Обзорная статья

УДК 546.17+546.185+546.19+546.267+546.591+546.593+546.865+546.87+547.9+547-386

DOI: 10.14529/chem240202

МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИАНОАУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОН-РАДИКАЛАМИ И ОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

Д.П. Шевченко⊠

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия [™] Shepher56@gmail.com

> Аннотация. Цианоауратные комплексы представляют собой широкий класс соединений, обладающих разнообразной структурой и множеством потенциальных практических приложений, включая такие области, как микроэлектроника, нанотехнологии, материаловедение, медицина. В отличие от цианоауратов металлов, комплексы только с органическими катионрадикалами и ониевыми/иниевыми катионами не обладают координационно-полимерным строением – их кристаллическая структура обуславливается лишь нековалентными взаимодействиями между структурными единицами. Отсутствие четко выраженных координационных центров для упорядочивания цианоауратных анионов накладывает некоторые ограничения на возможности синтетиков предсказать итоговую структуру новых комплексов, а также их физико-химические свойства. И тем не менее известно, что данные соединения обладают полезными проводящими/диэлектрическими, магнитными, эмиссионными и оптическими свойствами, что обуславливает интерес у химиков к данному классу производных золота. Настоящий обзор, включающий в себя описание современных достижений в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования ди-, тетра- и дигалогендицианоауратных комплексов с органическими катион-радикалами и ониевыми/иниевыми катионами, основан на анализе литературы, большая часть которой была опубликована до 2022 г. Некоторые более поздние работы также представлены в обзоре. Представленные в данной работе сведения имеют фундаментальный характер и могут быть полезны для специалистов в области неорганической и элементоорганической химии золота.

> **Ключевые слова**: дицианоаураты, тетрацианоаураты, дигалогендицианоаураты, золото(I), золото(III), синтез, строение

Для цитирования: Шевченко Д.П. Методы синтеза, строение и применение цианоауратных комплексов с органическими катион-радикалами и ониевыми катионами // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 14–36. DOI: 10.14529/chem240202

Review article

DOI: 10.14529/chem240202

SYNTHESIS METHODS, STRUCTURE AND APPLICATIONS OF CYANOAURATE COMPLEXES WITH ORGANIC CATION RADICALS AND ONIUM CATIONS: A REVIEW

D.P. Shevchenko[™]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[™] Shepher56@gmail.com

Abstract. Cyanoaurate complexes represent a wide class of compounds with diverse structures and many potential practical applications, including such areas as microelectronics, nanotechnology, materials science, medicine. In contrast to metal cyanoaurates, complexes with only organic radical cations and

© Шевченко Д.П., 2024.

onium/inium cations do not have a coordination polymeric structure; their crystal organization is determined only by noncovalent interactions between the structural units. The absence of well-defined coordination centers for ordering cyanoaurate anions imposes some restrictions on the ability of synthetic chemists to predict the final structure of new complexes, as well as their physicochemical properties. Nevertheless, these compounds are known to have useful conductive/dielectric, magnetic, emissive, and optical properties, which makes chemists interested in this class of gold derivatives. The present review, which includes a description of modern advances in the field of synthesis methods, the study of structural features and the possibility of practical use of di-, tetra- and dihalodicyanoaurate complexes with organic cation radicals and onium/inium cations, is based on analysis of the literature sources, most of which were published before 2022. Some later work is also presented in the review. The information presented in this paper is of a fundamental nature and may be useful for specialists in the field of inorganic and organometallic chemistry of gold. The bibliography consists of 88 references.

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

For citation: Shevchenko D.P. Synthesis methods, structure and applications of cyanoaurate complexes with organic cation radicals and onium cations: a review. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem. 2024;16(2):14–36. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240202

Введение

В предыдущем обзоре нами были рассмотрены основные моменты химии и строения ди-, тетра- и дигалогендицианоауратов металлов, большая часть которых представлена координационными полимерами (1D, 2D и 3D) [1]. Настоящая работа посвящена цианоауратным комплексам, не содержащим металлических катионов типа M^{Z+} или $[M(L)_x]^{Z+}$ (где L – электронодонорный лиганд). Данные производные составляют отдельный, достаточно широкий пласт соединений, которые можно разделить на производные с органическими катион-радикалами и производные с ониевыми и иниевыми катионами.

Кристаллическая организация таких комплексов значительно отличается от организации цианоауратов металлов. Так, отсутствие координационных центров для линейных анионов $[\mathrm{Au}(\mathrm{CN})_2]^-$ и плоско-квадратных $[\mathrm{Au}(\mathrm{CN})_2\mathrm{X}_2]^-$ (X = CN, Cl, Br, I) приводит к тому, что данные цианоауратные производные не обладают координационно-полимерным строением, вследствие чего их кристаллическую структуру труднее контролировать при синтезе. Тем не менее, способность катионов и анионов образовывать псевдодимерные, -олигомерные и полимерные ансамбли за счет аурофильных, галоген-галогенных, S···S-контактов и других нековалентных взаимодействий все же сохраняется.

Настоящая часть обзора преследует своей целью ознакомить читателя с основными достижениями в области химии цианоауратных комплексов ионного строения.

1. Цианоауратные комплексы с органическими катион-радикалами

Большая часть катион-радикалов в составе известных цианоауратных комплексов представлена производными тиа- и селенафульвалена. Структурные формулы описанных с цианоауратными анионами фульваленов (а также их винилогов) представлены на рис. 1.

Известно, что катион-радикальные соли обладают выраженными проводящими и диэлектрическими свойствами и поэтому рассматриваются в качестве потенциальных органических полупроводников [2–10], сверхпроводников [11–16] и диэлектриков [17–24]. Вследствие этого тонкой настройке электронных свойств данных соединений путем варьирования структуры катионрадикалов и противоионов уделяется большое внимание. Кроме того, в последнее время различные исследования были сосредоточены на разработке новых функциональных органических проводников, воздействие внешних «раздражителей» на которые (фотовозбуждение, магнитное/электрическое поле и проч.) может изменять электронное состояние таких проводников и вызывать различные фазовые переходы [4].

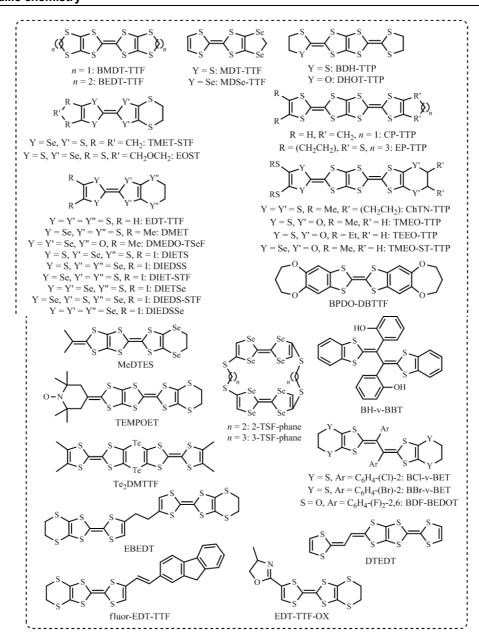


Рис. 1. Производные фульваленов в цианоауратных комплексах

Процедура синтеза цианоауратных комплексов заключается в электрохимическом окислении (на воздухе или в инертной атмосфере) нейтральных фульваленов до катион-радикалов в присутствии источника анионов $[\mathrm{Au}(\mathrm{CN})_2]^-$ или $[\mathrm{Au}(\mathrm{CN})_2\mathrm{X}_2]^-$ (обычно это производные тетра-*н*-бутиламмония). Общие схемы получения катион-радикальных солей на основе фульваленов и цианоауратных анионов различного состава представлены ниже.

$$[Au(CN)_2]^- + 2(fulvalene) \xrightarrow{9.16\bar{t}} (fulvalene)_2[Au(CN)_2]$$

fulvalene = BMDT-TTF [25], BEDT-TTF [17–20], MDT-TTF [26], MDSe-TTF [27], EDT-TTF [28], EDT-TTF-OX (*R-/S-/rac-*) [29], fluor-EDT-TTF [4], BDH-TTP [2], DHOT-TTP [2], EP-TTP [30], MeDTES [31], DMET [11, 32], TMET-STF [22], ChTN-TTP [33, 34], TMEO-TTP [35], TEEO-TTP [36]

$$[Au(CN)_4]^- + 2(fulvalene) \xrightarrow{9лектроли3} (fulvalene)_2[Au(CN)_4]$$

fulvalene = DIETS [15], DIEDSS, DIET-STF, DIETSe, DIEDS-STF, DIEDSSe [16]

$$[Au(CN)_2Cl_2]^- + 2(BEDT-TTF) \xrightarrow{9.10EKTPOJIU3} (BEDT-TTF)_2[Au(CN)_2Cl_2] [37]$$

$$[Au(CN)_4]^- + 2(DMEDO-TSEF) + S \xrightarrow{9ЛЕКТРОЛИЗ} (DMEDO-TSEF)_2[Au(CN)_4] \cdot S$$

S = thf, dhf (2,5-дигидрофуран), dol (1,3-диохолан), thp (тетрагидропиран), dhp (2,3-дигидро-4H-пиран), 1,3-diox (1,3-диоксан), diox [13]

$$[Au(CN)_2]^- + fulvalene \xrightarrow{\neg nektponu3} (fulvalene)[Au(CN)_2]$$

fulvalene = EOST [21], EBEDT [3], BCl-v-BET, BBr-v-BET [6], 3-TSF-phane [8], TMET-STF [22], TMEO-ST-TTP [23]

[Au(CN)₄] + MeDTES
$$\frac{}{-1\bar{e}}$$
 (MeDTES)[Au(CN)₄] [24]

[Au(CN)₂] + fulvalene + S $\frac{}{-1\bar{e}}$ (fulvalene)[Au(CN)₂]·S fulvalene = BH-v-BBT: S = PhCl [5]; fulvalene = 2-TSF-phane, 3-TSF-phane: S = i -PrOH [8]

2[Au(CN)₂] + BDF-v-BEDOT $\frac{}{-2\bar{e}}$ (BDF-v-BEDOT)[Au(CN)₂]₂ [38]

3[Au(CN)₂] + 2(TEMPOET) $\frac{}{-3\bar{e}}$ (TEMPOET)₂[Au(CN)₂]₃ [7]

[Au(CN)₂] + 4(CP-TTP) + thf $\frac{}{-1\bar{e}}$ (CP-TTP)₄[Au(CN)₂]·thf [39]

2[Au(CN)₂] + 5(DTEDT) $\frac{}{-2\bar{e}}$ 5(DTEDT)[Au(CN)₂]_{0,4} [12]

21[Au(CN)₂] + 50(Te₂DMTTF) $\frac{}{-2\bar{e}}$ 50(Te₂DMTTF)[Au(CN)₂]_{0,42} [9]

[Au(CN)₄] + 3(BPDO-DBTTF) $\frac{}{-1\bar{e}}$ (BPDO-DBTTF)₃[Au(CN)₄] [10]

В контексте строения цианоауратных солей с фульваленовыми катион-радикалами стоит привести несколько общих соображений. Так, с точки зрения электронных свойств органические катион-радикалы принято рассматривать как протяженную π-электронную систему, вследствие чего подобные частицы имеют плоское строение (или близкое к таковому), что позволяет им располагаться один над другим и формировать в кристалле псевдодимерные, -олигомерные и -полимерные стопки. Перекрывание π-орбиталей соседних катион-радикалов обеспечивает необходимое взаимодействие между ними и перенос электронов в стопках: энергия π-связи намного ниже, чем σ-связи, поэтому π-электроны легко возбуждаются и способны перемещаться от одного атома к другому. Ключевая роль во взаимодействиях соседних катион-радикалов на основе тиафульваленов принадлежит атомам серы, которые вносят преобладающий вклад в молекулярную орбиталь. Структурно это выражается в присутствии множества укороченных контактов типа S···S меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы (3,60 Å [40]) [41]. Очевидно, что в присутствии объемных заместителей планарность катион-радикалов может нарушаться, при этом уменьшается и сила их взаимодействия друг с другом.

Также стоит отметить, что, когда говорят о строении катион-радикальных солей, прежде всего имеют в виду именно способ организации катион-радикалов в кристалле. Для систематизации всего структурного многообразия подобных солей была разработана условная классификация, в

рамках которой тип упаковки катион-радикалов относят к одному из ограниченного числа классов (или фаз): α , β , δ , θ , κ и др. Подробнее о данной классификации можно прочесть в работах [42–44]. В рамках же данного обзора некоторые из типовых упаковок будут проиллюстрированы примерами цианоауратных комплексов с фульваленовыми катион-радикалами.

Прежде всего необходимо кратко описать основные способы взаимного расположения катион-радикалов. Так, когда длинные оси двух соседних параллельных ионов в пределах одной стопки параллельны друг другу, то имеется два способа перекрывания π -систем: с продольным относительным сдвигом молекул, RB-тип (Ring-over-Bond), и с поперечным сдвигом, RA тип (Ring-over-Atom) (рис. 2а, б).

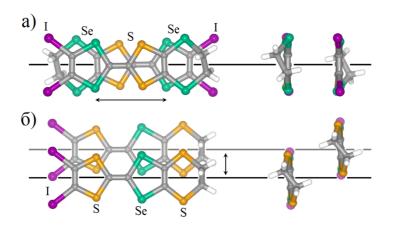


Рис. 2. RB-тип перекрывания (а) и RA-тип перекрывания (б) на примере катион-радикалов {DIEDS-STF} (а) и {DIETS} (б)

Следующий определяющий фактор — это наклон катион-радикалов (поворот по/против часовой стрелки вокруг их длинной оси) в псевдополимерной стопке и его регулярность между стопками. Осуществление одного из двух данных типов перекрывания между катион-радикалами в сочетании с их наклоном внутри стопок определяет класс, к которому принадлежит исследуемая соль (рис. 3). Так, к β -классу с RB-типом перекрывания катион-радикалов, которые не имеют наклона внутри псевдополимерных стопок, относятся, например, соли (EBEDT)[Au(CN)2] [3], (MeDTES)2[Au(CN)2] [31], (DMET)2[Au(CN)2] [11], (3-TSF-phane)[Au(CN)2]·(i-PrOH) [8], (EDTTTF-OX)2[Au(CN)2] [29], (ChTN-TTP)2[Au(CN)2] [33, 34], (TEEO-TTP)2[Au(CN)2] [36], (CPTTP)4[Au(CN)2]·thf [39], (EP-TTP)4[Au(CN)2]·thf [30], (MeDTES)2[Au(CN)4] [24], (DTEDT)[Au(CN)2]0,4 [12] и др.

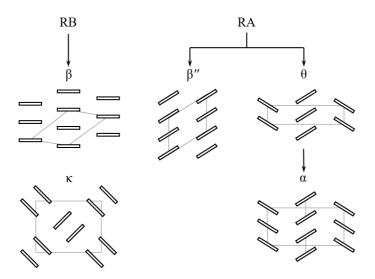


Рис. 3. Структура α -, β -, β "-, θ - и к-фаз, характерных для RB- и R-типов перекрывания

Стоит отметить, что комплекс (EDT-TTF-OX) $_2$ [Au(CN) $_2$] был получен и структурно охарактеризован как в виде рацемата, так и в виде отдельных R- и S-изомеров [29], при этом все формы кристаллизуются только в β -фазе. Длины внутристопочных $S\cdots S$ -контактов варьируются в пределах 3,33–3,76 Å. Фрагмент упаковки данной соли изображен на рис. 4а. Здесь же (рис. 4б) показан фрагмент упаковки соединения (3-TSF-phane)[Au(CN) $_2$]·(i-PrOH) [8], катион-радикалы которого имеют димерную природу за счет мостиков $-S(CH_2)_3S$ - между парами селенофульваленовых фрагментов. В данном случае длина даже наиболее близких контактов $Se\cdots Se$ (3,84 Å и 3,87 Å) несколько выходит за рамки удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома селена (3,80 Å [40]), однако значения вполне сопоставимы.

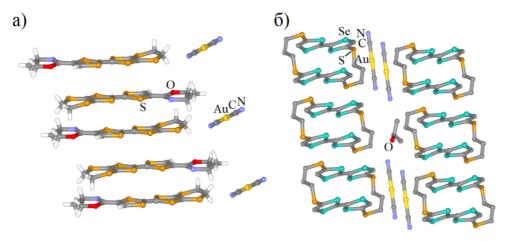


Рис. 4. RB-тип перекрывания (а) и RA-тип перекрывания (б) на примере катион-радикалов {DIEDS-STF} (а) и {DIETS} (б)

Цианоауратные комплексы с β'' -упаковкой фульваленовых катион-радикалов не были описаны. Тем не менее, известны производные, кристаллизующиеся в α -, θ - и к-фазах. К α -классу относятся, в частности, изоструктурные соединения (BDH-TTP)₂[Au(CN)₂] и (DHOT-TTP)₂[Au(CN)₂] [2]. Структура последнего представлена на рис. 5а, б. В θ -фазе кристаллизуются производные (MDT-TTF)₂[Au(CN)₂] [26], (MDSe-TTF)₂[Au(CN)₂] [27] и (DIETS)₂[Au(CN)₄] [15]. Организация катион-радикалов в α - и θ -фазах достаточно схожа, но отличается тем, что в α -фазе происходит слабая димеризация соседних катионов внутри стопок. Так, расстояния между плоскостями фульваленовых фрагментов в α -(DHOT-TTP)₂[Au(CN)₂] составляют 3,49 Å и 3,51 Å, т. е. стопки из {DHOT-TTP} представлены псевдодимерами. В случае θ -(MDSe-TTF)₂[Au(CN)₂] такой димеризации не происходит, и катион-радикалы внутри псевдополимерных стопок равномерно отстоят друг от друга на расстоянии 3,62 Å.

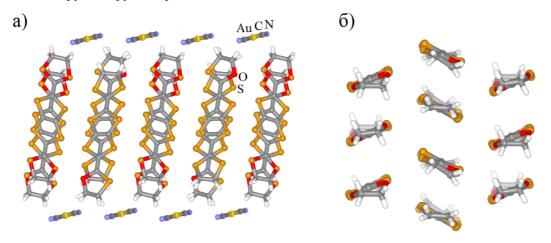


Рис. 5. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *с*) комплекса (DHOT-TTP)₂[Au(CN)₂] (а) и фрагмент упаковки катион-радикалов {DHOT-TTP} (б; вид вдоль длинной оси) (некоторые атомы кислорода и серы разупорядочены)

Соли к-класса представляют собой предельный случай димеризации катион-радикалов и поворота фульваленовых плоскостей относительно друг друга: соседние псевдодимеры в таких комплексах взаимодействуют между собой под углом, близким к 90° . К данной фазе относятся производные (BMDT)₂[Au(CN)₂] [25] и (DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄]·S [13, 14]. Интересно отметить, что комплексы (DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄]·thf [13] и (DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄]·dol [14] кристаллизуется в виде полиморфов, которые отличаются пространственной группой симметрии и температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Структура соли (DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄]·thf представлена на рис. 6а, б).

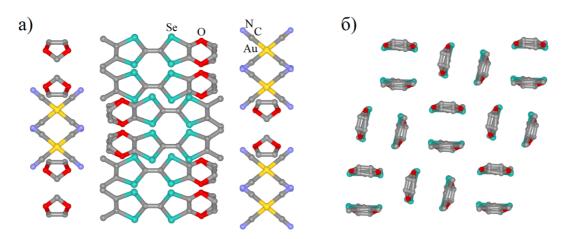


Рис. 6. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *a*) комплекса (DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄]·thf (a) и фрагмент упаковки катион-радикалов {DHOT-TTP} (б; вид вдоль длинной оси) (атомы водорода не показаны, некоторые атомы углерода разупорядочены)

Кроме RB и AB существует и другой способ перекрывания – поворотный, когда плоскости соседних катион-радикалов также параллельны, однако их длинные оси развернуты относительно друг друга на некоторый угол в пределах $\sim 30-35^\circ$ (при этом может происходить их относительное смещение). Данный тип перекрывания определяет принадлежность катион-радикальной соли, например, к α' -фазе или, если поворотный тип чередуется внутри стопки с RA типом, к δ -фазе (рис. 7a-в) [44].

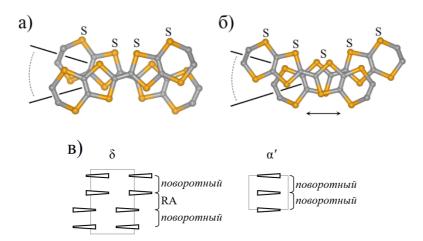


Рис. 7. Поворотные типы перекрывания на примере катион-радикала {BEDT-TTF} (а и б; атомы водорода не показаны) и структура δ- и α'-фаз, характерных для них (в)

К классу α' относится дицианоауратный комплекс (BEDT-TTF)₂[Au(CN)₂] [17, 18], в свою очередь, описанное дихлордицианоауратное производное с тем же катион-радикалом (BEDT-TTF)₂[Au(CN)₂Cl₂] кристаллизуется в δ-фазе [37]. На рис. 8а, б изображены фрагменты упаковки данных комплексов. Стоит отметить, что в кристалле (BEDT-TTF)₂[Au(CN)₂Cl₂] присутствуют

также достаточно прочные Cl···Cl-контакты (d(Cl···Cl) = 3,305 Å, при d_{VdW}(Cl···Cl) = 3,50 Å [40]) между анионами, что редко встречается в ионных дигалогендицианоауратных комплексах.

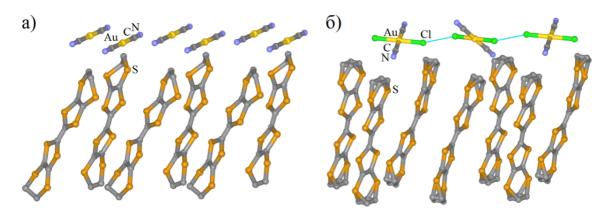


Рис. 8. Фрагменты упаковки в комплексах (BEDT-TTF)₂[Au(CN)₂] (а) и (BEDT-TTF)₂[Au(CN)₂Cl₂] (б) (атомы водорода не показаны, некоторые атомы углерода разупорядочены)

Разумеется, есть катион-радикальные соли, которые затруднительно отнести к какому-либо классу из данной классификации, например, комплекс (DIEDSS)₂[Au(CN)₄] [16]. Тип перекрывания π -систем катион-радикалов внутри стопок в нем напоминает β"-фазу, однако способ укладки данных стопок (с поворотом ~100° относительно друг друга) не соответствует какому-либо из классов (рис. 9а). Между собой данные стопки объединяют тетрацианоауратные анионы с помощью прочных галогенных связей I····N длиной 2,99(2) Å и 3,28(1) Å (рис. 9б), что на 7–15 % меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода и азота ($d_{VdW}(I \cdot \cdot \cdot N) = 3,53$ Å [40]).

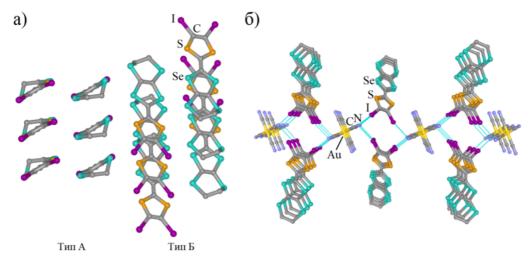


Рис. 9. Независимые типы псевдополимерных стопок (а) и I····N-контакты в кристалле (DIEDSS)₂[Au(CN)₄] (б) (атомы водорода не показаны)

Здесь же стоит упомянуть и комплексы с винилогами тетратиофульваленов: (BH-v-BBT)[Au(CN)₂]·PhCl [5], (BH-v-BBT)[Au(CN)₂]·PhCl [5], (BHal-v-BET)[Au(CN)₂] (Hal = Cl, Br) [6] и (BDF-v-BEDOT)₂[Au(CN)₂]·PhCl [38]. В силу присутствия в их структуре объемных арильных заместителей катион-радикалы не упаковываются в стопки, а равномерно распределяются с дицианоауратными анионами (и сольватными молекулами) по кристаллу, что проиллюстрировано на примере соли (BH-v-BBT)[Au(CN)₂]·PhCl (рис. 10).

Кроме комплексов с производными фульвалена, было описано несколько соединений с другими катион-радикалами: (BBDTA)[Au(CN) $_2$] [45], (MSDTPY)[Au(CN) $_2$] [46] и (TMTTeN) $_2$ [Au(CN) $_2$] [47, 48]. Данные комплексы обладают привлекательными для дальнейшего применения свойствами, такими как выраженный ферромагнетизм [45] и металлическая проводимость [46–48].

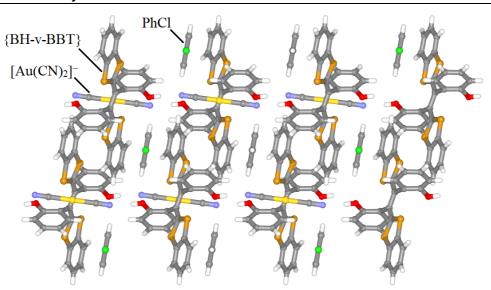


Рис. 10. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси b) комплекса (BH-v-BBT)[Au(CN)₂]·PhCl

Синтез комплексов (MSDTPY)[Au(CN)₂] [46] и (TMTTeN)₂[Au(CN)₂] [47, 48] осуществлялся методом электрокристаллизации, аналогично фульваленовым катион-радикальным солям. В свою очередь, (BBDTA)[Au(CN)₂] получали медленной диффузией растворов (BBDTA)[FeCl₄] и [(n-Bu)₄N][Au(CN)₂] [45].

$$[(n-Bu)_4N][Au(CN)_2] + (BBDTA)[FeCl_4] \xrightarrow{Se} (MSDTPY)[Au(CN)_2]$$

$$[Au(CN)_2]^- + MSDTPY \xrightarrow{3DEКТРОЛИЗ} (MSDTPY)[Au(CN)_2]$$

$$[Au(CN)_2]^- + 2(TMTTeN) \xrightarrow{3DEКТРОЛИЗ} (MSDTPY)_2[Au(CN)_2]$$

Структура данных комплексов представлена чередующимися слоями анионов и катионрадикалов, аналогично фульваленовым комплексам. Кристаллическая организация (BBDTA)[Au(CN)₂] [45] схожа с комплексом (DIEDSS)₂[Au(CN)₄] [16] и состоит из двух независимых стопок катион-радикалов, чередующихся между собой (рис. 11а). Наиболее короткие $S\cdots S$ -контакты длиной 3,566(3) Å наблюдаются между стопками; расстояние между плоскостями [BBDTA]⁺⁺ при этом составляет 3,54 Å.

Стопки катион-радикалов в кристалле (MSDTPY)[Au(CN)₂] имеют более однородную структуру; π -системы [MSDTPY]⁺ имеют одинаковый наклон на протяжении всего слоя (рис. 11б). Расстояние между их плоскостями составляет 3,40 Å, а ближайшие контакты S···S и Se···Se имеют длину 3,59 Å и 3,69 Å соответственно [46].

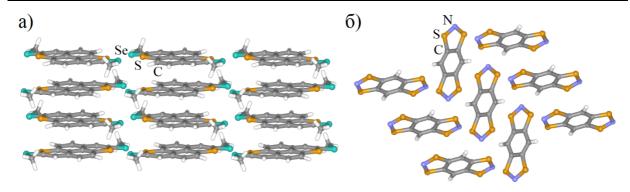


Рис. 11. Упаковка катион-радикалов в кристаллах (MSDTPY)[Au(CN) $_2$] (а) и (BBDTA)[Au(CN) $_2$] (б)

В комплексе (ТМТТеN)₂[Au(CN)₂] [47, 48] катион-радикалы также образуют стопки из наклоненных π -систем ($d(\pi \cdots \pi)$: ~3,61 Å), которые окружают дицианоаураты с четырех сторон, формируя своеобразные каналы. При этом, часть анионов окружена метильными группами, в то время как другая часть – дителлуровыми мостиками (рис. 12).

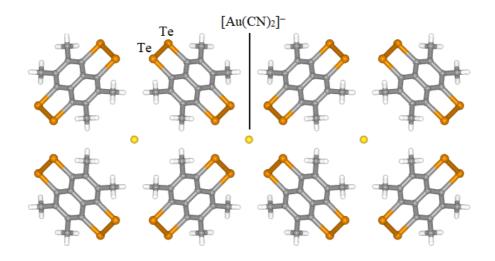


Рис. 12. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси с) комплекса (ТМТТеN)₂[Au(CN)₂]

2. Цианоауратные комплексы с ониевыми катионами

Цианоауратные комплексы с ониевыми катионами описаны на достаточно большом числе примеров, большая часть которых представлена цианоауратами органиламмония и -фосфония. Наряду с первыми также будут рассмотрены производные с иниевыми катионами. Комплексы с органиларсониевыми, -стибониевыми и -висмутониевыми катионами также известны, однако в заметно меньшем количестве. Физико-химические свойства соединений с P-, As-, Sb- и Bi-содержащими катионами на данный момент описаны не столь тщательно, однако известно, что для многих известных дицианоауратных производных N-ония и N-иния характерна люминесценция, как в кристаллическом виде, так и в растворах [49–57]. Кроме того, для некоторых комплексов характерны двулучепреломляющие [58] и жидкокристаллические свойства [59].

Следствием неполимерного строения комплексов с ониевыми и иниевыми катионами является их относительно высокая растворимость в полярных органических растворителях. Данный фактор заметно облегчает синтез новых производных по сравнению с координационно-полимерными цианоауратами металлов, поскольку во многих случаях не требуется прибегать к каким-либо специальным методам кристаллизации продуктов; часто пригодные для РСА кристаллы можно получить частичным испарением растворителя из реакционной смеси или перекристаллизацией из легкодоступных полярных растворителей (спирты, ацетон, ацетонитрил и др.). Схемы синтеза дицианоауратных производных с *N*-содержащими катионами приведены ниже.

$$K[Au(CN)_{2}] + [(n-Pr)_{4}N]Br \xrightarrow{H_{2}O/McOH} - KBr \longrightarrow [(n-Pr)_{4}N][Au(CN)_{2}] + H_{2}O$$

$$K[Au(CN)_{2}] + [(n-Bu)_{4}N]Cl \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{EcOH/I_{2}O} [(n-Bu)_{4}N][Au(CN)_{2}] + [60]$$

$$K[Au(CN)_{2}] + [Ph_{2}NNH_{3}]Cl \xrightarrow{McOH/I_{2}O} - KCl \longrightarrow [Ph_{2}NNH_{3}][Au(CN)_{2}] + H_{2}O$$

$$K[Au(CN)_{2}] + [cyclo-C_{n}H_{2n}NH_{2}]Cl \xrightarrow{H_{2}O} - KCl \longrightarrow [cyclo-C_{n}H_{2n}NH_{2}][Au(CN)_{2}]$$

$$I = 4, 5 [51]$$

$$H[Au(CN)_{2}] + Iysidine \xrightarrow{McOH} [IysidineH][Au(CN)_{2}]$$

$$Iysidine = лизидин [61]$$

$$R = \frac{0}{N} \xrightarrow{N} Mc$$

$$R = H_{2}H_{1}H_{1}H_{2} - R_{2}H_{1}H_{2} + C_{3}H_{1}H_{2} +$$

 $K[Au(CN)_2] + MPS + H^+ \xrightarrow{CH_2Cl_2/H_2O} [MPSH][Au(CN)_2] [62]$

$$K[Au(CN)_2] + DEAS + H^+ \xrightarrow{CH_2Cl_2/H_2O} [DEASH][Au(CN)_2] [62]$$

$$K[Au(CN)_2] + Me_2phen + H^+ \xrightarrow{EtOH/H_2O} [Me_2phenH][Au(CN)_2] \cdot H_2O [53]$$

Комплекс с PPN был получен по реакции лигандного обмена хлорид ионов на цианидионы [63].

$$(tht) AuCl + [PPN]Cl \xrightarrow{CH_2Cl_2} [PPN][AuCl_2] \xrightarrow{2KCN, CH_2Cl_2/H_2O} [PPN][Au(CN)_2]$$

Соединения с многозарядными катионами [teta H_2]²⁺ [50], [bie H_2]²⁺ [54], [bbie H_2]²⁺ [64], [bthpb H_2]²⁺ [54], [C₆bthpb H_2]²⁺ [55], bdnbpy [56], mbphen [57], 16-pmd-4 и 24-pmd-6 [65] были получены по реакциям ионного обмена.

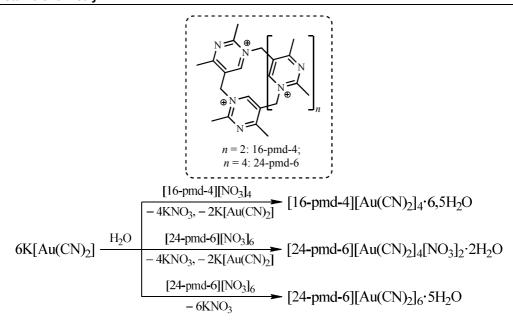
$$2K[Au(CN)_{2}] + [Ni(teta)](ClO_{4})_{2} + 2H^{+} \frac{MeOH/H_{2}O}{-Ni(ClO_{4})_{2} - 2K^{+}} [tetaH_{2}][Au(CN)_{2}]_{2}$$

$$2K[Au(CN)_2] + [Cat]^{2+} \xrightarrow{S} [Cat][Au(CN)_2]_2$$

$$\begin{split} S &= H_2 O / EtOH: \left[Cat\right]^{2+} = \left[bieH_2\right]^+, \left[bthpbH_2\right]^{2+} \left[54\right]; \\ S &= H_2 O: \left[Cat\right]^{2+} = \left[bbieH_2\right]^{2+} \left[64\right]; \\ S &= MeOH: \left[Cat\right]^{2+} = \left[C_6 bthpbH_2\right]^{2+}, \left[C_{12} bthpbH_2\right]^{2+} \left[55\right] \end{split}$$

$$2K[Au(CN)_{2}] \xrightarrow{[bdnbpy][Cl_{2}, H_{2}O]} [bdnbpy][Au(CN)_{2}]_{2} \cdot 4H_{2}O$$

$$2K[Au(CN)_{2}] \xrightarrow{[mbphen]Cl_{2}, H_{2}O} \xrightarrow{EtOH/rekcaH} [mbphen][Au(CN)_{2}]_{2}$$



Как уже было сказано, многие из вышеперечисленных комплексов обладают эмиссионными свойствами в кристаллической фазе, что, очевидно, обусловлено наличием в их структуре аурофильных контактов различной силы. Дицианоауратные анионы в данных соединениях объединяются в псевдодимерные, -олигомерные и -полимерные ассоциаты, что и будет проиллюстрировано ниже на нескольких примерах.

В виде димерных ассоциатов [$Au(CN)_2$]-ионы присутствуют в основном в кристаллах комплексов с двухзарядными катионами, среди которых [$tetaH_2$][$Au(CN)_2$]₂ [50] (рис. 13), [$bieH_2$][$Au(CN)_2$]₂ [54], [$bbieH_2$][$Au(CN)_2$]₂ [64], [bdnbpy][$Au(CN)_2$]₂ -4 H_2 O [56] и [mbphen][$Au(CN)_2$]₂ [57]; длины аурофильных контактов для них составляют 3,2343(6) Å, 3,33 Å, 3,3989(4) Å, 3,5108 Å и 3,3098(11) Å соответственно. Значение 3,5108 Å для [bdnbpy][$Au(CN)_2$]₂ -4 H_2 O [56], тем не менее, соответствует весьма слабым взаимодействиям $Au^I \cdots Au^I$. Еще более слабые аурофильные контакты наблюдаются в комплексе с однозарядным катионом [HMI]⁺ [52] и составляют 3,553 Å.

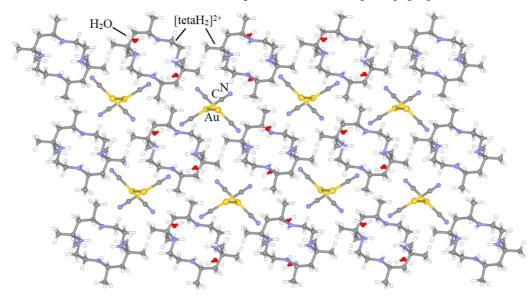


Рис. 13. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси b) комплекса [tetaH₂][Au(CN)₂]₂

Следующий тип ассоциации дицианоауратных анионов – олигомерный – встречается в комплексах с многозарядными катионами [16-pmd-4]⁴⁺ и [24-pmd-6]⁶⁺ [65]. Так, в состав гетероанионой соли [24-pmd-6][Au(CN)₂]₄[NO₃]₂·2H₂O входят четыре аниона [Au(CN)₂]⁻, которые образуют зигзагообразные тетрамеры с неравноценными аурофильными контактами длиной 3,271(4) Å

(концевые расстояния) и 3,492(5) Å (центральное расстояние) (рис. 14). Комплекс с четырехзарядным катионом [16-pmd-4][Au(CN)₂]₄·6,5H₂O также содержит дицианоауратные тетрамеры, однако более линейного строения и уже двух типов: первый тип имеет достаточно неравноценные взаимодействия $\mathrm{Au^I\cdots Au^I}$ ($d(\mathrm{Au^I\cdots Au^I})_{\mathrm{конц}}=3,155(7)$ Å, $d(\mathrm{Au^I\cdots Au^I})_{\mathrm{центр}}=3,501(7)$ Å), в то время как аурофильные контакты в тетрамере второго типа более равнозначны ($d(\mathrm{Au^I\cdots Au^I})_{\mathrm{конц}}$; 3,155(7)–3,274(5) Å, $d(\mathrm{Au^I\cdots Au^I})_{\mathrm{центр}}=3,220(4)$ Å). В свою очередь, кристалл [24-рмd-6][Au(CN)₂]₆·5H₂O состоит из относительно линейных тримеров {Au(CN)₂}₃³, длины аурофильных контактов в которых составляют 3,175(1) Å и 3,234(1) Å.

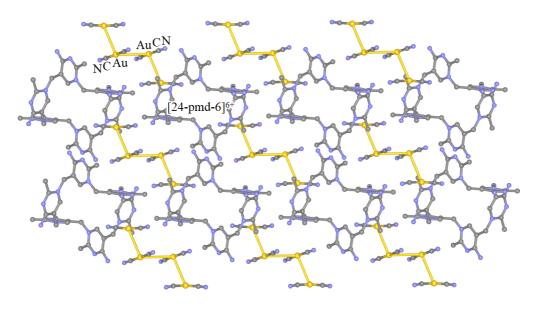


Рис. 14. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса [24-pmd-6]-[Au(CN)₂]₄[NO₃]₂·2H₂O (нитрат-анионы, сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

Полимерный тип ассоциации $[Au(CN)_2]^-$ встречается в комплексах $[Ph_2NNH_3][Au(CN)_2] \cdot H_2O$, $[cyclo-C_nH_{2n}NH_2][Au(CN)_2]$ (n = 4, 5) [51], $[lysidine][Au(CN)_2]$ [61], $[EMI][Au(CN)_2]$ [52], $[adeta][Au(CN)_2] \cdot H_2O$ [49]. Псевдополимерные цепочки из дицианоауратных анионов в данных кристаллах имеют слегка зигзагообразную или близкую к линейной форму с расстояниями $Au^I\cdots Au^I$ в интервале 3,080–3,347 Å, что отвечает достаточно прочным взаимодействиям. На рис. 15 представлена кристаллическая организация комплекса $[adeta][Au(CN)_2] \cdot H_2O$.

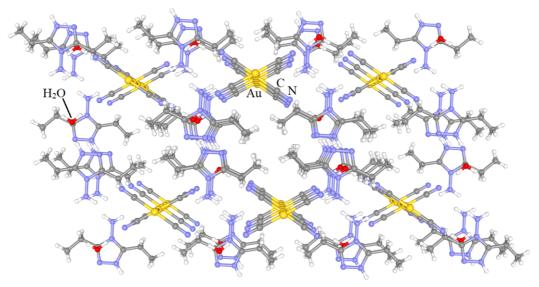


Рис. 15. Кристаллическая организация (вид вдоль оси *b*) комплекса [adeta][Au(CN)₂]·H₂O

Большую часть тетрацианоауратных [66, 67] и дигалогендицианоауратных [58, 68] комплексов с ониевыми катионами синтезировали по реакциям ионного обмена, аналогично производным золота(I). Некоторые из $[Au(CN)_2Hal_2]$ -содержащих соединений были получены внутрилигандным обменом или окислительным присоединением галогена.

$$K[Au(CN)_4] + [(n-Bu)_4N]Br \xrightarrow{H_2O} [(n-Bu)_4N][Au(CN)_4]$$

$$K[Au(CN)_4] + [PNN]CI \xrightarrow{H_2O/MeOH} [PNN][Au(CN)_4]$$

$$K[Au(CN)_4] + [dabcoH]Cl \xrightarrow{H_2O} [dabcoH][Au(CN)_4]$$

dabco = 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан [66]

$$K[Au(CN)_4] \cdot H_2O + 9$$
-MeGua + $H^+ \xrightarrow{H_2O}$ [9-MeGuaH][Au(CN)₄]·(9-MeGua) 9-MeGua = 9-метилгуанин [67]

Комплекс [1-MeCyt][Au(CN)₄]·(1-MeCyt)· $2H_2O$ (1-MeCyt = 1-метилцитозин) был получен исходя из дихлорсодержащего прекурсора $K[Au(CN)_2Cl_2]\cdot H_2O$, при этом наблюдалось частичное разложение последнего до AuCN [67]. Вероятно, тетрацианоауратный анион был получен по реакции лигандного обмена хлорид-ионов на цианид-ионы от KCN.

$$K[Au(CN)_2Hal_2] + [R_4N]Hal \xrightarrow{H_2O} [R_4N][Au(CN)_2Hal_2]$$

Hal = Cl, Br: R = Me [68], n-Bu [58]

Комплекс со смешанногалогенидным анионом $[Au(CN)_2ClBr]^-$ синтезировали смешиванием эквимолярных количеств дихлор- и дибромсодержащих прекурсоров.

$$[(n-\text{Me})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2] + [(n-\text{Me})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2[(n-\text{Me})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{ClBr}]$$

$$[(n-\text{Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2] + I_2 \xrightarrow{\text{CH}_2\text{Cl}_2} [(n-\text{Bu})_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2I_2]$$

В структуре дицианопроизводных золота(III) редко встречаются межмолекулярные или межионные контакты типа $Au\cdots Au$, и в аммонийных комплексах они также отсутствуют. Тем не менее, как уже неоднократно было показано для цианоауратов металлов, анионы $[Au(CN)_4]^-$ и $[Au(CN)_2Hal_2]^-$ способны образовывать псевдодимерные и -полимерные цепочки с помощью других слабых контактов, например $N\cdots Au^{III}$ или $Hal\cdots Hal$. Так, в частности, устроен комплекс $[dab-coH][Au(CN)_4]$ [66], в кристалле которого присутствуют два типа кристаллографически независимых типа тетрацианоауратных анионов, один из которых взаимодействует с окружающими его катионами $[dabcoH]^+$ только через водородные связи, в то время как для второго типа наблюдаются контакты C_{dabco} - $N\cdots Au^{III}$ длиной 2,932(2) Å, придающие атомам золота(III) псевдооктаэдрическую координацию. Данные ассоциаты связываются друг с другом через водородные связи, образовывая двумерные сетки (рис. 16а).

Аналогичным образом к анионам [Au(CN)₄]⁻ подходят димеры {[9-MeGuaH]·(9-MeGua)}⁺ в комплексе [9-MeGuaH][Au(CN)₄]·(9-MeGua), координируясь на ядра золота(III) атомами кислорода карбонильных групп (d(C=O···Au^{III}) = 3,010(4) Å) [67]. Дополнительную мерность кристаллу придают π ··· π -взаимодействия между ароматическими системами гуаниновых димеров с расстояниями между π -плоскостями около 3,39 Å (рис. 166).

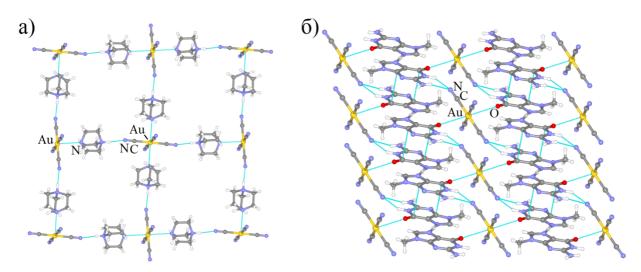


Рис. 16. Фрагмент двумерной сетки из ассоциатов {[dabcoH]₂[Au(CN)₄]}* (a) и межионные контакты в кристалле [9-MeGuaH][Au(CN)₄]·(9-MeGua) (б)

В свою очередь, в дигалогендицианоауратных производных $[(n-Bu)_4N][Au(CN)_2Hal_2]$ (Hal = Br, I) контакты типа катион···анион отсутствуют, однако присутствуют значимые межанионные контакты типа Hal···Hal длиной 3,5156(11) Å (Hal = Br) и 3,7879(17) Å (Hal = I) (рис. 17a, б) [58].

Цианоауратные комплексы с органилфосфониевыми катионами в основном описаны для однозарядных $[Ph_3PR]^+$. Также известно некоторое количество соединений с катионами $[Me_4P]^+$ [69] и $[Ph_3P(R)PPh_3]^{2+}$ ($R=(CH_2)_3$ [70], CH=CH [69]). Схемы синтеза дицианоауратных и дигалогендицианоауратных производных с такими катионами представлены ниже.

$$K[Au(CN)_2] + [Ph_3PR]^+ \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{MeCN} [Ph_3PR][Au(CN)_2]$$

 $R = n-C_6H_{13}$, Cy, CH₂C(O)OMe [70], CH₂C(O)Ph [71], (CH₂)₃Br [70], (CH₂)₃Br [71], CH₂CH=CH₂ [70], CH=CHMe [71], Ph [72]

$$2K[Au(CN)_{2}] + [Ph_{3}P(CH_{2})_{3}PPh_{3}]^{2+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{MeCN} [Ph_{3}P(CH_{2})_{3}PPh_{3}][Au(CN)_{2}]_{2}$$

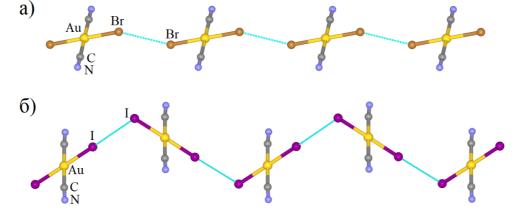


Рис. 17. Межанионные контакты Br···Br (а) и I···I (б) в комплексах [(n-Bu)₄N][Au(CN)₂Hal₂]

В работе [73] синтез дицианоауратных комплексов [Ph_3PR][$Au(CN)_2$] (R=Ph, CH_2CN , CH_2OMe) осуществлялся из соответствующих дихлор- (R=Ph) и дибромдицианоауратов ($R=CH_2CN$, CH_2OMe) тетраорганилфосфония путем восстановительного элиминирования галогенов, которое происходило при длительном стоянии в воде осажденных продуктов взаимодействия $K[Au(CN)_2Hal_2]$ с солями [Ph_3PR]Cl. Соединения были выделены в минорных количествах вместе с целевыми продуктами [Ph_3PR][$Au(CN)_2Hal_2$].

$$K[Au(CN)_2Hal_2] + [Ph_3PR]Cl \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{MeCN} [Ph_3PR][Au(CN)_2]_2$$
 $Hal = Cl: R = Ph [73];$
 $Hal = Br: R = CH_2CN, CH_2OMe [73]$

Все дигалогендицианоаураты тетраорганилфосфония получали ионно-обменными реакциями.

$$K[Au(CN)_{2}Cl_{2}] + [Me_{4}P]^{+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{MeCN} [Me_{4}P][Au(CN)_{2}Cl_{2}]$$

$$K[Au(CN)_{2}Hal_{2}] + [Ph_{3}PR]^{+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{S} [Ph_{3}PR][Au(CN)_{2}Hal_{2}]$$

$$\underbrace{Hal = Cl:}_{S = MeCN:} R = Me [74], n-Pr [75], i-Bu [75], n-C_{7}H_{15} [69, 75], CH_{2}Ph [74];$$

$$S = EtOH: R = Et [76], n-Bu, CH_{2}OMe [77];$$

$$\underbrace{Hal = Br:}_{S = MeCN:} R = Me [78], Cy [74], CH_{2}CH=CHMe [79], CH_{2}CN [69, 79], CH_{2}OMe [80];$$

$$S = EtOH: R = (CH_{2})_{2}Br [76], (CH_{2})_{3}Br [81];$$

$$S = MeCN/i-PrOH: CH_{2}Ph, CH_{2}C_{6}H_{4}(OH)-2, CH_{2}C_{6}H_{4}(CN)-4 [82];$$

$$\underbrace{Hal = I:}_{S = MeCN'} S = CH_{2}CN [69], CH_{2}OH [73];$$

$$S = MeCN/EtOH: R = Me, CH_{2}CN [83];$$

$$S = MeCN/i-PrOH: R = Et, CH_{2}Ph, Ph [84];$$

$$S = dmso: R = Ph [74]$$

Аналогичным путем были получены и сольватсодержащие комплексы [69, 82].

$$K[Au(CN)_{2}Cl_{2}] + [Ph_{3}PCH_{2}C(O)OH]^{+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{MeCN} [Ph_{3}PCH_{2}C(O)OH][Au(CN)_{2}Cl_{2}] \cdot H_{2}O$$

$$K[Au(CN)_{2}Br_{2}] + [Ph_{3}PCy]^{+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{MeCN/PhH} [Ph_{3}PCy][Au(CN)_{2}Br_{2}] \cdot 0,5PhH$$

$$2K[Au(CN)_{2}Cl_{2}] + [Ph_{3}PCH=CHPPh_{3}]^{2+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{MeCN} [Ph_{3}PCH=CHPPh_{3}][Au(CN)_{2}Cl_{2}]_{2}$$

Также стоит отметить, что в работе [85] описаны смешанноанионные комплексы $[Ph_3PEt]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ и $[Ph_3PCH_2CN]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$, которые были выделены в минорных количествах наряду с целевыми $[Ph_3PEt][Au(CN)_2I_2]$ и $[Ph_3PCH_2CN][Au(CN)_2I_2]$.

Известные цианоауратные комплексы тетраорганиларсония, стибония и висмутония, среди которых $[Ph_4As][Au(CN)_4]$ [66], $[Ph_4As][Au(CN)_4]$ ·CH₂Cl₂ [86], $[Ph_4Sb][Au(CN)_2]$ ·H₂O [72], $[Ph_4Sb][Au(CN)_2Br_2]$ [80], $[Ph_4Sb\cdot(dmso-O)][Au(CN)_2Br_2]$ [81], $[Ph_4Sb][Au(CN)_2I_2]$, $[Ph_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$, $[Ph_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ ·2 I_2 [85], [p-Tol₄Sb]₂[Au(CN)₂I₂][I_3] [85] и $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Hal_2]$ (Hal = Cl, Br) [87] синтезировались аналогично фосфорсодержащим производным.

$$K[Au(CN)_{4}] + [Ph_{4}As]^{+} \xrightarrow{H_{2}O/MeOH} [Ph_{4}As][Au(CN)_{4}] \xrightarrow{CH_{2}Cl_{2}} [Ph_{4}As][Au(CN)_{4}] \cdot CH_{2}Cl_{2}$$

$$K[Au(CN)_{2}] + [Ph_{4}Sb]^{+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{MeCN} [Ph_{4}Sb][Au(CN)_{2}] \cdot H_{2}O$$

$$K[Au(CN)_{2}Hal_{2}] + [Ar_{4}Sb]^{+} \xrightarrow{H_{2}O} \xrightarrow{S} [Ar_{4}Sb][Au(CN)_{2}Hal_{2}]$$

$$\xrightarrow{Hal = Br:} S = MeCN: Ar = Ph [80];$$

$$Hal = I:$$

$$S = MeCN: Ar = Ph [85];$$

$$S = MeCN: Ar = Ph [85];$$

$$S = MeCN/EtOH: Ar = p-Tol [83]$$

$$K[Au(CN)_{2}Br_{2}] + [Ph_{4}Sb]^{+} \xrightarrow{dmso} [Ph_{4}Sb \cdot (dmso-O)][Au(CN)_{2}Br_{2}]$$

Трииодидсодержащие производные $[Ph_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ и $[p\text{-}Tol_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ были синтезированы в минорных количествах при синтезе целевых комплексов, в то время как аддукт $[Ph_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3] \cdot 2I_2$ получали добавлением в реакционную смесь иода [85].

$$K[Au(CN)_2Hal_2] + [Ph_4Bi]^+ \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{MeCN} [Ph_4Bi][Au(CN)_2Hal_2]$$

$$Hal = Cl, Br [87]$$

Со структурной точки зрения, охарактеризованные методом РСА цианоаураты тетраорганилфосфония, -арсония, -стибония и -висмутония не столь интересны, как их N-содержащие аналоги. За исключением некоторых примеров, кристаллическая организация таких комплексов обычно обуславливается лишь водородными связями С≡N···H-С и/или Au-Hal···H-С различной силы. Наиболее любопытно на общем фоне выглядят дииоддицианоауратные производные [Ph₃PCH₂CN][Au(CN)₂I₂] [69, 83], [Ph₄Sb]₂[Au(CN)₂I₂][I₃]·2I₂ и [p-Tol₄Sb]₂[Au(CN)₂I₂][I₃] [85], которых наблюдаются галоген-галогенные связи [Ph₃PCH₂CN][Au(CN)₂I₂] (рис. 18), данные взаимодействия образованы дииоддицианоауратными анионами ($d(I \cdots I) = 3.934(1)$ Å) и аналогичны контактам Br \cdots Br, присутствующим в комплексе [(n- $Bu)_4N[Au(CN)_2Br_2]$ [58]. Контакты схожей конфигурации наблюдаются и в кристалле [*p*- $Tol_4Sbl_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$, однако уже между анионами $[Au(CN)_2I_2]^-$ и $[I_3]^-$ ($d(I\cdots I)=3,853(2)$ Å). В аддукте $[Ph_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3] \cdot 2I_2$ $I \cdots I$ -взаимодействия присутствуют между трииодид-ионом и сольватными молекулами иода, причем для одной из независимых молекул I_2 расстояние $I \cdots I$ составляет 3,529(2) Å, в то время как для второй молекулы данный контакт гораздо короче ($d(I \cdots I)$) = 3,086(2) Å), что также позволяет рассматривать систему $[I_3]^- \cdots I_2$ как угловой пентаиодид-анион.

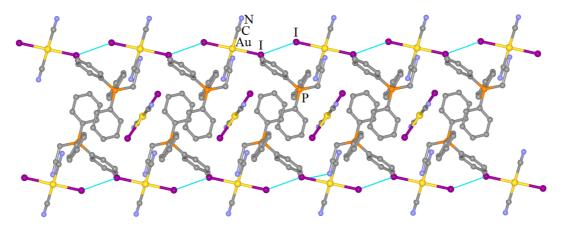


Рис. 18. Кристаллическая организация (проекция вдоль оси *b*) комплекса [Ph₃PCH₂CN][Au(CN)₂I₂] (атомы водорода не показаны)

Кроме дииоддицианоауратов, заслуживают упоминания комплексы $[Ph_3PCH_2CN][Au(CN)_2Cl_2]$ [79] и $[Ph_3PCH_2OMe][Au(CN)_2Br_2]$ [80], в структуре которых присутствуют межанионные контакты $Hal\cdots Au^{III}$ ($d(Hal\cdots Au^{III})$: 3,399, 3,401 Å (Hal=Cl); 3,456 Å (Hal=Br)), обуславливающие выстраивание дигалогендицианоаурат-ионов в псевдополимерные цепочки (рис. 19а, б). Причем, в случае дихлорпроизводного, все ядра золота(III) имеет псевдо-квадратно-пирамидальную координацию, в то время как в соединении $[Ph_3PCH_2OMe][Au(CN)_2Br_2]$ плоско-квадратные анионы чередуются с псевдооктаэдрическими.

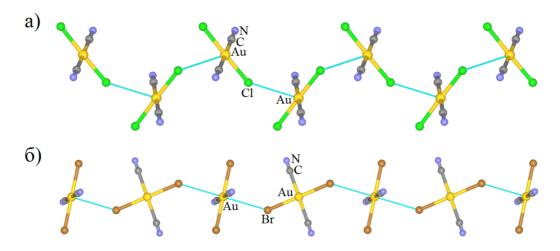


Рис. 19. Межанионные контакты Hal···Au^{III} в комплексах [Ph₃PCH₂CN][Au(CN)₂CI₂] (а) и [Ph₃PCH₂OMe][Au(CN)₂Br₂] (б)

С точки зрения структуры некоторый интерес также представляет комплекс [$Ph_4Sb \cdot (dmso-O)$][$Au(CN)_2Br_2$] [81]. В противоположность остальным вышеописанным ониевым производным, тетраэдрическая координация атомов сурьмы в катионах данного соединения серьезно искажена за счет дополнительной координации с молекулой ДМСО. Расстояние $Sb \cdot \cdot \cdot O = S$ составляет 2,576 Å, что превышает сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,05 Å [88]), однако не превышает суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов (3,58 Å [40]).

Заключение

Несмотря на то, что цианоауратным комплексам с органическими катион-радикалами и ониевыми катионами не свойственно координационно-полимерное строение, а также вопреки связанным с этим трудностям в предсказании итоговой структуры продуктов, многие химики считают данные соединения интересными объектами для исследований. Варьирование природы и размера ионов в сочетании с возможностью их участия в нековалентных взаимодействиях, свойственных только галоген- и золотосодержащим субстратам, позволяет получать соединения с широким спектром физико-химических свойств: оптических, эмиссионных, проводящих/диэлектрических, магнитных.

Наиболее раскрытыми с научной точки зрения на данный момент можно обозначить цианоауратные комплексы с фульваленовыми катион-радикалами и N-ониевыми/-иниевыми катионами, в то время как процесс разработки семейства цианоауратов органиларсония, -фосфония, стибония и висмутония только начинает набирать обороты.

Список источников

- 1. Шевченко Д.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15. № 4. С. 9. DOI: 10.14529/chem230401.
 - 2. Yamada J., Akutsu H. // Crystals. 2012. V. 2, no. 3. P. 812. DOI: 10.3390/cryst2030812.
- 3. Formigué M., Mézière C., Canadell E., Zitoun D., Bechgaard K., Auban-Senzier P. // Adv. Mat. 1999. V. 11, no. 9. P. 766. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:9<766::AID-ADMA766>3.0.CO;2-U.

- 4. *Tsujimoto K., Ogasawara R., Kishia Y., Fujiwara H.* // New J. Chem. 2014. V. 38, no. 1. P. 406. DOI: 10.1039/C3NJ00979C.
- 5. *Yamashita Y., Tomura M., Imaeda K.* // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42, no. 25. P. 4191. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00686-4.
- 6. *Yamashita Y., Tomura M., Tanaka S., Imaeda K.* // Synth. Met. 1999. V. 102, no. 1–3. P. 1730. DOI: 10.1016/S0379-6779(98)00931-X.
 - 7. Fujiwara H., Kobayashi H. // Chem. Commun. 1999, no. 23. P. 2417. DOI: 10.1039/A907363I.
- 8. *Takimiya K., Oharuda A., Morikami A., Aso Y., Otsubo T.* // Eur. J. Org. Chem. 2000, no. 17. P. 3013. DOI: 10.1002/1099-0690(200009)2000:17<3013::AID-EJOC3013>3.0.CO;2-%23.
- 9. *Ojima E., Fujiwara H., Kobayashi H., Kobayashi A. //* Adv. Mat. 1999. V. 11, no. 18. P. 1527. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199912)11:18%3C1527::AID-ADMA1527%3E3.0.CO;2-X.
- 10. *Inayoshi T., Sanada M., Matsumoto S. //* Synth. Met. 2016. V. 220. P. 174. DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.06.005.
- 11. *Inayoshi T., Sanada M., Matsumoto S. //* Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 1988. V. C44, no. 3. P. 466. DOI: 10.1107/S010827018701148X.
- 12. *Misaki Y., Higuchi N., Fujiwara H., Yamabe T., Mori T., Mori H., Tanaka S. //* Angew. Chem. Int. Ed. 1995. V. 34, no. 11. P. 1222. DOI: 10.1002/anie.199512221.
- 13. *Shirahata T., Kibune M., Imakubo T. //* Chem. Commun. 2006, no. 15. P. 1592. DOI: 10.1039/b516940b.
- 14. *Shirahata T., Kibune M., Yoshino H., Imakubo T.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13, no. 27. P. 7619. DOI: 10.1002/chem.200700314.
- 15. *Imakubo T., Tajima N., Tamura M., Kato R., Nishio Y., Kajita K.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12, no. 2. P. 159. DOI: 10.1039/b110303b.
- 16. *Imakubo T., Shirahata T., Kibune M., Yoshino H.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 2007, iss. 30. P. 4727. DOI: 10.1002/ejic.200700530.
- 17. Beno M.A., Firestone M.A., Leung P.C.W., Sowa L.M., Wang H.H., Williams J.M., Whang-bo M.-H. // Solid State Commun. 1986. V. 57, no. 9. P. 735. DOI: 10.1016/0038-1098(86)90849-5.
- 18. Amberger E., Fuchs H., Polborn K. // Angew. Chem. Int. Ed. 1986. V. 25, no. 8. P. 729. DOI: 10.1002/anie.198607291.
- 19. Kurmoo M., Day P., Mitani T., Kitagawa H., Shimoda H., Yoshida D., Guionneau P., Barrans Y., Chasseau D., Ducasse L. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69, no. 5. P. 1233. DOI: 10.1246/bcsj.69.1233.
- 20. Amberger E., Fuchs H., Polborn K. // Synth. Met. 1987. V. 19, no. 1–3. P. 605. DOI: 10.1016/0379-6779(87)90423-1.
- 21. *Naito T., Tateno A., Udagawa T., Kobayashi H., Kato R., Kobayashi A., Nogami T. //* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90, no. 5. P. 763. DOI: 10.1039/ft9949000763.
- 22. Okano Y., Sawa H., Aonuma S., Kato R. // Synth. Met. 1995. V. 70, no. 1–3. P. 1161. DOI: 10.1016/0379-6779(94)02801-5.
- 23. *Misaki Y., Taniguchi M., Tanaka K., Takimiya K., Morikami A., Otsubo T., Mori T. //* J. Solid State Chem. 2002. V. 168, no. 2. P. 608. DOI: 10.1006/jssc.2002.9758.
- 24. Furuta K., Kohno S., Shiratata T., Yamasaki K., Hino S., Misaki Y. // Crystals. 2012. V. 2, no. 2. P. 393. DOI: 10.3390/cryst2020393.
- 25. *Nigrey P.J., Morosin B., Kwak J.F., Venturini E.L., Baughman R.J.* // Synth. Met. 1986. V. 16, no. 1. P. 1. DOI: 10.1016/0379-6779(86)90149-9.
- 26. *Nakamura T., Saito G., Inukai T., Sugano T., Kinoshita M., Konno M.* // Solid State Commun. 1990. V. 75, no. 7. P. 583. DOI: 10.1016/0038-1098(90)90423-9.
- 27. *Mori H., Hirabayashi I., Tanaka S., Mori T., Maruyama Y., Inokuchi H.* // Solid State Commun. 1993. V. 88, no. 6. P. 411. DOI: 10.1016/0038-1098(93)90603-K.
- 28. Kato R., Kobayashi H., Kobayashi A. // Solid State Commun. 1989. V. 18, no. 5. P. 781. DOI: 10.1246/cl.1989.781.
- 29. Madalan M.M., Réthoré C., Fourmigué M., Canadell E., Lopes E.B., Almeida M., Auban-Senzier P., Avarvari N. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16, no. 2. P. 528. DOI: 10.1002/chem.200901980.
- 30. *Mori T., Misaka Y., Yamabe T. //* Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. V. 67, no. 12. P. 3187. DOI: 10.1246/bcsj.67.3187.

- 31. Furuta K., Kohno S., Shiratata T. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014, no. 24. P. 3982. DOI: 10.1002/ejic.201402006.
- 32. Kikuchi K., Ishikawa Y., Saito K., Ikemoto I., Kobayashi K. // Synth. Met. 1988. V. 27, no. 3–4. P. 391. DOI: 10.1016/0379-6779(88)90174-9.
- 33. Ashizawa M., Aragaki M., Mori T., Misaki Y., Yamabe T. // Chem. Lett. 1997. V. 26, no. 7. P. 649. DOI: 10.1246/cl.1997.649.
- 34. *Kawamoto T., Ashizawa M., Mori T., Yamaura J., Kato R., Misaki Y., Tanaka K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002. V. 75, no. 3. P. 435. DOI: 10.1246/bcsj.75.435.
- 35. *Mori T., Inokuchi H., Misaki Y., Nishikawa H., Yamabe T., Mori H., Tanaka S. //* Chem. Lett. 1993. V. 22, no. 12. P. 2085. DOI: 10.1246/cl.1993.2085.
- 36. *Kimura S., Nii H., Kurai H., Takeuchi T., Katsuhara M., Mori T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76, no. 1. P. 89. DOI: 10.1246/bcsj.76.89.
- 37. Geiser U., Anderson B.A., Murray A., Pipan C.M., Rohl C.A., Vogt B.A., Wang H.H., Williams J.M., Kang D.B., Whangbo M.-H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt. 1990. V. 181, no. 1. P. 105. DOI: 10.1080/00268949008035996.
- 38. *Osada M., Kumagai T., Sugimoto M., Nishida J., Yamashita Y. //* Synth. Met. 2005. V. 152, no. 1–3. P. 429. DOI: 10.1016/j.synthmet.2005.07.157.
- 39. Nishiwaki M., Nakamura K., Shirahata T., Misaki Y. // Chem. Lett. 2011. V. 40, no. 5. P. 452. DOI: 10.1246/cl.2011.452.
- 40. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, no. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.
 - 41. Зорина Л.В. Дис. ... канд. ф.-м. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2003. 46 с.
 - 42. Mori T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71, no. 11. P. 2509. DOI: 10.1246/bcsj.71.2509.
- 43. *Mori T., Mori H., Tanaka S. //* Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. V. 72, no. 2. P. 179. DOI: 10.1246/bcsj.72.179.
 - 44. Mori T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. V. 72, no. 9. P. 2011. DOI: 10.1246/bcsj.72.2011.
 - 45. Fujita W. // Dalton Trans. 2015. V. 44, no. 3. P. 903. DOI: 10.1039/C4DT03208J.
- 46. *Kawamoto A., Tanaka J., Oda A., Mizumura H., Murata I., Nakasuji K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63, no. 8. P. 2137. DOI: 10.1246/bcsj.63.2137.
- 47. *Arai E., Fujiwara H., Kobayashi H., Kobayashi A., Takimiya K., Otsubo T., Ogura F. //* Inorg. Chem. 1998. V. 37, no. 12. P. 2850. DOI: 10.1021/ic9802247.
- 48. Fujiwara E., Fujiwara H., Narymbetov B.Zh., Kobayashi H., Nakata M., Torii H., Kobayashi A., Takimiya K., Otsubo T., Ogura F. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005, no. 17. P. 3435. DOI: 10.1002/ejic.200500167.
- 49. Dong W., Sun Y.-Q., Yu B., Zhou H.-B., Song H.-B., Liu Z.-Q., Wang Q.-M., Liao D.-Z., Jiang Z.-H., Yan S.-P., Cheng P. // New J. Chem. 2004. V. 28. P. 1347. DOI: 10.1039/B403329A.
- 50. *Qu J.*, *Gu W.*, *Liu X.* // J Coord Chem. 2008. V. 61, no. 4. P. 618. DOI: 10.1080/00958970701367712.
- 51. Stender M., Olmstead M.M., Balch A.L., Rios D., Attar S. // Dalton Trans. 2003, no. 22. P. 4282. DOI: 10.1039/b310085e.
- 52. *Yoshida Y., Fujii J., Saito G., Hiramatsu T., Sato N.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16, no. 8. P. 724. DOI: 10.1039/b515869a.
- 53. Assefa Z., Gore S.B. // Bull. Chem Soc. Ethiop. 2016. V. 30, no. 2. P. 3435. DOI: 10.4314/bcse.v30i2.7.
- 54. *Paraschiv C., Ferlay S., Hosseini M.W., Bulach V., Planeix J.-M.* // Chem. Commun. 2004, no. 20. P. 2270. DOI: 10.1039/b410459p.
- 55. Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas M., Hosseini M.W. // CrystEngComm. 2011. V. 13, no. 6. P. 1922. DOI: 10.1039/c0ce00607f.
- 56. *Abouelwafa A.S., Anson C.E., Hauser A., Patterson H.H., Baril-Robert F., Li X., Powell A.K.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51, no. 3. P. 1294. DOI: 10.1021/ic201109u.
- 57. Patel E.N., Arthur R.B., Nicholas A.D., Reinheimer E.W., Omary M.A., Brichacek M., Patterson H.H. // Dalton Trans. 2019. V. 48, no. 27. P. 10288. DOI: 10.1039/C9DT01823A.
- 58. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2010. V. 49, no. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y.

- 59. *Dobbs W., Suisse J.-M., Douce L., Welter R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45, no. 25. P. 4179. DOI: 10.1002/anie.200600929.
- 60. *Schubert R.J.*, *Range K.-J.* // Z. Naturforsch. B. 1990. V. 45b. P. 1118. DOI: https://doi.org/10.1515/znb-1990-0802.
- 61. Schwellnus A.H., Denner L., Boeyens J.C.A. // Polyhedron. 1990. V. 9, no. 7. P. 975. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)84300-4.
- 62. Lacroix P.G., Munoz M.C., Gaspar A.B., Real J.A., Bonhommeau S., Rodriguez V., Nakatani K. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21, no. 40. P. 15940. DOI: 10.1039/c1jm12105g.
- 63. *Liau R.-Y., Ehlich H., Schier A., Schmidbaur H.* // Z. Naturforsch. B. 2002. V. 57b. P. 1085. DOI: https://doi.org/10.1515/znb-2002-1002.
- 64. *Verdan S., Melich X., Bernardinelli G., Williams A.F.* // CrystEngComm. 2009. V. 11, no. 7. P. 1416. DOI: 10.1039/b820737b.
- 65. Cramer R.E., Smith D.W., VanDoorne W. // Inorg. Chem. 1998. V. 37, no. 22. P. 5895. DOI: 10.1021/ic980372x.
- 66. 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.
- 67. Schimanski A., Freisinger E., Erxleben A., Lippert B. // Inorganica Chim. Acta. 1998. V. 283, no. 1. P. 223. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00099-1.
 - 68. Manson III W.R. // Inorg. Chem. 1970. V. 9, no. 12. P. 2688. DOI: 10.1021/ic50094a013.
- 69. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, no. 1. C. 23. DOI: 10.14529/chem200103.
- 70. *Тарасова Н.М., Попкова М.А.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, no. 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem190106.
- 71. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Popkova M.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64, no. 6. P. 729. DOI: 10.1134/S0036023619060147.
- 72. *Шарутин В.В., Попкова М.А.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, no. 1. C. 55. DOI: 10.14529/chem180107.
- 73. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, no. 2. C. 62. DOI: 10.14529/chem220207.
- 74. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, no. 1. С. 58. DOI: 10.14529/chem210106.
- 75. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, no. 4. С. 82. DOI: 10.14529/chem210406.
- 76. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, no. 3. C. 22. DOI: 10.14529/chem210303.
- 77. *Хабина А.Е., Шевченко Д.П.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, no. 2. С. 34. DOI: 10.14529/chem200204.
- 78. *Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Андреев П.В., Ельцов О.С.* // Изв. вузов. Сер. хим. технол. 2020. Т. 63, no. 3. С. 10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097.
- 79. *Shevchenko D.P., Khabina A.E., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48, no. 1. P. 26. DOI: 10.1134/S1070328422010055.
- 80. Shevchenko D.P., Khabina A.E., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Eltsov O.S. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70, no. 10. P. 1946. DOI: 10.1007/s11172-021-3301-5.
- 81. *Shevchenko D.P., Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92, no. 5. P. 860. DOI: 10.1134/S1070363222050152.
- 82. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Tarasova N.M.*, *Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65 № 2. P. 169. DOI: 10.1134/S0036023620020151.
- 83. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46, no. 9. P. 631. DOI: 10.1134/S1070328420090031.
- 84. *Sharutin V.V.*, *Sharutina O.K.*, *Tarasova N.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69, no. 10. P. 1892. DOI: 10.1007/s11172-020-2975-4.
- 85. *Шарутин В.В.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, по. 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208.

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

- 86. *Jones P.G., Thöne C. //* Acta Crystallogr. C Struct. Chem. 1989. V. C45, no. 1. P. 11. DOI: 10.1107/S0108270188009941.
- 87. *Сенчурин В.С.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, по. 3. С. 50. DOI: 10.14529/chem190306.
- 88. Cordero, B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. // Dalton Trans. 2008, no. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.

Шевченко Д**митрий Павлович** – аспирант, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com.

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2024 г. The article was submitted 21 February 2024.