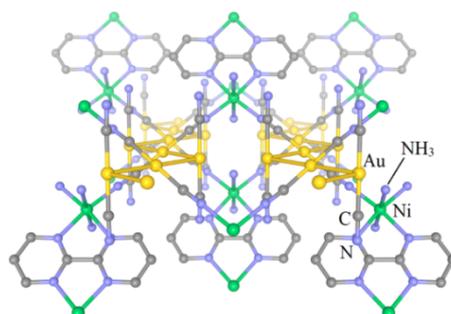


Рис. 73. Кристаллическая организация (вдоль оси а) комплекса $\text{Ni}(\text{bpyr})\text{(NH}_3)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (атомы водорода не показаны)

Комплексы $\text{Fe}(\text{cis-bpt})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [164] и $\text{Fe}(\text{cis-Mebpt})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [165] имеют схожую между собой структурную организацию и представлены 1D-полимерными цепочками $\{\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\}_n$, объединенными в пары с помощью *цис*-связывающих bpt- или Mebpt-лигандов, которые занимают экваториальные плоскости катионов Fe^{2+} (рис. 74а, б). Расстояния $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ между спаренными цепями составляют 3,591 Å (bpt) и 3,965 Å (Mebpt), что отвечает достаточно слабым аурофильным взаимодействиям (в случае Mebpt они скорее отсутствуют).

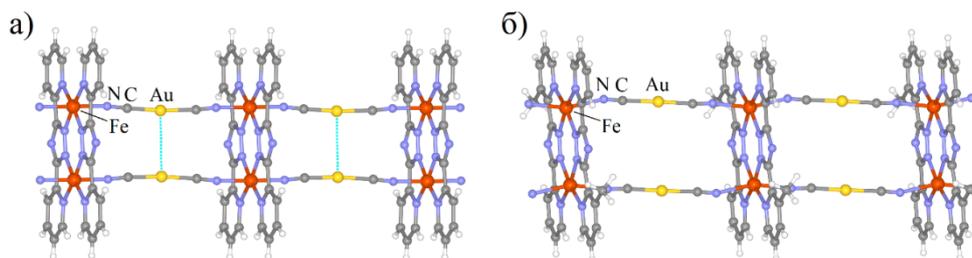


Рис. 74. Сдвоенные полимерные цепочки в кристаллах $\text{Fe}(\text{cis-bpt})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и $\text{Fe}(\text{cis-Mebpt})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) (сольватные молекулы не показаны)

Химия элементоорганических соединений

Как показали авторы работы [165], лиганд Mebpt в дицианоаурате железа(II) может принимать *транс*-связывающую конформацию, что значительно влияет на кристаллическую организацию производного $\text{Fe}(\text{Mebpt})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и его магнитные свойства. Согласно данным РСА, комплекс является 2D-координационным полимером и состоит двух кристаллографически независимых октаэдрически координированных катионов железа(II) (условно *транс*-Fe и *цис*-Fe), которые окружены двумя лигандами Mebpt и двумя *транс*- (*транс*-Fe) или *цис*-расположенными (*цис*-Fe) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионами. Звенья *транс*-Fe и *цис*-Fe связаны между собой *транс*-мостиками Mebpt, образуя 1D-цепи $\{\text{Fe}(\text{Mebpt})\}_n$. Последние соединяются дицианоауратными анионами в волнообразные 2D-слои (рис. 75), упаковывающиеся в единую сеть кристалла за счет $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий. Расстояния $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$, как и в вышеописанных изомерах достаточно велики и составляют 3,572 Å.

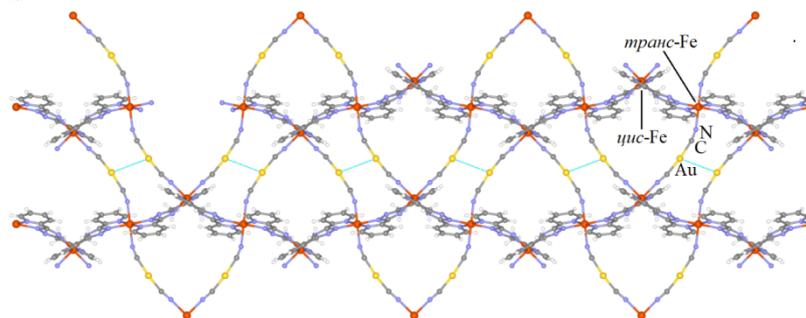
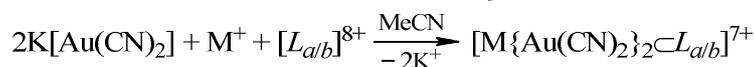
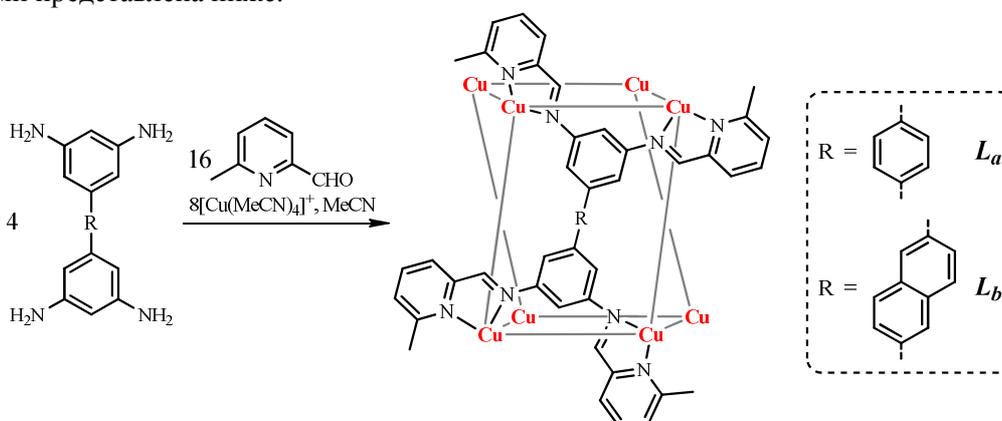
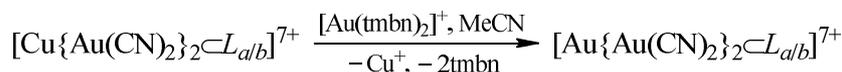


Рис. 75. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) комплекса $\text{Fe}(\text{cis}/\text{trans}\text{-Mebpt})[\text{Au}(\text{CN})_2]$

Интересные *N*-донорные лиганды с комбинированной хелатно-мостиковой донорной функцией были также описаны в работах [166, 167]. Общая схема синтеза дицианоауратных комплексов с ними представлена ниже.



$\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$



tmbn = 2,4,6-триметоксибензонитрил

Дицианоаураты $[\text{Au}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2\text{L}_a][\text{SbF}_6]_7 \cdot 38\text{MeCN} \cdot 38\text{Et}_2\text{O}$, $[\text{Ag}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2\text{L}_a][\text{BF}_4]_7$ и $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2\text{L}_b][\text{K}][\text{PF}_6]_8 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ были охарактеризованы методом РСА, и, в целом, имеют схожую структуру, представленную трубкообразными ионами $[\text{M}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2\text{L}]^{7+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), которые разделены между собой сольватными молекулами растворителей и/или соответствующими анионами. Каждая «трубка» построена из четырех лигандов L_1 и восьми ядер Cu^+ , тетраэдрически окруженных четырьмя атомами азота (по два от каждой молекулы L_1) (рис. 76а, б). Ионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ здесь присутствуют в виде гостевых комплексных анионов $[\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}-\text{M}-\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}]^-$, инкапсулированных в соответствующие «трубки» и удерживаемых внутри за счет ван-дер-ваальсовых и катион $\cdots\pi$ -взаимодействий. В случае $\text{M} = \text{Au}$,

DFT-расчеты и данные ЯМР-спектроскопии также показали, что комплексные анионы $[\text{Au}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]^-$ скорее существуют в виде конформеров $[\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}]^-$ и $[\text{NC}-\text{Au}-\text{NC}-\text{M}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}]^-$, поэтому в их структуре наблюдается определенная разупорядоченность атомов углерода и азота [167].

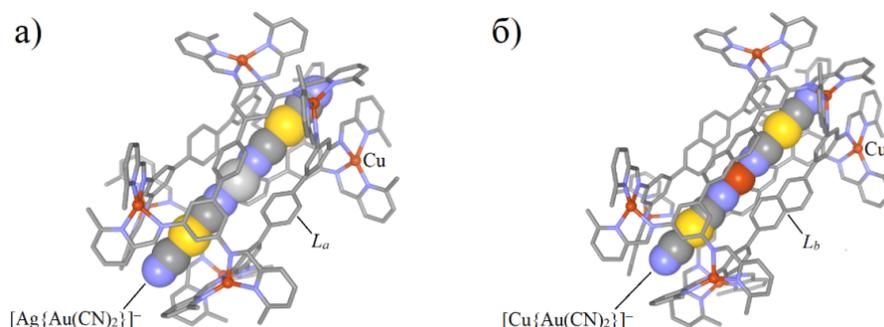
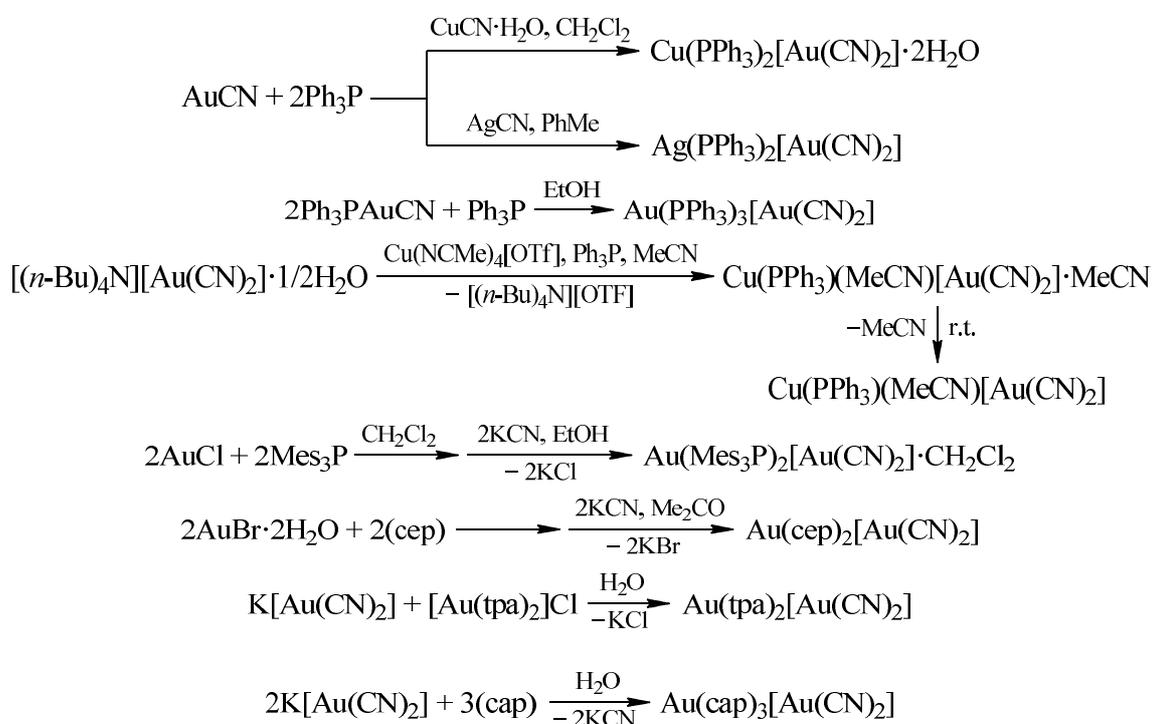


Рис. 76. Строение ионов $[\text{Ag}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2\subset L_a]^{7+}$ (а) и $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2\subset L_b]^{7+}$ (б) (атомы водорода не показаны)

Участвующие в координации с цианоауратами металлов чистые ***P*-донорные лиганды**, как уже оговаривалось ранее, представлены различными производными триорганилфосфина, которые так же, как и *N*-донорные аналоги, могут иметь хелатную, мостиковую или комбинированную функцию. Процедуры синтеза комплексов с ними не сильно отличается от таковых для *N*-донорных лигандов и обычно включает ионно-обменные реакции, проводимые смешиванием растворов целевых билдинг-блоков или их взаимной медленной диффузией. Некоторые комплексы были получены исходя из AuCN и комплексного цианида соответствующего металла.

Монодентантные *P*-доноры представлены трифенилфосфином [59, 168–170], тримезитилфосфином (Mes_3P) [171], *трис*(2-цианоэтил)фосфином (*cep*) [172], 1,3,5-триаза-7-фосфаадамманом (*tpa*) [173] и 1,4,7-триаза-9-фосфатрицикло[5.3.2.1^{4,9}]тридеканом (*cap*) [174]. С данными лигандами были получены дицианоаураты меди(I), серебра(I) и золота(I).



Люминесцентные комплексы $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [168] и $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [169] имеют схожее 1D-координационно-полимерное строение и состоят из зигзагообразных цепочек $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\cdot\cdot\}_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$), построенных на базе тетраэдрически координирован-

Химия элементоорганических соединений

ных катионов металлов(I) и линейных μ^2 -мостиковых дицианоауратных анионов. Близкие контакты $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ отсутствуют, поэтому межцепочечное взаимодействие осуществляется только через водородные связи и $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ -взаимодействия. Аналогично устроены $\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$ и $\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})[\text{Au}(\text{CN})_2]$, из которых только последний проявляет люминесценцию при комнатной температуре [59].

Дицианоаураты золота с лигандами Mes_3P , сер, тра и сар не являются координационными полимерами. В комплексе $\text{Au}(\text{Mes}_3\text{P})_2[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ионы и сольватные молекулы растворителя разделены между собой и контактируют только через водородные связи и $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ -взаимодействия [171]. В свою очередь, кристаллы $\text{Au}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{L} = \text{сер}$ [172], тра [173]) и $\text{Au}(\text{сар})_3[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [174] содержат ауорофильные контакты между катионами и анионами длиной в интервале 3,279–3,457 Å, что позволяет ассоциироваться им в псевдодимеры и -полимеры (рис. 77а, б). Люминесцентные свойства комплексов $\text{Au}(\text{тра})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\text{Au}(\text{сар})_3[\text{Au}(\text{CN})_2]$ были описаны в работах [173, 174].

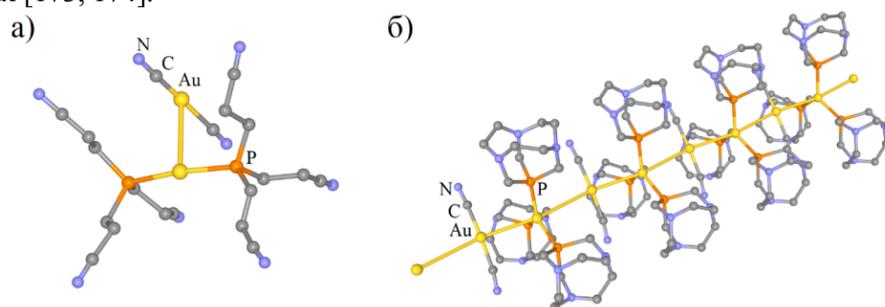
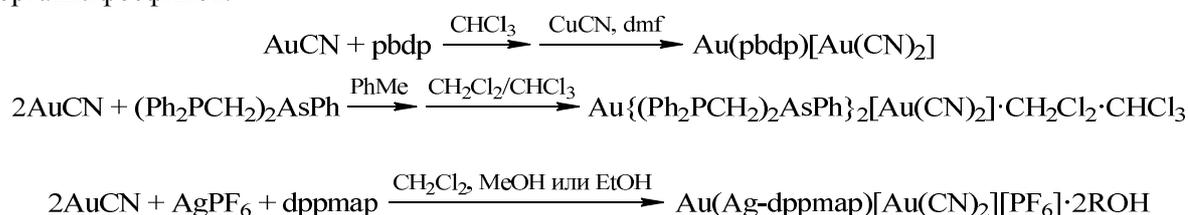


Рис. 77. Строение комплексов $\text{Au}(\text{сер})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и $\text{Au}(\text{сар})_3[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б) (атомы водорода не показаны)

Дицианоауратные комплексы с хелатными P -донорами описаны на примере $\text{Cu}(\text{pbdp})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{pbdp} = o$ -фенилен-бис(дифенилфосфин) [175], $\text{Au}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{AsPh}\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ [176] и $\text{Au}(\text{Ag-dppmap})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{PF}_6] \cdot 2\text{MeOH}$ ($\text{dppmap} = N$ -(дифенилфосфанилметил)-2-амино-1,10-фенантролин) [177], которые были получены из MCN ($\text{M} = \text{Cu}$ и/или Au) и соответствующих триорганилфосфинов.



Структура люминесцентного комплекса $\text{Cu}(\text{pbdp})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ аналогична бис(трифенилфосфиновым) производным меди(I) и серебра(I) и представлена координационными 1D-цепочками, не участвующими в ауорофильных контактах [175].

Соединения с Au^1 -содержащими катионами имеют более сложное строение. Так, $\text{Au}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{AsPh}\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ содержит достаточно редкий тетраэдрически координированный катион золота(I), который окружен двумя арсин-фосфиновыми лигандами $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{AsPh}$ и взаимодействуют с дицианоауратными анионами только через водородные контакты (рис. 78а) [176].

В $\text{Au}(\text{Ag-dppmap})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{PF}_6] \cdot 2\text{MeOH}$, напротив, имеются не только $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -, но и $\text{Ag}^1 \cdots \text{Au}^1$ -взаимодействия (длиной 3,1370(10) Å и 2,8681(10) Å соответственно), благодаря связыванию катионов и анионов в тримеры $\{\text{Ag}^+ \cdots \text{Au}^+ \cdots \text{Au}^-\}$. Причем с Ag^+ дppmap-лиганд связывается только через фенантролиновые фрагменты, в то время как с Au^+ – через дифенилфосфиновые (см. рис. 78б). Кроме того, между теми же донорными фрагментами присутствуют внутрионные $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия с расстояниями между соответствующими ароматическими кольцами $\sim 3,46$ Å [177].

Комплекс $\text{Au}(\text{Ag-dppmap})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{PF}_6] \cdot 2\text{MeOH}$ также интересен тем, что проявляет люминесценцию только в присутствии молекул различных спиртов, в то время как гидратированный или полностью десольватированный продукты эмиссионными свойствами не обладают [177].

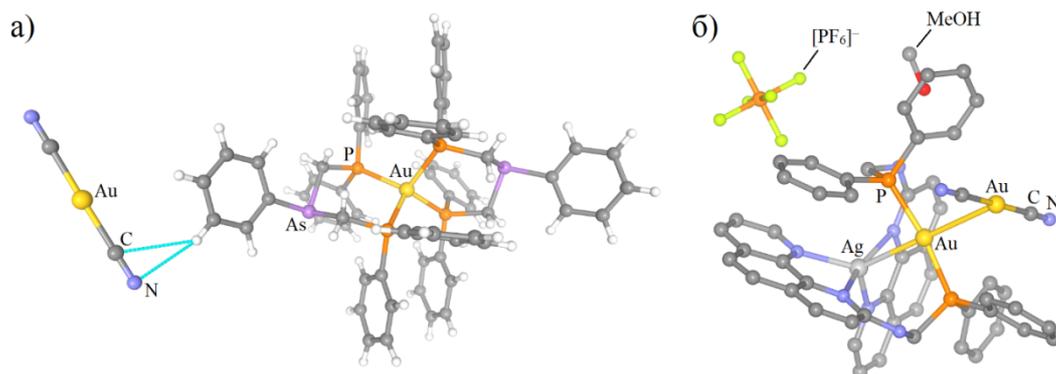
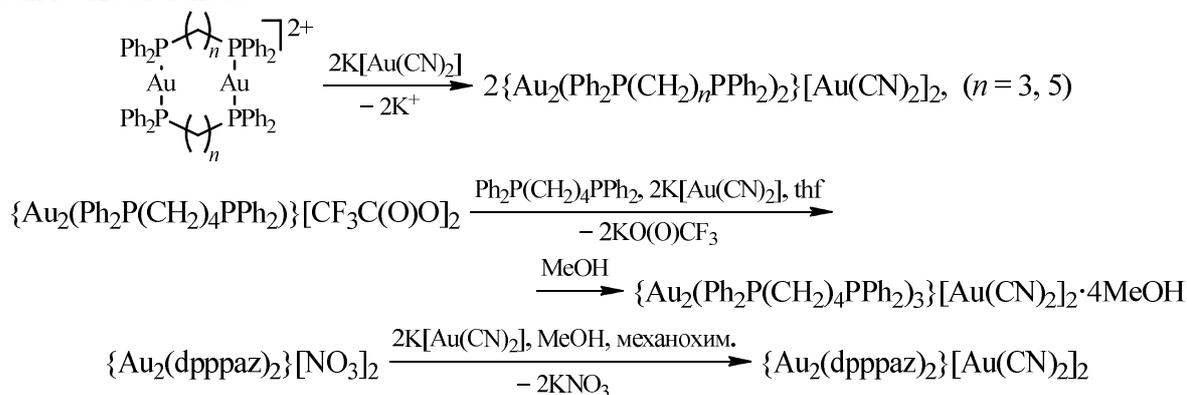


Рис. 78. Строение комплексов $\text{Au}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{AsPh}\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CHCl}_3$ (а) и $\text{Au}(\text{Ag-dpprtar})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{PF}_6]\cdot 2\text{MeOH}$ (б) (сольватные молекулы (а) и атомы водорода (б) не показаны)

Соединения с мостиковыми *P*-донорными лигандами представлены дицианоауратами золота(I) $\{\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($n = 3, 5$ [178]), $\{\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\cdot 4\text{MeOH}$ [179] и $\{\text{Au}_2(\text{dppraz})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (*dppraz* = 4,6-*бис*(дифенилфосфанил)феноксазин) [180]. Комплексы с линейными дифосфинами были получены смешиванием растворов исходных реагентов, в то время как $\{\text{Au}_2(\text{dppraz})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ синтезировали механохимическим путем с добавлением небольшого количества метанола.



Дицианоаураты $\{\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($n = 3, 5$) и $\{\text{Au}_2(\text{dppraz})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ не имеют координационно-полимерного строения, но представлены в виде циклических димеров $[\text{Au}(\text{L})]_2^{2+}$. В продукте $\{\text{Au}_2(\text{dppraz})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ связанные сильными аурофильными взаимодействиями ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1) = 2,839(1) \text{ \AA}$) катионы Au^+ объединены с димерными дицианоауратными анионами ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1) = 3,158(1) \text{ \AA}$) в единую сеть кристалла через водородные связи $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ [180]. Димеры $[\text{Au}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)]_2^{2+}$, в свою очередь, не содержат внутрициклических контактов $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$. Тем не менее, через межкатионные аурофильные взаимодействия с некоординированными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионами ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1)$: 2,9906(8)–3,0665(8) \AA) данные циклы объединяются в псевдоолигомерные ($n = 3$) (рис. 79а) и -полимерные ($n = 5$) цепочки (рис. 79б) [178].

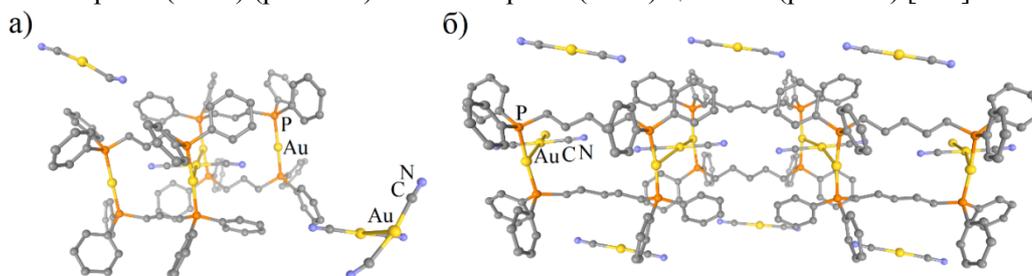


Рис. 79. Псевдоолигомерное (а) и -полимерное строение комплексов (б) $\{\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($n = 3$ (а), 5 (б)) (атомы водорода не показаны)

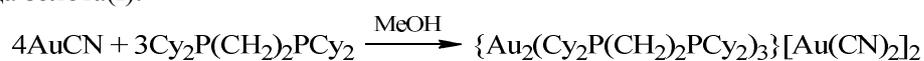
Особо стоит отметить термохромные, механохромные и вапохромные люминесцентные свойства комплекса $\{\text{Au}_2(\text{dppraz})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$. Проведя многосторонние фотофизические исслед-

Химия элементоорганических соединений

дования и DFT-расчеты, авторы работы пришли к выводу, что выдающиеся эмиссионные свойства данного соединения обусловлены различиями в его внутренней упаковке в твердом состоянии (монокристаллическом и аморфном) и особенно изменениями паттерна водородных связей между катионами и анионами при переходе из одного состояния в другое [180].

В отличие от вышеописанных, люминесцентный комплекс с лигандом $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ не содержит в структуре циклических дикатионов. $\{\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{MeOH}$ является 2D-координационным полимером, состоящим из тригонально-координированных катионов золота(I) и свободных дицианоауратных анионов. Дифосфиновые лиганды при этом ориентированы таким образом, чтобы распространяться в двух направлениях, образуя сетчатые двумерные слои, соединенные между собой через водородные связи с сольватными молекулами метанола и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионами (рис. 80) [179].

Линейные дифосфиновые лиганды способны комбинировать хелатную и мостиковую донорные функции. Такой дицианоауратный комплекс был получен с $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$ (Cy = циклогексил) [181]. Для достижения такого результата дифосфиновый лиганд брался в недостатке относительно цианида золота(I).



Согласно данным РСА, продукт $\{\text{Au}_2(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2)_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ состоит из тригонально-координированных катионов Au^+ , окруженных атомами фосфора мостиковых и хелатных дифосфиновых лигандов. Ауорофильные взаимодействия в комплексе отсутствуют, вероятно, из-за стерических причин, поэтому кристаллическая организация обуславливается только водородными связями.

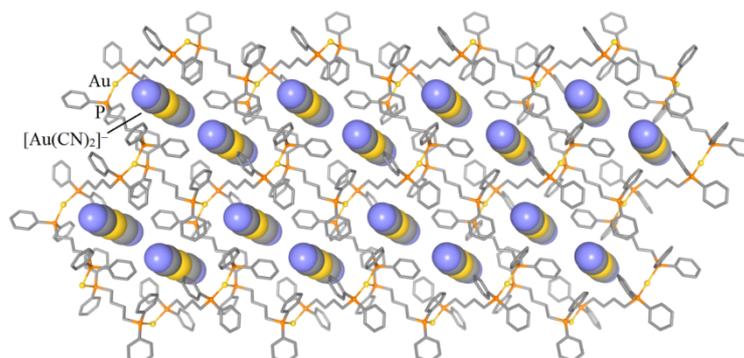
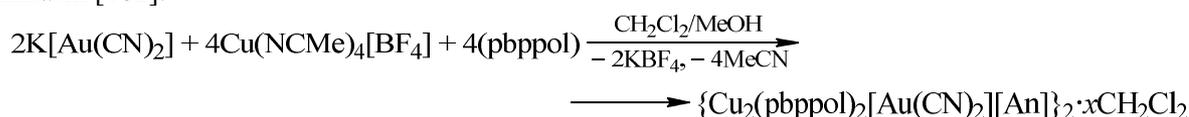


Рис. 80. Фрагмент полимерного слоя в кристалле $\{\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

В рамках данного подраздела также необходимо упомянуть дицианоауратные комплексы с лигандом pbppol (pbppol = 1-фенил-2,5-бис(2-пиридил)фосфол), которые участвуют в координации с металлом как N,P -гетеродонорные молекулы, однако оба типа донорных атомов принадлежат 15 группе. Так, по реакции $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ с $\text{Cu}(\text{MeCN})_4[\text{An}]$ (An = BF_4 или PF_6) и pbppol было синтезировано несколько дицианоауратов меди(I) общей формулы $\{\text{Cu}_2(\text{pbppol})_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{An}]\}_2$. Монокристаллы продуктов в виде сольватов с дихлорметаном были получены диффузионными техниками [182].



По данным РСА, $\{\text{Cu}_2(\text{pbppol})_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{BF}_4]\}_2 \cdot 10\text{CH}_2\text{Cl}_2$ представлен в виде дикатионных металлоциклов, составленных из двух мостиковых дицианоауратных анионов и четырех ядер Cu^+ , каждая пара которых окружена двумя фосфоловыми молекулами. Последние, в свою очередь, по-разному координируются с катионами меди(I). Один из них является мостиковым бидентантным N,P -лигандом, в то время как второй – N,P,N -лигандом с комбинированной функцией: мостиковой и хелатной; при этом мостиковые P -донорные атомы имеют *анти*-конформацию относительно кольца металлоцикла (рис. 81a). Замена противоиона $[\text{BF}_4]^-$ на $[\text{PF}_6]^-$ не приводит к каким-либо принципиальным изменениям в локальной структуре комплекса, однако значимо ме-

няет его кристаллическую организацию. Так, с гексафторфосфатным анионом было получено четыре псевдополиморфных продукта, наиболее интересным из которых является $\{\text{Cu}_2(\text{pbrrpol})_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{PF}_6]\}_4 \cdot 12\text{CH}_2\text{Cl}_2$, представленный двумя кристаллографически независимыми металлоциклами, мостиковые атомы фосфора лигандов *pbrrpol* в которых имеют *син*-конформацию (рис. 81б). Кроме того, металлоциклы в данном продукте объединяются попарно через межциклические ауорофильные взаимодействия длиной 3,1369(6) Å. Внутрициклические взаимодействия $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ и $\text{Cu}^I \cdots \text{Cu}^I$ для всех полученных псевдополиморфов находятся в интервалах 3,3050(8)–3,5941(6) Å и 2,5548(17)–3,6384(12) Å соответственно [182].

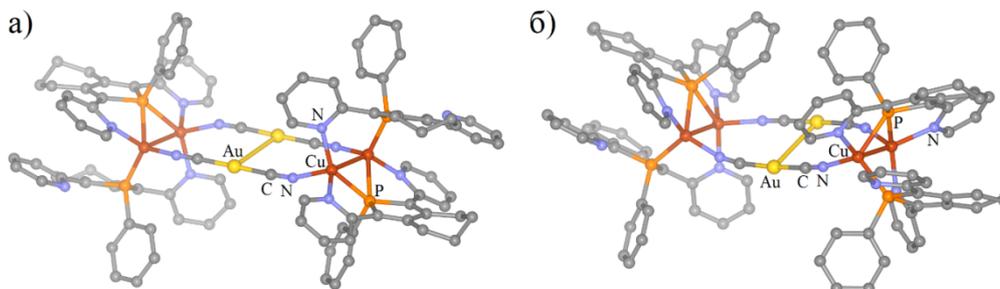


Рис. 81. Строение металлоциклов *анти*- $\{\text{Cu}_2(\text{pbrrpol})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]\}_2^{2+}$ (а) и *син*- $\{\text{Cu}_2(\text{pbrrpol})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]\}_2^{2+}$ (б) (атомы водорода не показаны)

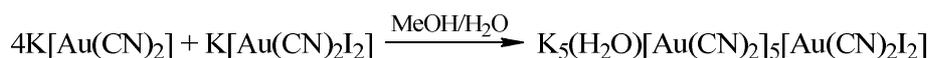
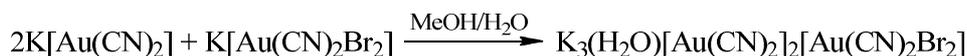
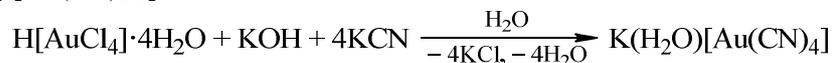
1.4. Комплексы с *O*- и *S*-донорами

Цианоаураты металлов с кислородными и серными электронодонорами *L* описаны на меньшем количестве примеров, чем соединения с *N*-донорными лигандами. Тем не менее, данные лиганды также имеют разнообразное строение и включают как простые, так и сложные молекулы и ионы с различным характером связывания металлических катионов.

В качестве наиболее типичных *O*-донорных лигандов, встречающихся в цианоауратных комплексах металлов, выступают молекулы растворителей: вода, ДМФА, ДМСО, этиленгликоль и другие. Также описаны цианоаураты, содержащие у катионов металлов макроциклические и карбоксилатные лиганды.

Водные дициано-, тетрациано- и дигалогендицианоауратные комплексы были структурно охарактеризованы для калия [15, 16, 183], марганца(II) [113, 184–186], железа(II, III) [186], кобальта(II) [31, 113, 184, 186], никеля(II) [184], меди(II) [43, 184], цинка(II) [184] и свинца(II) [28], и молекулам воды в них свойственны как терминальный, так и мостиковый типы связывания.

Пути синтеза дигалогендицианоауратных (окислительным галогенированием) и тетрацианоауратных производных калия (обменом галогенид-иона на цианид-ион), содержащих молекулы воды, уже приводились выше [15, 16]. В свою очередь, в работе [183] водный тетрацианоаурат калия получали из тетрахлорауратной кислоты. Авторами работы [16] также было получено два комплекса со смешанным составом анионов $\text{Au}^I/\text{Au}^{\text{III}}$: $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ и $\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$.



Согласно данным РСА, цианоауратам калия, как и в случае комплексов, не содержащих дополнительных σ -доноров, в целом, свойственна слоистообразная кристаллическая организация, в которой слои цианоауратных анионов чередуются со слоями катионов K^+ . Такая структура справедлива для комплексов $\text{K}(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_4]$ [183], $\text{K}(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ и $\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ [16], координационное число калия в которых изменяется от 6 до 8. При этом, в случае $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (рис. 82а) и $\text{K}_5(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (рис. 82б), связанные и несвязанные с водой катионы

Химия элементоорганических соединений

K^+ , равно как и анионы $[Au(CN)_2]^-$ и $[Au(CN)_2Hal_2]^-$, чередуются внутри каждого условного ионного слоя. Комплексу $K(H_2O)_{1/3}[Au(CN)_2I_2]$ также можно приписать слоистообразную организацию, однако в данном случае слои из диоддицианоауратных анионов чередуются с комбинированными слоями из анионов и катионов (рис. 82в) [16].

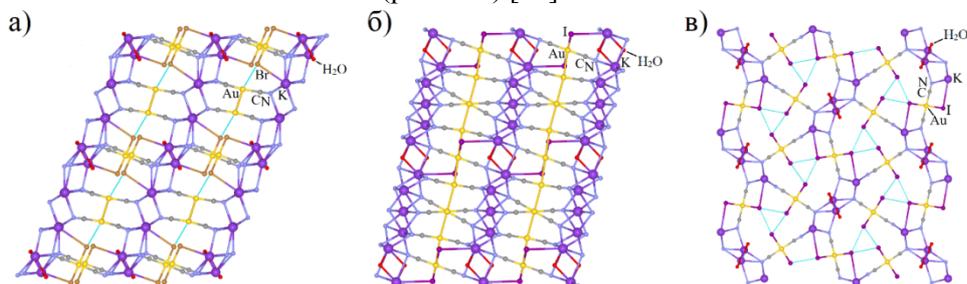
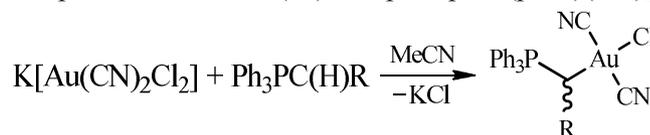


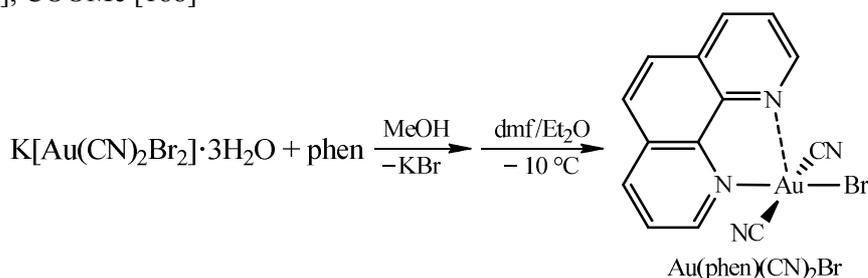
Рис. 82. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) комплексов $K_3(H_2O)[Au(CN)_2]_2[Au(CN)_2Br_2]$ (а), $K_5(H_2O)[Au(CN)_2]_4[Au(CN)_2I_2]$ (б) и $K(H_2O)_{1/3}[Au(CN)_2I_2]$ (в) (атомы водорода не показаны)

Наибольший интерес среди данных структур представляют дибром- и диоддицианоаураты калия, а также их $[Au(CN)_2]$ -содержащие аналоги, поскольку, наряду с межслойными контактами $C\equiv N\cdots K^+$, $H_2O\cdots K^+$ и $Au^{III}-Hal\cdots K^+$, содержат дополнительные взаимодействия $Au^I\cdots Au^I$, $Au^{III}-Hal\cdots Au^I$ или $Hal\cdots Hal$. Кроме того, в соединении $K_5(H_2O)[Au(CN)_2]_4[Au(CN)_2I_2]$ присутствует и редко встречающийся тип взаимодействий $Au^I\cdots Au^{III}$ (3,5796(5) Å). Тем не менее, стоит отметить, что несмотря на богатый спектр аурофильных контактов в кристаллах смешанно-анионных цианоауратных солей, люминесценции при комнатной температуре у данных продуктов не наблюдалось. Авторы полагают, что такой результат связан с взаимодействиями $Au^{III}-Hal\cdots Au^I$ и $Au^I\cdots Au^{III}$, которые, вероятно, обеспечивают пути для безызлучательных электронных переходов [16].

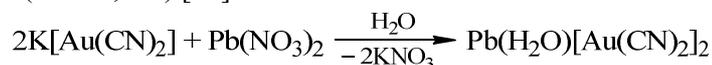
Интерес также представляет возможность частичного замещения одного из атомов галогена в диалогендицианоауратах калия нейтральным нуклеофилом. Так, в литературе описаны реакции $K[Au(CN)_2Hal_2]$ ($Hal = Cl, Br$) с фосфорными илидами $Ph_3P=C(H)R$ ($R = CN$ [187], $COOMe$ [188]) и азотсодержащими гетероциклами [189–191]. Взаимодействие с последними приводит к производным гиперкоординированного золота(III), например $Au(phen)(CN)_2Br$ [189].



$R = CN$ [187], $COOMe$ [188]



Структура полученного по реакции $K[Au(CN)_2]$ с $Pb(NO_3)_2$ в воде дицианоаурата (аква)свинца(II) $Pb(H_2O)[Au(CN)_2]_2$ схожа с вышеописанными калийсодержащими аналогами. По данным РСА, комплекс состоит из чередующихся слоев октакоординированных катионов свинца(II) и линейных дицианоауратных анионов. Молекулы воды выполняют роль дополнительных мостиков между Pb^{2+} -ионами; ионы $[Au(CN)_2]^-$, в свою очередь, параллельны друг другу и связаны с помощью слабых аурофильных контактов (3,506(2) Å) (рис. 83а, б). Следствием такой слоистообразной организации кристаллов $Pb(H_2O)[Au(CN)_2]_2$ является наличие у комплекса двулучепреломляющих свойств ($\Delta n = 0,070$) [28].



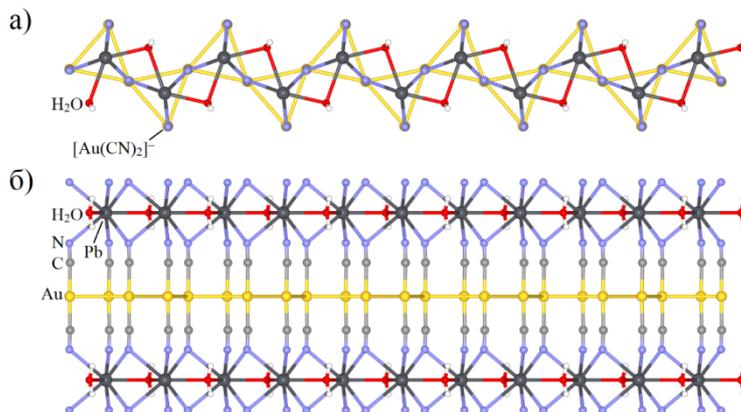
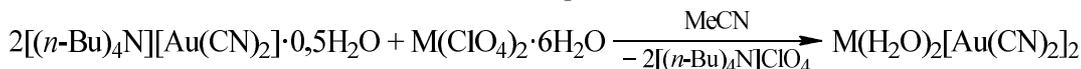
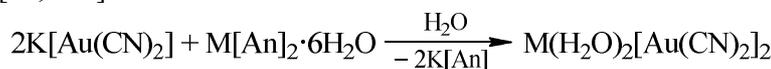


Рис. 83. Кристаллическая организация комплекса $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$: проекции вдоль осей b (а) и c (б)

Структурно охарактеризованные водные цианоаураты переходных металлов представлены следующими примерами: $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [186], Ni, Cu [54, 192]), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [186], $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ [31], $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4][4,4'\text{-bipyH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4,4'\text{-bipyH}_2 =$ дикацион 4,4'-бипиридия) [185], $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [184], $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ [113], $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}$ [113], Cu [43]), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{diox}$ ($\text{diox} = 1,4\text{-диоксан}$) [43]. Синтез ди- и тетрацианоауратных комплексов осуществлялся по стандартной схеме – смешиванием растворов солей соответствующих металлов с растворами $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (или его тетра-*n*-бутиламмониевого аналога) или $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$. Дихлордицианоаураты получали исходя из соответствующих дицианоауратных производных методом окислительного галогенирования.

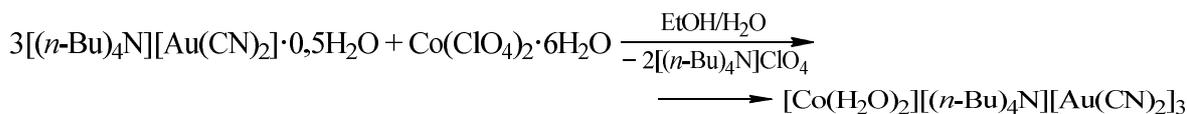


$\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [31, 186]

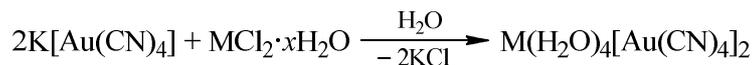
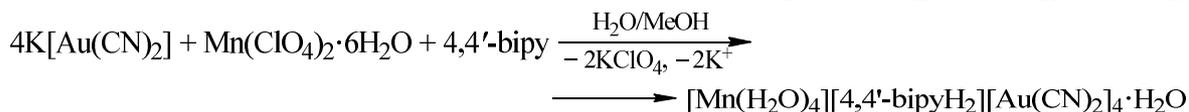


$\text{M} = \text{Ni}, \text{An} = \text{NO}_3$ [192];

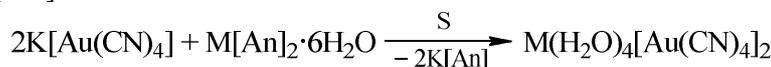
$\text{M} = \text{Cu}, \text{An} = \text{ClO}_4$ [54, 192]



или

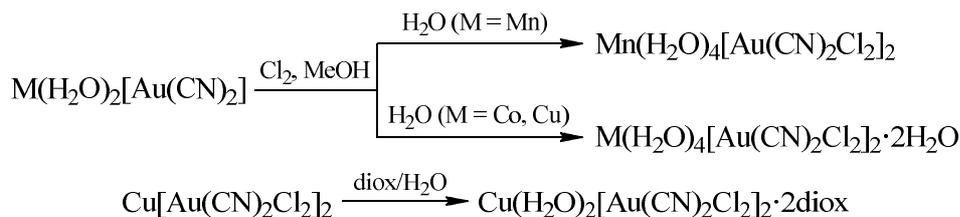


$\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ [184]



$\text{M} = \text{Mn}, \text{An} = \text{ClO}_4, \text{S} = \text{H}_2\text{O}$ [184];

$\text{M} = \text{Zn}, \text{An} = \text{NO}_3, \text{S} = \text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ [184]



Многие из указанных водных комплексов изоструктурны между собой и состоят из октаэдрически координированных ионов металлов и линейных анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (терминальных или мостиковых). Так, кристаллическая организация серии соединений $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$), а также комплекса $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ основана на связанных μ^2 -мостиковыми молекулами воды (или OH^- -группами) фрагментах $\{\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\}$, терминальные дицианоауратные анионы в которых занимают аксиальные положения у ионов металлов. Образованные таким образом 1D-полимерные цепочки связаны с параллельно направленными соседями с помощью $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ -контактов различной силы (3,318–3,700 Å) (рис. 84). Магнитометрические исследования, проведенные для данных соединений, выявили наличие у них ферромагнитных или антиферромагнитных свойств, сила которых обуславливается как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями [186, 192].

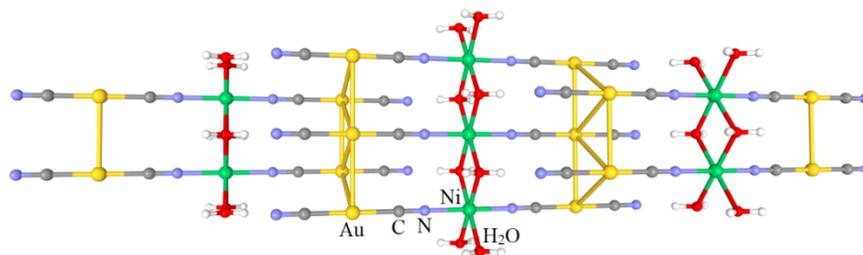


Рис. 84. Ауорофильные контакты в кристалле $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][(\textit{n}\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4][4,4'\text{-bipyH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ хоть и схожи наличием дополнительного органического катиона, однако отличаются количеством координированных молекул воды, что влечет за собой значительные изменения в кристаллической структуре. Так, имеющий у катионов Co^{2+} только два занятых растворителем аксиальных положения первый комплекс состоит из 2D-слоев, построенных из узловых ионов кобальта и μ^2 -мостиковых дицианоауратных анионов. Слои разделены между собой тетра-*n*-бутиламмониевыми катионами, а также некоординированными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионами, участвующими в ауорофильных взаимодействиях с $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в составе слоев ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}) = 3,4250(13)$ Å) (рис. 85) [31].

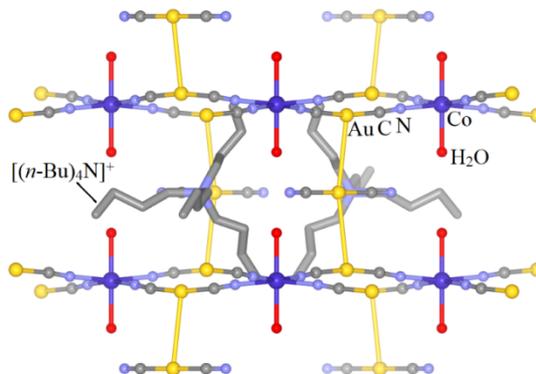


Рис. 85. Параллельные полимерные слои в кристалле $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][(\textit{n}\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ (проекция вдоль оси *a*; атомы водорода не показаны)

В свою очередь, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4][4,4'\text{-bipyH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вовсе не является координационным полимером и состоит из дискретных молекулярных фрагментов $\{\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{N}\equiv\text{C}-$

$\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\}$, чередующихся с некоординированными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионами, катионами 4,4'-бипиридила и сольватированными молекулами воды. Дискретные и координированные анионы, как и в первом случае, связаны между собой с помощью контактов $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ (3,444–3,612 Å) [185].

Тетрацианоауратные производные из серии $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) также являются изоструктурными и состоят из чередующихся бесконечных 1D-цепочек $\{(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}(\text{CN})_2-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\}_n$ с аксиальным расположением $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ -лигандов у катионов металлов, некоординированных тетрацианоауратных анионов и сольватированных молекул воды. Ауорофильные взаимодействия между Au^{III} -центрами в данных кристаллах не наблюдаются, однако в них присутствуют слабые контакты $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}$, варьирующиеся от комплекса к комплексу в пределах 3,132(4)–3,282(5) Å. Структура медьсодержащего аналога $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ несколько отличается от других $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но, в целом, достаточно близка к ним [184].

Дихлордицианоаураты $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) хоть и имеют идентичный друг другу состав (за исключением сольватных молекул воды), тем не менее, значительно отличаются по структуре. Изоструктурные сольватные комплексы кобальта(II) и меди(II) являются координационными полимерами и состоят из бесконечных цепочек $\{(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}(\text{Cl})_2-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\}_n$, связанных между собой свободными анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ через $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -контакты ($d(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$: 3,396–3,479 Å). Таким образом, как и в случае тетрацианоауратных аналогов, в координации с металлическими центрами в данных комплексах участвует только один из дихлордицианоаурат-ионов. В свою очередь, в марганецсодержащем комплексе оба аниона координируются на Mn^{2+} , поэтому его кристаллическая структура представлена мономерными молекулами $\{\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\}$, связанными с соседями через обоюдные контакты $\text{Au}-\text{Cl}\cdots\text{Au}$ длиной 3,391(3)–3,509(3) Å [43, 113].

Диаквакомплекс $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2\cdot 2(\text{diox})$ имеет более сложную структурную организацию и представляет из себя 2D-координационный полимер, октаэдрически координированные ионы Cu^{2+} в котором окружены тремя молекулами воды (две мостиковых и одна терминальная) и тремя *N*-донорными анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ (все три мостиковые). Таким образом, образуются «клетчатые» слои, разделенные между собой молекулами диоксана. В кристаллической структуре присутствуют два типа контактов $\text{Au}-\text{Cl}\cdots\text{Au}$: между координированными дихлордицианоауратными анионами в составе каркаса ($d(\text{Au}-\text{Cl}\cdots\text{Au})$: 3,222(2)–3,390(2) Å) и между координированными и некоординированными анионами ($d(\text{Au}-\text{Cl}\cdots\text{Au})$: 3,167(2)–3,452(2) Å). Свободные и каркасные $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ -ионы также связаны с помощью контактов $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}$ длиной 2,958(7) Å (рис. 86) [43].

Дицианоаураты металлов с координированными молекулами диметилсульфоксида [54, 58, 60] и *N,N*-диметилформамида [54, 58, 60, 193] во многом имеют схожее координационно-полимерное строение, свойственное комплексам с монодентатными лигандами и зависящее от их количества у катиона M^{2+} , а также, как показали авторы работы [54], от относительной концентрации реагентов. Схемы синтеза структурно описанных производных с ДМСО и ДМФА, а также некоторых не охарактеризованных методом РСА комплексов представлены ниже.

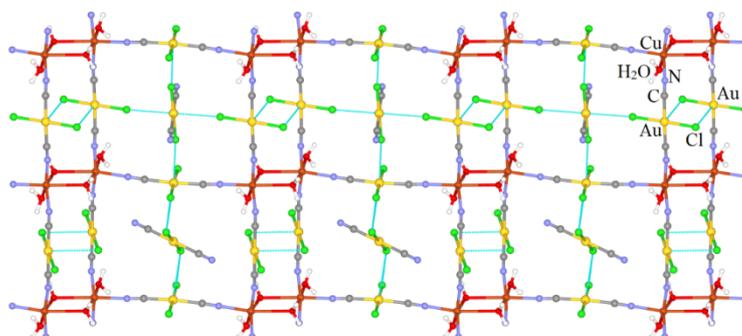
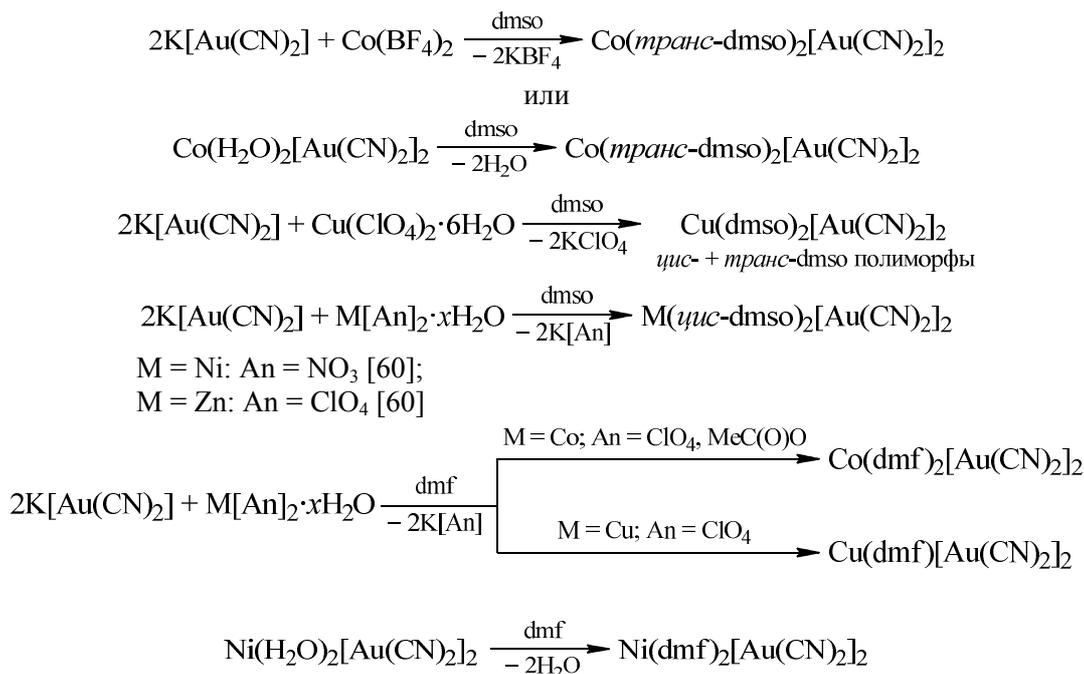


Рис. 86. Фрагмент полимерного слоя в кристалле $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2\cdot 2(\text{diox})$ (сольватные молекулы не показаны)



Охарактеризованные методом РСА дицианоаураты представлены в основном 2D-координационными полимерами. Так, комплексы $\text{M}(\text{транс-L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M = Co, L = dmsO, dmf; M = Ni, L = dmf) изоструктурны вышеописанным R-3-ру-содержащим производным и состоят из скрепленных попарно через ауофильные контакты ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1)$: 3,195–3,442 Å) двумерных слоев, образованных ядрами металлов и экваториально координированными μ^2 -мостиковыми дицианоауратными анионами (рис. 87а) [58, 60, 193].

Другой тип 2D-координационных полимеров представлен соединениями $\text{M}(\text{цис-dmsO})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M = Ni, Cu, Zn), экваториальная плоскость у катионов которых занята *цис*-расположенными молекулами ДМСО и мостиковыми $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -ионами (рис. 87б). Образующиеся таким образом слои имеют «перфорированную» структуру и укладываются в общую трехмерную организацию кристаллов с помощью слабых ауофильных контактов с длиной в интервале 3,420–3,783 Å [54, 60].

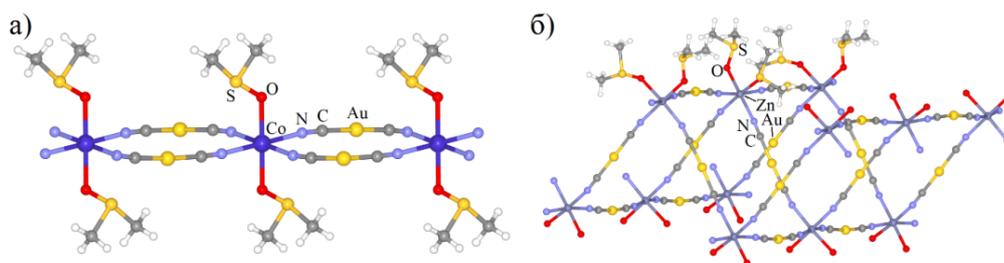
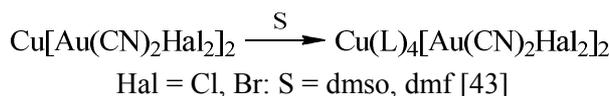


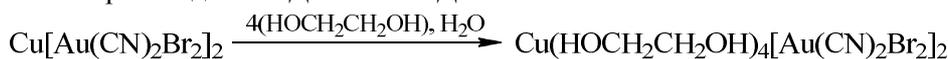
Рис. 87. Полимерные фрагменты в кристаллах $\text{Co}(\text{транс-L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а; фрагмент цепочки) и $\text{Zn}(\text{цис-dmsO})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (б, фрагмент слоя)

Исключение составляет полиморф $\text{Cu}(\text{транс-dmsO})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, катионы меди(II) в котором имеют не октаэдрическое, а искаженное тригонально-бипирамидальное окружение из двух аксиально расположенных молекул ДМСО, двух μ^2 -мостиковых и одного терминального $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -анионов в экваториальных положениях. Получаемые таким образом 1D-полимерные цепочки контактируют друг с другом через $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ -взаимодействия на расстоянии 3,22007(5) Å [54].

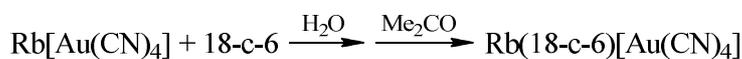
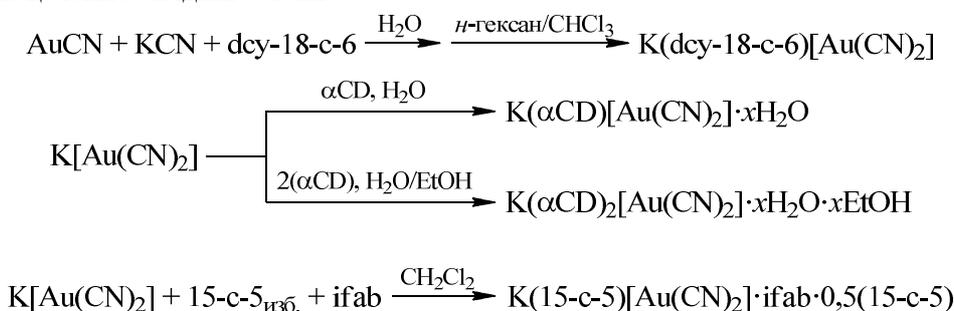
Описанные с ДМСО и ДМФА дигалогендицианоауратные производные $\text{Cu}(\text{L})_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, Br; L = dmsO, dmf) были получены обработкой сухих $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ соответствующими растворителями и все имеют схожую 1D-координационно-полимерную организацию, состоящую из цепочек $\{(\text{L})_4\text{Cu} \cdots \text{N} \equiv \text{C} - \text{Au}(\text{Hal})_2 - \text{C} \equiv \text{N} \cdots\}_n$, которые окружены некоординированными анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$. Последние, в свою очередь, соединяют соседние полимерные цепочки друг с другом с помощью межионных контактов $\text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ и $\text{Au} - \text{Hal} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$ [43].



В этой же работе [43] авторами также был структурно охарактеризован комплекс $\text{Cu}\{(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_4[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_2$, этиленгликоль в котором участвует как монодентантный *O*-донор. Данное соединение не является координационным полимером, поскольку оба дибромдицианоауратных аниона участвуют в координации с катионом Cu^{2+} . Нейтральные фрагменты расположены достаточно далеко друг от друга, поэтому пространственная организация комплекса обуславливается лишь водородными связями с участием CN- и OH-групп. Синтезировали комплекс аналогично производным с ДМСО или ДМФА.



Список структурно описанных цианоауратов в комплексе с *O*-донорными макроциклами включает в себя $\text{K}(\text{dcy-18-c-6})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (dcy-18-c-6 = дициклогексил-18-краун-6) [194], $\text{Rb}(18\text{-c-6})[\text{Au}(\text{CN})_4]$ [195], $\text{K}(15\text{-c-5})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{ifab} \cdot 0,5(15\text{-c-5})$ (ifab = 4,4'-диидоктафторазобензол, 15-c-5 = 15-краун-5) [196], $\text{K}(\alpha\text{CD})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}(\alpha\text{CD})_2[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{EtOH}$ (αCD = α -циклодекстрин) [197]. Кристаллы комплексов были получены медленным испарением растворов, содержащих целевые билдинг-блоки.



$\text{K}(\text{dcy-18-c-6})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\text{Rb}(18\text{-c-6})[\text{Au}(\text{CN})_4]$ хоть и схожи по составу, но отличны по строению. Так, дицианоауратный комплекс состоит из контактных ионных пар $[\text{N}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{K}(\text{diCy-18-C-6})]$ с расстояниями N–K, равными 2,79(2) Å (рис. 88а) [194]. В свою очередь, тетрацианоаурат рубидия представляет собой зигзагообразный 1D-координационный полимер с контактами N–Rb в пределах 2,92(2)–2,94(1) Å. В кристалле также присутствуют контакты $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ длиной 3,191 Å (рис. 88б) [195].

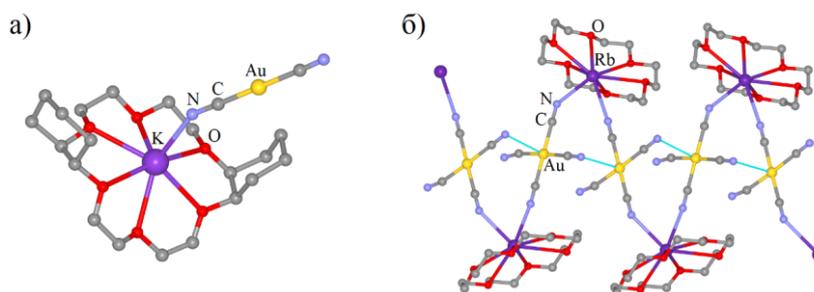


Рис. 88. Строение комплексов $\text{K}(\text{dcy-18-c-6})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\text{Rb}(18\text{-c-6})[\text{Au}(\text{CN})_4]$ (атомы водорода не показаны)

В аддукте $\text{K}(15\text{-c-5})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{ifab} \cdot 0,5(15\text{-c-5})$, кроме разупорядоченных свободных и занятых катионами K^+ молекул краун-эфира, присутствуют параллельные друг другу линейные цепочки из чередующихся дицианоаурат-анионов и сокристаллизованных молекул 4,4'-диидоктафторазобензола, которые связаны контактами $\text{C}-\text{I}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ длиной 2,846–2,960 Å (рис. 89). Благодаря упорядоченной таким образом структуре кристаллы данного комплекса обладают дихроичными свойствами [196, 198].

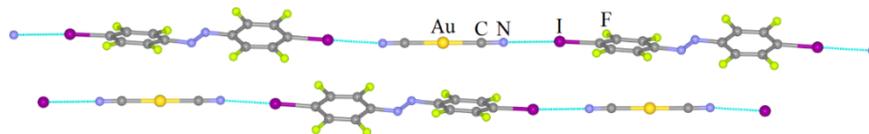


Рис. 89. Контакты C–I...N≡C между [Au(CN)₂][–]-ионами и ifab-лигандами

Моно- и бис-аддукты с α-циклодекстрином формального состава K(αCD)[Au(CN)₂][–]·xH₂O и K(αCD)₂[Au(CN)₂][–]·xH₂O·xEtOH были получены и описаны авторами работы [197] в ходе исследования возможности извлечения золота с поверхности активированного угля при помощи супрамолекулярных агентов. Согласно данным РСА, дицианоауратные анионы в кристаллах указанных соединений равномерно распределены по полостям α-циклодекстрина (в соотношениях 1:1 и 1:2 соответственно) (рис. 90а–г). α-Циклодекстриновые полости связаны между собой посредством близких контактов α_{CD}C–O...K⁺ (*d*(O–K): 2,7–3,2 Å), объединяющих их в 2D (моно-аддукт) и 3D (бис-аддукт) полимерные структуры. Кроме ионов K⁺, [Au(CN)₂][–] и молекул αCD структуры комплексов содержат также сольватные молекулы используемых в синтезе растворителей (вода или вода/этанол). Кристаллическая организация в обоих случаях обусловлена (не считая водородных связей с атомами кислорода сольватных молекул растворителей) многочисленными взаимодействиями типа C–H...анион и C–H...π.

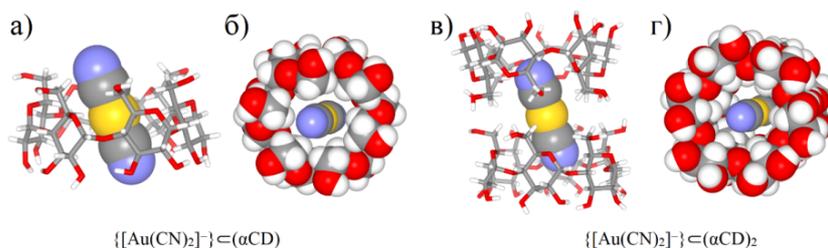
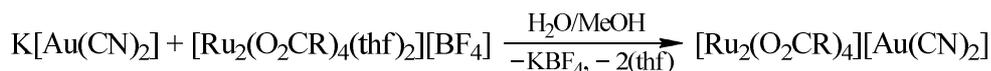
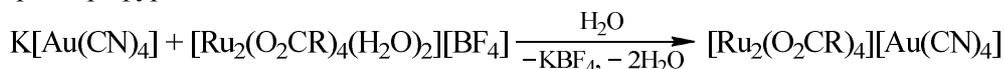


Рис. 90. Строение моно-аддукта {[Au(CN)₂][–]·(αCD)} (а, б) и бис-аддукта {[Au(CN)₂][–]·(αCD)₂} (в, г)

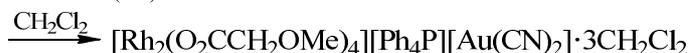
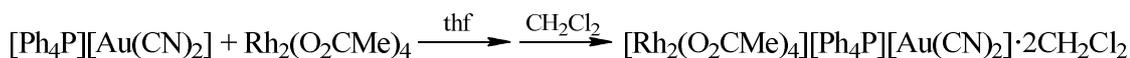
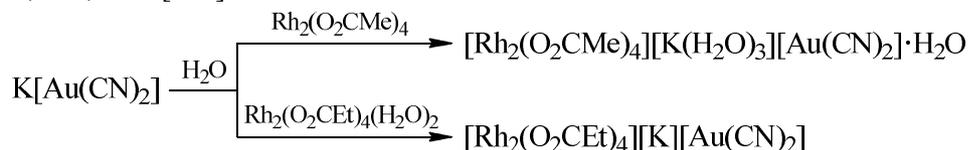
Анионные O-донорные лиганды в цианоуратах металлов представлены карбоксилатами различного строения. На данный момент подобные производные описаны для рутения(II/III) [199, 200] и родия(II) [201, 202], синтез которых осуществлялся смешиванием растворов всех целевых компонентов с последующей перекристаллизацией продуктов или с использованием диффузионных техник.

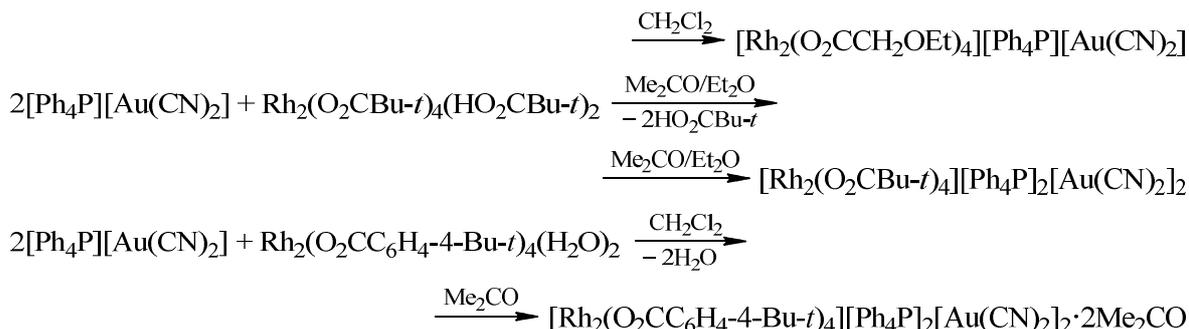


R = Ph, 2-тиофенил (2-thio), 2-фуранил (2-furo) [199];
thf = тетрагидрофуран



R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu [200]





Все комплексы состоят из биметаллических звеньев $[\text{Rh}_2]^{4+}$ или $[\text{Ru}_2]^{5+}$, экваториальные положения которых заняты четырьмя мостиковыми карбоксилатными лигандами; аксиальные положения занимают в ходе реакции мостиковыми или терминальными цианоауратными анионами. Так, производные $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}i\text{Bu-}t)_4][\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{Bu-}t)_4][\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ не имеют полимерного строения, поскольку оба аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ координированы с ядрами Rh^{2+} . За исключением водородных связей с участием азотных или кислородных атомов, кристаллы комплексов не содержат значимых нековалентных взаимодействий, вероятно, из-за стерических затруднений [202].

В свою очередь, $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4][\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, 2-thio, 2-furo) [199] и $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4][\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $x = 2$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$, $x = 3$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{OEt}$, $x = 0$) [202] являются 1D координационными полимерами, в которых дирутениевые/-родиевые звенья объединяются μ^2 -мостиковыми дицианоауратными анионами в бесконечные цепочки линейного или волнообразного строения (рис. 91а–в). Металлофильных контактов данные комплексы также не имеют, поэтому их кристаллическая организация обуславливается только водородными связями.

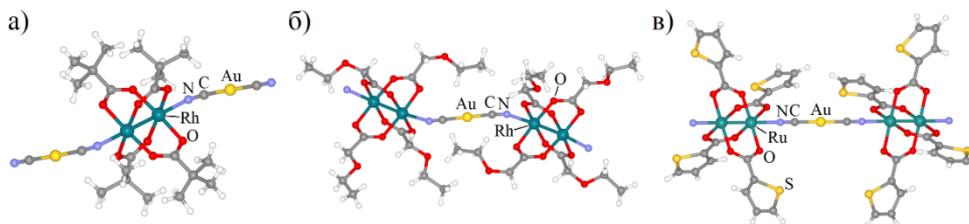


Рис. 91. Строение мономера $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}i\text{Bu-}t)_4][\text{Au}(\text{CN})_2]_2^{2-}$ (а) и фрагменты полимерных цепочек в кристаллах $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4][\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б) и $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}(2\text{-thio}))_4][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (в)

Тетрацианоауратные производные $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4][\text{Au}(\text{CN})_4]$ также представлены координационными 1D-полимерными цепочками, однако тип $[\text{Au}(\text{CN})_4]$ -мостиков в них различается [200]. При $\text{R} = \text{Me}$ и $i\text{-Bu}$ анионы выступают в качестве *транс*- μ^2 -мостиков, поэтому структура цепочек не сильно отличается от таковых для вышеописанных дицианоауратов. В то же время при $\text{R} = \text{Et}$ и $i\text{-Pr}$ полимерные цепи имеют выраженную зигзагообразную природу, вследствие *цис*-способа связывания $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$.

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4][\text{K}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CEt})_4][\text{K}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ имеют 2D- и 3D-полимерное строение соответственно, что обуславливается наличием в их составе катионов K^+ , координирующихся с атомами кислорода карбоксилатных лигандов [201]. В безводном комплексе калий-ионы окружены тремя атомами кислорода от пропионатных групп и тремя атомами азота из мостиковых циано-групп дицианоауратных анионов (рис. 92а). Таким образом, объединенные в слои цепочки $\{\text{Rh}-\text{Rh}-\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}\cdot\cdot\}_n$ дополнительно связываются в полимерную трехмерную сеть кристалла; при этом перекрестное направление цепочек из соседних слоев благоприятствует образованию ауорофильных взаимодействий ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,328 \text{ \AA}$) и, ожидаемо, проявлению люминесцентных свойств.

Однако в аквасодержащем комплексе $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4][\text{K}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ катионы K^+ окружены тремя атомами кислорода молекул воды, тремя атомами кислорода карбоксилатных лигандов, одним атомом азота и одной тройной связью $\text{C}\equiv\text{N}$ от двух дицианоауратных анионов (рис. 92б). Ионы калия в данном случае служат лишь для объединения полимерных родиевых

Химия элементоорганических соединений

цепочек в слои. Последние связываются друг с другом только через водородные связи с участием сольватированной молекулы воды; аурофильных контактов в структуре не наблюдается.

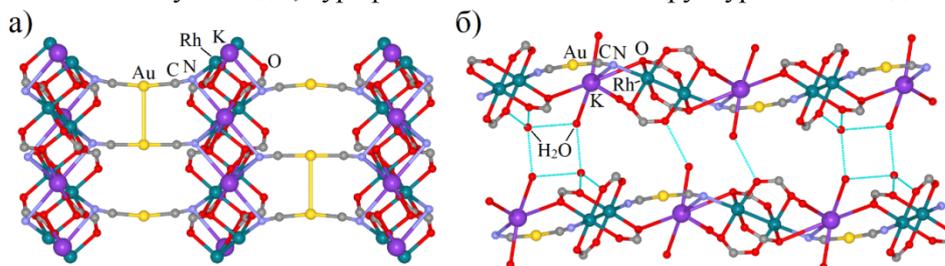
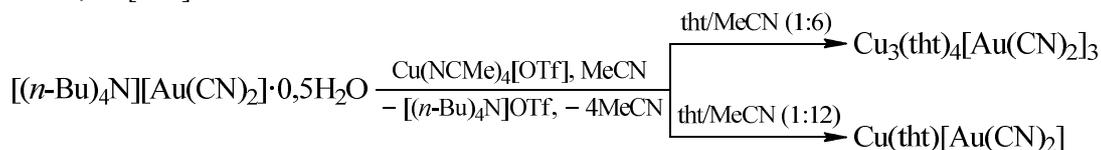


Рис. 92. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) комплексов $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CtEt})_4][\text{K}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4][\text{K}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) (карбоксилатные хвосты и атомы водорода не показаны)

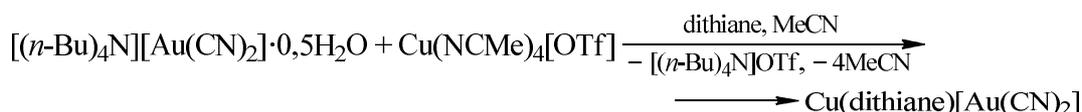
S-донорные лиганды, встречающиеся в цианоауратных комплексах, описаны на примере органических сульфидов [59, 61, 203], *N,N'*-диметилтиомочевины (Me_2thu) [204] и 4-(триметиламмоний)фенилтиолата (*tab*) [205], синтез соединений с которыми приведен на схеме ниже. Так, соединения с сульфидами и цвиттер-ионным тиолатом были получены из растворов дицианоаурата калия, соли соответствующего металла и целевого лиганда, в то же время производное с замещенной тиомочевинной синтезировали исходя из AuCN . В работах [59, 61, 203, 205] также описываются люминесцентные свойства некоторых из них.



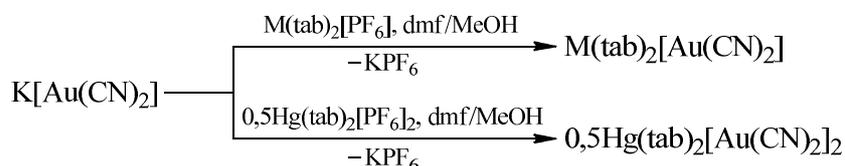
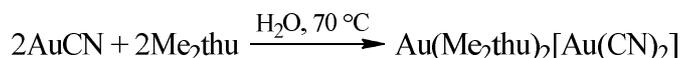
R = Me, Et [203]



tht = тетрагидротиофен



dithiane = 1,4-дителиан



M = Ag, Au [205]

Дицианоаураты меди(I) как с простейшими алифатическими, так и с алициклическими сульфидами обычно имеют 3D координационно-полимерное строение, обусловленное тем, что атомы серы в лигандах выступают как бидентантные мостиковые доноры электронов. Например, изоструктурные комплексы $\text{Cu}(\text{R}_2\text{S})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (R = Me, Et) состоят из цепочек $\{\text{Cu}-(\mu^2\text{-S}(\text{R})_2)\}_n$, соединяемых дицианоауратными анионами зигзагообразным образом в ортогональном направлении (рис. 93а). Образованные таким образом трехмерные сетки взаимопроникают друг в друга и контактируют через аурофильные взаимодействия длиной 3,3488(2)–3,3903(3) Å [61, 203].

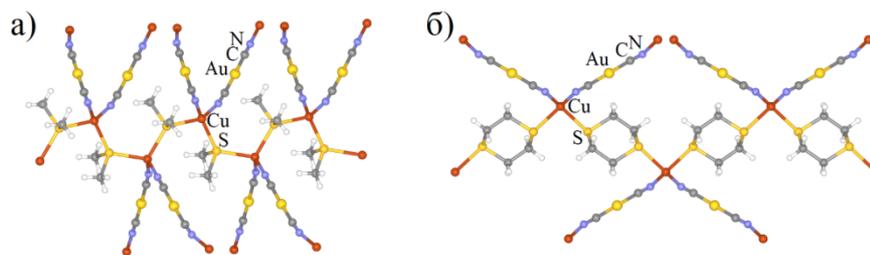


Рис. 93. Фрагменты полимерных сеток кристаллов $\text{Cu}(\text{Me}_2\text{S})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и $\text{Cu}(\text{dithiane})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б)

Организация $\text{Cu}(\text{dithiane})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ очень схожа с таковой для комплексов с R_2S , поскольку оба атома серы в данном случае действуют как монодентантные S -доноры, не сильно меняя общий паттерн структуры (см. рис. 93б) [203].

По реакции дицианоаурата калия с тетрагидротиофеном, относительная концентрация которого варьировалась, были получены комплексы $\text{Cu}(\text{tht})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\text{Cu}_3(\text{tht})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$, имеющие различное строение. В то время, как структура $\text{Cu}(\text{tht})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ состоит из скрепленных анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ цепочек $\{\text{Cu}-(\mu^2\text{-S-tht})\}_n$, чем похожа на $\text{Cu}(\text{R}_2\text{S})[\text{Au}(\text{CN})_2]$, молекулы тетрагидротиофена и атомы меди(I) в $\text{Cu}_3(\text{tht})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ образуют циклические кластеры $\{\text{Cu}_4\text{S}_4\}$. Последние с помощью парных мостиковых дицианоаурат-ионов объединяются в бесконечные цепочки, а затем и в 2D-слои, срез которых показан на рис. 94.

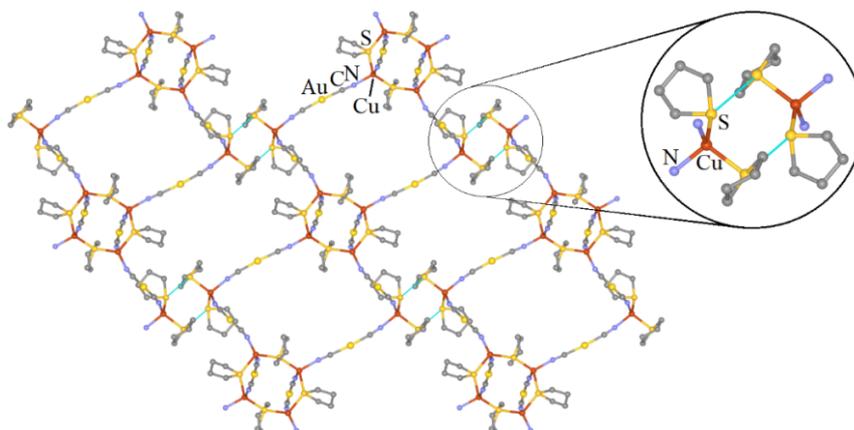


Рис. 94. $\text{S}\cdots\text{S}$ -взаимодействия между полимерными слоями в кристалле $\text{Cu}_3(\text{tht})_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ (атомы водорода не показаны)

Ковалентное связывания в 3D-координационный полимер не происходит по причине того, что часть центров Cu^+ содержит терминальные tht-лиганды. Трехмерная кристаллическая организация комплекса обуславливается через нековалентные $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$ - и $\text{S}\cdots\text{S}$ -взаимодействия между взаимопроникающими слоями, длины которых равны 3,5599(6) Å и 3,575(3) Å соответственно. В комплексе $\text{Cu}(\text{tht})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ также присутствуют ауофильные контакты ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1)$: 3,2211(5)–3,2356(5) Å) между взаимопроникающими 3D-сетками [59].

Дицианоауратные комплексы с N,N' -диметилтиомочевинной [204] и цвиттер-ионным тиолатом [205] не имеют координационно-полимерного строения. $\text{Au}(\text{Me}_2\text{thu})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ состоит из контактных катион-анионных пар, соединенных с помощью ауофильных взаимодействий длиной 3,0911(4) Å (рис. 95а). В свою очередь, в $\text{Hg}(\text{tab})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ауофильные контакты наблюдаются только между парами анионов ($d(\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1) = 3,2619(7)$ Å), которые сообщаются с катионами $[\text{Hg}(\text{tab})_2]^{2+}$ через водородные связи.

Изоструктурные производные $\text{M}(\text{tab})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) имеют более интересное строение и представляют собой тетрамерные ассоциаты $\{\text{M}\cdots\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1\cdots\text{M}\}$, составленные из двух катионов по краям и двух анионов в середине с расстояниями $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$, равными 3,0140(5) Å ($\text{M} = \text{Ag}$) или 3,0688(6) Å ($\text{M} = \text{Au}$), и расстояниями $\text{M}\cdots\text{Au}^1$, равными 2,9391(7) Å ($\text{M} = \text{Ag}$) или 3,0412(9) Å ($\text{M} = \text{Au}$) (см. рис. 95б).

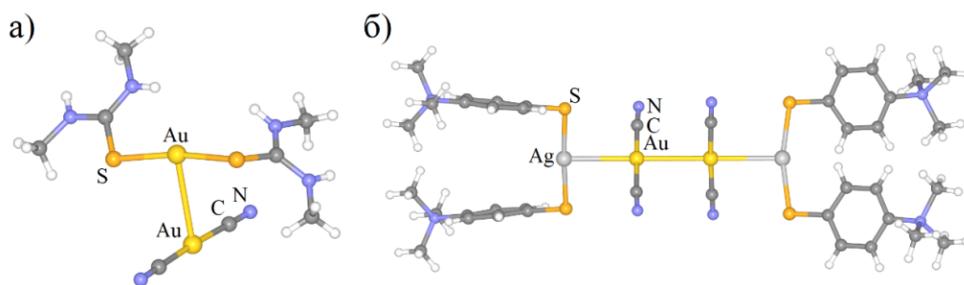
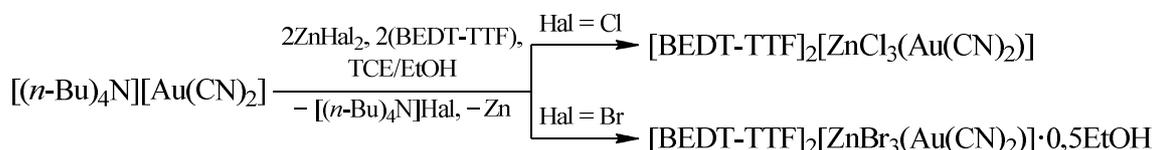


Рис. 95. Структура комплексов $\text{Au}(\text{Me}_2\text{thu})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а) и $\text{Ag}(\text{tab})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (б)

1.5. Комплексы с *Hal*-донорными лигандами. Комбинированные гомодоноры и гетеродонорные молекулы

Цианоуратные производные металлов, содержащие кроме координированных цианоуратных анионов исключительно *Hal*-доноры, представлены только парой комплексов $[\text{BEDT-TTF}]_2[\text{ZnCl}_3(\text{Au}(\text{CN})_2)]$ (BEDT-TTF = бис(этилендитио)тетратиофульвален) и $[\text{BEDT-TTF}]_2[\text{ZnBr}_3(\text{Au}(\text{CN})_2)] \cdot 0,5\text{EtOH}$, полученных методом электрокристаллизации в смеси ТСЕ/ЭтОН (17:1; ТСЕ = 1,1,2-трихлорэтан) без доступа H_2O и O_2 [206].



Комплексы имеют схожую кристаллическую организацию и фактически представляют собой катион-радикальную соль, состоящую из мономерных анионов $[\text{ZnHal}_3(\text{Au}(\text{CN})_2)]^{2-}$ и катион-радикалов $[\text{BEDT-TTF}]^+$. Последние, в свою очередь, связаны в димеры с помощью $\text{S} \cdots \text{S}$ -контактов длиной в интервале 3,35–3,59 Å (удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома серы равен 3,60 Å [55]), а также серий водородных связей $\text{C-H} \cdots \text{S}$ [206]. Структура комплексов представлена на рис. 96а, б.

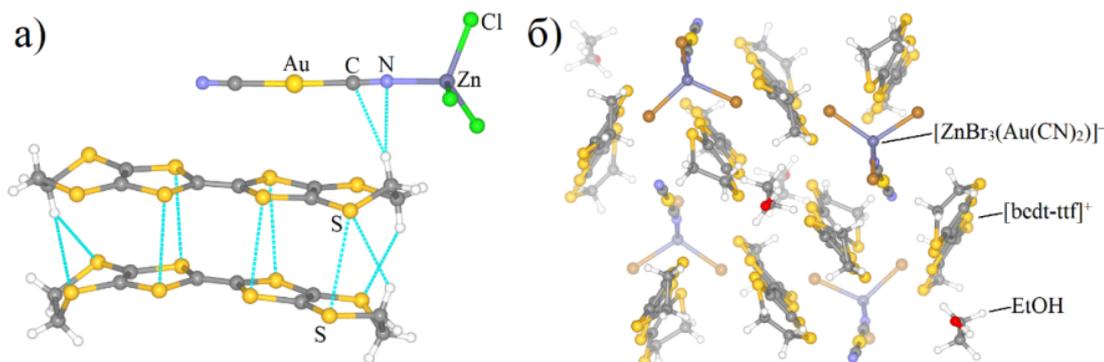
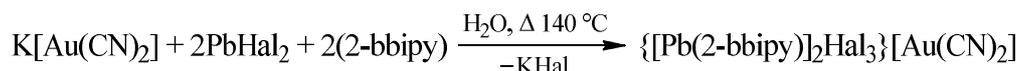
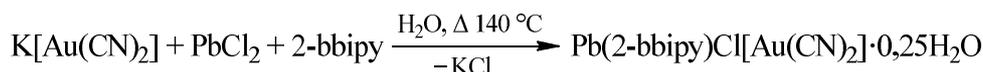
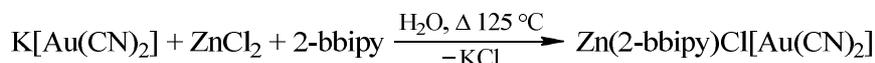
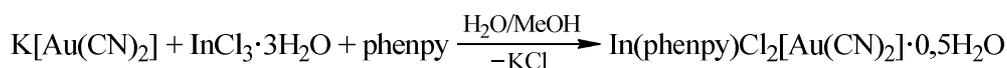


Рис. 96. Межионные контакты в комплексе $[\text{BEDT-TTF}]_2[\text{ZnCl}_3(\text{Au}(\text{CN})_2)]$ (а) и кристаллическая организация (проекция вдоль оси а) комплекса $[\text{BEDT-TTF}]_2[\text{ZnBr}_3(\text{Au}(\text{CN})_2)] \cdot 0,5\text{EtOH}$ (б)

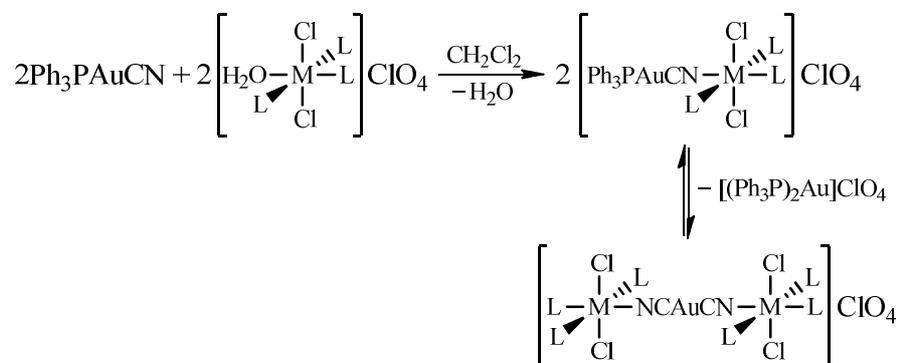
Прочие цианоураты металлов с галогенидными лигандами включают в свой состав также электронные доноры иной природы (*N*- или *P*-доноры), однако имеет смысл рассмотреть их все в пределах одного подраздела, поскольку галогенид ионы все же вносят значимый вклад в итоговую организацию комплексов.

Данные соединения представлены дицианоуратными производными $[\text{In}(\text{phenpy})\text{Cl}_2][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [125], $[\text{Zn}(2\text{-bbipy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ [126], $[\text{Pb}(2\text{-bbipy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Pb}(2\text{-bbipy})]_2\text{Br}_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\{[\text{Pb}(2\text{-bbipy})]_2\text{I}_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [127], $[\text{M}(\text{PhPMe}_2)_3\text{Cl}_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{ClO}_4]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) [207] и $[\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$ [208] и тетрацианоуратными производными $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Au}(\text{CN})_4]$ [51], $[\text{Au}(\text{L})\text{Cl}_2][\text{Au}(\text{CN})_2\text{ClBr}]$ ($\text{L} = \text{bipy}, \text{Me}_2\text{bipy}, \text{phen}$) и $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2][\text{Au}(\text{CN})_{1,82}\text{Br}_{2,18}]_{0,5}[\text{AuCl}_2\text{Br}_2]_{0,5}$ [209].

Синтез дицианоауратных комплексов осуществлялся как обыкновенным смешиванием растворов исходных реагентов на воздухе, так и в гидротермальных условиях.

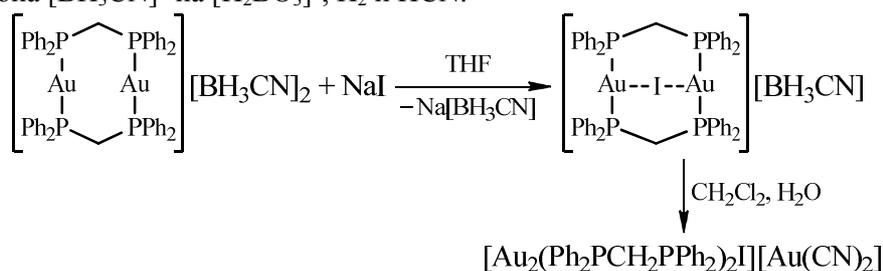


Hal = Br, I [127]

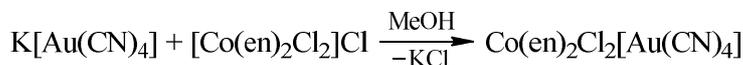


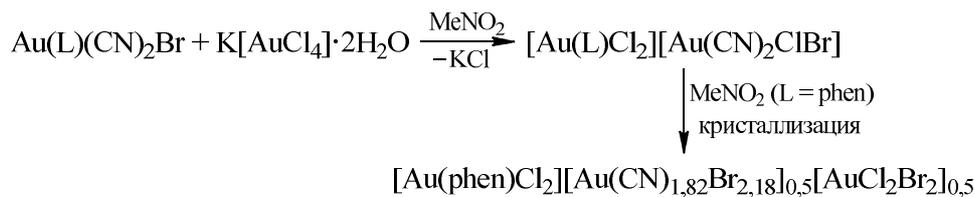
M = Rh, Ir; L = PhPMe₂ [207]

Особо стоит отметить синтез циклического производного [Au₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂I][Au(CN)₂], выделенного в небольших количествах, как минорный продукт [208]. Точный механизм реакции авторам установлен не был, однако они предполагают, что к появлению в системе цианид-ионов, которые могли бы преобразовать золотосодержащий катион, может приводить частичный гидролиз противоиона [BH₃CN]⁻ на [H₂BO₃]⁻, H₂ и HCN.



Синтез цианоауратных производных золота(III) также представлен тривиальной реакцией ионного обмена в случае Co(en)₂Cl₂[Au(CN)₄] [51] и более интересным процессом преобразования пентакоординированных молекул Au(L)(CN)₂Br (полученных из K[Au(CN)₂Br₂] и соответствующего бидентантного лиганда L) в ионные комплексы со смешаннодигалогендицианоауратным анионом [Au(CN)₂ClBr]⁻ [209]. Координационная сфера последнего, в свою очередь, при кристаллизации способна перестраиваться к виду [Au(CN)_{1,82}Br_{2,18}]_{0,5}[AuCl₂Br₂]_{0,5}, что было продемонстрировано для L = phen. Механизм данного процесса, тем не менее, авторами не был представлен.





L = bipy, Me₂bipy, phen [209]

Большая часть вышеописанных комплексов, содержащих галогенидные лиганды, обладает неполимерным или псевдополимерным ионным строением. Соединения $[\text{M}(\text{PhPMe}_2)_3\text{Cl}_2]_2[\text{Au(CN)}_2][\text{ClO}_4]$ (M = Rh, Ir) состоят из триметаллических катионов общего вида $[\text{L}_5\text{M-NCAuCN-ML}_5]^+$ и перхлоратных анионов, сообщающихся друг с другом через систему водородных связей [207]. Катионы продукта $[\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{I}][\text{Au(CN)}_2]$ также имеют комплексное строение и имеют циклическую структуру с дополнительным μ^2 -мостиковым атомом, связывающим ядра золота в цикле ($d(\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{I}) = 3,161(1) \text{ \AA}$). Последние также связаны прочными ауروفильными взаимодействиями и находятся на расстоянии $2,967(1) \text{ \AA}$ друг от друга. В свою очередь, какие-либо специфические межкатионные контакты с участием анионов в кристалле комплекса отсутствуют [208].

Кристаллическая структура соединений $[\text{In(phenpy)Cl}_2][\text{Au(CN)}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [125], $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2][\text{Au(CN)}_4]$ [51] и $[\text{Au(phen)Cl}_2][\text{Au(CN)}_{1,82}\text{Br}_{2,18}]_{0,5}[\text{AuCl}_2\text{Br}_2]_{0,5}$ [209] представлена псевдополимерными цепочками и слоями. Так, дицианоауратное производное индия(III) состоит из димерных катионов $[\text{In(phenpy)Cl}_2]_2^{2+}$ с μ^2 -мостиковыми атомами хлора, которые образуют 2D-слои с помощью In–Cl \cdots Cl-контактов ($d(\text{Cl}\cdots\text{Cl}) = 3,248 \text{ \AA}$) и $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий между ароматическими лигандами ($d(\pi\cdots\pi): \sim 3,33 \text{ \AA}$) (рис. 97а). Стоит также отметить, что благодаря такой упорядоченности в упаковке кристаллы данного комплекса обладают впечатляющими двулучепреломляющими способностями с показателем $\Delta n = 0,50(3)$ [125].

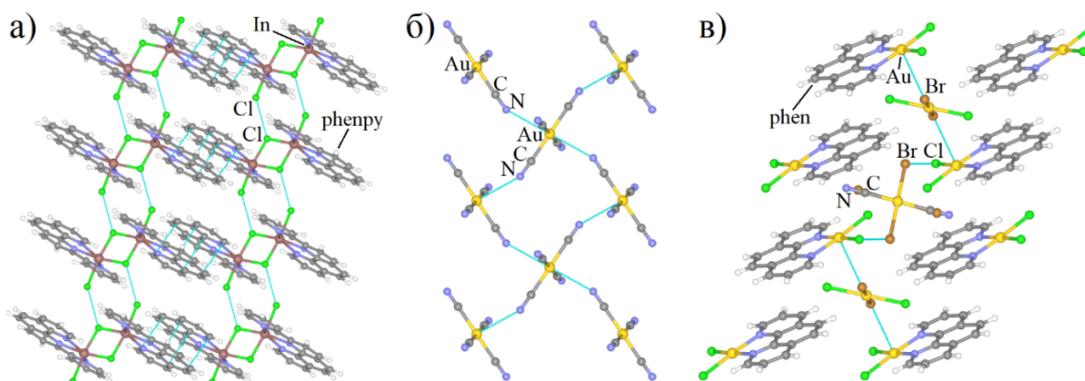


Рис. 97. Псевдополимерные слои и цепочки, образованные катионами и/или анионами комплексов $[\text{In(phenpy)Cl}_2][\text{Au(CN)}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (а; сольватные молекулы не показаны), $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2][\text{Au(CN)}_4]$ (б) и $[\text{Au(phen)Cl}_2][\text{Au(CN)}_{1,82}\text{Br}_{2,18}]_{0,5}[\text{AuCl}_2\text{Br}_2]_{0,5}$ (в)

В соединении $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2][\text{Au(CN)}_4]$, напротив, двумерные псевдополимерные слои образованы исключительно тетрацианоауратными анионами через контакты $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ длиной $3,072(13) \text{ \AA}$ таким образом, что каждый центр Au^{III} имеет псевдооктаэдрическое окружение [51] (см. рис. 96б).

Смешанно-анионное производное $[\text{Au(phen)Cl}_2][\text{Au(CN)}_{1,82}\text{Br}_{2,18}]_{0,5}[\text{AuCl}_2\text{Br}_2]_{0,5}$ состоит из псевдополимерных 1D-цепочек, построенных на основе и катионов, и анионов ($[\text{AuCl}_2\text{Br}_2]^-$), которые взаимодействуют друг с другом с помощью гетерогалогенных контактов $\text{Au-Br}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{Br}\cdots\text{Cl}) = 3,442 \text{ \AA}$) и контактов $\text{Au-Br}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ ($d(\text{Br}\cdots\text{Au}^{\text{III}}) = 3,374 \text{ \AA}$) [209] (см. рис. 96в). Здесь стоит упомянуть, что PCA комплексов $[\text{Au(L)Cl}_2][\text{Au(CN)}_2\text{ClBr}]$ (L = bipy, Me₂bipy, phen), полученных авторами в той же работе, не проводился, однако на основании спектральных данных и результатов квантово-химических расчетов полагается, что катион $[\text{Au(L)Cl}_2]$ имеет то же циклическое строение, что и в комплексе $[\text{Au(phen)Cl}_2][\text{Au(CN)}_{1,82}\text{Br}_{2,18}]_{0,5}[\text{AuCl}_2\text{Br}_2]_{0,5}$ [209].

В отличие от вышеописанных производных, в продукте $[\text{Zn}(2\text{-bbipy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ катионы и анионы не разделены между собой, и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ координируется на Zn^{2+} как терминальный лиганд. Таким образом, катион цинка(II) имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение из Cl^- , тридентантного 2-bbipy и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Результирующие нейтрально заряженные структурные фрагменты, в свою очередь, объединены в псевдополимерные 2D-слои с помощью $\pi\cdots\pi$ ($d(\pi\cdots\pi) = 3,328 \text{ \AA}$) и $\text{Au}^I\cdots\text{Au}^I$ -контактов ($d(\text{Au}^I\cdots\text{Au}^I) = 3,448 \text{ \AA}$) [126] (рис. 98).

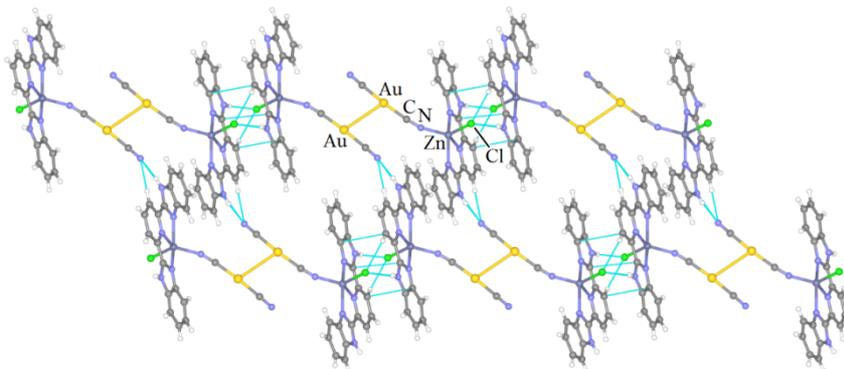


Рис. 98. Межионные взаимодействия в псевдополимерном слое комплекса $[\text{Zn}(2\text{-bbipy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]$

Дицианоауратные производные свинца(II) с галогенидными лигандами, как и в прочих случаях, имеют своеобразную структуру, обусловленную высокими координационными числами катионов Pb^{2+} . Так, хлорсодержащий комплекс $[\text{Pb}(2\text{-bbipy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ состоит из четырех уникальных ядер свинца(II) (условно $\text{Pb}(1)$, $\text{Pb}(2)$, $\text{Pb}(3)$, $\text{Pb}(4)$), которые составляют две независимые координационно-полимерные цепочки: $\{\text{Pb}(1)+\text{Pb}(2)\}$ и $\{\text{Pb}(3)+\text{Pb}(4)\}$ (рис. 99а, б). Между собой данные гепта- ($\text{Pb}(2)$, $\text{Pb}(3)$, $\text{Pb}(4)$) и октакоординированные ($\text{Pb}(1)$) центры соединены с помощью μ^2 - и μ^3 -мостиковых хлорид-ионов и μ^2 -дицианоаурат-ионов. Причем в цепочке $\{\text{Pb}(1)+\text{Pb}(2)\}$ пары анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ связывают ядра Pb^{2+} через атомы азота циано-групп и участвуют друг с другом в аурофильных взаимодействиях ($d(\text{Au}^I\cdots\text{Au}^I) = 3,2675(5) \text{ \AA}$), в то время как в цепочке $\{\text{Pb}(3)+\text{Pb}(4)\}$ мостиковость дицианоаурат-ионов обуславливается одним контактом N-Pb и одним контактом $\text{Au}^I\cdots\text{Pb}^{II}$ ($d(\text{Au}^I\cdots\text{Pb}^{II}) = 3,5760(5) \text{ \AA}$) [127].

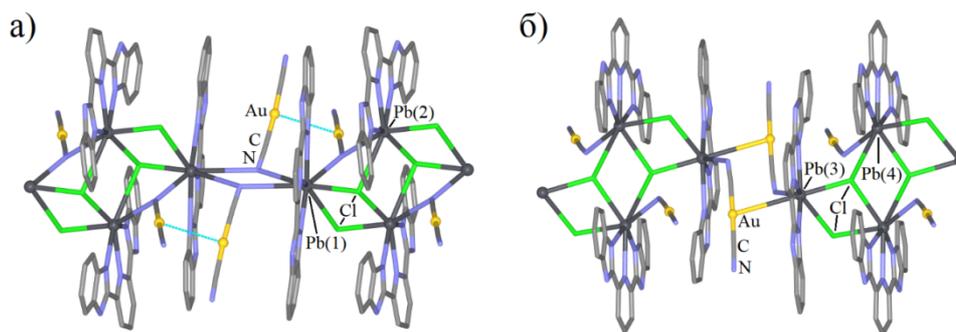


Рис. 99. Фрагменты полимерных цепочек $\{\text{Pb}(1)+\text{Pb}(2)\}$ (а) и $\{\text{Pb}(3)+\text{Pb}(4)\}$ (б) в комплексе $[\text{Pb}(2\text{-bbipy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (атомы водорода не показаны)

В свою очередь, комплексы $\{[\text{Pb}(2\text{-bbipy})]_2\text{Br}_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\{[\text{Pb}(2\text{-bbipy})]_2\text{I}_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ имеют отличающуюся от хлорсодержащего производного структуру [127]. Кристалл $\{[\text{Pb}(2\text{-bbipy})]_2\text{Br}_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ состоит из отдельных Pb_2 -фрагментов с двумя терминальными и одним мостиковым ионами брома. Каждый из центров свинца(II) дополнительно окружен тридентантным 2-bbipy -лигандом и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -анионом. Последний контактирует с Pb^{2+} через атом золота, однако на более далеком расстоянии ($d(\text{Au}^I\cdots\text{Pb}^{II}) = 3,6998(14) \text{ \AA}$), чем в случае $[\text{Pb}(2\text{-bbipy})\text{Cl}][\text{Au}(\text{CN})_2]\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (рис. 100а).

Производное $\{[\text{Pb}(2\text{-bbipy})]_2\text{I}_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ имеет схожую искаженно-октаэдрическую геометрию катионов свинца(II), с тем лишь отличием, что вместо атома золота в их окружение входит

Химия элементоорганических соединений

еще один иодид-ион. Таким образом, комплекс представлен полимерными цепочками с μ^2 -I-мостиками (см. рис. 100б). Связывание в единую сеть кристаллов в обоих случаях происходит за счет $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий между ароматическими кольцами 2-bbipy-лигандов ($d(\pi \cdots \pi)$: $\sim 3,30 \text{ \AA}$) [127].

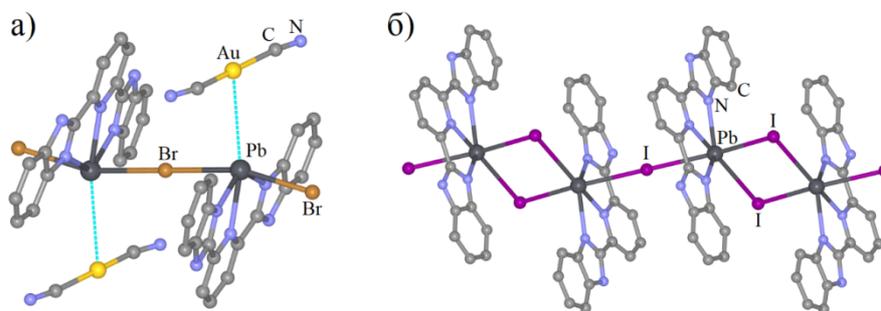
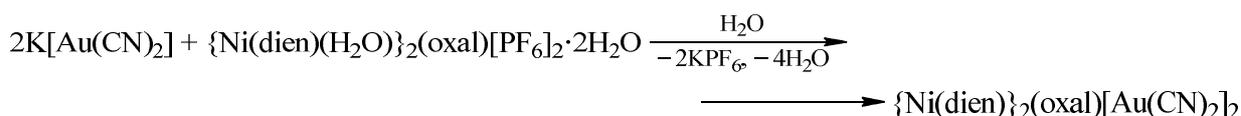
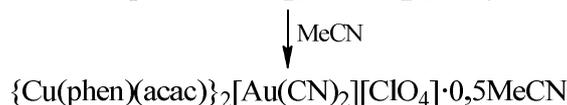
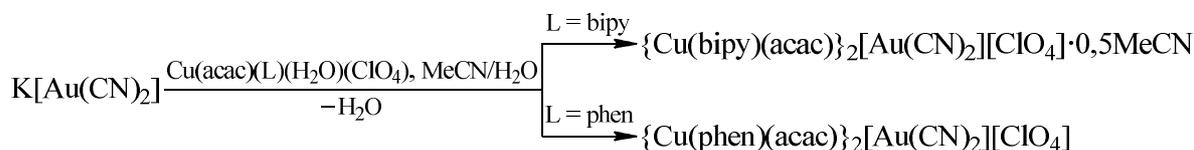
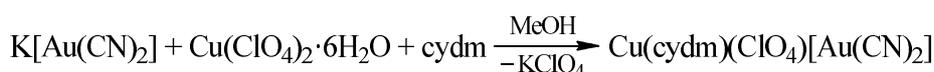


Рис. 100. Структура комплекса {[Pb(2-bbipy)]₂Br₃}[Au(CN)₂] (а) и фрагмент полимерной цепочки {[Pb(2-bbipy)]₂I₃}_n⁺ (б) (атомы водорода не показаны)

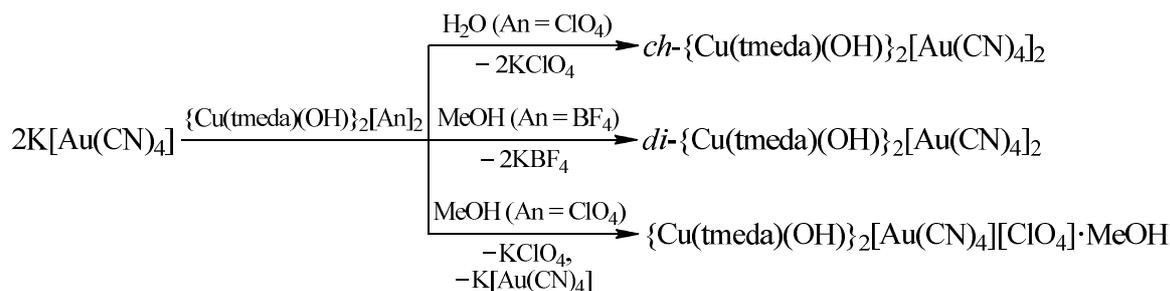
Прочие вспомогательные лиганды L для цианоуратов металлов представлены как комбинациями гомодонорных молекул (без учета координированных молекул растворителей), так и гетеродонорами, совмещающими в одной молекуле несколько донорных функций разной природы.

За исключением галогенид-ионов в составе комбинируемых доноров L для металлсодержащих цианоуратных комплексов встречаются C-, N-, P-, O- и S-гомодонорные лиганды. Комбинация (N + O)-лигандов встречается наиболее часто: с ней были описаны дицианопроизводные Cu(cydm)(ClO₄)[Au(CN)₂] [104], {Cu(L)(acac)}₂[Au(CN)₂][ClO₄]·xMeCN (x = 0, L = phen; x = 0,5, L = bipy, phen) [210] (acac = ацетилацетонат-анион), {Ni(dien)}₂(oxal)[Au(CN)₂]₂ (oxal = оксалат-дианион) [211], тетрацианопроизводные {Cu(tmeda)(OH)}₂[Au(CN)₄]₂ [212], {Cu(tmeda)(OH)}₂[Au(CN)₄][ClO₄]·MeOH [212], {Cu(bipy)(OH)}₂[Au(CN)₄]₂·xH₂O (x = 0, 2) [213], {Ni(dien)}₂(oxal)[Au(CN)₄][PF₆]₂ [211] и дигалогендицианопроизводные Cu(terpy)(ClO₄)[Au(CN)₂Cl₂] [113], Cu(phen)₂(NO₃)[Au(CN)₂Br₂] [99]. Магнитные свойства некоторых из них также были изучены [104, 211–213].

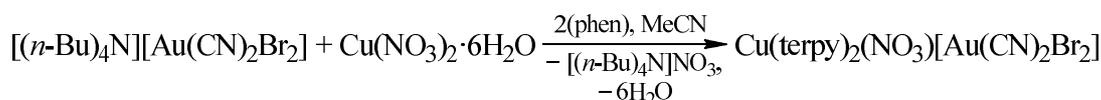
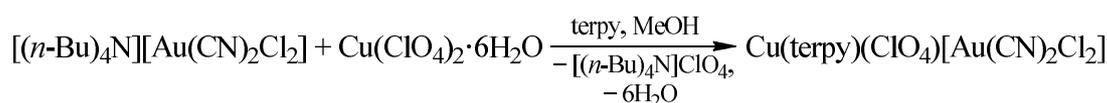
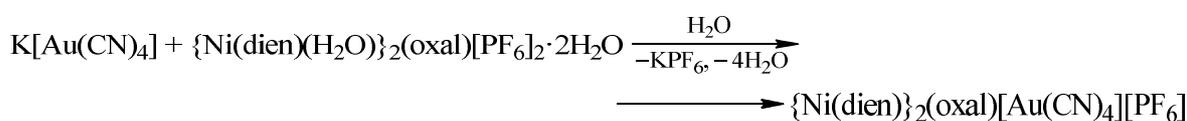
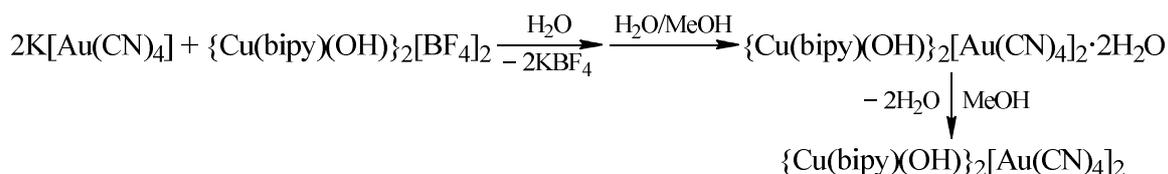
Кристаллы дицианоуратов Cu(cydm)(ClO₄)[Au(CN)₂] [104], {Cu(L)(acac)}₂[Au(CN)₂][ClO₄]·xMeCN (x = 0, L = phen; x = 0,5, L = bipy, phen) [210] и {Ni(dien)}₂(oxal)[Au(CN)₂]₂ [211] были получены по реакции обмена соответствующих металлсодержащих прекурсоров с K[Au(CN)₂] с последующей перекристаллизацией или с помощью диффузионных техник.



Производные золота(III) были получены аналогичным путем из K[Au(CN)₄] [211–213] и [(n-Bu)₄N][Au(CN)₂Hal₂] (Hal = Cl [113], Br [99]).



ch-/di-- $\{\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{OH})\}_2[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ – цепочечный/димерный полиморф



Комплексы с комбинацией (*N* + *O*)-доноров имеют различное строение и представлены как чисто ионными структурами, так и координационными полимерами, что связано с природой вспомогательных лигандов *L* и льюисовской основностью цианоаурат-ионов. Так, перхлорат-содержащие производные $\text{Cu}(\text{cydm})(\text{ClO}_4)[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [104] и $\text{Cu}(\text{terpy})(\text{ClO}_4)[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ [113] состоят из октаэдрически-координированных катионов Cu^{2+} , окруженных двумя μ^2 -мостиковыми ионами $[\text{ClO}_4]^-$ в аксиальных положениях. В случае комплекса золота(I) экваториальная плоскость меди(II) включает два *цис*-расположенных дицианоаурат-иона и один бидентантный хелат *cydm*. Анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ также являются μ^2 -мостиками, поэтому итоговая кристаллическая организация соединения $\text{Cu}(\text{cydm})(\text{ClO}_4)[\text{Au}(\text{CN})_2]$ имеет вид «перфорированных» 2D-полимерных слоев, скрепленных друг с другом водородными связями (рис. 101а).

В свою очередь, ядра меди(II) в $\text{Cu}(\text{terpy})(\text{ClO}_4)[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, кроме двух перхлорат-ионов, содержат лишь один терминально-координированный анион $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ и один тридентантный *terpy*-хелат. Таким образом, комплекс построен из параллельных 1D-полимерных цепочек, которые также контактируют между собой через набор водородных связей (см. рис. 101б).

Дибромдицианоаурат $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, как и хлорсодержащий аналог, содержит один координированный противоион, оставшийся от исходной медной соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [99]. В данном случае незамещенный нитрат-ион играет роль бидентантного хелатного лиганда с неравнозначными связями O–Cu (2,302 Å и 2,416 Å); еще четыре места вокруг катиона Cu^{2+} занято двумя молекулами *phen*. Дибромдицианоауратные анионы не участвуют в координации с ядрами меди(II) и взаимодействуют с фрагментами $\{\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)\}^{2+}$ только через водородные связи (см. рис. 101в). Никаких специфических нековалентных контактов между самими анионами также не наблюдается.

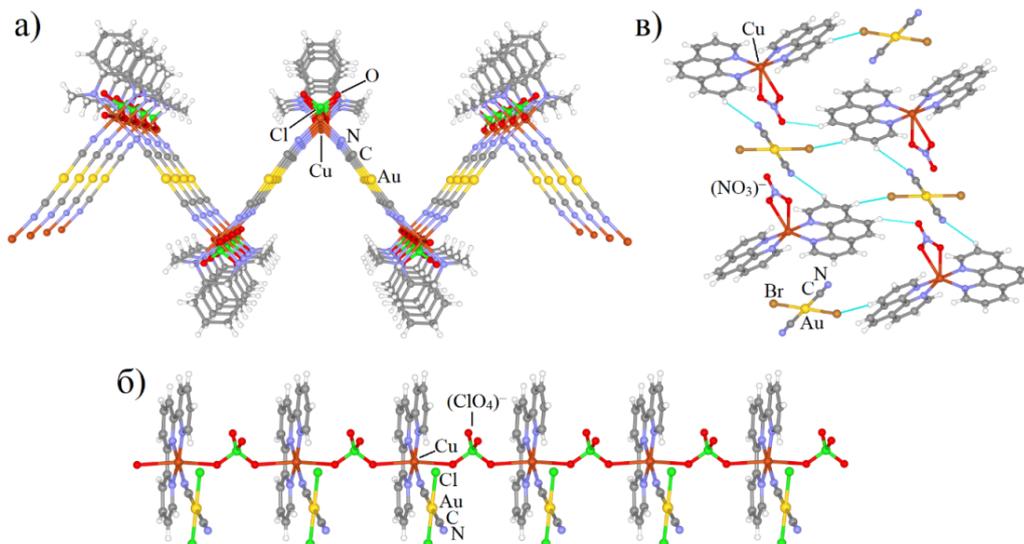


Рис. 101. Фрагмент 2D-полимерного слоя в кристалле $\text{Cu}(\text{cydm})(\text{ClO}_4)[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (а), фрагмент 1D-полимерной цепочки в кристалле $\text{Cu}(\text{terpy})(\text{ClO}_4)[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (б), межцепочечные водородные связи в кристалле $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (в)

Диэтилентриамин-оксалатные комплексы никеля(II) $\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\text{oxal})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\text{oxal})[\text{Au}(\text{CN})_4][\text{PF}_6]$, полученные в работе [211], также отличны по структуре, несмотря на схожесть в окружении катионов. В обоих случаях два ядра Ni^{2+} объединены в димеры с помощью оксалат-дианиона и содержат по одному dien -лиганду, занимающему две экваториальных позиции и одну аксиальную. Оставшаяся аксиальная позиция у каждого катиона металла принадлежит терминально-координированному $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -аниону. Таким образом, кристаллическая организация комплекса $\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\text{oxal})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ представлена Z-образными молекулярными фрагментами, сообщаемыми друг с другом через водородные связи (рис. 102а). В отличие от него, продукт $\text{Ni}(\text{dien})_2(\text{oxal})[\text{Au}(\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ имеет один не участвующий в координации гексафторат-анион и один тетрацианоаурат-анион, играющий роль μ^2 -мостикового лиганда и соединяющий $\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\text{oxal})\}^{2+}$ -фрагменты в зигзагообразные 1D-полимерные цепи (рис. 102б), которые упаковываются в единую сеть кристалла с помощью водородных связей.

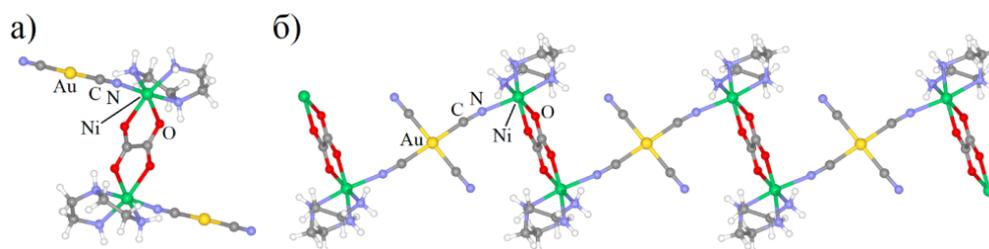


Рис. 102. Строение комплекса $\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\text{oxal})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (а) и фрагмент 1D-полимерной цепочки в кристалле $\{\text{Ni}(\text{dien})\}_2(\text{oxal})[\text{Au}(\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (б)

В ацетилацетонатсодержащих производных $\{\text{Cu}(\text{L})(\text{acac})\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{ClO}_4] \cdot x\text{MeCN}$ ($x = 0$, $\text{L} = \text{phen}$; $x = 0,5$, $\text{L} = \text{bipy}$, phen) структура комплекса определяется условиями кристаллизации [210]. Так, ацетонитрильные сольваты представлены псевдодимерными ассоциатами $\{(\text{acac})(\text{L})\text{Cu}-\text{NCAuCN}-\text{Cu}(\text{L})(\text{acac})\}_2^{2+}$, связанными ауофильными взаимодействиями на расстоянии $3,295(11)-3,389(7)$ Å и окруженными некоординированными перхлорат-ионами и молекулами MeCN (рис. 103а). Между собой данные ассоциаты контактируют через водородные связи и стэкинг-взаимодействия ($d(\pi \cdots \pi)$: $\sim 3,30-3,70$ Å). В свою очередь, в кристалле псевдополиморфа $\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{acac})\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{ClO}_4]$ таких димеров и $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -контактов не наблюдается, и катионы $\{(\text{acac})(\text{L})\text{Cu}-\text{NCAuCN}-\text{Cu}(\text{L})(\text{acac})\}^+$ плотно упакованы в единую сеть с помощью $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий ($d(\pi \cdots \pi)$: $3,30-3,56$ Å) (рис. 103б).

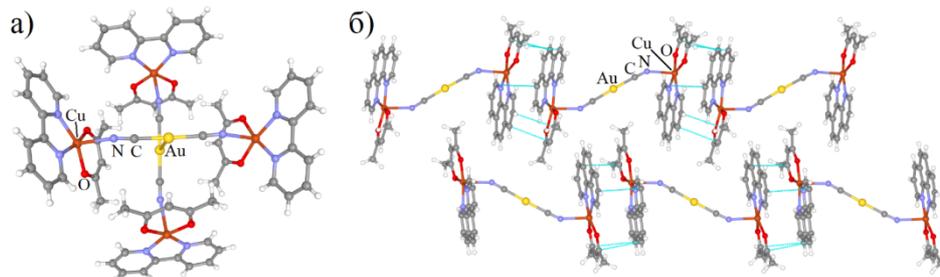


Рис. 103. Строение псевдодимерного ассоциата $\{Cu(phen)(acac)_2[Au(CN)_2][ClO_4]\}_2^{2+}$ (а) и упаковка катионов в кристалле $\{Cu(phen)(acac)_2[Au(CN)_2][ClO_4]\}_2^{2+}$ (б)

Семейство гидроксисодержащих тетрацианоауратов $\{Cu(tmeda)(OH)\}_2[Au(CN)_4]_2$ [212], $\{Cu(tmeda)(OH)\}_2[Au(CN)_4][ClO_4] \cdot MeOH$ [212] и $\{Cu(bipy)(OH)\}_2[Au(CN)_4]_2 \cdot xH_2O$ ($x = 0, 2$) [213] представлено димерами $\{Cu(tmeda)(OH)\}_2^{2+}$ с μ^2 -мостиковыми ОН-группами, способ взаимодействия анионов $[Au(CN)_4]^-$ с которыми несколько отличается от комплекса к комплексу. Так, строение продуктов *di*- $\{Cu(tmeda)(OH)\}_2[Au(CN)_4]_2$ (Z-образные молекулярные фрагменты) и *ch*- $\{Cu(tmeda)(OH)\}_2[Au(CN)_4]_2$ (зизагообразные 1D-полимерные цепочки) [212] аналогично вышеописанным соединениям $\{Ni(dien)\}_2(oxal)[Au(CN)_2]_2$ и $\{Ni(dien)\}_2(oxal)[Au(CN)_4][PF_6]$ соответственно. Одно из отличий от никелевого аналога для координационно-полимерного полиморфа *ch*- $\{Cu(tmeda)(OH)\}_2[Au(CN)_4]_2$ состоит в том, что кристалл последнего состоит из двух типов независимых линейных цепочек. Причем атомы золота(III) в составе одной из них имеют псевдооктаэдрическое окружение за счет контактов с цианогруппами некоординированных тетрацианоауратных анионов ($d(C \equiv N \cdots Au^{III}) = 3,062(7) \text{ \AA}$). В полученном в той же работе [212] продукте $\{Cu(tmeda)(OH)\}_2[Au(CN)_4][ClO_4] \cdot MeOH$, в отличие от *di*-/*ch*-полиморфов, анион $[Au(CN)_4]^-$ координируется на ядра Cu^{2+} терминальным образом через *цис*-цианогруппы и, таким образом, играет роль дополнительного внутреннего мостика между металлическими катионами (рис. 104а). Стоит отметить, что сольватная молекула спирта и некоординированный перхлорат-ион подходят к атому золота(III) относительно близко: расстояния $Cl-O \cdots Au^{III}$ и $C-O \cdots Au^{III}$ составляют $2,931 \text{ \AA}$ и $3,100 \text{ \AA}$ ($d_{vdw}(O \cdots Au) = 3,18 \text{ \AA}$ [55]).

В случае же комплексов $\{Cu(bipy)(OH)\}_2[Au(CN)_4]_2 \cdot xH_2O$ ($x = 0, 2$) [213] тетрацианоауратные анионы не координированы с ядрами Cu^{2+} , вследствие чего последние имеют плоско-квадратное окружение. Кристаллическая организация данных соединений обусловлена только межмолекулярными водородными связями с участием или без участия воды (см. рис. 104б, в).

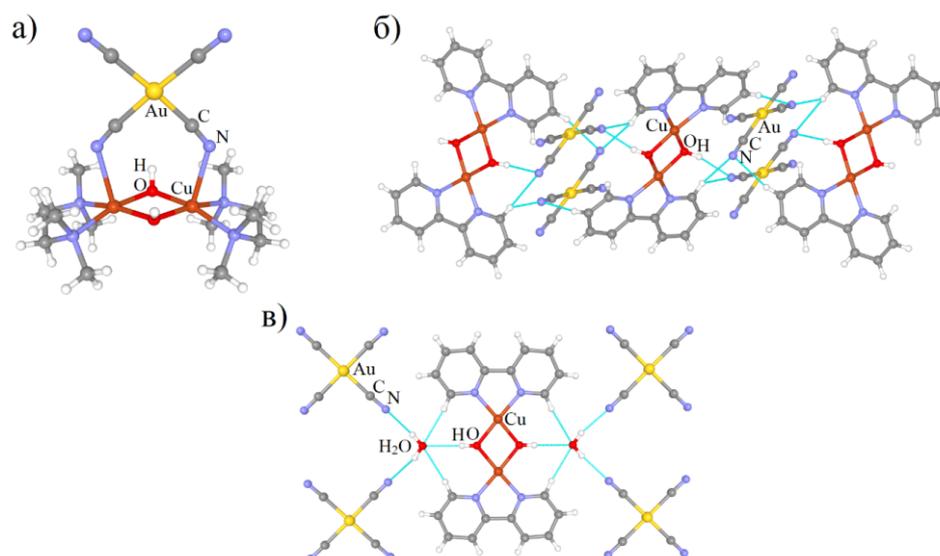
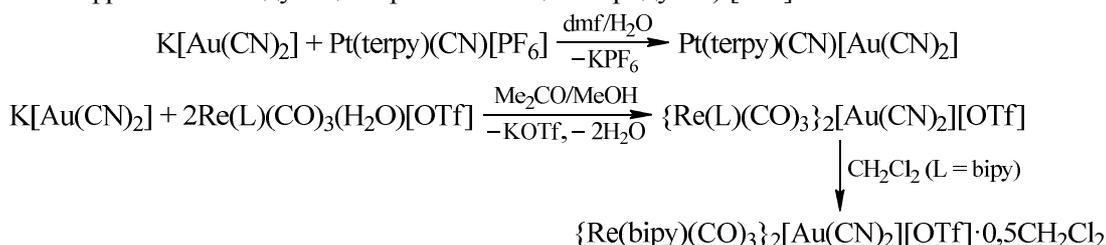


Рис. 104. Строение комплекса $\{Cu(tmeda)(OH)_2[Au(CN)_4][ClO_4] \cdot MeOH$ (а; метанол и $[ClO_4]^-$ не показаны), межмолекулярные водородные связи в кристаллах $\{Cu(bipy)(OH)\}_2[Au(CN)_4]_2 \cdot xH_2O$ ($x = 0$ (б), 2 (в))

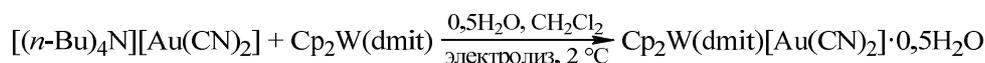
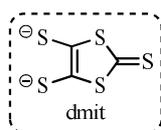
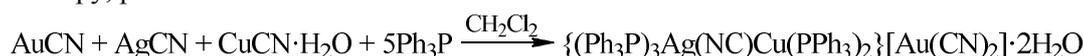
Химия элементоорганических соединений

На меньшем числе примеров структурно описаны цианоаураты металлов с (*N* + *C*)-, (*P* + *C*)- и (*S* + *C*)-комбинациями гомодонорных лигандов: Pt(terpy)(CN)[Au(CN)₂] [214], {Re(L)(CO)₃}₂[Au(CN)₂][OTf]·*x*CH₂Cl₂ (L = bipy, *x* = 0,5; L = phen, *x* = 0) [215], {(Ph₃P)₃Ag(NC)Cu(PPh₃)₂}[Au(CN)₂]·2H₂O [168], Cp₂W(dmit)[Au(CN)₂]·0,5H₂O (dmit = 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителилат)-дианион [216]. Эмиссионные [168, 214, 215] и магнитные свойства данных комплексов также были изучены [216].

Производные платины(II) [214] и рения(I) [215] были получены по стандартной процедуре – обменной реакцией соответствующих металлсодержащих прекурсоров дигидроауратом калия и последующей перекристаллизацией (с применением диффузионных техник). В свою очередь, продукт с Cu^I/Ag^I-гетерометаллическим катионом синтезировали исходя из цианидов меди(I), серебра(I) и золота(I) [168], а комплекс Cp₂W(dmit)[Au(CN)₂]·0,5H₂O – с помощью метода электрокристаллизации на платиновых электродах (электролитического окисления исходного комплекса вольфрама с последующей кристаллизацией продукта) [216].



L = bipy, phen



Со структурной точки зрения комплекс Pt(terpy)(CN)[Au(CN)₂] [214] подобен вышеописанным производным платины(II) и состоит из псевдополимерных цепочек на базе Pt^{II}…Au^I-взаимодействий (*d*(Pt^{II}…Au^I) = 3,3305(2) Å) между плоско-квадратными катионами [Pt(terpy)(CN)]⁺ и линейными анионами [Au(CN)₂]⁻.

Производные {Re(L)(CO)₃}₂[Au(CN)₂][OTf]·*x*CH₂Cl₂ (L = bipy, *x* = 0,5; L = phen, *x* = 0) [215] представлены в кристалле трехъядерными катионами [{Re(L)(CO)₃}₂(Au(CN)₂)]⁺, в которых дигидроаурат-анионы играют роль μ²-мостиков (рис. 105а, б). Данные структурные фрагменты, тем не менее, не связываются в димерные ассоциаты с помощью ауофильных взаимодействий, как это было в случае {Cu(L)(асас)}₂[Au(CN)₂][ClO₄]·0,5MeCN [210], вероятно, из-за стерических причин. Упаковка всех структурных единиц обуславливается за счет различных водородных связей, а также благодаря π…π-контактам между ароматическими кольцами bipy- и phen-лигандов (*d*(π…π): ~3,40–3,60 Å).

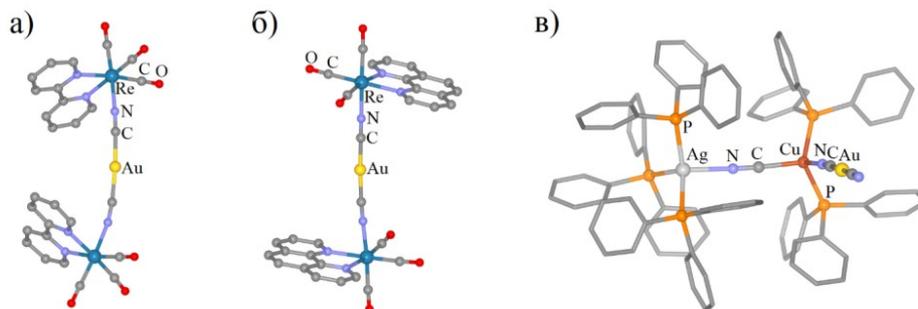


Рис. 105. Строение катионов [{Re(L)(CO)₃}₂(Au(CN)₂)]⁺ (L = bipy (а), phen (б)) и комплекса {(Ph₃P)₃Ag(NC)Cu(PPh₃)₂}[Au(CN)₂]·2H₂O (в) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Кристалл соединения $\{(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ag}(\text{NC})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [168] состоит из молекулярных фрагментов. В качестве μ^2 -мостикового лиганда между тетраэдрически-окруженными катионами меди(I) и серебра(I) здесь выступает цианид-ион, координирующийся на ядро Cu^+ атомом углерода, а на ядро Ag^+ – атомом азота. Дицианоауратный анион, в свою очередь, координируется на медь(I) терминальным образом (см. рис. 104в).

Вольфрамсодержащий комплекс $\text{Cr}_2\text{W}(\text{dmit})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [216] является одним из немногих структурно охарактеризованных дицианоауратных производных металлов, в которых катион M^{Z+} окружен π -донорными лигандами. Согласно данным РСА, кристалл соединения состоит из катион-радикалов $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{dmit})]^{+\cdot}$, атом вольфрама(V) в которых окружен двумя η^6 -циклопентадиенильными лигандами и двумя атомами серы от хелатного дианиона dmit (рис. 106а). Дицианоауратные анионы присутствуют в виде димеров с расстояниями $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$, равными 3,2869(6) Å, и не участвуют в каких-либо специфических взаимодействиях с $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{dmit})]^{+\cdot}$ (кроме водородных связей с атомами водорода Cr-колец). Сами катион-радикалы разделены анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и молекулами воды по своеобразным «колоннам» 2×2 юнита, растущим вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 106б). Взаимодействие внутри «колонн» осуществляется за счет близких контактов $\text{C}_{\text{dmit}}-\text{S} \cdots \text{S}-\text{C}_{\text{dmit}}$ с расстояния в пределах 3,476(4)–3,579(3) Å ($d_{\text{vdw}}(\text{S} \cdots \text{S}) = 3,60$ Å [55]).

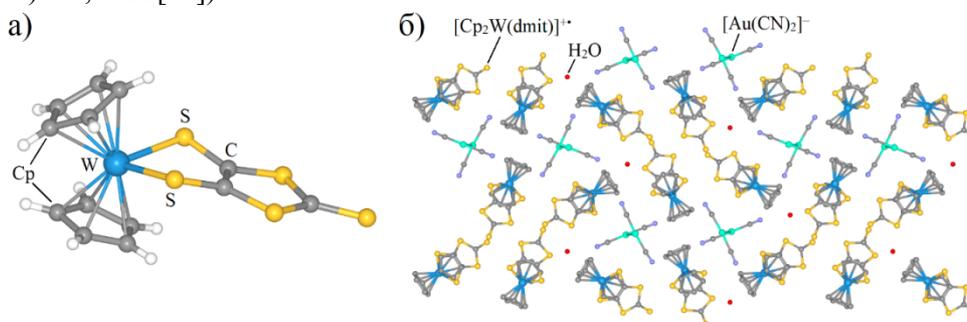
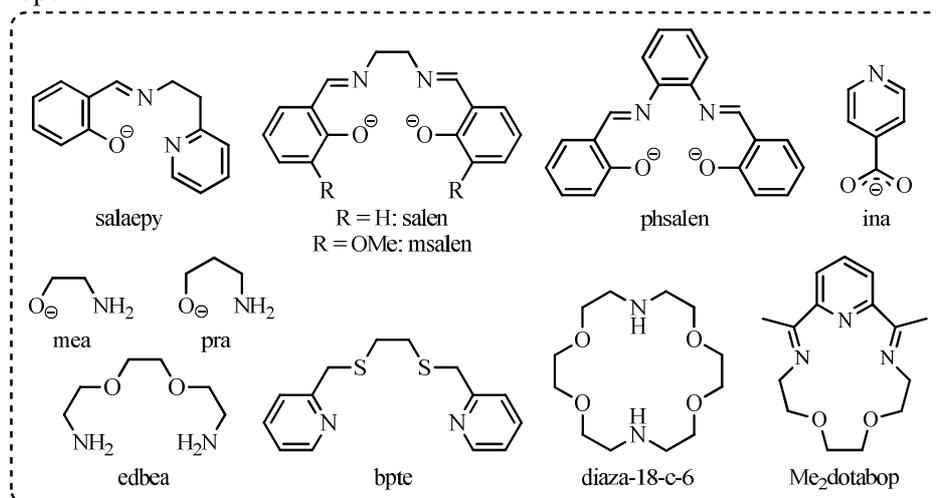


Рис. 106. Строение катион-радикала $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{dmit})]^{+\cdot}$ (а) и кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) комплекса $\text{Cr}_2\text{W}(\text{dmit})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (б; атомы водорода не показаны)

Другой тип лигандов для цианоауратных производных металлов представлен гетеродонорными молекулами – соединениями, содержащими в себе несколько донорных функций различной природы. Большая часть таких лигандов представлена *N/O*-донорами с хелатной или хелатно-мостиковой функциями. На единственном примере также был описан комплекс с хелатным *N/S*-гетеродонором.



Комплексы с чистыми гетеродонорами, выполняющими только хелатную функцию, описаны на примере $\text{Mn}(\text{salen})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ [217], $\{\text{Mn}(\text{msalen})(\text{H}_2\text{O})\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [218], $\text{Ru}(\text{phsalen})(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [219], $\text{Zn}(\text{salaepy})[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [220], $\text{Cu}(\text{edbea})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [221], $\text{Cd}(\text{edbea})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [221], $\text{Mn}(\text{Me}_2\text{dotabop})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [135], $\{\text{Ba}_2(\text{diaza-18-c-6})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$ [222] и $\text{Fe}(\text{bpte})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [133]. Установлено, что цинксодержащее произ-

brte хелатируют ядра Fe^{2+} таким образом, что на ионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ приходится только два *цис*-расположенных свободных места. Оба аниона координируются терминально, образуя нейтрально заряженные структурные единицы. Последние объединяются друг с другом в псевдодимеры с помощью аурофильных взаимодействий ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,349(1) \text{ \AA}$).

Дицианоаураты марганца(III) и рутения(III) с тетрадентантным лигандом *salen* и его производными *msalen* и *phsalen* имеют отличную структуру, в первую очередь, из-за молекул растворителей, координированных с ядрами металлов в случае $\{\text{Mn}(\text{msalen})(\text{H}_2\text{O})\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [218] и $\text{Ru}(\text{phsalen})(\text{MeCN})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]$ [219]. Продукт $\text{Mn}(\text{salen})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ [217] не имеет таких препятствий, и поэтому представлен в кристалле 1D-полимерными цепочками, состоящими из октаэдрически окруженных катионов Mn^{3+} , экваториальная плоскость которых занята лигандом *salen*, а аксиальные положения – μ^2 -мостиковыми дицианоаурат-ионами. Разнонаправленные цепочки переплетаются друг с другом и удерживаются вместе с помощью аурофильных контактов ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,0960(13) \text{ \AA}$), образуя псевдополимерные слои (рис. 107а). Между собой данные слои взаимодействуют через водородные связи различных типов, а также через $\pi \cdots \pi$ -контакты с расстояниями между плоскостями ароматических колец около $3,50 \text{ \AA}$.

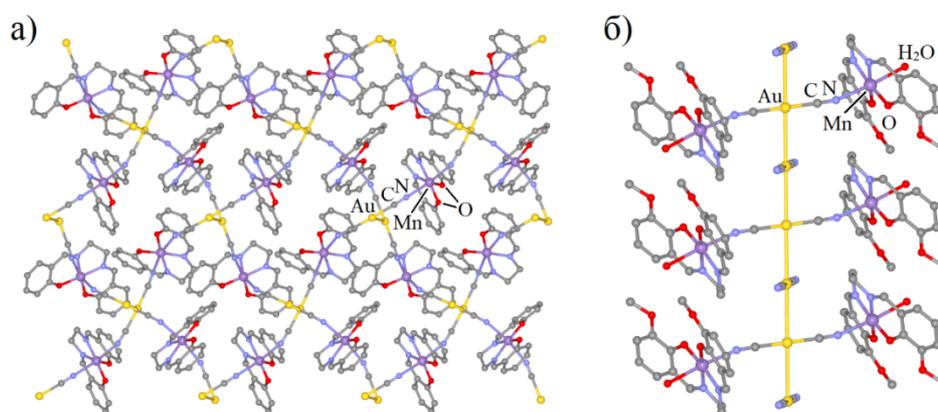


Рис. 107. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *c*) комплекса $\text{Mn}(\text{salen})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (а) и фрагмент псевдополимерной цепочки в кристалле $\{\text{Mn}(\text{msalen})(\text{H}_2\text{O})\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

В комплексе $\{\text{Mn}(\text{msalen})(\text{H}_2\text{O})\}_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [218] одно аксиально-расположенное координационное место у катиона Mn^{3+} занято молекулой воды. Дицианоауратный анион в этом случае также является μ^2 -мостиковым, однако 1D-полимерных цепочек уже не образуется. Таким образом, кристалл состоит из ассоциатов $\{(\text{H}_2\text{O})(\text{msalen})\text{Mn}-\text{NCAuCN}-\text{Mn}(\text{msalen})(\text{H}_2\text{O})\}^+$, которые скрепляются друг с другом в псевдополимерные цепи (см. рис. 107б) через некоординированные $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -ионы ($d(\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1) = 3,395 \text{ \AA}$).

В производном рутения(III) [219] оба аксиальных положения у металлического центра заняты молекулами ацетонитрила, поэтому координации анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ не происходит. Данные ионы участвуют лишь в водородных связях с соседними катионами $[\text{Ru}(\text{phsalen})(\text{MeCN})_2]^+$, $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия между которыми ($d(\pi \cdots \pi): \sim 3,34 \text{ \AA}$) обуславливают кристаллическую организацию комплекса.

Соединения с лигандом *edbea* $\text{Cu}(\text{edbea})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ и $\text{Cd}(\text{edbea})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [221] также имеют отличающееся строение. Однако с помощью метода РСА достоверно установлена лишь структура $\text{Cd}(\text{edbea})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в то время как структура медьсодержащего аналога авторами лишь предполагается на основании данных ИК-спектров, а также элементного и термического (ТГ-ДТА) анализов. Таким образом, точно определено, что производное кадмия(II) не имеет полимерной структуры и состоит из разделенных ионных пар $[\text{Cd}(\text{edbea})_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и сольватированных молекул воды. Ядра Cd^{2+} октакоординированы и имеют конфигурацию додекаэдра (рис. 108а); дицианоауратные анионы попарно связаны друг с другом через аурофильные контакты, с расстояниями $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^1$ равными $3,409 \text{ \AA}$. В свою очередь, комплекс $\text{Cu}(\text{edbea})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, вероятно имеет полимерную природу, где катионы меди(II) окружены четырьмя μ^2 - $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

Химия элементоорганических соединений

мостиками (участвующими в аурофильных контактах), одним атомом кислорода и одним атомом азота от лиганда edbea (рис. 108б).

Производное цинка(II) $Zn(salaery)[Au(CN)_2]$ [220] является одномерным координационным полимером и состоит из зигзагообразных цепочек. В их основе лежат мостиковые анионы $[Au(CN)_2]^-$ и катионы Zn^{2+} с квадратно-пирамидальным окружением. Вследствие стерических причин, данные цепочки отстоят друг от друга на значительном расстоянии, поэтому аурофильных контактов между ними не наблюдается, и кристаллическая организация обуславливается только $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиями ($d(\pi \cdots \pi)$: 3,51–3,60 Å) и водородными связями.

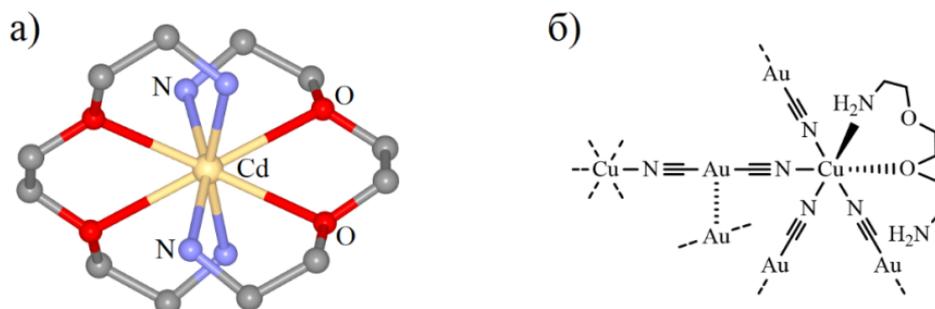


Рис. 108. Строение катиона $[Cd(edbea)_2]^{2+}$ (а; атомы водорода не показаны) и предполагаемая структура комплекса $Cu(edbea)[Au(CN)_2]_2$ (б)

Комплекс дицианоаурата бария(II) с макроциклическим лигандом diaza-18-с-6 [222] имеет олигомерную структуру и представлен двумя уникальными катионами Ba^{2+} (условно Ba(1) и Ba(2)), на основе которых построены два независимых типа олигомеров: $\{Ba_2(H_2O)_2[Au(CN)_2]_5\}^-$ и $\{Ba_2(H_2O)_4[Au(CN)_2]_3\}^+$ соответственно. Ядро Ba(1) имеет КЧ 9 и координируется с молекулой diaza-18-с-6, двумя $[Au(CN)_2]^-$ -ионами (экзо-расположенный μ^2 -мостиковый и эндо-расположенный терминальный) и молекулой воды с экзо-стороны; мостиковый анион с помощью аурофильных взаимодействий контактирует с двумя некоординированными анионами на расстоянии 3,5655(2) Å. Ядро Ba(2) имеет в координационной сфере одну дополнительную молекулу воды, что увеличивает его КЧ до 10. В данном случае, однако, H_2O -лиганды находятся по разные стороны от макроцикла diaza-18-с-6, в то время как оба дицианоауратных аниона (и μ^2 -мостиковый, и терминальный) располагаются с экзо-стороны. Полученные таким образом независимые олигомеры контактируют друг с другом терминальными $[Au(CN)_2]^-$ -ионами через более короткие аурофильные контакты ($d(Au^1 \cdots Au^1) = 3,2670(2)$ Å), образуя псевдополимерные цепочки изогнутой формы (рис. 109).

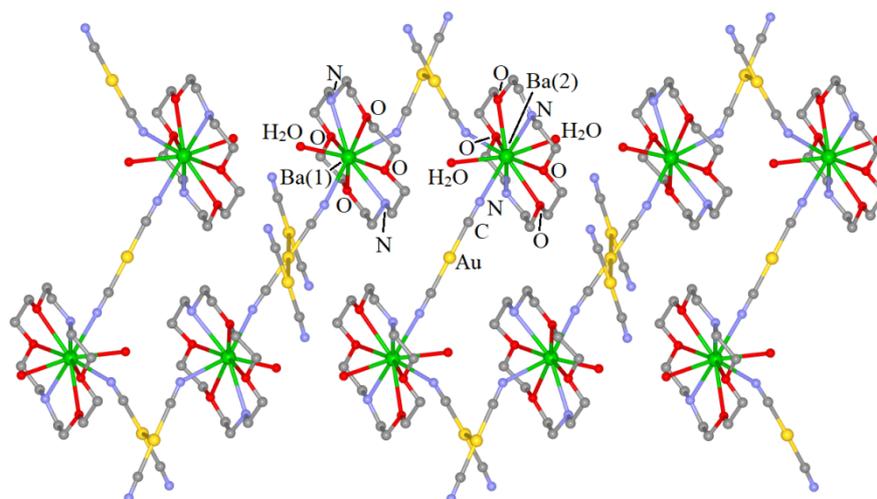
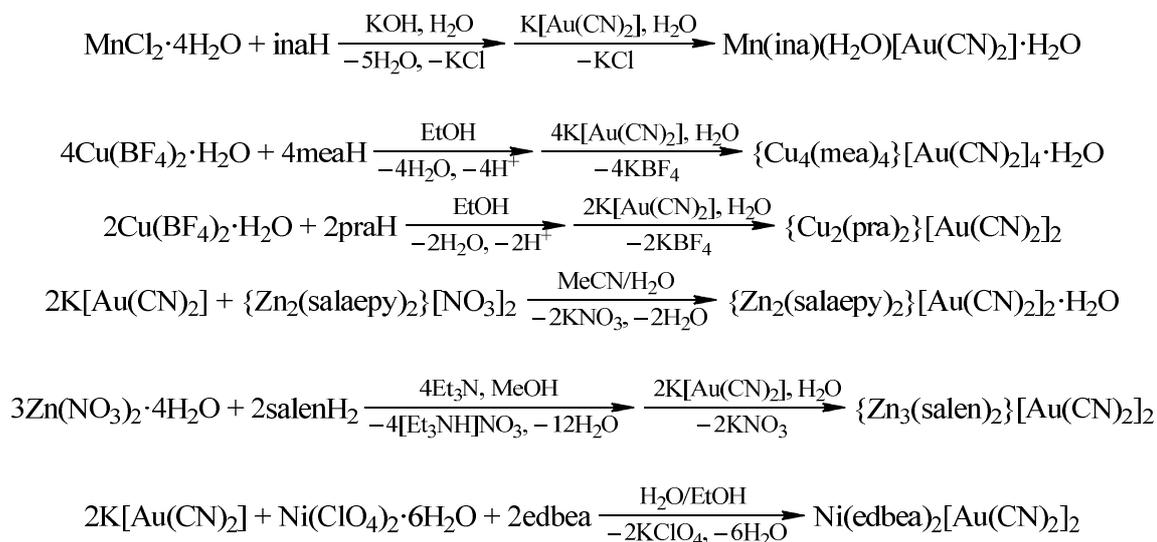


Рис. 109. Фрагмент псевдополимерной цепочки в кристалле $\{Ba_2(diaza-18-c-6)_2(H_2O)_3\}[Au(CN)_2]_4$ (атомы водорода не показаны)

Вторая группа *N*-/*O*-гетеродонорных лигандов совмещает в себе хелатную и мостиковую функции. Такой способ координации с металлическими центрами цианоауратных комплексов описан для $\text{Mn}(\text{ina})(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [223], $\{\text{Cu}_4(\text{mea})_4\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [224], $\{\text{Cu}_2(\text{pra})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [224], $\{\text{Zn}_2(\text{salaery})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [225], $\{\text{Zn}_3(\text{salen})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [220] и $\text{Ni}(\text{edbea})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [221]. Описаны их магнитные [223, 224], эмиссионные [220, 225] и фармакологические [221] свойства.

Данные комплексы были получены аналогично вышеописанным соединениям с *N*-/*O*-донорами из растворов или с помощью диффузионных техник.



Вследствие двойственного характера связывания (хелатный + мостиковый) данных лигандов с металлическими центрами, большая часть цианоауратных комплексов с ними обладает полимерным строением. Исключение составляет $\{\text{Zn}_2(\text{salaery})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [225], кристалл которого состоит из молекулярных структурных единиц, построенных на основе двух ядер Zn^{2+} тригонально-бипирамидальной координации, и молекул воды. Четыре места у каждого катиона цинка(II) занято двумя атомами азота (хелатирующая функция) и двумя атомами кислорода (мостиковая функция) лигандов *salaery*. Последнее свободное координационное место занимает атом азота $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -иона. Анионы от двух связанных ядер Zn^{2+} находятся по одну сторону относительно кластера $\{\text{Zn}_2(\mu^2\text{-O})_2\}$ и взаимодействуют друг с другом с помощью ауорофильных контактов длиной 3,3060(6) Å (рис. 110).

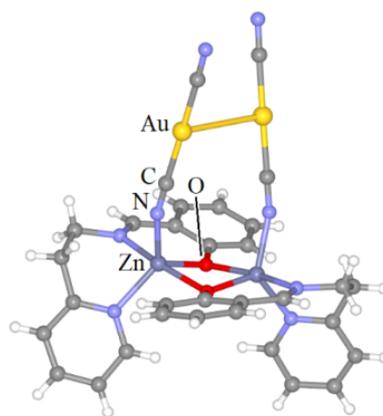


Рис. 110. Строение комплекса $\{\text{Zn}_2(\text{salaery})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сольватные молекулы не показаны)

В отличие от последнего, производное цинка(II) с лигандом *salen* $\{\text{Zn}_3(\text{salen})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [220] представляет собой координационный 1D-полимер, который построен из двух типов ядер

Химия элементоорганических соединений

Zn^{2+} (условно Zn(1) и Zn(2)), связанных в кластеры $\{Zn_3(\mu^2-O)_4\}$. Катион Zn(1) имеет тригонально-бипирамидальную координацию и окружен двумя атомами азота и двумя атомами кислорода от одного лиганда salen и атомом азота μ^2 -мостикового дицианоаурат-иона. Два таких Zn(1)-центра соединяются друг с другом через ядро Zn(2). Окружение ядра составляют четыре μ^2 -мостиковых атома кислорода от salen-анионов и два атома азота от μ^2 -мостиковых $[Au(CN)_2]^-$ -анионов. Таким образом, кластеры $\{Zn_3(\mu^2-O)_4\}$ связываются в 1D-полимерную цепочку с помощью пар параллельных дицианоауратных мостиков (рис. 111), расстояния $Au^I \cdots Au^I$ между которыми составляет 3,659 Å, что в крайнем случае отвечает лишь очень слабым ауорофильным взаимодействиям.

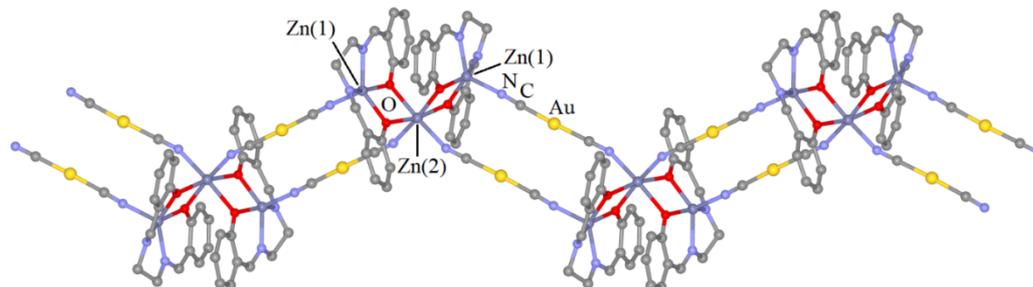


Рис. 111. Фрагмент полимерной цепочки в кристалле $\{Zn_3(salen)_2\}[Au(CN)_2]_2$ (атомы водорода не показаны)

2D-полимерным строением обладает комплекс $\{Cu_2(pga)_2\}[Au(CN)_2]_2$ [224]. Его кристаллическая структура состоит из двумерных слоев, образующихся в результате соединения димерных катионов $\{Cu_2(pga)_2\}^{2+}$ через линейные мостики $[Au(CN)_2]^-$ (рис. 112). Каждое из ядер Cu^{2+} имеет квадратно-пирамидальное окружение, представленное двумя атомами азота (один от лиганда pga и один от дицианоаурат-иона) и двумя μ^2 -мостиковыми атомами кислорода. Соседние слои накладываются друг на друга и контактируют дицианоауратными мостиками с помощью ауорофильных контактов длиной 3,0693(9)–3,0694(9) Å, образуя таким образом единую пористую сеть кристалла.

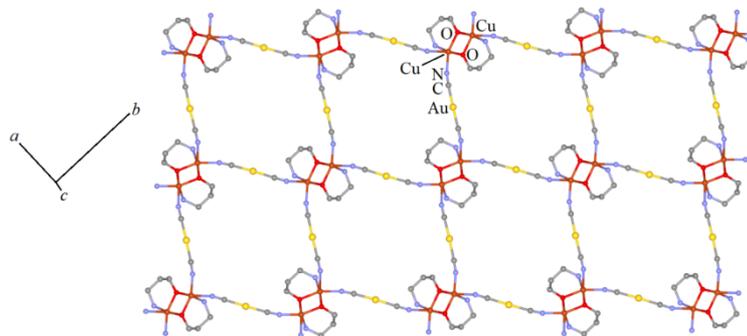


Рис. 112. Фрагмент полимерного слоя в кристалле $\{Cu_2(pga)_2\}[Au(CN)_2]_2$

Производное $\{Cu_4(mea)_4\}[Au(CN)_2]_4 \cdot H_2O$ [224] имеет более сложную 3D-полимерную организацию, основанную на гетерокубановых кластерах $\{Cu_4(\mu^2-O)_4\}$ (рис. 113а). Сами кластеры образованы двумя типами катионов Cu^{2+} : условно Cu(1) и Cu(2). Ядра Cu(1) окружены тремя атомами азота (один от лиганда mea, один от μ^2 -мостикового $[Au(CN)_2]^-$ -аниона и один от терминального $[Au(CN)_2]^-$ -аниона) и тремя μ^2 -мостиковыми атомами кислорода трех mea-лигандов. В свою очередь, ядра Cu(2) имеют КЧ 5 и, помимо трех атомов кислорода, окружены лишь двумя атомами азота – один от иона mea и один от μ^2 -мостикового дицианоаурат-иона. Псевдотетраэдрическое расположение ионов меди(II) внутри кластеров, а также линейный характер дицианоауратных мостиков удовлетворяют необходимым условиям для построения алмазоподобной топологии (рис. 113б). Однако итоговая трехмерная сеть кристалла имеет низкую степень пористости из-за того, что четыре независимые сетки взаимопроникают друг в друга и контактируют через ауорофильные контакты между мостиковыми и терминальными анионами $[Au(CN)_2]^-$. Таким образом, образуются бесконечные цепочки атомов золота, идущие вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 113в).

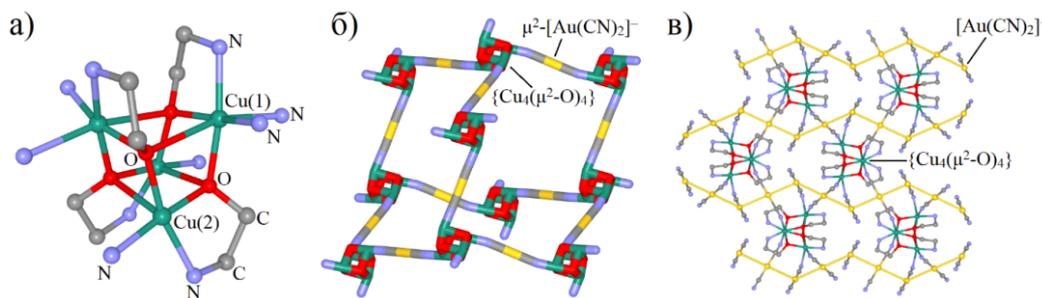


Рис. 113. Окружение Cu^{2+} в гетерокубановом кластере $\{\text{Cu}_4(\mu^2\text{-O})_4\}$ (а), алмазоподобная сетка из $\{\text{Cu}_4(\mu^2\text{-O})_4\}$ и $\mu^2\text{-}[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (б) и псевдополимерные цепочки из дицианоауратных анионов (в) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Отдельно стоит упомянуть комплекс $\text{Ni}(\text{edbea})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, полученный в работе [221]. Его структура, также как и $\text{Cu}(\text{edbea})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, была определена на основании данных ИК-спектров, элементного и термического анализов. Авторы полагают, что ядра Ni^{2+} в данном случае окружены двумя μ^2 -мостиковыми дицианоауратными анионами и двумя μ^2 -мостиковыми лигандами edbea (один атом кислорода и один атом азота от каждой молекулы). Последние, таким образом, дополнительно соединяют соседние ядра никеля(II) в полимерную цепь (рис. 114).

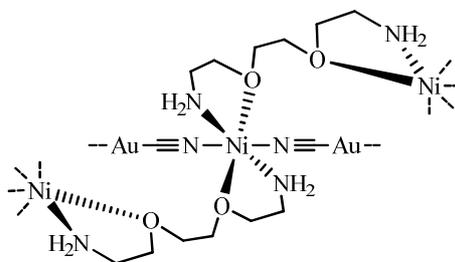
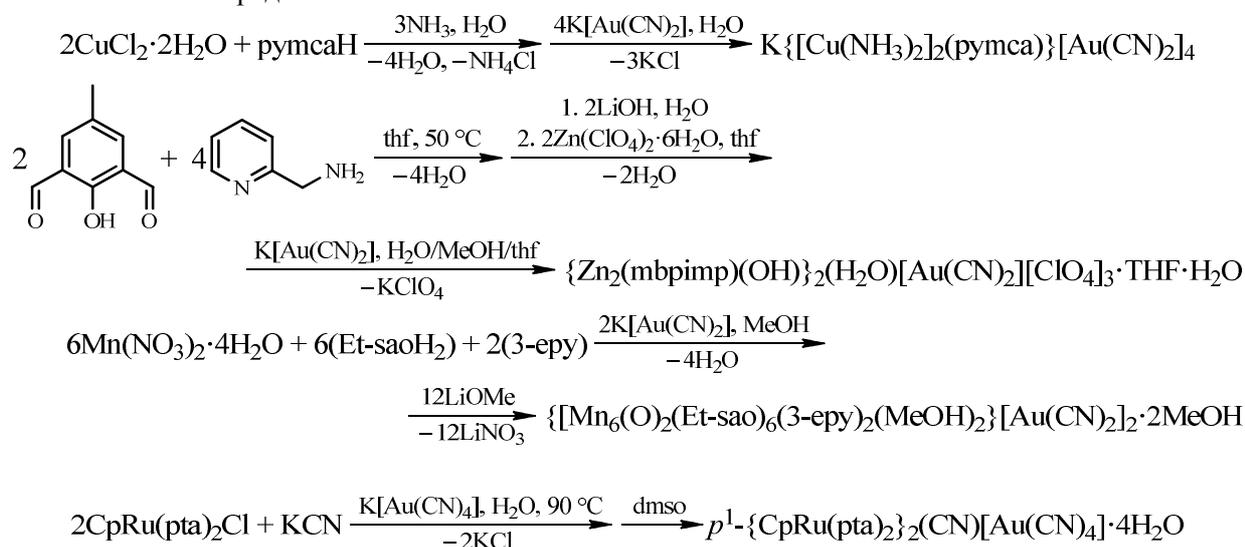
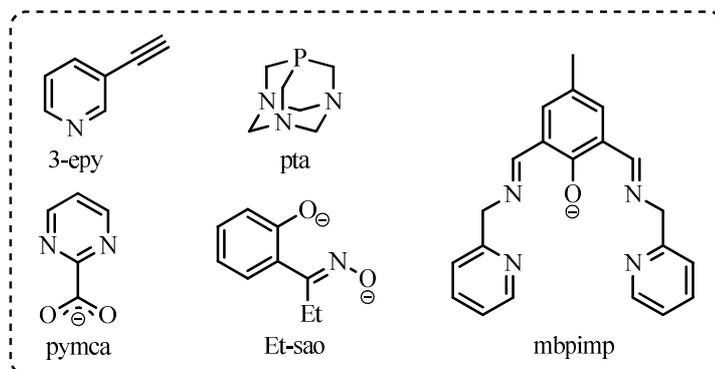
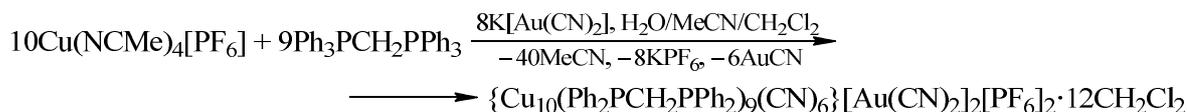
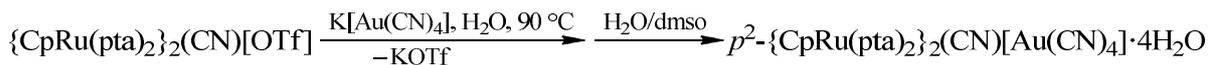


Рис. 114. Предполагаемая структура комплекса $\text{Ni}(\text{edbea})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Последняя группа цианоауратных комплексов с электронодонорными лигандами L смешанной природы – производные более сложного состава, включающие комбинации из координированных с ядрами металлов гетеро- и гомодонорных (за исключением растворителей) молекул и ионов. Сюда можно отнести соединения $\text{K}\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\}_2(\text{pymca})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_4$ [226], $\{\text{Zn}_2(\text{mbpimp})(\text{OH})\}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{thf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [227], $\{\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Et-sao})_6(3\text{-epu})_2(\text{MeOH})_2\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ [228], полиморфы p^1 - и p^2 - $\{\text{CpRu}(\text{pta})_2\}_2(\text{CN})[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [229, 230] и $\{\text{Cu}_{10}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_6(\text{CN})_6\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{PF}_6]_2 \cdot 12\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [231]. Схемы получения данных комплексов представлены ниже.





Несмотря на сложный состав, некоторые из данных комплексов не имеют координационно-полимерной организации. Так, кристалл $\{\text{Cu}_{10}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_9(\text{CN})_6\}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{PF}_6]_2\cdot 12\text{CH}_2\text{Cl}_2$ состоит из четырех фрагментов $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]^{2+}$, которые располагаются в углах скрученной плоскости прямоугольника $\{\text{Cu}_8\text{Au}_2\}$ [231]. Каждый из указанных фрагментов связан попарно через μ^2 -мостиковые анионы $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Кроме того, каждый из четырех фрагментов $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]^{2+}$ также координирован с μ^3 -мостиковым цинид-ионом, связывающим биметаллические звенья с центральным дикатионом $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)\text{Cu}]^{2+}$, формируя, таким образом, макроциклическое ядро $\{\text{Cu}_{10}\text{Au}_2(\text{CN})_{10}\}$ (рис. 115). Кратчайшие расстояния $\text{Cu}^I\cdots\text{Cu}^I$ при этом варьируются в пределах $\sim 2,9\text{--}3,0$ Å, что отвечает слабым купрофильным взаимодействиям. Никаких внутри- или межциклических ауروفильных контактов в структуре не наблюдается, и тем не менее, комплекс проявляет люминесценцию как при комнатной, так и при пониженной температурах.

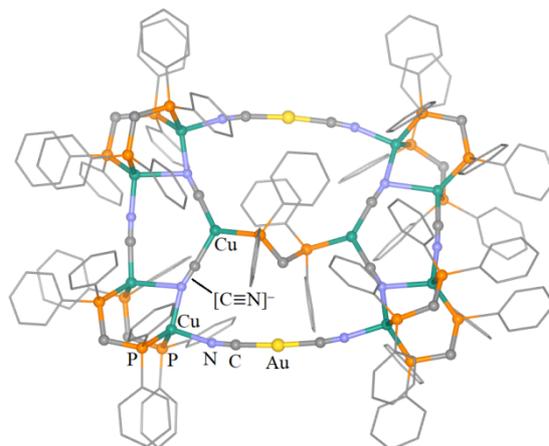


Рис. 115. Структура макроциклического катиона $\{\text{Cu}_{10}\text{Au}_2\}^{2+}$ (атомы водорода не показаны)

Полиморфы p^1 - и p^2 - $\{\text{CpRu}(\text{pta})_2\}_2(\text{CN})[\text{Au}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [229, 230], в свою очередь, представлены $\{\text{Ru}_2\}$ -димерными катионами с одним μ^2 -мостиковым анионом $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$. Отличие полиморфов друг от друга состоит в способе взаимодействия pta -лигандов с соседствующими тетрацианоаурат-ионами. В случае p^1 -полиморфа [229], координация азотных атомов pta -лигандов на центры Au^{III} обуславливает образование регулярных псевдополимерных цепочек зигзагообразной формы, с расстояниями $\text{N}_{\text{pta}}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ равными $2,985(3)$ Å (рис. 116а). В то же время, $\{\text{Ru}_2\}$ -катионы в составе псевдополимерных цепочек кристалла p^2 - $\{\text{CpRu}(\text{pta})_2\}_2(\text{CN})[\text{Au}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [230] не-

сколько повернуты относительно друг друга, что позволяет им координироваться на атом золота(III) лигандами *pta*, которые находятся по одну сторону от ядер двух соседних дирутениевых катионов (рис. 116б). Здесь стоит отметить, что две других *pta*-молекулы в составе катионов p^2 -полиморфа также участвуют в аналогичного рода взаимодействиях с еще одной парой тетрацианоауратных анионами, что расширяет общую мерность системы до псевдополимерного слоя.

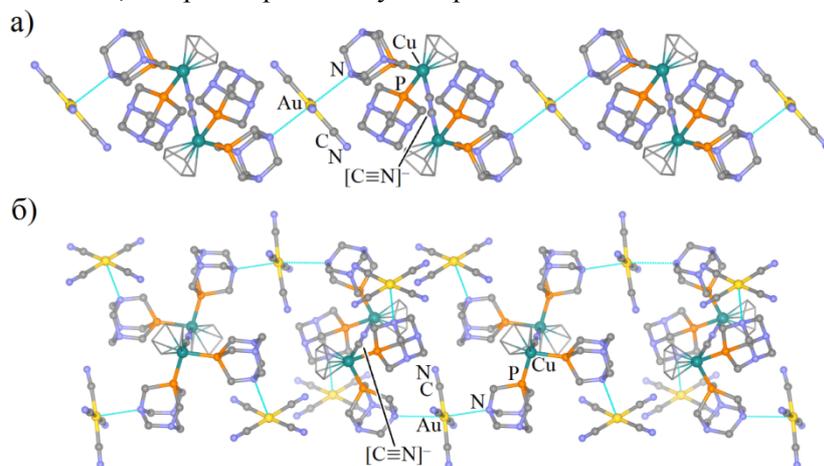


Рис. 116. Псевдополимерные фрагменты полиморфов p^1 - (а) и p^2 - $[\text{CpRu}(\text{pta})_2]_2(\text{CN})[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (б) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

К координационным 1D-полимерам относятся соединения $\{\text{Zn}_2(\text{mbpimp})(\text{OH})\}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{thf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [227] и $\{[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Et-sao})_6(3\text{-epu})_2(\text{MeOH})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ [228]. Цинксодержащий комплекс обладает люминесцентными свойствами, в то время как структурные единицы производного марганца(III) являются молекулярными магнетиками (*single-molecule magnets*), организация которых в координационно-полимерную структуру представляет значительный интерес [232].

Полимерные цепочки $\{\text{Zn}_2(\text{mbpimp})(\text{OH})\}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{thf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [227] образованы тетраядерными узлами $\{\text{Zn}_4\}$, связанными μ^2 -мостиковыми анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Четыре иона цинка(II) кристаллографически неэквивалентны: три из них (условно Zn(1), Zn(3) и Zn(4)) имеют квадратно-пирамидальное окружение, в то время как последний (условно Zn(2)) – искаженное октаэдрическое окружение. Плоскости оснований пентакоординированных катионов и экваториальная плоскость гексакоординированного катиона цинка(II) образованы двумя атомами азота и одним атомом кислорода лигандов *mbpimp* и одним μ^3 -гидроксимостиком; последние играют также роль аксиального лиганда для ядра Zn(2) и вершины пирамиды у Zn(3). В качестве вершин для пирамид у катионов Zn(1) и Zn(4) выступают атомы азота μ^2 -мостиковых дицианоауратных анионов, а в качестве второго аксиального лиганда для ядра Zn(2) – молекула воды. Структура кластера $\{\text{Zn}_4\}$, а также фрагмент полимерной цепочки с его участием представлены на рис. 117а, б.

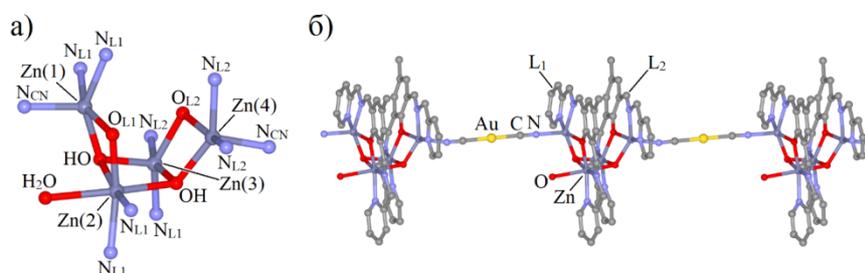


Рис. 117. Строение кластера $\{\text{Zn}_4\}$ (а) и фрагмент полимерной цепочки в кристалле $\{\text{Zn}_2(\text{mbpimp})(\text{OH})\}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{thf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) (сольватные молекулы, хлорат-ионы и атомы водорода не показаны; $L_1 = L_2 = \text{mbpimp}$)

Узлы 1D-полимерных цепей $\{[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Et-sao})_6(3\text{-epu})_2(\text{MeOH})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ [228] представлены гексаядерными кластерами $\{\text{Mn}_6\}$, в которых только три типа неэквивалентных

Химия элементоорганических соединений

катионов Mn^{3+} (условно Mn(1), Mn(3) и Mn(3)) с октаэдрическим окружением. Три из четырех экваториальных позиций для каждого из ядер заняты атомом азота и двумя атомами кислорода салицилоксиматных лигандов; четвертая экваториальная позиция занята μ^3 -мостиковым анионом O^{2-} . Аксиальные положения по одну сторону от плоскости $\{Mn_3\}$ занимают атомы азота: 3-этилпиридиновой молекулы для Mn(1) и μ^2 -мостиковых анионов $[Au(CN)_2]^-$ для Mn(2) и Mn(3). Расстояния между дицианоауратными мостиками составляют около 3,6 Å, что отвечает весьма слабым взаимодействиям $Au^I \cdots Au^I$. По другую сторону плоскости $\{Mn_3\}$ на аксиальных позициях находятся атомы кислорода: анионов Et-sao для Mn(1) и Mn(2) и молекулы метанола для Mn(3). Таким образом, салицилоксимат-ионы выполняют роль хелатных лигандов с дополнительной μ^3 -мостиковой функцией. Окружение ядер Mn(1), Mn(3) и Mn(3), а также фрагмент 1D-цепи на основе $\{Mn_6\}$ отображены на рис. 118а, б.

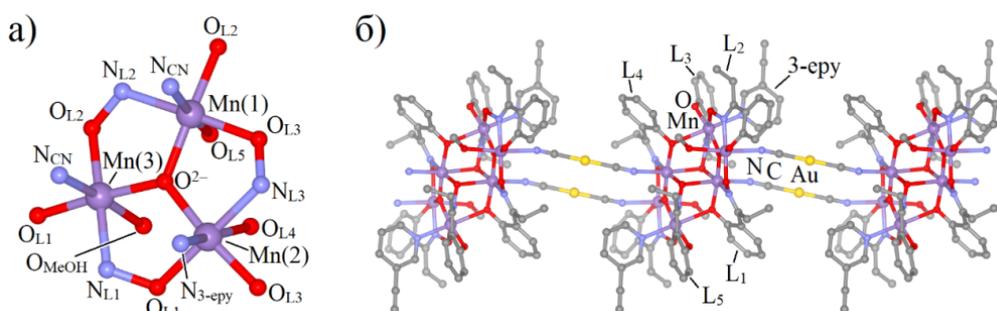


Рис. 118. Строение кластера $\{Mn_6\}$ (а) и фрагмент полимерной цепочки в кристалле $\{[Mn_6(O)_2(Et-sao)_6(3-epy)_2(MeOH)_2][Au(CN)_2]_2 \cdot 2MeOH\}$ (б) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны; $L_1 = L_2 = L_3 = L_4 = L_5 = Et-sao$)

В свою очередь, пиримидинкарбоксилатный комплекс $K\{[Cu(NH_3)_2]_2(pumca)\}[Au(CN)_2]_4$ имеет уже 2D-полимерное строение [226]. Его структура состоит из биядерных узлов $\{(NH_3)_2Cu-pumca-Cu(NH_3)_2\}$ (Cu-центры октаэдрически координированы), объединенных с четырьмя соседними узлами μ^2 -мостиковыми анионами $[Au(CN)_2]^-$ в единый 2D-слой (рис. 119а). Между слоями находятся некоординированные дицианоаурат-ионы и катионы K^+ , образующие контактные ионные пары. Свободные анионы $[Au(CN)_2]^-$ также участвуют в роле мостов между полимерными слоями, участвуя с каркасными анионами в аурофильных взаимодействиях ($d(Au^I \cdots Au^I)$: 3,15–3,16 Å), формируя псевдополимерные цепочки. Таким образом, цепочки, контактируя друг с другом через более слабые $Au^I \cdots Au^I$ -взаимодействия, образуют двумерную сетки с гексагональными ячейками (рис. 119б).

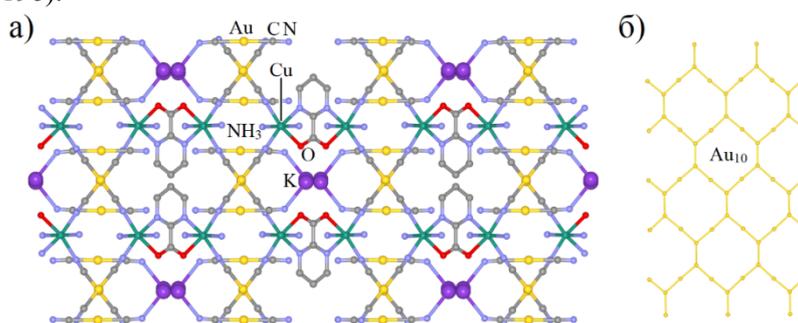


Рис. 119. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси c) комплекса $K\{[Cu(NH_3)_2]_2(pumca)\}[Au(CN)_2]_4$ (а) и фрагмент псевдополимерной сетки из анионов $[Au(CN)_2]^-$ (б)

Заключение

Цианоауратные комплексы металлов сумели привлечь значительное внимание исследователей по всему миру. Такой интерес, несомненно, вызван не только обилием полезных физико-химических и биологических свойств, среди которых люминесценция, магнетизм, двулучепреломление, отрицательный коэффициент термического расширения и противораковая активность, но также и возможностью рационального регулирования этих свойств путем варьирования вспо-

могательных лигандов, противоионов и условий проведения синтеза. Кроме того, способность образовывать структуры самого разнообразного молекулярного и ионного строения с различными комбинациями ковалентных и нековалентных взаимодействий – очень важна для развития фундаментальных представлений о золотосодержащих соединениях.

К настоящему моменту наиболее разработанным классом цианоуратов металлов по праву являются производные золота(I), кристаллическая архитектура и свойства которых являются достаточно успешно прогнозируемыми. Потенциал их применения особенно высок в области создания функциональных материалов. В свою очередь, потенциал тетрацианоуратов и дигалогендицианоуратов пока что только начинает раскрываться, поэтому в ближайшее время можно ожидать более активного развития химии, свойств и применения данного семейства комплексов.

Список источников

1. Dunbar K.R., Heintz R.A. // Prog. Inorg. Chem. 1997. V. 45. P. 283. DOI: 10.1002/9780470166468.ch4.
2. Kraft A. // Bull. Hist. Chem. 2008. V. 33. № 2. P. 61.
3. Gail E., Gos S., Kulzer R. et al. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. V. 10. P. 673. DOI: 10.1002/14356007.a08_159.pub3.
4. Takano R. // J. Exp. Med. 1916. V. 24, No. 2. P. 207. DOI: 10.1084/jem.24.2.207.
5. Hamel J. // Crit. Care Nurse. 2011. V. 31, No. 1. P. 72. DOI: 10.4037/ccn2011799.
6. Xie Y., Lin R.-B., Chen B. // Adv. Sci. 2022. V. 9, No. 1. ID 2104234. DOI: 10.1002/advs.202104234.
7. Laguna A. Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 525 p.
8. Паддефет П. Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
9. Joost M. Synthesis and Original Reactivity of Copper and Gold Complexes: σ -Bond Coordination, Oxidative Addition, Migratory Insertion. Heidelberg: Springer International Publishing, 2015. 224 p.
10. Alkorta I., Elguero J., Frontera A. // Crystals. 2020. V. 10, No. 3. P. 180. DOI: 10.3390/cryst10030180.
11. Katz M.J., Sakai K., Leznoff D.B. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37, No. 9. P. 1884. DOI: 10.1039/B709061G.
12. Elbjeirami O., Gonser M.W.A., Stewart B.N. et al. // Dalton Trans. 2009. No. 9. P. 1522. DOI: 10.1039/B813875C.
13. Schmidbaur H., Schier A. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37, No. 9. P. 1931. DOI: 10.1039/B708845K.
14. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC): <https://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd>.
15. Smith J.M., Jones L.H., Kressin I.K. et al. // Inorg. Chem. 1965. V. 4, No. 3. P. 369. DOI: 10.1021/ic50025a024.
16. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. // Dalton Trans. 2012. V. 41, No. 4. P. 1345. DOI: 10.1039/C1DT11741F.
17. Rosenzweig A., Cromer D.T. // Acta Cryst. 1959. V. 12, No. 10. P. 709. DOI: 10.1107/S0365110X59002109.
18. Schubert R.J., Range K.-J. // Z. Naturforsch. B. 1990. V. 45b. P. 629.
19. Blom N., Ludi A., Bürgi H.-B. et al. // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 1984. V. C40, No. 11. P. 1767. DOI: 10.1107/S0108270184009471.
20. Penneman R.A., Staritzky E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. V. 7, No. 1–2. P. 45. DOI: 10.1016/0022-1902(58)80025-1.
21. Chadwick B.M., Frankiss S.G. // J. Mol. Struct. 1976. V. 31, No. 1. P. 1. DOI: 10.1016/0022-2860(76)80113-5.
22. Blom N., Ludi A., Bürgi H.-B. // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 1984. V. C40, No. 11. P. 1770. DOI: 10.1107/S0108270184009483.
23. Katz M.J., Ramnial T., Yu H.-Z. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130, No. 32. P. 10662. DOI: 10.1021/ja801773p.

24. *Abrahams S.C., Bernstein J.L., Liminga R.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73, No. 9. P. 4585. DOI: /10.1063/1.440697.
25. *Dong W., Zhu L.-N., Sun Y.-Q. et al.* // *Chem. Commun.* 2003. No. 23. P. 2544. DOI: 10.1039/B306026H.
26. *Abrahams S.C., Zyontz L.E., Bernstein J.L.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76, No. 11. P. 5458. DOI: 10.1063/1.442894.
27. *Jobbágy C., Tunyogi T., Pálinkás G. et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, No. 15. P. 7301. DOI: 10.1021/ic200893n.
28. *Katz M.J., Aguiar P.M., Batchelor R.J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128, No. 11. P. 3669. DOI: 10.1021/ja0566634.
29. *Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019, No. 7. P. 956. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
30. *Hill J.A., Murray C.A., Tang C.C. et al.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55, No. 38. P. 5439. DOI: 10.1039/C8CC10277E.
31. *Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B.* // *Polyhedron.* 2007. V. 26, No. 9–11. P. 2189. DOI: /10.1016/j.poly.2006.10.045.
32. *Hill J.A., Thompson A.L., Goodwin A.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138, No. 18. P. 5886. DOI: 10.1021/jacs.5b13446.
33. *Wu W.-W., Wu S.-G., Chen Y.-C. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56, No. 33. P. 4551. DOI: 10.1039/D0CC00992J.
34. *Nagasundaram N., Roper G., Biscoe J. et al.* // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25, No. 17. P. 2947. DOI: 10.1021/ic00237a006.
35. *Balzani V., Campagna S.* *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II.* New York: Springer, 2007. P. 341.
36. *Pyykkö P.* // *Chem. Rev.* 1997. V. 97, No. 3. P. 597. DOI: 10.1021/cr940396v.
37. *Fischer P., Ludi A., Patterson R. et al.* // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33, No. 1. P. 62. DOI: 10.1021/ic00079a012.
38. *Patterson H.H., Bourassa J., Shankle G.* // *Inorganica Chim. Acta.* 1994. V. 226, No. 1–2. P. 345. DOI: 10.1016/0020-1693(94)04097-4.
39. *Halcrow M.A.* *Spin-Crossover Materials Properties and Applications.* Hoboken: Wiley & Sons, 2013. 562 p.
40. *Kumara K.S., Ruben M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.03.024.
41. *Deák A., Tunyogi T., Pálinkás G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131, No. 8. P. 2815. DOI: 10.1021/ja809067t.
42. *Ovens J.S., Leznoff D.B.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56, No. 13. P. 7332. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
43. *Ovens J.S., Leznoff D.B.* // *Chem. Mater.* 2015. V. 27, No. 5. P. 1465. DOI: 10.1021/cm502998w.
44. *Conejo-Rodríguez V., Peñas-Defrutos M.N., Espinet P.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55, No. 34. P. 5005. DOI: 10.1039/C9CC01377F.
45. *Stork J.R., Rios D., Pham D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44, No. 10. P. 3466. DOI: 10.1021/ic048333a.
46. *Chen Y., Cheng G., Li K. et al.* // *Chem. Sci.* 2014. V. 5, No. 4. P. 1348. DOI: 10.1039/C3SC52989D.
47. *Liu Q., Xie M., Chang X. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57, No. 21. P. 6279. DOI: 10.1002/anie.201803965.
48. *Liu Q., Xie M., Chang X. et al.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54, No. 91. P. 12844. DOI: 10.1039/C8CC05210G.
49. *Yang J.-G., Li K., Wang J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59, No. 17. P. 6915. DOI: 10.1002/anie.202000792.
50. *Pham D.M., Rios D., Olmstead M.M. et al.* // *Inorganica Chim. Acta.* 2005. V. 358, No. 14. P. 4261. DOI: 10.1016/j.ica.2005.06.033.

51. Geisheimer A.R., Wren J.E.C., Michaelis V.K. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, No. 4. P. 1265. DOI: 10.1021/ic101782v.
52. Stender M., White-Morris R.L., Olmstead M.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42, No. 15. P. 4504. DOI: 10.1021/ic034383o.
53. Ovens J.S., Leznoff D.B. // *CrystEngComm.* 2018. V. 20, No. 13. P. 1769. DOI: 10.1039/C7CE02167D.
54. Lefebvre J., Batchelor R.J., Leznoff D.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126, No. 49. P. 16117. DOI: 10.1021/ja049069n.
55. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.
56. Döring C., Jones P.G. // *J. Naturforsch. B.* 2013. V. 68b, No. 5–6. P. 474. DOI: 10.5560/znb.2013-3040.
57. Kosone T., Kachi-Terajima C., Kanadani C. et al. // *Chem. Lett.* 2008. V. 37, No. 7. P. 754. DOI: 10.1246/cl.2008.754.
58. Palacios M., Díaz-Ortega I.F., Nojiri H. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7, No. 23. P. 4611. DOI: 10.1039/D0QI00996B.
59. Ovens J.S., Leznoff D.B. // *ChemPlusChem.* 2016. V. 81, No. 8. P. 842. DOI: 10.1002/cplu.201600228.
60. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J. et al. // *Sensors.* 2012. V. 12, No. 3. P. 3669. DOI: 10.3390/s120303669.
61. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53, No. 48. P. 6500. DOI: 10.1039/C7CC03428H.
62. Kosone T., Tomori I., Kanadani C. et al. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39, No. 7. P. 1719. DOI: 10.1039/B914330K.
63. Ueki Y., Okabayashi J., Kitazawa T. // *Chem. Lett.* 2017. V. 46, No. 5. P. 747. DOI: 10.1246/cl.170149.
64. Kosone T., Kitazawa T. // *Inorganica Chim. Acta.* 2016. V. 439. P. 159. DOI: 10.1016/j.ica.2015.10.011.
65. García-López V., Clemente-León M., Coronado E. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129, No. 12. ID 123903. DOI: 10.1063/5.0046998.
66. Sugaya A., Ueno S., Okabayashi J. et al. // *New J. Chem.* 2014. V. 38, No. 5. P. 1955. DOI: 10.1039/C3NJ01564E.
67. Agustí G., Gaspar A.B., Muñoz M.C., Lacroix P.G., Real J.A. // *Aust. J. Chem.* 2009. V. 62, No. 9. P. 1155. DOI: 10.1071/CH09100.
68. Okabayashi J., Ueno S., Kawasaki T. et al. // *Inorganica Chim. Acta.* 2016. V. 445. P. 17. DOI: 10.1016/j.ica.2016.01.024.
69. Galet A., Muñoz M.C., Real J.A. // *Chem. Commun.* 2006. No. 41. P. 4321. DOI: 10.1039/B606434E.
70. Galet A., Muñoz M.C., Martínez V. et al. // *Chem. Commun.* 2004. No. 20. P. 2268. DOI: 10.1039/B409974E.
71. Kazuki Y., Kosone T., Kanadani C. et al. // *Polyhedron.* 2009. V. 30, No. 18. P. 3062. DOI: 10.1016/j.poly.2011.02.033.
72. Ueno S., Kawasaki T., Okabayashi J. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015. V. 88, No. 4. P. 551. DOI: 10.1246/bcsj.20140360.
73. Ueno S., Kawasaki T., Okabayashi J. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2016. V. 89, No. 5. P. 581. DOI: 10.1246/bcsj.20150411.
74. Kosone T., Kachi-Terajima C., Kanadani C. et al. // *Chem. Lett.* 2008. V. 37, No. 4. P. 422. DOI: 10.1246/cl.2008.422.
75. Agustí G., Muñoz M.C., Gaspar A.B. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, No. 7. P. 2552. DOI: 10.1021/ic701865k.
76. Kosone T., Kanadani C., Saito T. et al. // *Polyhedron.* 2009. V. 28, No. 9–10. P. 1991. DOI: 10.1016/j.poly.2008.11.042.
77. Zhou H.-B., Wang S.-P., Liu Z.-Q. et al. // *Inorganica Chim. Acta.* 2006. V. 359, No. 2. P. 533. DOI: 10.1016/j.ica.2005.08.014.

78. Zhou H.-B., Wang S.-P., Dong W. et al. // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43, No. 15. P. 4552. DOI: 10.1021/ic049751i.
79. Wang S.-P., Chen J., Gao D.-Z. et al. // *J. Coord. Chem.* 2005. V. 58, No. 18. P. 1695. DOI: 10.1080/00958970500239765.
80. Kosone T., Kanadani C., Saito T. et al. // *Polyhedron.* 2009. V. 28, No. 9–10. P. 1930. DOI: 10.1016/j.poly.2008.11.006.
81. Wang S.-P., Chen J., Gao D.-Z. et al. // *Inorganica Chim. Acta.* 2006. V. 359, No. 2. P. 505. DOI: 10.1016/j.ica.2005.09.004.
82. Yamagishi A., Kawasaki T., Hiruma K. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45, No. 18. P. 7823. DOI: 10.1039/C6DT00537C.
83. Kitazawa T., Hiruma K., Sato H. et al. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42, No. 48. P. 16680. DOI: 10.1039/C3DT52303A.
84. Wang S.-P., Zhang X.-H., Yang S.-T. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 6. P. 1075.
85. Sharp-Bucknall L., Barwise L., Bennetts J.D. et al. // *Organometallics.* 2020. V. 39, No. 18. P. 3344. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00429.
86. O'Keeffe M., Eddaoudi M., Li H. et al. // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 152, No. 1. P. 3. DOI: 10.1006/jssc.2000.8723.
87. Niel V., Thompson A.L., Muñoz M.C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42, No. 32. P. 3760. DOI: 10.1002/anie.200351853.
88. Kitasea K., Kitazawa T. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 12210. DOI: 10.1039/D0DT01681K.
89. Kucheriv O.I., Barakhtii D.D., Malinkin S.O. et al. // *Acta Cryst. E Crystallogr. Commun.* 2019. V. 75, No. 8. P. 1149. DOI: 10.1107/S2056989019009678.
90. Fei B., Kucheriv O.I., Tokmenko I.I. et al. // *Acta Cryst. E Crystallogr. Commun.* 2017. V. E73, No. 11. P. 1755. DOI: 10.1107/S2056989017014785.
91. Chen Y.-C., Meng Y., Dong Y.-J. et al. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11, No. 12. P. 3281. DOI: 10.1039/C9SC05971G.
92. Seredyuk M., Haukka M., Fritsky I.O. et al. // *Dalton Trans.* 2007. V. 29. P. 3183. DOI: 10.1039/B702574B.
93. Colacio E., Lloret F., Kivekäs R. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42, No. 2. P. 560. DOI: 10.1021/ic025949w.
94. Leznoff D.B., Xue B.-Y., Batchelor R.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40, No. 23. P. 6026. DOI: 10.1021/ic010756e.
95. Aguiar P.M., Katz M.J., Leznoff D.B. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 6925. DOI: 10.1039/B907747B.
96. Baril-Robert F., Li X., Katz M.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, No. 1. P. 231. DOI: 10.1021/ic101841a.
97. Katz M.J., Michaelis V.K., Aguiar P.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, No. 14. P. 6353. DOI: 10.1021/ic800425f.
98. Shorrock C.J., Jong H., Batchelor R.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42, No. 12. P. 3917. DOI: 10.1021/ic0341441.
99. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, No. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y.
100. Weber M.J. *Handbook of Optical Materials.* CRC Press: Boca Raton (FL), 2003. 536 p.
101. Karadağ A., Aydın A., Dede S. et al. // *New J. Chem.* 2015. V. 39, No. 10. P. 8136. DOI: 10.1039/C5NJ01108F.
102. Leznoff D.B., Xue B.-Y., Patrick B.O. et al. // *Chem. Commun.* 2001. No. 3. P. 259. DOI: 10.1039/B007342N.
103. Katz M.J., Kaluarachchi H., Batchelor R.J. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2007. V. 7, No. 10. P. 1946. DOI: 10.1021/cg070557r.
104. Geisheimer A.R., Katz M.J., Batchelor R.J. et al. // *CrystEngComm.* 2007. V. 9. P. 1078. DOI: 10.1039/B711275K.
105. Dong W., Sun Y.-Q., Yu B. et al. // *New J. Chem.* 2004. V. 28. P. 1347. DOI: 10.1039/B403329A.

106. Qu J., Gu W., Liu X. // *J Coord Chem.* 2008. V. 61, No. 4. P. 618. DOI: 10.1080/00958970701367712.
107. Guo Y., Liu Z.-Q., Zhao B. et al. // *CrystEngComm.* 2009. V. 11. P. 61. DOI: 10.1039/B809381D.
108. Priola E., Curetti N., Marabello D. et al. // *CrystEngComm.* 2022. V. 24. P. 2336. DOI: 10.1039/D1CE00964H.
109. Priola E., Volpi G., Rabezzana R. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59, No. 1. P. 203. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00961.
110. Guo Y., Ma Y., Zhou N. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636, No. 5. P. 865. DOI: 10.1002/zaac.200900371.
111. Xu G.-F., Liu Z.-Q., Zhou H.-B. et al. // *Aust. J. Chem.* 2006. V. 59, No. 9. P. 640. DOI: 10.1071/CH05247.
112. Stork J.R., Rios D., Pham D. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44, No. 10. P. 3466. DOI: 10.1021/ic048333a.
113. Ovens J. S., Truong K.N., Leznoff D.B. // *Inorganica Chim. Acta.* 2013. V. 403. P. 127. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.
114. Wang S.-P., Song Y., Gao D.-Z. et al. // *Helv. Chim. Acta.* 2005. V. 88, No. 11. P. 3000. DOI: 10.1002/hlca.200590243.
115. Wang S.-P., Gao D.-Z., Liu Z.-Q. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 60, No. 15. P. 1599. DOI: 10.1080/00958970701492296.
116. Zhou H.-B., Dong W., Liu Z.-Q. et al. // *Inorganica Chim. Acta.* 2005. V. 358, No. 12. P. 3287. DOI: 10.1016/j.ica.2005.05.024.
117. Leznoff D.B., Shorrocks C.J., Batchelor R.J. // *Gold Bull.* 2007. V. 40. P. 36. DOI: 10.1007/BF03215290.
118. Han W., Yi L., Liu Z.-Q. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 2004, No. 10. P. 2130. DOI: 10.1002/ejic.200300678.
119. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. // *Polyhedron.* 2016. V. 108. P. 93. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
120. Katz M.J., Kaluarachchi H., Batchelor R.J. et al. // *Aust. J. Chem.* 2007. V. 46, No. 46. P. 8804. DOI: 10.1002/anie.200702885.
121. Katz M.J., Leznoff D.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131, No. 51. P. 18435. DOI: 10.1021/ja907519c.
122. Greer B.J., Michaelis V.K., Katz M.J. et al. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17, No. 13. P. 3609. DOI: 10.1002/chem.201002913.
123. White F., Sykora R. E. // *Acta Cryst. E Crystallogr. Commun.* 2014. V. E70. P. 519. DOI: 10.1107/S1600536814024672.
124. Allenbaugh R.J., Rheingold A.L., Doerrler L.H. // *Dalton Trans.* 2009. No. 7. P. 1155. DOI: 10.1039/B809894H.
125. Thompson J.R., Katz M.J., Williams V.E. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54, No. 13. P. 6462. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
126. Thompson J.R., Ovens J.S., Williams V.E. et al. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19, No. 49. P. 16572. DOI: 10.1002/chem.201302659.
127. Thompson J.R., Snider D., Wren J.E.C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017, No. 1. P. 88. DOI: 10.1002/ejic.201601235.
128. Djemel A., Stefanczyk O., Marchivie M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24, No. 55. P. 14760. DOI: 10.1002/chem.201802572.
129. King P., Henkelis J.J., Kilner C.A. et al. // *Polyhedron.* 2013. V. 52, No. 22. P. 1449. DOI: 10.1016/j.poly.2012.03.038.
130. Liu M.-L., Zhang L.-Z., Sun X.-P. et al. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61, No. 14. P. 2266. DOI: 10.1080/00958970801904802.
131. Zhang H., Cai J., Feng X.-L. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. V. 5, No. 9. P. 637. DOI: 10.1016/S1387-7003(02)00514-2.
132. Chu I.K., Shek I.P.Y., Siu K.W.M. et al. // *New J. Chem.* 2000. V. 24. P. 765. DOI: 10.1039/B003673K.

133. Dragulescu-Andrasi A., Hietsoi O., Üngör Ö. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58, No. 18. P. 11920. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01121.
134. Yeung W.-F., Wong W.-T., Zuoc J.-L. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. No. 5. P. 629. DOI: 10.1039/A910350N.
135. Zhang D., Wang H., Tian L. et al. // *CrystEngComm.* 2009. V. 11, No. 11. P. 2447. DOI: 10.1039/B903174J.
136. Gural'skiy I.A., Golub B.O., Shylin S.I. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016, No. 19. P. 3191. DOI: 10.1002/ejic.201600406.
137. Ludy S.J., Landee C.P., Turnbull M.M. et al. // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64, No. 1. P. 134. DOI: 10.1080/00958972.2010.543459.
138. Leznoff D.B., Xue B.-Y., Stevens C.L. et al. // *Polyhedron.* 2001. V. 20, No. 11–14. P. 1247. DOI: 10.1016/S0277-5387(01)00601-5.
139. Shylin S.I., Kucheriv O.I., Shova S. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59, No. 9. P. 6541. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00627.
140. Valverde-Muñoz F.J., Seregyuk M., Muñoz M.C. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55, No. 20. P. 10654. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01901.
141. Ovens J.S., Leznoff D.B. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40, No. 16. P. 4140. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
142. Piñero-López L., Valverde-Muñoz F.J., Seregyuk M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018, No. 3–4. P. 289. DOI: 10.1002/ejic.201700920.
143. Piñero-López J., Valverde-Muñoz F.J., Trzop E. et al. // *Chem. Sci.* 2021. V. 12, No. 4. P. 1317. DOI: 10.1039/D0SC04420B.
144. Valverde-Muñoz F.J., Bartual-Murgui C., Piñero-López J. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58, No. 15. P. 10038. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01189.
145. Mullaney B.R., Goux-Capes L., Price D.J. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. ID 1053. DOI: 10.1038/s41467-017-00776-1.
146. Meneses-Sánchez M., Piñero-López L., Delgado T. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8, No. 5. P. 1623. DOI: 10.1039/C9TC06422B.
147. Xu H., Xu Z.-I., Sato O. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. V. 197. P. 72. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.047.
148. Delgado T., Meneses-Sánchez M., Piñero-López L. et al. // *Chem. Sci.* 2018. V. 9, No. 44. P. 8446. DOI: 10.1039/C8SC02677G.
149. Li J.-Y., He C.-T., Chen Y.-C. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3, No. 30. P. 7830. DOI: 10.1039/C5TC00432B.
150. Li J.-Y., Chen Y.-C., Zhang Z.-M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21, No. 4. P. 1645. DOI: 10.1002/chem.201405060.
151. Clements J.E., Price J.R., Neville S.M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55, No. 48. P. 15105. DOI: 10.1002/anie.201605418.
152. Clements J.E., Price J.R., Neville S.M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53, No. 38. P. 10164. DOI: 10.1002/anie.201402951.
153. Peng Y.-Y., Wu S.-G., Chen Y.-C. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7, No. 8. P. 1685. DOI: 10.1039/D0QI00245C.
154. Li J.-Y., Ni Z.-P., Yan Z. et al. // *CrystEngComm.* 2014. V. 16, No. 28. P. 6444. DOI: 10.1039/C4CE00342J.
155. Valverde-Muñoz F.J., Muñoz M.C., Ferrer S. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57, No. 19. P. 12195. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01842.
156. Xu H., Juhász G., Yoshizawa K. et al. // *CrystEngComm.* 2010. V. 12, No. 12. P. 4031. DOI: 10.1039/C0CE00376J.
157. Ezzedinloo L., Zenere K.A., Xie Z. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27, No. 16. P. 5136. DOI: 10.1002/chem.202100358.
158. Ahmed M., Xie Z., Thoonen S. et al. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57, No. 1. P. 85. DOI: 10.1039/D0CC07326A.
159. Arcís-Castillo Z., Muñoz M.C., Molnár G. et al. // *Chem. Commun.* 2013. V. 19, No. 21. P. 6851. DOI: 10.1002/chem.201203559.

160. Piñeiro-López L., Arcís-Castillo Z., Muñoz M.C. et al. // Cryst. Grow Des. 2014. V. 14, No. 12. P. 6311. DOI: 10.1021/cg5010616.
161. Muñoz-Lara F.J., Gaspar A.B., Muñoz M.C. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51, No. 24. P. 13078. DOI: 10.1021/ic302287w.
162. Döring C., Strey M., Jones P.G. // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 2017. V. C73, No. 12. P. 1104. DOI: 10.1107/S2053229617016047.
163. Suárez-Varela J., Sakiyama H., Canoc J. et al. // Dalton Trans. 2007. No. 2. P. 249. DOI: 10.1039/B611684A.
164. Yan Z., Zhu L.-F., Zhu L.-W. et al. // Inorg. Chem. Front. 2017. V. 4, No. 6. P. 921. DOI: 10.1039/C7QI00180K.
165. Yan Z., Ni Z.-P., Guo F.-S. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53, No. 1. P. 201. DOI: 10.1021/ic402096s.
166. Meng W., Clegg J.K., Nitschke J.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51, No. 8. P. 1881. DOI: 10.1002/anie.201108450.
167. Meng W., League A.B., Ronson T.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136, No. 10. P. 3972. DOI: 10.1021/ja412964r.
168. Jaafar M., Pevec A., Akerboom S. et al. // Inorganica Chim. Acta. 2014. V. 423. P. 233. DOI: 10.1016/j.ica.2014.08.017.
169. Ghazzali M., Jaafar M.H., Al-Farhan K. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2012. V. 20. P. 188. DOI: 10.1016/j.inoche.2012.03.005.
170. Rigo P., Turco A. // Coord. Chem. Rev. 1974. V. 13, No. 2–3. P. 133. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80254-4.
171. Celik M.A., Dash C., Adiraju V.A.K. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52, No. 2. P. 729. DOI: 10.1021/ic301869v.
172. Hussain M.S., Al-Arfaj A.R., Akhtar M.N. et al. // Polyhedron. 1996. V. 15, No. 16. P. 2781. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00551-X.
173. Assefa Z., Omary M.A., McBurnett B.G. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41, No. 24. P. 6274. DOI: 10.1021/ic025784r.
174. Britvin S.N., Lotnyk A. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137, No. 16. P. 5526. DOI: 10.1021/jacs.5b01851.
175. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 24, No. 6. P. 1404. DOI: 10.1002/chem.201704642.
176. Balch A.L., Olmstead M.M., Reedy Jr. P.E. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27, No. 23. P. 4289. DOI: 10.1021/ic00296a042.
177. Tao Y., Wang Y., Hu S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50, No. 20. P. 6773. DOI: 10.1039/D1DT00931A.
178. Brandys M.-C., Puddephatt R.J. // Chem. Commun. 2001. No. 14. P. 1280. DOI: 10.1039/B103020P.
179. Brandys M.-C., Puddephatt R.J. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123, No. 20. P. 4839. DOI: 10.1021/ja010128w.
180. Deák A., Jobbágy C., Marsi G. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21, No. 32. P. 11495. DOI: 10.1002/chem.201501066.
181. McCleskey T.M., Henling L.M., Flanagan K.A. et al. // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 1993. V. C49, No. 8. P. 1467. DOI: 10.1107/S0108270193000599.
182. Vreshch V., Shen W., Nohra B. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18, No. 2. P. 466. DOI: 10.1002/chem.201102389.
183. Matsushita N., Noguchib W., Tanaka R. // IUCrData. 2012. V. 2, No. 3. P. 466. DOI: 10.1107/S2414314617003820.
184. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40, No. 29. P. 7505. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
185. Dong W., Ouyang Y., Zhu L.-N. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10, No. 7. P. 779. DOI: 10.1016/j.inoche.2007.03.022.
186. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48, No. 1. P. 55. DOI: 10.1021/ic801094m.

187. *Shevchenko D.P., Khabina A.E., Sharutin V.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48, No. 1. P. 26. DOI: 10.1134/S1070328422010055.
188. *Shevchenko D.P., Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92, No. 5. P. 860. DOI: 10.1134/S1070363222050152.
189. *Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. No. 9. P. 1941. DOI: 10.1039/DT9860001941.
190. *Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. No. 9. P. 2235. DOI: 10.1039/DT9870002235.
191. *Ferretti V., Gilli G., Bertolasi V. et al.* // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 1992. V. C48, No. 5. P. 814. DOI: 10.1107/S0108270191012830.
192. *Lefebvre J., Callaghan F., Katz M.J. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12, No. 26. P. 6748. DOI: 10.1002/chem.200600303.
193. *Colacio E., Lloret F., Kivekäs R. et al.* // Chem. Commun. 2002. No. 6. P. 592. DOI: 10.1039/B110020C.
194. *Краснова Н.Ф., Симонов Ю.А., Бельский В.К. и др.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 3. P. 607.
195. *Manskayaa J.A., Domasevitcha K.V., Ponomareva V.V. et al.* // Z. Naturforsch. B. 1998. V. 53b. P. 683.
196. *Christopherson J.-C., Potts K.P., Bushuyev O.S. et al.* // Faraday Discuss. 2017. V. 203. P. 441. DOI: 10.1039/C7FD00114B.
197. *Liu W., Jones L.O., Wu H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143, No. 4. P. 1984. DOI: 10.1021/jacs.0c11769.
198. *Nordén B., Rodger A., Dafforn T.* Linear Dichroism and Circular Dichroism: A Textbook on Polarized-Light Spectroscopy. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010, 304 p.
199. *Murphy M.J., Keene T.D., Price J.R. et al.* // Aust. J. Chem. 2014. V. 67, No. 11. P. 1607. DOI: 10.1071/CH14196.
200. *Mikuriya M., Tanaka Y., Yosioka D. et al.* // Aust. J. Chem. 2022. V. 8, No. 5. P. 48. DOI: 10.3390/magnetochemistry8050048.
201. *Amo-Ochoa P., Delgado S., Gallego A. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51, No. 10. P. 5844. DOI: 10.1021/ic3004307.
202. *Fernandez-Bartolome E., Cruz P., Galán L.A. et al.* // Polymers. 2020. V. 12, No. 9. ID 1868. DOI: 10.3390/polym12091868.
203. *Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22, No. 24. P. 8234. DOI: 10.1002/chem.201505075.
204. *Stocker F.B., Britton D.* // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 2000. V. C56, No. 7. P. 798. DOI: 10.1107/S0108270100005783.
205. *Chen J.-X., Zhang W.-H., Tang X.-Y. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45, No. 19. P. 7671. DOI: 10.1021/ic060655m.
206. *Kishida H., Saito G.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16, No. 11. P. 6613. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01294.
207. *Deeming A.J., Proud G.P., Dawes H.M. et al.* // Polyhedron. 1988. V. 7, No. 8. P. 651. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80374-5.
208. *Khan M.N.I., King C., Heinrich D.D. et al.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28, No. 11. P. 2150. DOI: 10.1021/ic00310a027.
209. *Pitteri B., Bortoluzzi M., Bertolasi V.* // Transit. Met. Chem. 2008. V. 33, No. 5. P. 649. DOI: 10.1007/s11243-008-9092-9.
210. *Madalan A.M., Avarvari N., Andruh M.* // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6, No. 7. P. 1671. DOI: 10.1021/cg060131x.
211. *Vitoria P., Muga I., Gutiérrez-Zorrilla J.M. et al. Luque* // Inorg. Chem. 2003. V. 42, No. 4. P. 960. DOI: 10.1021/ic0203217.
212. *Katz M.J., Shorrock C.J., Batchelor R.J. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45, No. 4. P. 1757. DOI: 10.1021/ic0515094.
213. *Savard D., Storr T., Leznoff D.B.* // Can. J. Chem. 2014. V. 92, No. 10. P. 1021. DOI: 10.1139/cjc-2014-0186.

214. Phillips V., Baddour F.G., Lasanta T. et al. // *Inorganica Chim. Acta*. 2010. V. 364, No. 1. P. 195. DOI: 10.1016/j.ica.2010.07.038.
215. Kisel K.S., Melnikov A.S., Grachova E.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58, No. 3. P. 1988. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02974.
216. Reinheimer E.W., Olejniczak I., Łapiński A. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, No. 21. P. 9777. DOI: 10.1021/ic1006296.
217. Feng Y., Guo Y., OuYang Y. et al. // *Chem. Commun.* 2007. No. 35. P. 3643. DOI: 10.1039/b707356a.
218. Nastase S., Maxim C., Duhayon C. et al. // *Rev. Roum. Chim.* 2013. V. 58, No. 4–5. P. 355.
219. Man W.-L., Kwong H.-K., Lam W.W.Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, No. 13. P. 5936. DOI: 10.1021/ic800263n.
220. Marinescu G., Madalan A.M., Andrush M. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68, No. 3. P. 479. DOI: 10.1080/00958972.2014.997721.
221. Karadağ A., Aydin A., Tekin Ş. et al. // *J. Coord. Chem.* 2019. V. 72, No. 5–7. P. 860. DOI: 10.1080/00958972.2019.1583333.
222. Beavers C.M., Paw U L., Olmstead M.M. // *Acta Crystallogr. E Crystallogr. Commun.* 2009. V. E65, No. 3. P. m300. DOI: 10.1107/S1600536809005285.
223. Kawasaki T., Kanadani C., Saito T. et al. // *Chem. Lett.* 2009. V. 38, No. 10. P. 992. DOI: 10.1246/cl.2009.992.
224. Paraschiv C., Andruh M., Ferlay S. et al. // *Dalton Trans.* 2005. No. 7. P. 1195. DOI: 10.1039/B500231A.
225. Maxim C., Tuna F., Madalan A.M. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12, No. 3. P. 1654. DOI: 10.1021/cg2016947.
226. Suárez-Varela J., Mota A.J., Aouryaghal H. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, No. 18. P. 8143. DOI: 10.1021/ic800625w.
227. Marinescu G., Madalan A.M., Tiseanu C. et al. // *Polyhedron.* 2011. V. 30, No. 6. P. 1070. DOI: 10.1016/j.poly.2011.01.001.
228. Sanz S., Frost J.M., Lorusso G. et al. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43, No. 12. P. 4622. DOI: 10.1039/C3DT53502A.
229. Serrano-Ruiz M., Romerosa A., Sierra-Martin B. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47, No. 45. P. 8665. DOI: 10.1002/anie.200803232.
230. Scalambra F., Sierra-Martin B., Serrano-Ruiz M. et al. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56, No. 66. P. 9441. DOI: 10.1039/D0CC04325G.
231. Moussa M.E.S., Khalil A.M., Evariste S. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7, No. 6. P. 1334. DOI: 10.1039/C9QI01595G.
232. Miyasaka H., Yamashita M. // *Dalton Trans.* 2007. No. 4. P. 399. DOI: 10.1039/B614582E.

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск). E-mail: Shepher56@gmail.com.

Поступила в редакцию 28 июля 2023 г.

SYNTHESIS METHODS, STRUCTURE AND APPLICATIONS OF METAL DI-, TETRA- AND DIHALODICYANOAUATES

*D.P. Shevchenko, Shepher56@gmail.com
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

Cyanoaurate complexes are a wide class of compounds with diverse structures. In particular, coordination polymers based on them have many potential practical applications, including such fields as microelectronics, nanotechnology, materials science, and medicine. In addition, when new functional materials are developed, considerable attention is paid to the possibility of participation of molecules and other structural units in non-covalent interactions, which play an important role in determining the physicochemical properties, as well as the biological activity of these materials. Thus, the presence of aurophilic contacts or halogen-halogen bonds in cyanoaurate complexes only fuels the researchers' interest in this class of compounds. Nowadays, the chemistry of gold cyanides continues to develop rapidly, so synthesis and study of new cyanoaurate compounds, as well as systematization of the acquired knowledge, remain important objectives. The present review, which includes the description of modern advances in the field of synthesis methods, study of structural features and possibility of practical use of metal di-, tetra- and dihalodicyanoaurates of molecular and ionic types, is based on an analysis of the literature sources, most of which were published before 2022. Some later works are also mentioned in the review. The information presented in the article is of a fundamental nature and is undoubtedly important for specialists in the field of inorganic and organometallic chemistry of gold. The bibliography consists of 232 references.

Keywords: dicyanoaurates, tetracyanoaurates, dihalodicyanoaurates, gold(I), gold(III), coordination polymers, synthesis, structure

Received 28 July 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко Д.П. Методы синтеза, строение и применение ди-, тетра- и дигалогендцианоауратов металлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 9–108. DOI: 10.14529/chem230401

FOR CITATION

Shevchenko D.P. Synthesis methods, structure and applications of metal di-, tetra- and dihalodicyanoaurates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(4):9–108. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230401