

Научная статья

УДК 546.593+546.87+546.87+547.53.024+548.312.2

DOI: 10.14529/chem240105

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИИОДОДИЦИАНОАУРАТА ТЕТРАФЕНИЛСТИБОНИЯ $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$

Д.П. Шевченко, В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Аннотация. По реакции диiodодидицианоурата калия с хлоридом тетрафенилстибония синтезирован комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**1**). Строение соединения **1** впервые установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Согласно данным РСА, диiodодидицианоурат тетрафенилстибония (**1**) $[\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SbI}_2\text{Au}]$, $M = 931,95$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,176(5) \text{ \AA}$, $b = 9,998(6) \text{ \AA}$, $c = 18,579(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 84,55(3)^\circ$, $\beta = 77,37(3)^\circ$, $\gamma = 67,42(3)^\circ$, $V = 1368,4(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho(\text{выч.}) = 2,262 \text{ г/см}^3$; обл. сбора по 2θ : $5,62-74,5^\circ$; $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-31 \leq l \leq 31$; всего отражений 91938; независимых отражений 14033 ($R_{\text{int}} = 0,0559$); GOOF = 1,033; R -фактор 5,95%] имеет ионное строение и состоит из тетрафенилстибониевого катиона с практически неискаженной тетраэдрической геометрией атома сурьмы (углы CSbC изменяются в интервале $102,2(3)-119,8(2)^\circ$; расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ составляют $2,087(6)-2,099(6) \text{ \AA}$) и двух типов кристаллографически независимых практически неискаженных плоско-квадратных диiodодидицианоуратных анионов (*транс*- и *цис*-углы близки к 180 и 90° соответственно; расстояния $\text{Au}-\text{I}$ и $\text{Au}-\text{C}$ равны $2,5863(13)$, $2,6071(15) \text{ \AA}$ и $1,986(8)$, $1,991(7) \text{ \AA}$ соответственно). Кристаллическая организация в кристалле **1** обусловлена межмолекулярными водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,54$, $2,55 \text{ \AA}$) и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}-\text{Au}$ ($3,16 \text{ \AA}$), а также контактами $\text{Sb}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ длиной $3,30 \text{ \AA}$. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитрата **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1900936; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: диiodодидицианоурат калия, хлорид тетрафенилстибония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шевченко Д.П., Шарутин В.В. Синтез и строение диiodодидицианоурата тетрафенилстибония $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77–82. DOI: 10.14529/chem240105

Original article

DOI: 10.14529/chem240105

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLSTIBONIUM DIIODODICYANOAUATE $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$

D.P. Shevchenko, V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of potassium diiododicyanoaurate with tetraphenylstibonium chloride has led to the synthesis of the $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**1**) complex. The crystal structure of compound **1** has been determined by X-ray diffraction (XRD) analysis for the first time. According to the XRD data, tetraphenylstibonium diiododicyanoaurate (**1**) $[\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SbI}_2\text{Au}]$, $M = 931.95$; triclinic crystal system, $P-1$ space group; cell parameters: $a = 8.176(5) \text{ \AA}$, $b = 9.998(6) \text{ \AA}$, $c = 18.579(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 84.55(3)^\circ$,

$\beta = 77.37(3)^\circ$, $\gamma = 67.42(3)^\circ$, $V = 1368.4(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $\rho(\text{calc.}) = 2.262 \text{ g/cm}^3$; $2\theta_{\text{max}}: 5.62^\circ\text{--}74.5^\circ$; $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-31 \leq l \leq 31$; 91938 reflections collected; 14033 independent reflections ($R_{\text{int}} = 0.0559$); GOOF = 1.033; R -factor 5.95%] has the ionic structure and consists of tetraphenylstibonium cation with practically undistorted tetrahedral coordination of the antimony atom (the CSbC angles vary in the range $102.2(3)\text{--}119.8(2)^\circ$; the Sb–C distances vary within $2.087(6)\text{--}2.099(6) \text{ \AA}$) and two types of almost undistorted square-planar diiododicyanoaurate anions (the *trans*- and *cis*-angles are close to 180° and 90° respectively; the Au–I and Au–C distances are $2.5863(13)$, $2.6071(15) \text{ \AA}$ and $1.986(8)$, $1.991(7) \text{ \AA}$, respectively). The crystal organization in crystal **1** is caused by the interionic C–H \cdots N \equiv C (2.54 , 2.55 \AA) and C–H \cdots I–Au (3.16 \AA) hydrogen bonds, as well as by the weak Sb \cdots N \equiv C contacts with the length of 3.30 \AA . Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compound **1** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1900936) and are available, free of charge, at deposit@ccdc.cam.ac.uk and <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: potassium diiododicyanoaurate, tetraphenylstibonium chloride, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Shevchenko D.P., Sharutin V.V. Synthesis and structure of tetraphenylstibonium diiododicyanoaurate $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(1):77–82. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240105

Введение

Цианоуратные комплексы являются весьма важными объектами координационной химии металлов, которые привлекают внимание, прежде всего, из-за их физико-химических свойств, включающих люминесценцию [1–5], вапохромизм [6–8], двулучепреломление [9–12], высокие значения термического расширения [13, 14], магнитную [15–19] и противораковую активность [20].

В продолжение ряда предыдущих работ по дигалогенодицианоуратным комплексам [21–23] в настоящей статье описаны синтез и особенности строения диiodодидицианоурата тетрафенилсурьмы $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**1**).

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (1**).** К раствору 100 мг (0,19 ммоль) диiodодидицианоурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 86 мг (0,19 ммоль) хлорида тетрафенилстибония. Образовавшийся темно-оранжевый осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Получили 150 мг (87 %) кристаллов ярко-желтого цвета комплекса **1** с т. пл. 115°C . ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054, 2166, 1576, 1479, 1435, 1331, 1305, 1265, 1192, 1160, 1070, 1023, 1001, 732, 689, 615, 521, 442.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [24]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [25] и OLEX2 [26]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	1
M	931,95
Сингония	293,15
Пр. гр.	триклинная
a , \AA	$P\bar{1}$
b , \AA	8,176(5)
c , \AA	9,998(6)

Окончание табл. 1

Параметр	1
α , град.	18,579(15)
β , град.	84,55(3)
γ , град.	77,37(3)
V , Å ³	67,42(3)
Z	1368,4(16)
ρ (выч.), г/см ³	2
μ , мм ⁻¹	2,262
$F(000)$	8,613
Размер кристалла, мм	850,0
Область сбора данных по θ , град.	5,62–74,5
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-31 \leq l \leq 31$
Измерено отражений	91938
Независимых отражений (R_{int})	14033 (0,0559)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	14033
Переменных уточнения	292
GOOF	1,033
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0595$, $wR_2 = 0,1435$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1182$, $wR_2 = 0,1659$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	3,29/–4,47

Таблица 2

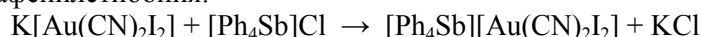
Длины связей и валентные углы для структуры 1

Связь d , Å		Угол ω , °	
Au(1)–I(1)	2,5863(13)	I(1a)Au(1)I(1)	180,00(6)
Au(1)–I(1a)	2,5863(13)	C(7)Au(1)I(1)	90,9(2)
Au(1)–C(7)	1,991(7)	C(7)Au(1)I(1a)	89,1(2)
Au(1)–C(7a)	1,991(7)	C(7a)Au(1)C(7)	179,998(1)
Au(2)–I(2)	2,6071(15)	I(2b)Au(2)I(2)	179,998(1)
Au(2)–I(2b)	2,6071(15)	C(8)Au(2)I(2)	89,3(2)
Au(2)–C(8)	1,986(8)	C(8)Au(2)I(2b)	90,7(2)
Au(2)–C(8b)	1,986(8)	C(8b)Au(2)C(8)	180,0(2)
Sb(1)–C(1)	2,093(7)	C(21)Sb(1)C(1)	102,2(3)
Sb(1)–C(11)	2,087(6)	C(21)Sb(1)C(31)	115,3(2)
Sb(1)–C(21)	2,091(6)	C(1)Sb(1)C(31)	105,2(2)
Sb(1)–C(31)	2,099(6)	C(11)Sb(1)C(21)	119,8(2)
Преобразования симметрии: ^a 1– x , 2– y , 1– z ; ^b – x , 2– y , 2– z		C(11)Sb(1)C(1)	108,4(3)
		C(11)Sb(1)C(31)	104,8(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов комплекса **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1900936); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Комплекс **1** был синтезирован взаимодействием водных растворов диододицианоурата калия с хлоридом тетрафенилстибония:



Последующей перекристаллизацией из этанола были получены устойчивые на воздухе прозрачные кристаллы **1** красного цвета.

В ИК-спектре полученного комплекса присутствует характерная малоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей $C \equiv N$ при 2166 см^{-1} ; полоса при 3054 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $C-H_{ph}$ [27]. К колебаниям связей $Sb-C_{ph}$ можно отнести полосу при 442 см^{-1} [28].

По данным РСА, кристалл ионного комплекса **1** состоит из тетрафенилстибониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых centrosymmetric плоскватратных диододидицианоауратных анионов (рис. 1).

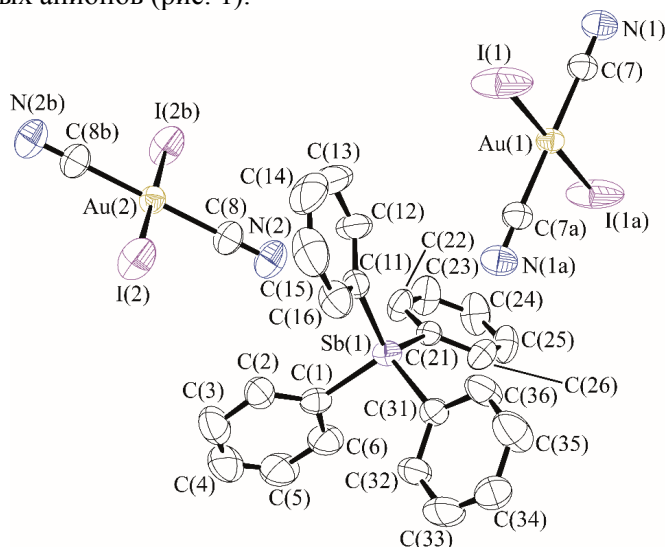


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**1**)

Атомы сурьмы в катионах имеют слабоискаженную тетраэдрическую координацию с углами CSbC , варьирующимися в интервале от $102,2(3)^\circ$ до $119,8(2)^\circ$. Длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ близки друг к другу и изменяются в пределах $2,087(6)$ – $2,099(6)$ Å, что не превышает значения суммы ковалентных радиусов атома сурьмы и sp^3 -гибридизованного атома углерода ($2,15$ Å [29]). Диододидицианоауратные анионы также не содержат значимых искажений: *транс*-углы CAuC и IAuI близки к 180° , величины *цис*-углов CAuI колеблются в узком интервале от $89,1(2)$ до $90,9(2)^\circ$. Длины связей $\text{Au}-\text{I}$ ($2,5863(13)$, $2,6071(15)$ Å) и $\text{Au}-\text{C}$ ($1,986(8)$, $1,991(7)$ Å) меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и иода ($2,75$ Å [29]) и золота и углерода ($2,05$ Å [29]) соответственно.

Пространственная организация в кристалле **1** (рис. 2) обусловлена водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,54$; $2,55$ Å) и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}-\text{Au}$ ($3,16$ Å), длины которых близки к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов или меньше таковых ($\text{H}\cdots\text{N}$ $2,65$ Å, $\text{H}\cdots\text{I}$ $3,08$ Å [30]).

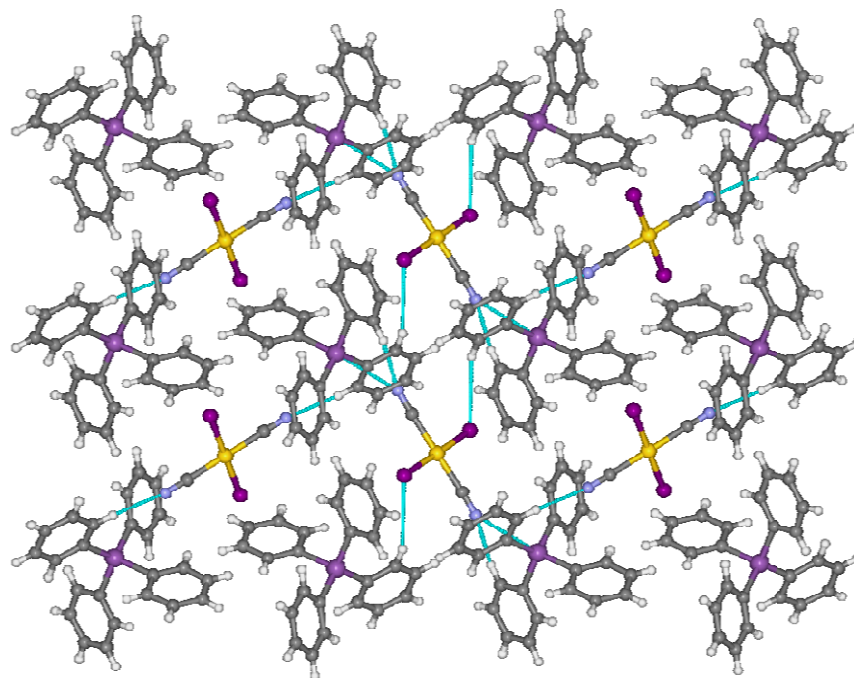


Рис. 2. Пространственная организация комплекса **1** (проекция вдоль кристаллографической оси a)

Кроме того, в структуре наблюдаются дополнительные контакты $Sb \cdots N \equiv C$ длиной 3,30 Å, которые не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и азота ($Sb \cdots N$ 3,61 Å [30]) и слабо влияют на итоговую геометрию катионов.

Выводы

Таким образом, комплекс диододицианоурата тетрафенилстибония, синтезированный в воде из хлорида тетрафенилсурьмы и диододицианоурата калия, имеет ионное строение. Пространственная структура кристалла полученного продукта обусловлена межкатионными водородными связями $C-H \cdots N \equiv C$ и $C-H \cdots I-Au$. В кристалле также присутствуют контакты $Sb \cdots N \equiv C$, которые не оказывают на геометрию катионов значимого воздействия.

Список источников

1. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
2. 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.
3. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 24, No. 6. P. 1404. DOI: 10.1002/chem.201704642.
4. Yamagishi A., Kawasaki T., Hiruma K. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45, No. 18. P. 7823. DOI: 10.1039/C6DT00537C.
5. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22, No. 24. P. 8234. DOI: 10.1002/chem.201505075.
6. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Commun. 2017. V. 53, No. 48. P. 6500. DOI: 10.1039/C7CC03428H.
7. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J. et al. // Sensors. 2012. V. 12, No. 3. P. 3669. DOI: 10.3390/s120303669.
8. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Mater. 2015. V. 27, No. 5. P. 1465. DOI: 10.1021/cm502998w.
9. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49, No. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y.
10. Katz M.J., Leznoff D.B. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, No. 51. P. 18435. DOI: 10.1021/ja907519c.
11. 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.
12. 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.
13. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, No. 13. P. 7332. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
14. Ovens J.S., Leznoff D.B. // CrystEngComm. 2018. V. 20, No. 13. P. 1769. DOI.org/10.1039/C7CE02167D.
15. Palacios M.A., Díaz-Ortega I.F., Nojiri H. et al. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7, No. 23. P. 4611. DOI: 10.1039/D0QI00996B.
16. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40, No. 29. P. 7505. DOI: 10.1039/C0DT01546F.
17. Lefebvre J., Callaghan F., Katz M.J. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12, No. 26. P. 6748. DOI: 10.1002/chem.200600303.
18. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
19. Wu S.-G., Wang L.-F., Ruan Z.-Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144, No. 32. P. 14888. DOI: 10.1021/jacs.2c06313.
20. Johnson A., Marzo I., Gimeno M.C. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24, No. 45. P. 11693. DOI: 10.1002/chem.201801600.
21. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207.

22. *Shevchenko D.P., Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92, No. 5. P. 860. DOI: 10.1134/S1070363222050152.
23. *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.
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
25. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
27. *Преч Е., Бюльман Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений, М.: Мир, 2006. 440 с.
28. *Doak G.O., Long G.G., Freedman L.D.* // J. Organomet. Chem. 1965. V. 4, No. 1. P. 82. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)82370-0.
29. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. No. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
30. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант химического факультета, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepherd56@gmail.com.

Шарутин Владимир Викторович – главный научный сотрудник, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinvv@susu.ru, sharutin50@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29 августа 2023 г.

The article was submitted 29 August 2023.