

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PET]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl

В.В. Шарутин^{1✉}, П.А. Слепухин^{2,3}, Д.П. Шевченко¹, О.К. Шарутина¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием галогенидов тетраорганилфосфония, -стибония и цианометиллида трифенилфосфония с дигалогенодициануратами калия в воде или ацетонитриле получены комплексы золота [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**1**), [Ph₃PET]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃] (**2**), [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂] (**3**), Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl (**4**). По данным РСА, атомы пниктогена в катионах ионных комплексов **1–3** имеют тетраэдрическую координацию; в квадратных анионах атомы брома и цианогруппы окружают центральные атомы золота. В комплексе **4** атомы фосфора и золота тетраэдрически и квадратно координированы; илidian атом углерода располагается у атома золота в *транс*-положении относительно атома хлора. По данным РСА **1** (CCDC 2524652), C₂₂H₁₉AuBr₃N₂P, *M* = 779,06; моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*n*; параметры ячейки: *a* = 9,0688(4) Å, *b* = 16,2023(7) Å, *c* = 17,0480(8) Å; α = 90,00°, β = 99,530(4)°, γ = 90,00°, *V* = 2470,38(19) Å³, *Z* = 4; ρ_{выч} = 2,095 г/см³; μ = 10,883 мм⁻¹; *F*(000) = 1456,0; обл. сбора по 2θ: 4,8–57°; всего отражений 10414; независимых отражений 6159 (*R*_{int} = 0,0337); *GOOF* = 0,974; *R*-фактор 0,0455; **2** (CCDC 2524655), C₄₃H₄₀Au₂Br₅N₃P₂, *M* = 1454,20; триклинная сингония, пр. гр. *P*–1; параметры ячейки: *a* = 10,6211(4) Å, *b* = 11,5872(6) Å, *c* = 11,8077(5) Å; α = 115,695(4)°, β = 91,956(3)°, γ = 115,224(4)°, *V* = 1141,09(9) Å³, *Z* = 1; ρ_{выч} = 2,116 г/см³; μ = 10,902 мм⁻¹; *F*(000) = 682,0; обл. сбора по 2θ: 4,4–57°; всего отражений 8285; независимых отражений 5615 (*R*_{int} = 0,0251); *GOOF* = 1,023; *R*-фактор 0,0506; **3** (CCDC 2524660), C₃₀H₂₈AuBr₂N₂Sb, *M* = 895,08; моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*n*; параметры ячейки: *a* = 13,1198(6) Å, *b* = 14,8740(5) Å, *c* = 16,4548(7) Å; α = 90,00°, β = 103,964(4)°, γ = 90,00°, *V* = 3116,2(2) Å³, *Z* = 4; ρ_{выч} = 1,908 г/см³; μ = 8,154 мм⁻¹; *F*(000) = 1680,0; обл. сбора по 2θ: 4,22–57°; всего отражений 12717; независимых отражений 7810 (*R*_{int} = 0,0453); *GOOF* = 1,007; *R*-фактор 0,0652; **4** (CCDC 2524646), C₂₂H₁₆AuClN₃P, *M* = 895,08; моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*c*; параметры ячейки: *a* = 8,3955(2) Å, *b* = 15,0045(3) Å, *c* = 17,1970(3) Å; α = 90,00°, β = 92,778(2)°, γ = 90,00°, *V* = 2163,77(8) Å³, *Z* = 4; ρ_{выч} = 1,798 г/см³; μ = 7,008 мм⁻¹; *F*(000) = 1120,0; обл. сбора по 2θ: 4,74–57°; всего отражений 9297; независимых отражений 5419 (*R*_{int} = 0,0239); *GOOF* = 1,022; *R*-фактор 0,0291.

Ключевые слова: синтез, строение, бромсодержащий циано-комплекс, золото, тетраорганилфосфоний, тетра-*n*-толилстибоний, илidian, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Синтез и особенности строения комплексов золота [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PET]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl / В.В. Шарутин, П.А. Слепухин, Д.П. Шевченко, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 44–53. DOI: 10.14529/chem260203

Original article
DOI: 10.14529/chem260203

SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF GOLD COMPLEXES [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PET]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl

V.V. Sharutin^{1✉}, P.A. Slepukhin^{2,3}, D.P. Shevchenko¹, O.K. Sharutina¹

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Postovsky Institute of Organic Synthesis, Yekaterinburg, Russia

³ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of tetraorganylphosphonium,-stibonium halides and triphenylphosphonium cyanomethylide with potassium dihalodicyanoaurates in water or acetonitrile gave gold complexes [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂] (**1**), [Ph₃PET]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃] (**2**), [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂] (**3**), Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl (**4**). According to X-ray diffraction data, the pnictogen atoms in the cations of ionic complexes **1–3** have tetrahedral coordination; in square anions, the bromine atoms and cyano-groups surround the central gold atoms. In complex **4**, the phosphorus and gold atoms are tetrahedrally and square-ly coordinated; the ylide carbon atom is located at the gold atom in the *trans*-position relative to the chlorine atom. According to X-ray diffraction data **1** (CCDC 2524652), C₂₂H₁₉AuBr₃N₂P, *M* = 779.06; monoclinic syngony, space group P2₁/*n*; cell parameters: *a* = 9,0688(4) Å, *b* = 16,2023(7) Å, *c* = 17,0480(8) Å; α = 90,00°, β = 99,530(4)°, γ = 90,00°, *V* = 2470,38(19) Å³, *Z* = 4; ρ_{ввч} = 2,095 g/cm³; μ = 10,883 mm⁻¹; *F*(000) = 1456,0; reg. collection by 2θ: 4,8–57°; total reflections 10414; independent reflections 6159 (*R*_{int} = 0,0337); *GOOF* = 0,974; *R*-factor 0,0455; **2** (CCDC 2524655), C₄₃H₄₀Au₂Br₅N₃P₂, *M* = 1454,20; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 10,6211(4) Å, *b* = 11,5872(6) Å, *c* = 11,8077(5) Å; α = 115,695(4)°, β = 91,956(3)°, γ = 115,224(4)°, *V* = 1141,09(9) Å³, *Z* = 1; ρ_{ввч} = 2,116 g/cm³; μ = 10,902 mm⁻¹; *F*(000) = 682,0; collection area by 2θ: 4,4–57°; total reflections 8285; independent reflections 5615 (*R*_{int} = 0,0251); *GOOF* = 1,023; *R*-factor 0,0506; **3** (CCDC 2524660), C₃₀H₂₈AuBr₂N₂Sb, *M* = 895,08; monoclinic syngony, space group P2₁/*n*; cell parameters: *a* = 13,1198(6) Å, *b* = 14,8740(5) Å, *c* = 16,4548(7) Å; α = 90,00°, β = 103,964(4)°, γ = 90,00°, *V* = 3116,2(2) Å³, *Z* = 4; ρ_{ввч} = 1,908 g/cm³; μ = 8,154 mm⁻¹; *F*(000) = 1680,0; collection area by 2θ: 4,22–57°; total reflections 12717; independent reflections 7810 (*R*_{int} = 0,0453). *GOOF* = 1,007; *R*-factor 0,0652; **4** (CCDC 2524646), C₂₂H₁₆AuClN₃P, *M* = 895,08; monoclinic syngony, space group P2₁/*c*; cell parameters: *a* = 8,3955(2) Å, *b* = 15,0045(3) Å, *c* = 17,1970(3) Å; α = 90,00°, β = 92,778(2)°, γ = 90,00°, *V* = 2163,77(8) Å³, *Z* = 4; ρ_{ввч} = 1,798 g/cm³; μ = 7,008 mm⁻¹; *F*(000) = 1120,0; collection area by 2θ: 4,74–57°; total reflections 9297; independent reflections 5419 (*R*_{int} = 0,0239); *GOOF* = 1,022; *R*-factor 0,0291.

Keywords: synthesis, structure, bromine-containing cyano-complex, gold, tetraorganylphosphonium, tetra(*p*-tolyl)stibonium, ylide, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Slepukhin P.A., Shevchenko D.P., Sharutina O.K. Synthesis and structural features of gold complexes [Ph₃PCH₂CH₂Br][Au(CN)₂Br₂], [Ph₃PET]₂[Au(CN)₂Br₂][Au(CN)Br₃], [(*p*-Tol)₄Sb][Au(CN)₂Br₂], Ph₃PC(H)(CN)Au(CN)₂Cl. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):44–53. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260203

Введение

При разработке новых потенциально полезных соединений 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 соединений [1–6]. Кроме того, в настоящее время немалый интерес у исследователей вызывают металлоорганические координационные полимеры (МОКП) [7–12]. Среди обилия строительных блоков для МОКП важное место занимают цианидные комплексы, в частности соединения одновалентного и трехвалентного золота, обладающие такими свойствами, как люминесценция [13–16], двойное лучепреломление [17–19], вапохромизм [20–22], отрицательный коэффициент термического расширения [23, 24] и магнетизм [13, 25–27]. Стратегический выбор вспомогательных лигандов и противоионов позволяет модифицировать указанные

свойства. С целью расширения ряда потенциальных прекурсоров МОКП и в продолжение работы, посвященной изучению строения и свойств дигалогенодицианоауратных комплексов [28–33], мы осуществили синтез комплексов $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$, $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ и определили их кристаллическое строение.

Экспериментальная часть

Синтез проводили в воздушной среде. Коммерчески доступные галогениды органилтрифенилфосфония (97 %, Alfa Aesar), дигалогенодицианоаураты калия, а также ацетонитрил (о. с. ч., Криохром) использовали без дополнительной очистки. Цианометилид трифенилфосфония получали по известной методике [34].

Синтез дибромодицианоаурата бромэтилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (1). К раствору 100 мг (0,22 ммоль) дибромодицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 99 мг (0,22 ммоль) бромид (2-бромэтил)трифенилфосфония в 10 мл воды. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали 5 мл воды, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Получили 145 мг (85 %) желтых кристаллов с т. пл. 110 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3063, 2955, 2170, 1587, 1485, 1437, 1412, 1341, 1315, 1287, 1271, 1204, 1186, 1119, 1107, 1026, 997, 916, 779, 745, 721, 687, 640, 517, 505, 486, 450, 419.

Синтез дибромодицианоаурата этилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$ (2). К раствору 100 мг (0,22 ммоль) дибромодицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 125 мг (0,22 ммоль) хлорида этилтрифенилфосфония в 10 мл воды. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали 5 мл воды, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 147 мг (92 %) желтых кристаллов с т. пл. 142 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3082, 3057, 3026, 2988, 2938, 2907, 2878, 2162, 1587, 1485, 1479, 1452, 1439, 1406, 1387, 1339, 1315, 1265, 1238, 1190, 1163, 1113, 1103, 1074, 1036, 1028, 1015, 997, 978, 932, 766, 750, 741, 733, 721, 689, 664, 530, 501, 488, 449, 436, 419.

Синтез дибромодицианоаурата тетра-*n*-толилстибония $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (3). Смесь 100 мг (0,22 ммоль) дибромодицианоаурата калия, 115 мг (0,22 ммоль) хлорида тетра-*n*-толилстибония и 10 мл ацетонитрила перемешивали 1 ч. Образующийся осадок фильтровали и промывали 2 мл ацетонитрила. Медленным испарением растворителя из фильтрата получили 162 мг (86 %) желтых кристаллов с т. разл. 144 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3049, 3022, 2961, 2922, 2866, 2170, 2081, 1904, 1589, 1493, 1441, 1395, 1314, 1211, 1188, 1119, 1069, 1042, 1013, 966, 837, 795, 696, 633, 584, 478, 447, 428.

Синтез трифенил(цианометил)фосфонийдицианозолотохлорид $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (4). Смесь 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия, 84 мг (0,28 ммоль) цианометилид трифенилфосфония и 10 мл ацетонитрила перемешивали 1 ч, фильтровали от хлорида калия, выпавшего в осадок. Медленным испарением растворителя из фильтрата получили 0,134 г (74 %) бесцветных кристаллов с т. пл. 112 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3059, 3024, 2930, 2866, 2257, 2156, 2143, 1587, 1483, 1439, 1395, 1339, 1317, 1250, 1186, 1113, 997, 843, 756, 743, 723, 689, 547, 500, 428.

ИК-спектры соединений 1–4 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов 1–4 проводили на оборудовании ЦКП «САОС» ИОС УрО РАН в соответствии с темой НИР 124020200072-0 на автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором «Xcalibur 3» по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при T= 295(2) K). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структура определена прямым статистическим методом и уточнены полноматричным МНК по F² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода C–H связей помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели «наездника». Все расчеты проведены в программной оболочке Olex2 [35] с использованием программного пакета SHELX [36].

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–4 приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2524652 (1), № 2524655 (2), № 2524660 (3), № 2524646 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1 и 2 приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

Параметр	1	2	3	4
Стехиометрическая формула	C ₂₂ H ₁₉ AuBr ₃ N ₂ P	C ₄₃ H ₄₀ Au ₂ Br ₅ N ₃ P ₂	C ₃₀ H ₂₈ AuBr ₂ N ₂ Sb	C ₂₂ H ₁₆ AuClN ₃ P
<i>M</i>	779,06	1454,16	895,08	585,76
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	$\bar{P}$ 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9,0688(4)	10,6211(4)	13,1198(6)	8,3955(2)
<i>b</i> , Å	16,2023(7)	11,5872(6)	14,8740(5)	15,045(3)
<i>c</i> , Å	17,0480(8)	11,8077(5)	16,4548(7)	17,1970(3)
α , град.	90,00	115,695(4)	90,00	90,00
β , град.	99,530(4)	91,956(3)	103,964(4)	92,778(2)
γ , град.	90,00	115,224(4)	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	2470,38(19)	1141,09(9)	3116,2(2)	2163,77(8)
<i>Z</i>	4	1	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,095	2,116	1,908	1,798
μ , мм ⁻¹	10,883	10,902	8,154	7,008
<i>F</i> (000)	1456,0	682,0	1688,0	1120,0
Размер кристалла, мм	0,37 × 0,30 × 0,12	0,27 × 0,22 × 0,13	0,40 × 0,35 × 0,21	0,33 × 0,20 × 0,14
Диапазон сбора данных по 2 θ , град.	4,8–57	4,4–57	4,22–57	4,74–57
Диапазон индексов	$-12 \leq h \leq 6$ $-9 \leq k \leq 21$ $-21 \leq l \leq 22$	$-9 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$	$-15 \leq h \leq 17$ $-19 \leq k \leq 18$ $-13 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 10$ $-19 \leq k \leq 20$ $-23 \leq l \leq 15$
Число измеренных рефлексов	10414	8285	12717	9297
Число независимых рефлексов	6159	5615	7810	5419
<i>R</i> _{int}	0,0337	0,0251	0,0453	0,0239
<i>GOOF</i>	0,974	1,023	1,007	1,022
Число параметров	265	255	330	253
<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	<i>R</i> ₁ = 0,0455, <i>wR</i> ₂ = 0,0866	<i>R</i> ₁ = 0,0506, <i>wR</i> ₂ = 0,1345	<i>R</i> ₁ = 0,0652, <i>wR</i> ₂ = 0,1581	<i>R</i> ₁ = 0,0291, <i>wR</i> ₂ = 0,0575
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ = 0,1147, <i>wR</i> ₂ = 0,1137	<i>R</i> ₁ = 0,0759, <i>wR</i> ₂ = 0,1530	<i>R</i> ₁ = 0,1509, <i>wR</i> ₂ = 0,2108	<i>R</i> ₁ = 0,0394, <i>wR</i> ₂ = 0,0620
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,51/–0,1137	1,60/–2,56	0,78/–1,25	0,45/–1,19

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

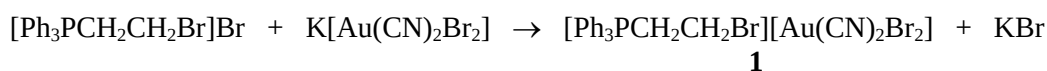
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Au(2)–Br(3)	2,4100(9)	Br(3)Au(2)Br(3 ¹)	179,998(7)
Au(2)–Br(3 ¹)	2,4100(9)	C(10 ¹)Au(2)C(10)	179,998(1)
Au(2)–C(10)	2,000(9)	C(9)Au(1)C(9 ¹)	179,999(2)
Au(2)–C(10 ¹)	2,000(9)	C(1)P(1)C(21)	110,0(3)
Au(1)–Br(2 ²)	2,4157(10)	C(1)P(1)C(7)	111,1(3)
Au(1)–Br(2)	2,4157(10)	C(21)P(1)C(7)	108,3(3)
Au(1)–C(9)	2,000(9)	C(11)P(1)C(1)	109,5(3)
Au(1)–C(9 ²)	2,000(9)	C(11)P(1)C(21)	109,3(3)
P(1)–C(1)	1,776(7)	C(11)P(1)C(7)	108,6(3)
P(1)–C(21)	1,777(7)	Br(2 ²)Au(1)Br(2)	180,0
P(1)–C(11)	1,775(7)	C(9)Au(1)Br(2)	90,1(2)

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
P(1)–C(7)	1,792(7)	C(9)Au(1)Br(2 ²)	89,9(2)
N(1)–C(9)	1,097(9)	C(10 ¹)Au(2)Br(3)	90,5(2)
N(2)–C(10)	1,101(9)	C(10)Au(2)Br(3)	89,5(2)
Br(1)–C(8)	1,926(7)	C(10)Au(2)Br(3 ¹)	90,5(2)
Преобразования симметрии: ¹ 2–X, 2–Y, 1–Z; ² 2–X, 1–Y, 1–Z			
2			
Au(1)–Br(1 ¹)	2,4064(10)	Br(1)Au(1)Br(1 ¹)	179,999(1)
Au(1)–Br(1)	2,4064(10)	C(9 ¹)Au(1)C(9)	180,0(5)
Au(1)–C(9 ¹)	2,033(11)	Br(2)Au(2)Br(2 ²)	180,0
Au(1)–C(9)	2,033(11)	Br(3)Au(2)Br(3 ²)	180,0
Au(2)–Br(2)	2,4133(17)	C(10)Au(2)Br(3 ²)	172,7(14)
Au(2)–Br(2 ²)	2,4133(17)	C(10 ²)Au(2)C(10)	179,999(3)
Au(2)–Br(3)	2,418(4)	N(2)Br(3)Au(2)	177(2)
Au(2)–Br(3 ²)	2,418(4)	C(10)Br(3)N(2)	158(5)
Au(2)–C(10)	1,91(4)	N(1)C(9)Au(1)	176,4(10)
Au(2)–C(10 ²)	1,91(4)	Br(3)C(10)Au(2)	148(6)
P(1)–C(1)	1,789(8)	N(2)C(10)Au(2)	161(4)
P(1)–C(11)	1,802(8)	C(21)P(1)C(1)	108,6(4)
P(1)–C(21)	1,789(9)	C(21)P(1)C(11)	107,9(4)
P(1)–C(7)	1,788(10)	C(7)P(1)C(1)	108,5(4)
C(9)–N(1)	1,044(13)	C(7)P(1)C(11)	109,5(4)
C(10)–N(2)	1,40(5)	C(7)P(1)C(21)	111,8(4)
Преобразования симметрии: ¹ 2–X, 2–Y, 2–Z; ² 2–X, 1–Y, –Z			
3			
Au(1)–Br(1)	2,4124(18)	Br(2)Au(1)Br(1)	176,91(9)
Au(1)–Br(2)	2,3862(19)	C(8)Au(1)C(9)	175,4(7)
Au(1)–C(8)	2,101(13)	C(8)Au(1)Br(2)	88,6(4)
Au(1)–C(9)	2,142(15)	C(9)Au(1)Br(1)	91,8(6)
Sb(1)–C(11)	2,090(12)	C(11)Sb(1)C(21)	110,8(5)
Sb(1)–C(21)	2,103(12)	C(11)Sb(1)C(31)	109,7(5)
Sb(1)–C(31)	2,107(12)	C(11)Sb(1)C(1)	109,6(5)
Sb(1)–C(1)	2,102(13)	C(21)Sb(1)C(31)	114,0(6)
C(8)–N(1)	0,839(16)	C(21)Sb(1)C(1)	104,0(5)
C(9)–N(2)	0,728(17)	C(1)Sb(1)C(31)	108,5(5)
4			
Au(1)–Cl(1)	2,3215(11)	C(10)Au(1)Cl(1)	89,62(11)
Au(1)–C(10)	1,996(4)	C(10)Au(1)C(7)	88,50(14)
Au(1)–C(7)	2,101(4)	C(10)Au(1)C(9)	176,28(17)
Au(1)–C(9)	2,003(5)	C(7)Au(1)Cl(1)	177,73(9)
P(1)–C(21)	1,779(4)	C(9)Au(1)Cl(1)	88,13(12)
P(1)–C(1)	1,785(4)	C(9)Au(1)C(7)	93,82(14)
P(1)–C(7)	1,837(4)	C(21)P(1)C(1)	110,21(18)
P(1)–C(11)	1,792(4)	C(21)P(1)C(7)	113,23(16)
C(10)–N(3)	1,137(5)	C(21)P(1)C(11)	111,06(18)
C(9)–N(2)	1,138(5)	C(1)P(1)C(7)	105,86(18)
C(8)–N(1)	1,139(5)	C(1)P(1)C(11)	110,83(18)

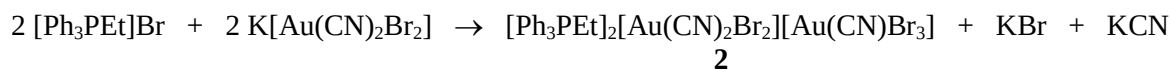
Обсуждение результатов

В литературе описаны строение многих комплексов золота, например [37–48]. В продолжение изучения структур указанных производных, в настоящей работе были синтезированы четыре комплекса золота: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_2[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2][\text{Au}(\text{CN})\text{Br}_3]$ (**2**), $[(p\text{-Tol})_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**3**), $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ (**4**). Комплексы **1** и **2** синтезировали по обычной схеме – из дибромодицианурата калия и галогенидов тетраорганилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила. Соединение **3** получали смешиванием диб-

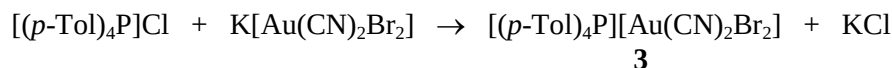
ромодицианоаурата калия и хлорида тетра-*n*-толилстибония в ацетонитриле. Комплекс **4** также синтезирован в ацетонитриле из дихлородицианоаурата калия и стабилизированного фосфорного идида $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{CN})$.



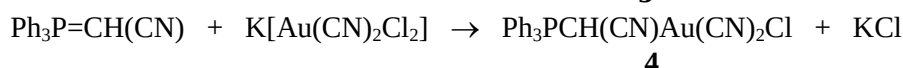
1



2



3



4

В ИК-спектрах соединений **1–4** полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ наблюдаются при 2170 (**1**), 2162 (**2**), 2170 (**3**), 2257, 2156, 2143 (**4**) cm^{-1} и имеют низкую интенсивность. Колебаниям связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ соответствуют полосы поглощения в области 1450–1435 и 1005–995 cm^{-1} (1437, 997 (**1**), 1439, 997 (**2**), 1439, 997 (**3**), 1439, 997 (**4**) cm^{-1}).

О кристаллическом строении соединений **1** и **4** ранее сообщалось в [43] и [46] соответственно, но в настоящей работе их строение было определено с большей точностью.

По данным РСА, кристаллы комплексов **1** и **2** состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых centrosymmetric квадратных дибромодицианоауратных анионов (рис. 1 и 2 соответственно).

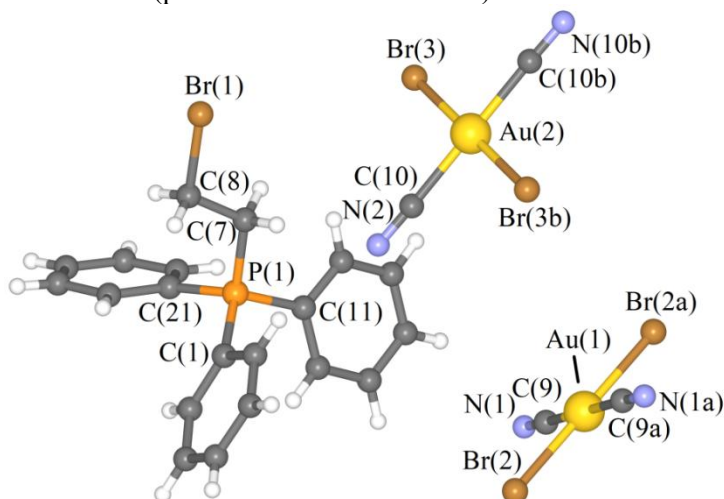


Рис. 1. Строение комплекса 1

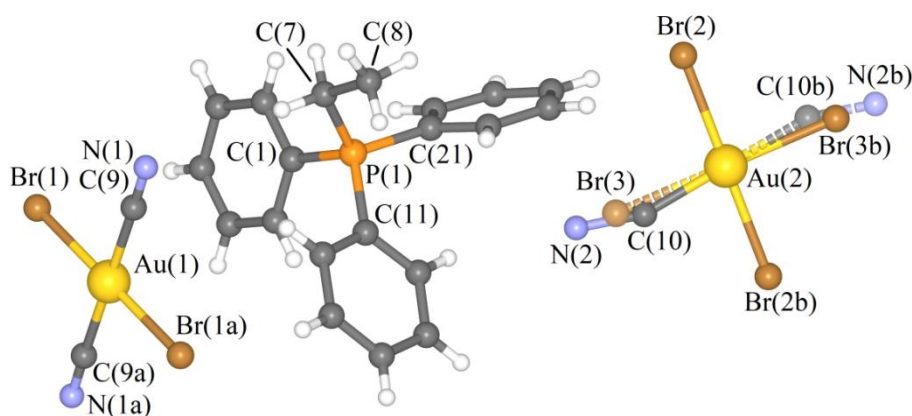


Рис. 2. Строение комплекса 2

Координация атомов фосфора незначительно искажена: углы CPC изменяются в интервалах $108,3(3)^\circ$ – $111,1(3)^\circ$ (**1**) и $107,9(4)^\circ$ – $111,8(4)^\circ$ (**2**). Атомы золота в анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ имеют практически неискаженную квадратную геометрию с *транс*-углами CAuC и *цис*-углами CAuCl , близкими к 180° и 90° . Связь $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$ ($1,792(7)$ Å) в (**1**) длиннее связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ ($1,775(7)$ – $1,777(7)$ Å, однако в **2** связи $\text{P}-\text{C}$ более выравнены ($1,788(10)$ – $1,802(8)$ Å). Расстояния $\text{Au}-\text{C}$ $2,000(9)$ Å (**1**) и $2,033(11)$ Å (**2**) меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и *sp*-гибридизованного углерода ($2,05$ Å [49]). Длины связей $\text{Au}-\text{Br}$ [$2,4100(9)$, $2,4157(10)$ Å (**1**), $2,4064(10)$ – $2,418(4)$ Å (**2**)] также меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и брома ($2,56$ Å [49]).

Дибромодицианоаурат тетра-*n*-толилстибония (**3**) имеет ионное строение и состоит из тетра-*n*-толилстибониевых катионов с несколько искаженной тетраэдрической геометрией атома сурьмы (углы CSbC изменяются в интервале $104,0(6)$ – $114,0(6)^\circ$; расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ составляют $2,090(12)$ – $2,107(12)$ Å) и практически неискаженных плоско-квадратных дибромодицианоауратных анионов (*транс*- и *цис*-углы близки к 180° и 90° соответственно; расстояния $\text{Au}-\text{Br}$ и $\text{Au}-\text{C}$ равны $2,4124(18)$, $2,3862(19)$ Å и $2,101(13)$, $2,142(15)$ Å соответственно) (рис. 3).

Кристаллическая организация в кристалле **3** обусловлена межионными водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,62$, $2,75$ Å) и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}-\text{Au}$ ($2,89$, $3,00$ Å).

Известно, что продуктом реакции дихлородицианоаурата калия с хлоридом цианометилтрифенилфосфония является ионный комплекс – дихлородицианурат цианометилтрифенилфосфония, наряду с которым из реакционной среды был выделен цианометилтрифенилфосфоний)хлородицианозолота с выходом 6 % [46]. Вероятно, в реакционной смеси в условиях синтеза происходит образование цианометилида трифенилфосфония $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{CN}$, атакующего анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ с образованием комплекса **4**. Нами был осуществлен встречный синтез **4** взаимодействием дихлородицианоаурата калия с цианометилидом трифенилфосфония, полученного нами по методике [50]. В данном случае основным продуктом реакции был комплекс **4**, выделенный с выходом 74 %.

В комплексе **4** атомы фосфора и золота имеют тетраэдрическую и квадратную координацию соответственно, при этом *транс*-положение относительно атома хлора у золота занято илidianым атомом углерода (рис. 4).

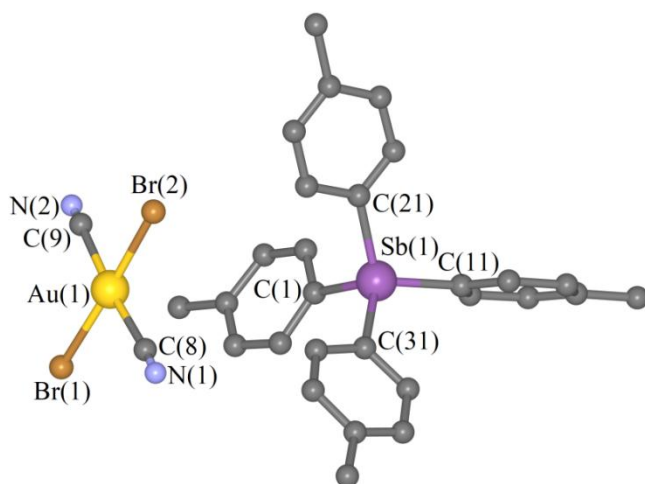


Рис. 3. Строение комплекса **3**
(атомы водорода не показаны)

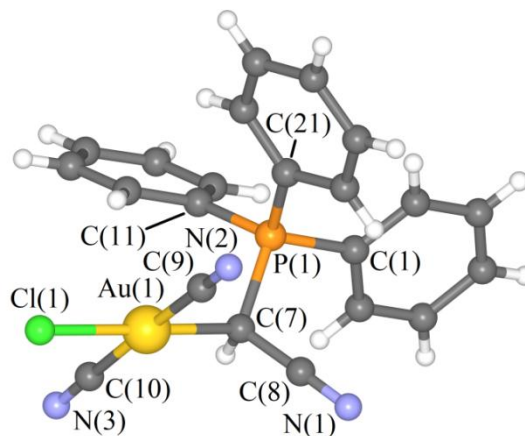


Рис. 4. Строение комплекса **4**

Углы CPC ($105,86(18)^\circ$ – $113,23(16)^\circ$) незначительно отличаются от таковых для **1**–**3**; углы $\text{P}(1)\text{C}(7)\text{Au}(1)$, $\text{C}(8)\text{C}(7)\text{Au}(1)$ и $\text{C}(8)\text{C}(7)\text{P}(1)$ равны $115,17(19)^\circ$, $111,21(18)^\circ$ и $112,48(18)^\circ$ соответственно. Связи $\text{P}(1)-\text{C}_{\text{Ph}}$ ($1,779(4)$ – $1,792(4)$ Å) короче, чем $\text{P}(1)-\text{C}(7)$ ($1,837(4)$ Å). Значения *транс*-углов CAuC $176,28(17)^\circ$ и $177,73(9)^\circ$ свидетельствует о незначительном искажении квадратной координации атома золота; *цис*-углы CAuC и CAuCl равны $93,82(14)^\circ$, $88,13(12)^\circ$ и $88,50(14)^\circ$, $89,62(11)^\circ$ соответственно. Расстояния $\text{Au}(1)-\text{C}(\text{CN})$ ($1,996(4)$, $2,003(5)$ Å) практически не отличаются от таковых в ионных комплексах; расстояние $\text{Au}(1)-\text{C}(7)$ составляет $2,101(4)$ Å и совпадает

ет с суммой ковалентных радиусов атома золота и sp^3 -гибридизованного атома углерода (2,12 Å [48]). Следует отметить, что в структурно охарактеризованном комплексе $Ph_3PC(H)(CN)AuCl_3$ сходного строения аналогичные длины связей атома золота с атомами углерода и хлора имеют меньшие значения ($Au-C$ 2,083(4), $Au-Cl$ 2,3095(13) Å) [51].

Выводы

Взаимодействием бромидов алкилтрифенилфосфония, хлорида тетра-*n*-толилстибония и цианометилида трифенилфосфония с дибромдидианоауратом калия получены ионные комплексы золота: $[Ph_3PCH_2CH_2Br][Au(CN)_2Br_2]$ (1), $[Ph_3PEt]_2[Au(CN)_2Br_2][Au(CN)Br_3]$ (2) и $[(p-Tol)_4Sb][Au(CN)_2Br_2]$ (3). Подобная реакция дихлордидианоаурата калия с цианометилилидом трифенилфосфония приводила к образованию (цианометилтрифенилфосфоний)хлордидианоаурата $Ph_3PC(H)(CN)Au(CN)_2Cl$ (4). Строение комплексов доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Список источников

1. Janiak C. // Dalton Trans. 2003. № 14. P. 2781. DOI: 10.1039/B305705B
2. Desiraju G.R. // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. V. 46, No. 44. P. 8342. DOI: 10.1002/anie.200700534
3. Dunitz J.D., Gavezzotti A. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38, No. 9. P. 2622. DOI: 10.1039/B822963P
4. Sculfort S., Braunstein P. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40, No. 5. P. 2741. DOI: 10.1039/C0CS00102C
5. Alkorta I., Elguero J., Frontera A. // Crystals. 2020. V. 10, No. 3. P. 180. DOI: 10.3390/cryst10030180
6. Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 123. DOI: 10.1134/S0022476621010157
7. Batten S.R., Champness N.R. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2017. V. 375, No. 2084. ID 20160025. DOI: 10.1098/rsta.2016.0032
8. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Science. 2013. V. 341, No. 6149. ID 1230444. DOI: 10.1126/science.1230444
9. Liu J., Chen L., Cui H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43, No. 16. P. 6011. DOI: 10.1039/C4CS00094C
10. Liu J.-Q., Luo Z.-D., Pan Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 406. P. 213145. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213145
11. Baranov A.Yu., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G. et al. // Inorganica Chim Acta. 2019. V. 494. P. 78. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.015
12. Petrovskii S.K., Paderina A.V., Sizova A.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49, No. 38. P. 13430. DOI: 10.1039/D0DT02583F
13. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58, No. 9. P. 5677. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634
14. Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D., Patterson H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019, No. 7. P. 956. DOI: 10.1002/ejic.201801407
15. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 24, No. 6. P. 1404. DOI: 10.1002/chem.201704642
16. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22, No. 24. P. 8234. DOI: 10.1002/chem.201505075
17. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49, No. 20. P. 9609. DOI: 10.1021/ic101357y
18. Katz M.J., Leznoff D.B. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, No. 51. P. 18435. DOI: 10.1021/ja907519c
19. 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
20. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B. // Sensors. 2012. V. 12, No. 3. P. 3669. DOI: 10.3390/s120303669

21. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Commun. 2017. V. 53, No. 48. P. 6500. DOI: 10.1039/C7CC03428H
22. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Mater. 2015. V. 27, No. 5. P. 1465. DOI: 10.1021/cm502998w
23. Ovens J.S., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2017. V. 56, No. 13. P. 7332. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153
24. Ovens J.S., Leznoff D.B. // CrystEngComm. 2018. V. 20, No. 13. P. 1769. DOI: 10.1039/C7CE02167D
25. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. // Polyhedron. 2007. V. 26, No. 9–11. P. 2189. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045
26. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48, No. 1. P. 55. DOI: 10.1021/ic801094m
27. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40, No. 29. P. 7505. DOI: 10.1039/C0DT01546F
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 2. P. 169. DOI: 10.1134/S0036023620020151
29. 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
30. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 2. С. 74. DOI: 10.14529/chem200208
31. 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
32. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Изв. вузов. Сер. хим. технол. 2020. Т. 63, № 3. С. 10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097
33. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 58. DOI: 10.14529/chem210106
34. Schiemenz G.P., Engelhard H. // Chem. Ber. 1961. V. 94, No. 3. P. 578. DOI: 10.1002/cber.19610940304
35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
36. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64, P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930
37. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Фастовец О.А. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 5. С. 373. EDN: IJUXPJ
38. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1499. EDN: MVNWFB
39. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1040. DOI: 10.7868/S0044457X15080188
40. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 10. С. 1709. EDN: YFSSDV
41. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 6. С. 607. DOI: 10.1134/S0044457X1906014X
42. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 23. DOI: 10.14529/chem200103
43. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 3. С. 22. DOI: 10.14529/chem210303
44. Шевченко Д.П., Хабина А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 82. DOI: 10.14529/chem210406
45. Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 799. DOI: 10.31857/S0044460X22050158
46. Шевченко Д.П., Хабина А.Е., Шарутин В.В. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 1. С. 29. DOI: 10.31857/S0132344X22010054
47. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77–82. DOI: 10.14529/chem240105

48. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
49. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPIJG
50. Johnson A. Doctoral Thesis. Zaragoza: Zaragoza University, 2018. 401 p.
51. Johnson A., Marzo I., Gimeno M.C. // Chem. Eur. J. 2018. № 45. P. 11693. DOI: 10.1002/chem.201801600

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, руководитель группы РСА, Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник, Научная лаборатория медицинской химии и перспективных органических материалов, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 января 2026 г.

The article was submitted 15 January 2026.