

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОАУРАТОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ [Ph₃PR][Au(CN)₂], R = (CH₂)₅Me, *cyclo*-C₆H₁₁, CH₂CH=CH₂, (CH₂)₃Br, CH₂C(O)OMe и [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][Au(CN)₂]₂

Н.М. Тарасова, М.А. Попкова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием дицианоаурата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в водном растворе при комнатной температуре синтезированы комплексы [Ph₃PR]⁺[Au(CN)₂]⁻, R = (CH₂)₅Me (**1**), *cyclo*-C₆H₁₁ (**2**), CH₂CH=CH₂ (**3**), (CH₂)₃Br (**4**), CH₂C(O)OMe (**5**) и [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃][Au(CN)₂]₂ (**6**). Выходы соединений **1–6** варьируются в интервале 72–96 %. Строение полученных соединений исследовано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов **1–6** наблюдаются характерные полосы поглощения C≡N-групп при 2141, 2141, 2141, 2137, 2135, 2141 см⁻¹ и C-P связей при 1437, 1439, 1439, 1437, 1439, 1435 см⁻¹ соответственно. В спектре дицианоаурата **5** наблюдается характерная сильная полоса поглощения карбонильной группы (C=O) при 1732 см⁻¹, а в спектре соединения **3** присутствует полоса поглощения C=C-связи средней интенсивности при 1614 см⁻¹. По данным рентгеноструктурного анализа, выполненного на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (MoKα-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К, соединение **1** кристаллизуется в ромбической кристаллической решетке и относится к пространственной группе *Rbca*. Параметры кристаллической ячейки составляют: *a* = 14,277(8) Å, *b* = 17,760(9) Å, *c* = 19,860(11) Å, α = β = γ = 90,00 град. Плотность кристаллической упаковки ρ_(выч.) = 1,573 г/см³. Атомы фосфора в катионах гексилтрифенилфосфониевого комплекса **1** имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы CPC 103,9(3)°–122,8(3)°, связи P–C изменяются в интервале 1,459(5)–2,075(8) Å. В практически линейных анионах [Au(CN)₂]⁻ углы SAuC равны 178,9(3)°, расстояния Au–C составляют 2,222(10), 2,230(10) Å. Структурная организация кристалла комплекса **1** обусловлена межмолекулярными водородными связями N...H–C.

Ключевые слова: дицианоаурат, гексилтрифенилфосфоний, циклогексилтрифенилфосфоний, проп-2-енилтрифенилфосфоний, (3-бромпропил)трифенилфосфоний, пропан-1,3-диилбис(трифенилфосфоний) и (2-метокси-2-оксиэтил)трифенилфосфоний, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексы на основе анионов [Au(CN)₂]⁻ широко применяются в различных областях химии и физики. Подобные соединения также находят важное практическое применение. Например, дицианоаурат калия использовался для получения искусственного рубинового стекла еще во времена античности и продолжает использоваться в наши дни [1]. Кроме того, было показано, что анионы дицианоауратов являются активными метаболитами ряда лекарственных препаратов на основе Au(I) [2, 3]. Различные комплексы ионов металлов с анионами [Au(CN)₂]⁻ образуют координационные полимеры, обладающие магнитными и оптическими свойствами [4–10]. Некоторые комплексы золота с олигомерными дицианоауратными анионами обладают способностью к люминесценции [11–18]. Отметим, что в литературе встречаются лишь единичные примеры синтеза и исследования свойств дицианоауратных комплексов с элементоорганическими катионами. К настоящему времени синтезированы и структурно охарактеризованы два дицианоауратных комплекса с тетраорганиламмонийными катионами [19] и один с тетрафенилфосфониевым катионом [20].

Экспериментальная часть

Синтез [Ph₃P(CH₂)₅CH₃]⁺[Au(CN)₂]⁻ (1**).** К водному раствору 222 мг (0,52 моль) бромида гексилтрифенилфосфония прибавляли раствор 150 мг (0,52 моль) дицианоаурата калия в 5 мл воды. Удаляли воду испарением при комнатной температуре, остаток экстрагировали ацетонит-

рилом (3 по 5 мл). При медленном испарении растворителя наблюдали образование бесцветных кристаллов. Выход 263 мг (85 %), бесцветные кристаллы, т. разл. 108 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3172, 3086, 3057, 3030, 2993, 2956, 2929, 2854, 2816, 2692, 2584, 2218, 2156, 2140, 2100, 1973, 1905, 1832, 1778, 1678, 1612, 1587, 1575, 1483, 1456, 1436, 1417, 1379, 1342, 1332, 1317, 1242, 1213, 1186, 1161, 1112, 1068, 1026, 995, 933, 983, 958, 896, 862, 848, 812, 800, 785, 754, 744, 723, 690, 615, 532, 511, 484, 449, 430, 408. Найдено, %: С 52,25; Н 4,83. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PAu}$. Вычислено, %: С 52,35; Н 4,70.

Соединения 2–6 синтезировали по аналогичной методике:

$[\text{Ph}_3\text{Pcyclo-C}_6\text{H}_{11}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**2**) – бесцветные прозрачные кристаллы (96 %), т. разл. 226 °С. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3481, 3091, 3059, 2993, 2939, 2883, 2860, 2316, 2210, 2154, 2140, 1980, 1913, 1826, 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, 418. Найдено, %: С 52,46; Н 4,45. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PAu}$. Вычислено, %: С 52,52; Н 4,38.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**3**) – бесцветные прозрачные кристаллы (88 %), т. разл. 105 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3082, 3059, 3024, 3007, 2958, 2920, 2873, 2690, 2584, 2216, 2156, 2140, 2100, 1996, 1899, 1820, 1649, 1614, 1587, 1575, 1485, 1438, 1390, 1375, 1338, 1315, 1255, 1184, 1163, 1112, 1026, 997, 975, 954, 925, 837, 823, 788, 752, 740, 723, 686, 617, 592, 538, 528, 514, 501, 460, 449, 428. Найдено, %: С 49,92; Н 3,69. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PAu}$. Вычислено, %: С 50,00; Н 3,62.

$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**4**) – бесцветные прозрачные кристаллы (72 %), т. разл. 118 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3161, 3093, 3080, 3055, 3045, 3024, 2954, 2912, 2883, 2854, 2800, 2686, 2580, 2216, 2154, 2137, 1984, 1905, 1832, 1778, 1691, 1612, 1585, 1481, 1452, 1436, 1409, 1398, 1334, 1323, 1313, 1263, 1246, 1203, 1190, 1163, 1114, 1103, 1068, 1026, 997, 983, 931, 856, 844, 804, 792, 758, 752, 746, 734, 725, 709, 688, 636, 615, 565, 530, 503, 493, 453, 437, 424. Найдено, %: С 43,54, Н 3,47. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{BrPAu}$. Вычислено, %: С 43,60; Н 3,32.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**5**) – бесцветные прозрачные кристаллы (87 %), т. разл. 135 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3095, 3062, 3026, 2997, 2956, 2926, 2895, 2879, 2854, 2760, 2694, 2582, 2218, 2154, 2135, 2096, 1998, 1975, 1903, 1820, 1732, 1687, 1589, 1487, 1438, 1384, 1321, 1205, 1182, 1166, 1112, 1072, 1029, 995, 983, 893, 862, 800, 748, 727, 688, 617, 580, 542, 518, 497, 445, 424. Найдено, %: С 47,18, Н 3,54. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{PAu}$. Вычислено, %: С 47,26; Н 3,42.

$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**6**) – бесцветные прозрачные кристаллы (87 %), т. разл. 148 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3448, 3170, 3076, 3057, 3008, 2989, 2960, 2931, 2860, 2802, 2688, 2573, 2210, 2158, 2140, 1996, 1969, 1924, 1888, 1843, 1811, 1618, 1585, 1571, 1485, 1435, 1402, 1330, 1321, 1311, 1253, 1217, 1190, 1161, 1112, 1074, 1028, 1014, 995, 966, 925, 866, 844, 823, 794, 767, 754, 740, 732, 721, 688, 615, 538, 526, 505, 495, 476, 462, 433. Найдено, %: С 48,41; Н 3,49. $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{P}_2\text{Au}_2$. Вычислено, %: С 48,50; Н 3,38.

ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr. Рентгеноструктурный анализ кристалла комплекса **1** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, λ 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [22] и OLEX2 [23]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** 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 (№ 1849139 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений **1**

Параметр	Значение
<i>M</i>	596,44
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	<i>Pbca</i>

Параметр	Значение
a , Å	14,277(8)
b , Å	17,760(9)
c , Å	19,860(11)
α , град.	90,00
β , град.	90,00
γ , град.	90,00
V , Å ³	5036(5)
Z	8
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,573
μ , мм ⁻¹	5,920
$F(000)$	2336,0
Размер кристалла, мм	0,61 × 0,23 × 0,08
Область сбора данных по 2θ , град.	4,58–64,50
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21, -17 \leq k \leq 17, -24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	64136
Независимых отражений	4796 ($R_{\text{int}} = 0,0628$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3534
Переменных уточнения	289
$GOOF$	1,003
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0380, wR_2 = 0,1024$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0571, wR_2 = 0,1205$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	1,13/–0,99

Таблица 2

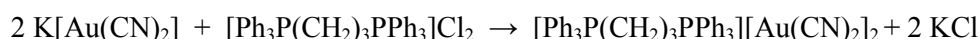
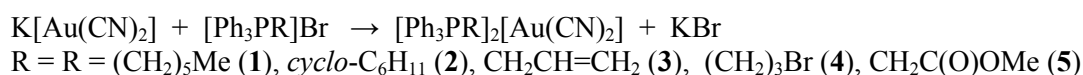
Основные длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
Au(1)–C(7)	2,230(10)	C(8)Au(1)C(7)	178,9(3)
Au(1)–C(8)	2,222(10)	C(11)P(1)C(21)	122,8(3)
P(1)–C(11)	2,060(7)	C(1)P(1)C(11)	113,6(3)
P(1)–C(1)	1,739(6)	C(1)P(1)C(21)	105,1(3)
P(1)–C(21)	2,075(8)	C(31)P(1)C(11)	100,1(4)
P(1)–C(31)	1,459(5)	C(31)P(1)C(1)	103,9(3)
N(1)–C(7)	1,247(11)	C(31)P(1)C(21)	109,8(4)
N(2)–C(8)	1,261(12)	N(1)C(7)Au(1)	178,5(7)

Обсуждение результатов

В настоящей работе впервые синтезированы дицианоауратные комплексы $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $R = (\text{CH}_2)_5\text{Me}$ (**1**), *cyclo*- C_6H_{11} (**2**), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**3**), $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ (**4**), $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ (**5**), и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**6**).

Установлено, что комплексы **1–6** образуются с практически количественным выходом из дицианоаурата калия и бромидов органилтрифенилфосфония в воде при комнатной температуре:



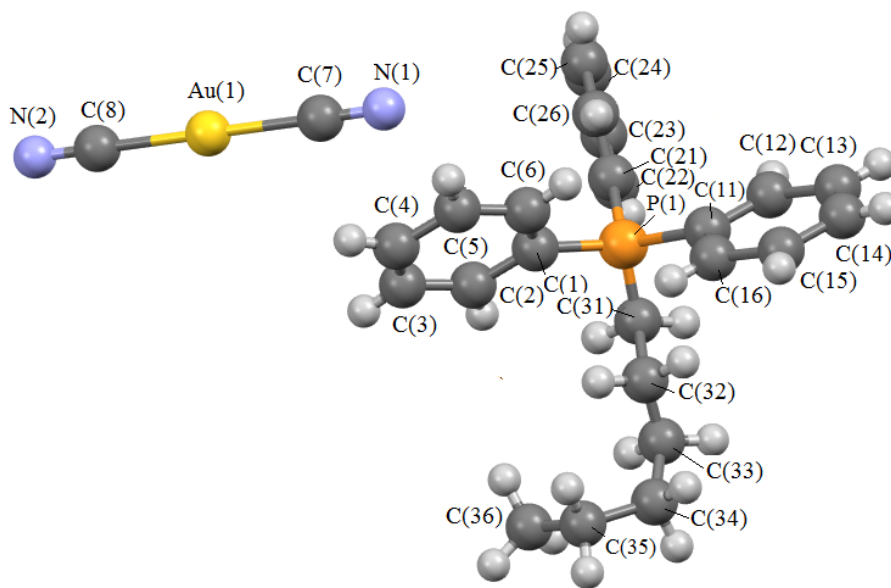
6

Последующая перекристаллизация продукта из ацетонитрила приводит к образованию устойчивых на воздухе бесцветных кристаллов.

Известно, что в ИК-спектрах как органических, так и неорганических соединений область поглощения $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп находится в узком интервале значений (2000–2200 cm^{-1}) [24], поэтому

цианиды легко идентифицировать по поглощению в указанной области. Так, в спектрах соединений **1–6** указанные интенсивные полосы обнаружены при 2141, 2141, 2141, 2137, 2135, 2141 см^{-1} соответственно. В ИК-спектрах фосфорорганических соединений полосы поглощения, находящиеся в области 1450–1435 см^{-1} , характеризуют колебания связи P–C [21]. Действительно, в спектрах соединений **1–6** соответствующие полосы находятся при 1437, 1439, 1439, 1437, 1439, 1435 см^{-1} . Кроме того, в спектре **5** присутствует характерная сильная полоса поглощения колебаний карбонильной группы C=O (1732 см^{-1}), а в спектре **3** – средняя полоса поглощения C=C-связи при 1614 см^{-1} .

Строение комплекса **1** структурно охарактеризовано методом РСА (см. рисунок).



Строение комплекса **1**

Кристалл **1** сформирован из катионов гексилтрифенилфосфония и дицианоауратных анионов. Тетраэдрическая конфигурация катионов искажена: углы при атомах фосфора CPC составляют 103,9(3)–122,8(3)°, связи P–C_{Ph} (1,739(6)–2,075(8) Å) значительно длиннее связи P–C_{Alk} (1,459(5) Å). Анионы [Au(CN)₂][–] практически линейны: углы CAuC и AuCN равны 178,9(3)° и 178,5(7)°, 178,9(8)° соответственно. Расстояния Au–C (2,222(10), 2,230(10) Å) несколько превышают сумму ковалентных радиусов указанных элементов 2,02 Å [25]. Тройные связи C≡N в цианидных лигандах равны 1,261(12), 1,247(11) Å, при этом более короткой связи Au–C соответствует более длинная связь C≡N. Отметим, что ассоциации анионов в кристалле не наблюдается. Структурная организация кристалла **1** обусловлена слабыми водородными связями N⋯H–C (2,35–2,61 Å).

Выводы

Таким образом, взаимодействием дицианоаурата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде получены новые комплексы дицианоауратов органилтрифенилфосфония: [Ph₃PR]⁺[Au(CN)₂][–], R = (CH₂)₅Me, *cyclo*-C₆H₁₁, CH₂CH=CH₂, (CH₂)₃Br, CH₂C(O)OMe, [Ph₃P(CH₂)₃PPh₃]. ИК-спектры полученных соединений характеризуются наличием полос поглощения CN-групп и связей P–C. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, катион гексилтрифенилфосфония в комплексе [Ph₃P(CH₂)₅Me]⁺[Au(CN)₂][–] имеет искаженную тетраэдрическую координацию, строение анионов [Au(CN)₂][–] практически линейное.

Авторы статьи выражают благодарность за рентгеноструктурное исследование комплекса **1** и консультации профессору В.В. Шарутину.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 4.6151.2017/8.9.

Литература

1. Before striking gold in gold-ruby glass / F.E. Wagner, L. Haslbeck, S. Stievano et al. // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 691–692. DOI: 10.1038/35037661.
2. Frank Shaw III, C. Gold-based therapeutic agents / C. Frank Shaw III // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – P. 2589–2600. DOI: /10.1021/cr980431o
3. Redox and ligand exchange reactions of potential gold(I) and gold(III)-cyanide metabolites under biomimetic conditions / A.J. Canumalla, N. Al-Zamil, M. Phillips, et al. // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2001. – V. 85. – P. 67–76. DOI: 10.1016/S0162-0134(00)00224-5
4. Leznoff, D.B. Coordination polymers with cyanoaurate building blocks: potential new industrial applications for gold / D.B. Leznoff, J. Lefebvre // *Gold Bulletin*. – 2005. – V. 38, I. 2. – P. 47–54. DOI: 10.1007/BF03215233.
5. Lefebvre, J. $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2$: Golden Polymorphs That Exhibit Vapochromic Behavior / R.J. Batchelor, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
6. Photophysical Properties of $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \}_2$ Dimers Trapped in a Supramolecular Electron-Acceptor Organic Framework / A.S. Abouelwafa, Ch.E. Anson, A. Hauser et al. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 1294–1301. DOI: 10.1021/ic201109u.
7. Dicyanoaurate-based heterobimetallic uranyl coordination polymers / M.L. Brown, J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – P. 7169–7180. DOI: 10.1039/C7DT00942A.
8. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of $\text{M}(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M=Cu, Ni) / J. Lefebvre, F. Callaghan, M.J. Katz et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
9. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural $\text{M}(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μSR Studies / J. Lefebvre, P. Tyagi, S. Trudel et al. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – № 1. – P. 55–67. DOI: 10.1039/c7dt00942a.
10. Fujita, W. Ferromagnetic ordering in the organic radical cation salt $\text{BBDTA} \cdot \text{Au}(\text{CN})_2$ at 8.2 K / W. Fujita // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 903–907. DOI: 10.1039/c4dt03208j
11. Rawashdeh-Omary, M.A. Oligomerization of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ and $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ions in solution via ground-state aurophilic and argentophilic bonding / M.A. Rawashdeh-Omary, M.A. Omary, H.H. Patterson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 10371–10380. DOI: 10.1021/ja001545w.
12. Luminescence thermochromism in dicyanoargentate (I) ions doped in alkali halide crystals / M.A. Rawashdeh-Omary, M.A. Omary, G.E. Shankle et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 6143–6151. DOI: 10.1021/jp000563x.
13. Spectroscopic Studies of “Exciplex Tuning” for Dicyanoaurate (I) Ions Doped in Potassium Chloride Crystals / S.R. Hettiarachchi, M.A. Rawashdeh-Omary, S.M. Kanan et al. // *J. Phys. Chem. B* 2002. – V. 106. – P. 10058–10064. DOI: 10.1021/jp0209594.
14. Cation and hydrogen bonding effects on the self-association and luminescence of the dicyanoaurate ion, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ / M. Stender, M.M. Olmstead, A.L. Balch, et al. // *Dalton Trans.* – 2003. – I. 22. – P. 4282–4287. DOI: 10.1039/b310085e
15. Hydrothermal syntheses, structural, Raman, and luminescence studies of $\text{Cm}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pr}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M = Ag, Au) 2. Hetero-bimetallic coordination polymers consisting of transplutonium and transition metal elements / Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – V. 181. – P. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
16. Tunable photoluminescence of closed-shell heterobimetallic Au-Ag dicyanide layered systems / J.C.F. Colis, Ch. Larochelle, E.J. Fernandez et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.
17. Hydrothermal synthesis, structural, Raman, and luminescence studies of $\text{Am}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M=Ag, Au): Bimetallic coordination polymers containing both transplutonium and transition metal elements / Z. Assefaa, K. Kalachnikova, R.G. Hairec et al. // *J. of Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
18. Color-tunable and white-light luminescence in lanthanide–dicyanoaurate coordination polymers / R.J. Roberts, D. Le, D.B. Leznoff // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, I. 14. – P. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.

19. Cambridge Crystallographic Data Center. 2017 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
20. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.В. Шарутин, М.А. Попкова, Н.М. Тарасова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 55–61. DOI: 10.14529/chem180107.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. Перч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Перч, Ф. Бюльманн, К. Фольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
25. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Тарасова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: tarasovanm@susu.ru.

Попкова Марина Аркадьевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: popkovama@susu.ru.

Поступила в редакцию 2 ноября 2018 г.

DOI: 10.14529/chem190106

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ORGANYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM DICYANOAU-RATES: $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2]$, R = $(\text{CH}_2)_5\text{Me}$, *cyclo*- C_6H_{11} , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ AND $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

N.M. Tarasova, tarasovanm@susu.ru

M.A. Popkova, popkovama@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, R = $(\text{CH}_2)_5\text{Me}$ (**1**), *cyclo*- C_6H_{11} (**2**), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**3**), $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ (**4**), $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ (**5**) and $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**6**) have been synthesized by interacting potassium dicyanoaurate with tetraphenylphosphonium chloride in aqueous solution at room temperature. Yields of compounds **1–6** vary in the range of 72–96 %. The structures of the synthesized compounds have been investigated by IR spectroscopy method. In the IR spectra of complexes **1–6** the characteristic bands of $\text{C}\equiv\text{N}$ -group are observed at 2141, 2141, 2141, 2137, 2135, 2141 cm^{-1} and of C-P bonds at 1437, 1439, 1439, 1437, 1439, 1435 cm^{-1} , respectively. The strong band typical for carbonyl group (C=O) is observed at 1732 cm^{-1} in spectra of dicyanoaurate **5**, and the medium intensity band of C=C-bond is present at 1614 cm^{-1} in spectra of compound **3**. According to X-Ray data, obtained on a Bruker D8 QUEST diffractometer (Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293 K, compound **1** is crystallized in a rhombohedral crystal lattice and belongs to the *Pbca* space group. The parameters of the crystal cell are: $a = 14.277(8) \text{ \AA}$, $b = 17.760(9) \text{ \AA}$, $c = 19.860(11) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00$ degree. Packing density is 1.573 g/cm^3 . Phosphorus atoms in cations of hexyltriphenylphosphonium complex **1** have distorted tetrahedral coordination: the CPC angles are 103.9(3)–122.8(3)°, the P–C bonds vary in the range of 1.459(5)–2.075(8) \AA . In the practically linear anions $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ the CAuC angles

are 178.9(3)°, the Au–C distances are 2.222(10), 2.230(10) Å. Structural organization in crystal of complex **1** is determined by intermolecular hydrogen bonds N...H–C.

Keywords: Hexyltriphenylphosphonium, Cyclohexyltriphenylphosphonium, prop-2-enyltriphenylphosphonium, (3-bromopropyl)triphenylphosphonium, propane-1,3-diylbis(triphenylphosphonium) и (2-methoxy-2-oxyethyl)triphenylphosphonium dicyanoaurates, X-ray analysis.

References

1. Wagner F.E., Haslbeck S., Stievano L., Calogero S., Pankhurst Q.A., Martinek K.P. Before Striking Gold in Gold-Ruby Glass. *Nature*, 2000, vol. 407, pp 691–692. DOI: 10.1038/35037661.
2. C. Frank Shaw III. Gold-Based Therapeutic Agents. *Chem. Rev.*, 1999, vol. 99, pp. 2589–2600. DOI: /10.1021/cr980431o.
3. Canumalla A.J., Al-Zamil N., Phillips M., Isab A.A., Frank Shaw III C. Redox and Ligand Exchange Reactions of Potential Gold(I) and Gold(III)-cyanide Metabolites Under Biomimetic Conditions. *J. Inorg. Biochem.*, 2001, vol. 85, pp. 67–76. DOI: 10.1016/S0162-0134(00)00224-5
4. Leznoff D.B., Lefebvre J. Coordination Polymers with Cyanoaurate Building Blocks: Potential New Industrial Applications for Gold. *Gold Bulletin*, 2005, vol. 38, no. 2, pp. 47–54. DOI: 10.1007/BF03215233.
5. Lefebvre J., Batchelor R.J., Leznoff D.B. Cu[Au(CN)₂]₂(DMSO)₂: Golden Polymorphs That Exhibit Vapochromic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, pp. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
6. Abouelwafa A.S., Anson Ch.E., Hauser A., Patterson H.H., Baril-Robert F., Li X., Powell A.K. Photophysical Properties of {[Au(CN)₂]}₂ Dimers Trapped in a Supramolecular Electron-Acceptor Organic Framework. *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51, pp. 1294–1301. DOI: 10.1021/ic201109u.
7. Brown M.L., Ovens J.S., Leznoff D.B. Dicyanoaurate-based Heterobimetallic Uranyl Coordination Polymers. *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, pp. 7169–7180. DOI: 10.1039/C7DT00942A.
8. Lefebvre J., Callaghan F., Katz M.J., Sonier J.E., Leznoff D.B. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of M(m-OH₂)₂[Au(CN)₂]₂ (M=Cu, Ni). *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
9. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S., Pacradouni V., Kaiser Ch., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural M(μ-OH₂)₂[Au(CN)₂]₂ (M = Mn, Fe, Co) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μSR Studies. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no 1, pp. 55–67. DOI: 10.1039/c7dt00942a.
10. Fujita W. Ferromagnetic Ordering in the Organic Radical Cation Salt BBDTA·Au(CN)₂ at 8.2 K. *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, pp. 903–907. DOI: 10.1039/c4dt03208j
11. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Patterson H.H. Oligomerization of Au(CN)₂[–] and Ag(CN)₂[–] Ions in Solution via Ground-State Auophilic and Argentophilic Bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, pp. 10371–10380. DOI: 10.1021/ja001545w.
12. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Shankle G.E., Patterson H.H. Luminescence Thermochromism in Dicyanoargentate (I) Ions Doped in Alkali Halide Crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, pp. 6143–6151. DOI: 10.1021/jp000563x.
13. Hettiarachchi S.R., Rawashdeh-Omary M.A., Kanan S.M., Omary M.A., Patterson H.H., Tripp C.P. Spectroscopic Studies of “Exciplex Tuning” for Dicyanoaurate (I) Ions Doped in Potassium Chloride Crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 10058–10064. DOI: 10.1021/jp0209594.
14. Stender M., Olmstead M.M., Balch A.L., et al. Cation and hydrogen bonding effects on the self-association and luminescence of the dicyanoaurate ion, [Au(CN)₂][–]. *Dalton Trans.* – 2003. – I. 22. – P. 4282–4287. DOI: 10.1039/b310085e.
15. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of Cm[M(CN)₂]₃ · 3H₂O and Pr[M(CN)₂]₃ · 3H₂O (M = Ag, Au) 2. Hetero-Bimetallic Coordination Polymers Consisting of Trans-Plutonium and Transition Metal Elements. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, vol. 181, pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.

16. Colis J.C.F., Larochelle Ch., Fernández E.J., López-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Laguna, Carl Tripp A., Patterson H. Tunable Photoluminescence of Closed-Shell Heterobimetallic Au-Ag Dicyanide Layered Systems. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, pp. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.
17. Assefaa Z., Kalachnikova K., Hairec R.G., Sykora R.E. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $\text{Am}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M=Ag, Au): Bimetallic Coordination Polymers Containing Both Trans-Plutonium and Transition Metal Elements. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, pp. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
18. Roberts R.J, Le D., Leznoff D.B. Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide–Dicyanoaurate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no 14, pp. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.
19. Cambridge Crystallographic Data Center. 2017 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
20. Sharutin V.V., Popkova M.A., Tarasova N.M. Synthesis and Structure of Gold Complexes: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ and $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»*, 2018, vol. 10, no 1, pp. 55–61. doi: 10.14529/chem180107.
21. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
22. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. Perch E. *Opredelenie Stroeniya Organicheskikh soedineniy* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, Mir, 2006, 440 p.
25. Batsanov S.S. Atomnyye RADIUSY Elementov [Atomic Radiuses of the Elements]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 2 November 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Тарасова, Н.М. Синтез и строение дицианоауратов органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2]$, R = $(\text{CH}_2)_5\text{Me}$, cyclo- C_6H_{11} , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ / Н.М. Тарасова, М.А. Попкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 50–57. DOI: 10.14529/chem190106

FOR CITATION

Tarasova N.M., Popkova M.A. Synthesis and Structure of Organyltriarylphosphonium Dicyanoaurates: $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2]$, R = $(\text{CH}_2)_5\text{Me}$, cyclo- C_6H_{11} , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ and $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 50–57. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190106