

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОАУРАТА ЦИКЛОГЕКСИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

В.В. Шарутин^{1✉}, Д.П. Шевченко¹, М.В. Кудряшов², Н.В. Сомов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Из продуктов реакционной смеси, содержащей дибромодицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония, диацетат цинка и этилендиамин, выделен кристаллический продукт, который структурно охарактеризовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии как дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**1**). По данным РСА $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{PAu}]$, $M = 594,43$; моноклинная сингония, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 17,4790(6)$, $b = 7,5335(2)$, $c = 19,0122(6)$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 111,138(4)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; $V = 2335,04(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,691$ г/см³, $\mu = 6,384$ мм⁻¹, $F(000) = 1160$, диапазон сбора данных по θ : $2,717^\circ$ – $28,498^\circ$; размер кристалла $0,499 \times 0,312 \times 0,188$ мм; интервалы индексов отражений: $-23 \leq h \leq 23$, $-10 \leq k \leq 10$, $-25 \leq l \leq 25$; всего отражений 39460; независимых отражений 2801; $R_{\text{int}} = 0,0596$; $\text{GOOF} = 1,099$; $R_1 = 0,0352$, $wR_2 = 0,0777$; остаточная электронная плотность $1,206 / -2,865$ е/Å³, комплекс **1** имеет ионное строение и состоит из линейных дицианоауратных анионов и катионов циклогексилтрифенилфосфония. В катионах циклогексилтрифенилфосфония атомы фосфора имеют тетраэдрическую координацию и окружены тремя фенильными и одним циклогексильным заместителями. Углы СРС составляют $107,7(3)^\circ$ – $112,7(8)^\circ$, расстояния Р–С изменяются в интервале $1,77(2)$ – $1,84(2)$ Å. Угол САuС и расстояния Ау–С в анионе составляют $180,0(4)^\circ$ и $1,974(8)$ Å соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2541602; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Благодарности: Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания №FSWR-2026-0004 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Синтез и строение дицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония / В.В. Шарутин, Д.П. Шевченко, М.В. Кудряшов, Н.В. Сомов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 144–149. DOI: 10.14529/chem260304

Original article
DOI: 10.14529/chem260304

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CYCLOHEXYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM DICYANOAUATE

V.V. Sharutin^{1✉}, D.P. Shevchenko¹, M.V. Kudryashov², N.V. Somov²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. A crystalline product was isolated from the products of a reaction mixture containing cyclohexyltriphenylphosphonium dibromodicyanoaurate, zinc(II) acetate, and ethylenediamine. Its structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy as cyclohexyltriphenylphosphonium dicyanoaurate $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**1**). According to X-ray diffraction data $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PAu}]$, $M = 594.43$; monoclinic syngony, symmetry group $C2/c$; cell parameters: $a = 17.4790(6)$, $b = 7.5335(2)$,

$c = 19.0122(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 111.138(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$; $V = 2335.04(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.691 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 6.384 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1160$, data collection range for θ : 2.717° – 28.498° ; crystal size $0.499 \times 0.312 \times 0.188 \text{ mm}$; reflection index intervals: $-23 \leq h \leq 23$, $-10 \leq k \leq 10$, $-25 \leq l \leq 25$; total reflections 39511; independent reflections 2940; $R_{\text{int}} = 0.0596$; $GOOF = 1.099$; $R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0777$; residual electron density $1.206 / -2.865 \text{ e/\AA}^3$, complex **1** has an ionic structure and consists of linear dicyanoaurate anions and cyclohexyltriphenylphosphonium cations. In cyclohexyltriphenylphosphonium cations, the phosphorus atoms have a tetrahedral coordination and are surrounded by three phenyl and one cyclohexyl substituents. The CPC angles are $107.7(3)^\circ$ – $112.7(8)^\circ$, the P–C distances vary in the range of $1.77(2)$ – $1.84(2) \text{ \AA}$. The CAuC angle and the Au–C distances in the anion are $180.0(4)^\circ$ and $1.974(8) \text{ \AA}$, respectively. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC No. 2541602; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: cyclohexyltriphenylphosphonium dibromodicyanoaurate, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

Acknowledgments: X-ray structural studies were carried out within the framework of state assignment No. FSWR-2026-0004 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Kudryashov M.V., Somov N.V. Synthesis and structure of cyclohexyltriphenylphosphonium dicyanoaurate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):144–149. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260304

Введение

Цианоауратные 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].

Показано, что длительное стояние в водном растворе (несколько суток при стандартных условиях) и последующая перекристаллизация из ацетонитрила осажденных продуктов взаимодействия $K[Au(CN)_2Hal_2]$ с солями $[Ph_3PR]Cl$ ($Hal = Cl$, $R = Ph$; $Hal = Br$, $R = CH_2CN$, CH_2OMe) может сопровождаться восстановлением анионов $[Au(CN)_2Hal_2]^-$ до $[Au(CN)_2]^-$ за счет элиминирования молекул соответствующего галогена [21]. В продолжение работ по дигалогенодицианоауратным комплексам [22–25] в настоящей статье описаны синтез и особенности строения дицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония (**1**).

Экспериментальная часть

Синтез $[Ph_3P(C_6H_{11-cyclo})][Au(CN)_2]$ (1**).** К раствору 14 мг (0,06 ммоль) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ в 5 мл смеси $EtOH/H_2O$ (1:1 объемн.) прибавляли при перемешивании 0,01 мл (0,15 ммоль) этилендиамина и раствор 100 мг (0,13 ммоль) $[Ph_3P(C_6H_{11-cyclo})][Au(CN)_2Br_2]$ в 5 мл $EtOH$. Медленным испарением растворителя получили 22 мг (28 % по Au) бесцветных кристаллов $[Ph_3P(C_6H_{11-cyclo})][Au(CN)_2]$ (**1**) с т. пл. $220^\circ C$. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3091, 3060, 2993, 2939, 2883, 2860, 2141, 1589, 1485, 1454, 1438, 1340, 1319, 1296, 1271, 1215, 1192, 1176, 1163, 1120, 1109, 1076, 1026, 997, 920, 887, 850, 823, 746, 723, 690, 617, 545, 516, 495, 468, 424, 419.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов **1** проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100 K. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *Olex2* [26], *SHELX* [27], *ShelXle* [28]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода определены геометрически и уточнены по модели «наездник». Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2541602); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1. Выбранные длины связей и валентные углы в структуре **1** показаны в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
Формула	C ₂₆ H ₂₆ AuN ₂ P
<i>M</i>	594,42
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	17,4790(6)
<i>b</i> , Å	7,5335(2)
<i>c</i> , Å	19,0122(6)
α , град.	90,00
β , град.	111,138(4)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	2335,05(14)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1,691
μ , мм ⁻¹	6,384
Поглощение <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,370 / 1,000
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)
<i>F</i> (000)	1160,0
Размер кристалла (мм)	0,499×0,312×0,188
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , λ = 0,71073 Å / MicroMax-003 / ω -сканирование
Область сбора данных по θ , град.	2,717–28,498
Интервалы индексов отражений	$-23 \leq h \leq 23$, $-10 \leq k \leq 10$, $-25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	39460
Независимых отражений	2940
Переменных уточнения	127
<i>GOOF</i>	1,099
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0352, <i>wR</i> ₂ = 0,0777
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–2,865 / 1,206

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
P1–C8b ⁽¹⁾	1,77(2)	C8a–P(1)–C8a ⁽¹⁾	104,2(15)
P1–C8b	1,77(2)	C1–P(1)–C1 ⁽¹⁾	107,6(3)
P1–C1	1,797(4)	C8b–P1–C1	109,2(7)
P1–C1 ⁽¹⁾	1,797(4)	C8b ⁽¹⁾ –P1–C1	109,4(9)
P1–C8a	1,84(2)	C1 ⁽¹⁾ –P1–C8a	110,6(8)
P1–C8a ⁽¹⁾	1,84(2)	C1–P1–C8a ⁽¹⁾	110,6(8)
C7–N1	1,124(10)	C8b ⁽¹⁾ –P1–C8b	112,0(16)
C7 ⁽¹⁾ –Au1	1,974(8)	C1–P(1)–C8a	112,0(7)
C7–Au1	1,974(8)	C7 ⁽¹⁾ –Au1–C7	180,0(4)
Преобразования симметрии: I) $-x+1, y, -z+3/2$; II) $-x+3/2, -y+7/2, -z+1$			

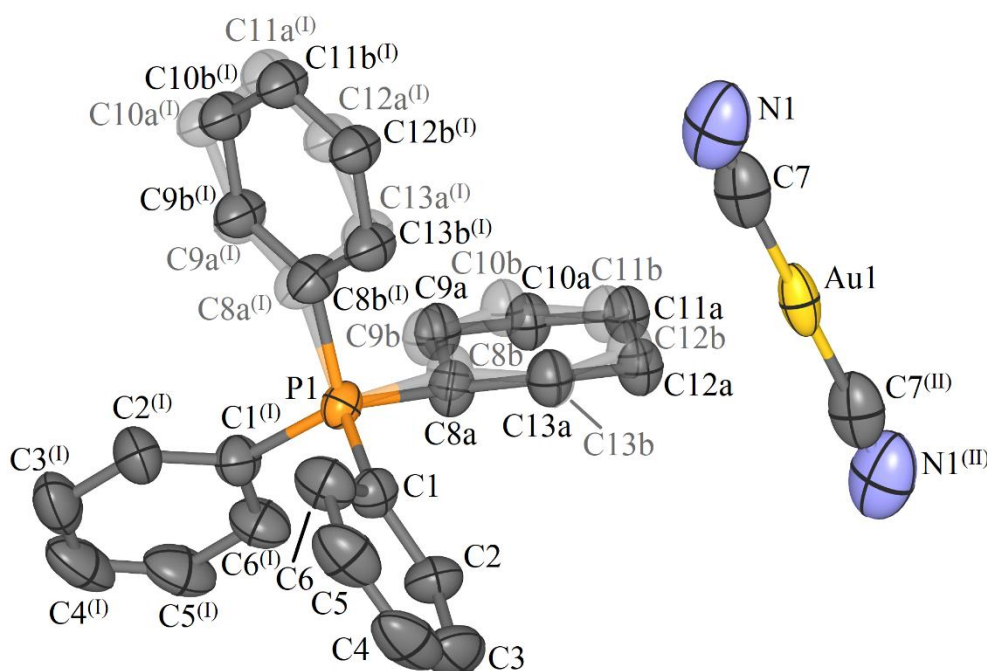
Обсуждение результатов

Известно, что из диацетата цинка, этилендиамина и дицианоаргентата калия получают такой комплекс присоединения, как [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Zn][Ag(CN)₂]₂ [29]. По аналогии с указанной реакцией нами исследована возможность взаимодействия диацетата цинка, этилендиамина и дибромодицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония в водно-спиртовом растворе. Показано, что выделенные с небольшим выходом из реакционной смеси бесцветные кристаллы представляли собой дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония [Ph₃P(C₆H₁₁-*cyclo*)] [Au(CN)₂] (**1**). Его образование можно объяснить разрушением дибромодицианоауратного аниона в условиях реакции

до дицианоауратного аниона, чему способствует присутствие в реакционной смеси этилендиамина – мощного акцептора бромистого водорода, отщепляющегося от аниона в ходе реакции.

В ИК-спектре соединения **1** присутствует среднеинтенсивная полоса поглощения при 2141 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям цианогруппы в некоординированных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. При 3091 и 3060 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения низкой интенсивности валентных колебаний связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$. Колебаниям в интервале $2993\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям $\nu(\text{C}_{\text{Alk}}-\text{H})$. Высокоинтенсивные полосы поглощения при 1438 и 1109 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$, характерны для арилфосфониевых катионов. В ИК-спектре также наблюдается низкоинтенсивная полоса при 1454 см^{-1} , которую можно отнести $\delta(\text{CH}_2)$ -колебаниям циклогексильного заместителя [30, 31].

Строение образующегося в условиях реакции дицианоаурата циклогексилтрифенилфосфония (**1**) доказано методом РСА. Согласно полученным данным, кристалл комплекса **1** состоит из циклогексилтрифенилфосфониевых катионов и дицианоауратных анионов (см. рисунок).



Строение комплекса **1** (атомы водорода не показаны)

Катион $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})]^+$ содержит тетраэдрически координированный атом фосфора, окруженный тремя фенильными заместителями и циклогексильной группой в конформации «кресло». Циклогексильная и одна из фенильных групп взаимно перемещаются между двумя позициями с соотношением заселенности 1:1. Углы CPC в катионе изменяются в интервале $107,7(3)^\circ\text{--}112,7(8)^\circ$, расстояния $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ равны $1,77(2)$, $1,797(4)\text{ \AA}$. Расстояние $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$ длиннее, чем $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$, и составляет $1,84(2)\text{ \AA}$. Линейная геометрия аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ не искажена: угол CAuC равен $180,0(4)^\circ$. Длины связей $\text{Au}-\text{C}$ эквивалентны и составляют $1,974(8)\text{ \AA}$.

Кристаллическая организация комплекса **1** обусловлена только межмолекулярными контактами $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,50\text{ \AA}$) и $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H}\cdots\pi_{\text{N}\equiv\text{C}}$ ($2,72\text{ \AA}$). Дицианоауратные анионы изолированы друг от друга циклогексилтрифенилфосфониевыми катионами, поэтому аурофильные взаимодействия в кристалле отсутствуют.

Заключение

Таким образом, дибромодицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония в водно-спиртовом растворе, содержащем диацетат цинка и этилендиамин, превращается в дицианоаурат циклогексилтрифенилфосфония, строение которого доказано методом рентгеноструктурного анализа.

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: 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. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 62. DOI: 10.14529/chem220207
23. Shevchenko D.P., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92, No. 5. P. 860. DOI: 10.1134/S1070363222050152
24. 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
25. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 77. DOI: 10.14529/chem240105
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. G.M. Sheldrick // Acta Cryst. Sect. A. 71 (2015) 3–8. DOI: 10.1107/S2053273314026370

28. Hübschle C.B., Sheldrick G.M. and Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шевченко Д.П. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 136. DOI: 10.14529/chem250314
30. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
31. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2006. 440 с.

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

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

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2026 г.

The article was submitted 8 April 2026.