

КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, Br). СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

В.С. Сенчури

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием бромида тетрафенилвисмута с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**) и $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**2**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) кристаллов **1** $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{AuBi}]$, $M 837,29$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,740(4)$, $b = 8,914(4)$, $c = 17,112(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 91,21(2) \text{ град.}$, $\beta = 94,47(2) \text{ град.}$, $\gamma = 90,36(2) \text{ град.}$; $V = 1328,8(10) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,37 \times 0,34 \times 0,08 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-27 \leq l \leq 27$; всего отражений 57659; независимых отражений 10901; $R_{\text{int}} 0,0879$; GOOF 1,187; $R_1 = 0,1892$, $wR_2 = 0,3575$; остаточная электронная плотность $-3,27/4,68 \text{ e/\AA}^3$ и **2** $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_2\text{AuBi}]$, $M 926,21$; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,735(3)$, $b = 8,889(3)$, $c = 17,081(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 91,408(15) \text{ град.}$, $\beta = 94,352(15) \text{ град.}$, $\gamma = 90,307(18) \text{ град.}$; $V = 1322,2(8) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,59 \times 0,29 \times 0,06 \text{ мм}$; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-30 \leq l \leq 30$; всего отражений 74349; независимых отражений 15328; $R_{\text{int}} 0,1261$; GOOF 1,254; $R_1 = 0,2857$, $wR_2 = 0,3864$; остаточная электронная плотность $-3,84/4,54 \text{ e/\AA}^3$, атомы висмута имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы $\text{C} \text{---} \text{Bi} \text{---} \text{C}$ $104,2(9)$ – $113,8(10)^\circ$ (**1**), $103,2(11)$ – $114,4(10)^\circ$ (**2**); длины связей $\text{Bi} \text{---} \text{C}$ $2,20(2)$ – $2,23(2) \text{ \AA}$ (**1**), $2,19(3)$ – $2,21(3) \text{ \AA}$ (**2**)). В плоскокватратных центросимметричных кристаллографически независимых анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ атомы золота четырехкоординированы (*транс*-углы HalAuHal и CAuC близки к 180° ; *цис*-углы CAuHal составляют $89,5(11)^\circ$ – $90,5(11)^\circ$ (**1**), $87,5(10)^\circ$ – $92,5(10)^\circ$ (**2**); длины связей $\text{Au} \text{---} \text{Hal}$ $2,428(5)$, $2,434(5) \text{ \AA}$ (**1**), $2,426(5)$, $2,429(5) \text{ \AA}$ (**2**), $\text{Au} \text{---} \text{C}$ $2,10 \text{ \AA}$ (**1**), $2,07(4)$, $2,10(3) \text{ \AA}$ (**2**)). Структурная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа $\text{C} \text{---} \text{H} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$ ($2,59$ – $2,74 \text{ \AA}$) (**1**), ($2,56$ – $2,70 \text{ \AA}$) (**2**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1912236, 1912238; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: бромид тетрафенилвисмута, дигалогендицианоаураты калия, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В последние годы координационные полимеры становятся все более важным классом материалов благодаря возможностям их рационального конструирования посредством стратегического выбора металла, строительных блоков (связующих звеньев) и вспомогательных лигандов. В цианокомплексах переходных металлов амбидентный цианидный лиганд способен образовывать связи посредством как *C*-, так и *N*-конца, что способствует электронному взаимодействию между субъединицами. Ряд комплексов, в том числе с линейными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и плоскокватратными $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ анионами, показали потенциально полезные свойства, такие как магнетизм [1–9], двулучепреломление [10–12], люминесценцию [13] и вапохромизм [14–16]. Недавно было установлено, что в комплексах с анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ свойства двойного лучепреломления усиливаются в результате поляризации связей $\text{Au} \text{---} \text{Br}$ и межмолекулярного взаимодействия типа $\text{Br} \cdots \text{Br}$ [17].

В настоящей работе рассматриваются синтез комплексов золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**) и $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**2**) и приведены результаты исследования их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Синтез $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Cl_2]$ (1). К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 5 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 166 мг (0,28 ммоль) бромид тетрафенилвисмута. Образовавшийся желтый осадок фильтровали, промывали два раза водой порциями по 10 мл, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 112 мг (48 %) кристаллов желтого цвета комплекса **1** с т. разл. 212 °С. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3055, 3014, 2943, 2231, 2169, 1562, 1474, 1435, 1329, 1190, 1159, 1053, 1011, 991, 916, 843, 729, 683, 648, 438.

По аналогичной методике, исходя из дихлородицианоаурата калия и бромид тетрафенилвисмута, получали $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Br_2]$ (**2**), кристаллы желтого цвета, 62 %, т. разл. 183 °С. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3057, 3015, 2940, 2239, 2146, 1565, 1435, 1329, 1190, 1159, 1052, 1013, 989, 726, 685, 653, 440.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [18]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [19] и OLEX2 [20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экви}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	$C_{26}H_{20}N_2Cl_2AuBi$	$C_{26}H_{20}N_2Br_2AuBi$
M	837,29	926,21
T, K	293,15	293,15
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	$P-1$
$a, \text{ \AA}$	8,740(4)	8,735(3)
$b, \text{ \AA}$	8,914(4)	8,889(3)
$c, \text{ \AA}$	17,112(9)	17,081(5)
$\alpha, \text{ град.}$	91,21(2)	91,408(15)
$\beta, \text{ град.}$	94,47(2)	94,352(15)
$\gamma, \text{ град.}$	90,36(2)	90,307(18)
$V, \text{ \AA}^3$	1328,8(10)	1322,2(8)
Z	2	2
$\rho(\text{выч.}), \text{ г/см}^3$	2,093	2,327
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	12,343	15,225
$F(000)$	772,0	844,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,37×0,34×0,08)	обломок (0,59×0,29×0,06)
Область сбора данных по θ , град.	6,42–70,6	6,44–79,42
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13;$ $-14 \leq k \leq 14;$ $-27 \leq l \leq 27$	$-15 \leq h \leq 15;$ $-15 \leq k \leq 15;$ $-30 \leq l \leq 30$
Измерено отражений	57659	74349
Независимых отражений	10901	15328
R_{int}	0,0879	0,1261
Переменных уточнения	292	262
GOOF	1,187	1,254
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1892,$ $wR_2 = 0,3575$	$R_1 = 0,2857,$ $wR_2 = 0,3864$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2668,$ $wR_2 = 0,3917$	$R_1 = 0,4161,$ $wR_2 = 0,4326$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{ \AA}^3$	–3,27/4,68	–3,84/4,54

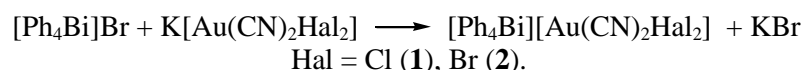
Длины связей и валентные углы для структур 1 и 2

Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
Au(1)–Cl(1)	2,434(5)	Cl(1)Au(1)Cl(1a)	179,999(2)
Au(1)–Cl(1a)	2,434(5)	C(7a)Au(1)Cl(1)	89,8(12)
Au(1)–C(7)	2,10(5)	C(7)Au(1)Cl(1)	90,2(12)
Au(1)–C(7a)	2,10(5)	C(7)Au(1)Cl(1a)	89,8(12)
N(1)–C(7)	0,80(5)	C(7a)Au(1)Cl(1a)	90,2(12)
Au(2)–Cl(2)	2,428(5)	C(7)Au(1)C(7a)	180,000(7)
Au(2)–Cl(2b)	2,428(5)	Cl(2)Au(2)Cl(2b)	179,998(1)
Au(2)–C(8)	2,10(3)	C(8)Au(2)Cl(2b)	90,5(11)
Au(2)–C(8b)	2,10(3)	C(8b)Au(2)Cl(2b)	89,5(11)
N(2)–C(8)	0,92(4)	C(8b)Au(2)Cl(2)	90,5(11)
Bi(1)–C(1)	2,23(2)	C(8)Au(2)Cl(2)	89,5(11)
Bi(1)–C(11)	2,21(2)	C(8)Au(2)C(8b)	180,000(2)
Bi(1)–C(21)	2,23(2)	C(11)Bi(1)C(21)	104,2(9)
Bi(1)–C(31)	2,20(2)	C(1)Bi(1)C(21)	113,8(10)
Преобразования симметрии: а) $-X, 1-Y, 2-Z$; б) $1-X, 2-Y, 1-Z$			
2			
Au(1)–Br(1)	2,426(5)	Br(1)Au(1)Br(1a)	180,0(2)
Au(1)–Br(1a)	2,426(5)	C(7)Au(1)Br(1a)	89,3(10)
Au(1)–C(7)	2,07(4)	C(7)Au(1)Br(1)	90,7(10)
Au(1)–C(7a)	2,07(4)	C(7a)Au(1)Br(1a)	90,7(10)
N(1)–C(7)	0,95(5)	C(7a)Au(1)Br(1)	89,3(10)
Au(2)–Br(2)	2,429(5)	C(7)Au(1)C(7a)	180,0(16)
Au(2)–Br(2b)	2,429(5)	Br(2)Au(2)Br(2b)	180,0(2)
Au(2)–C(8)	2,10(3)	C(8)Au(2)Br(2)	87,5(10)
Au(2)–C(8b)	2,10(3)	C(8b)Au(2)Br(2b)	87,5(10)
N(2)–C(8)	0,80(4)	C(8b)Au(2)Br(2)	92,5(10)
Bi(1)–C(1)	2,20(3)	C(8)Au(2)Br(2b)	92,5(10)
Bi(1)–C(11)	2,21(3)	C(8)Au(2)C(8b)	179,999(3)
Bi(1)–C(21)	2,21(3)	C(1)Bi(1)C(11)	103,2(11)
Bi(1)–C(31)	2,19(3)	C(1)Bi(1)C(21)	114,4(10)
Преобразования симметрии: а) $-X, 1-Y, 1-Z$; б) $-1-X, -Y, -Z$			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1912236 (1), 1912238 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

В продолжение исследования синтеза комплексов золота [21, 22], в том числе с дигалогендицианоауратными анионами [17, 23–28], получено два неизвестных ранее дигалогендицианоауратных ионных комплекса с тетрафенилвисмутониевыми катионами: дихлородицианоаурат тетрафенилвисмута (1) и дибромодицианоаурат тетрафенилвисмута (2). Комплексы 1 и 2 синтезировали из дихлоро- и дибромодицианоаурата калия и бромида тетрафенилвисмута в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила:



По данным РСА, атомы висмута в катионах соединений 1 и 2 имеют искаженную тетраэдрическую координацию (СВiС 104,2(9)–113,8(10)° (1), 103,2(11)–114,4(10)° (2)). Расстояния Bi–C изменяются в интервалах 2,20(2)–2,23(2) Å (1), 2,19(3)–2,21(3) Å (2) и практически совпадают с суммой ковалентных радиусов атомов висмута и углерода 2,21 Å [29] (рис. 1 и 2).

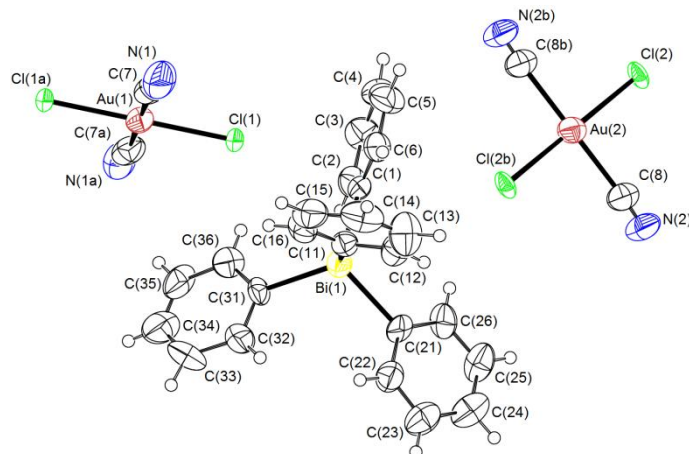


Рис. 1. Строение комплекса 1

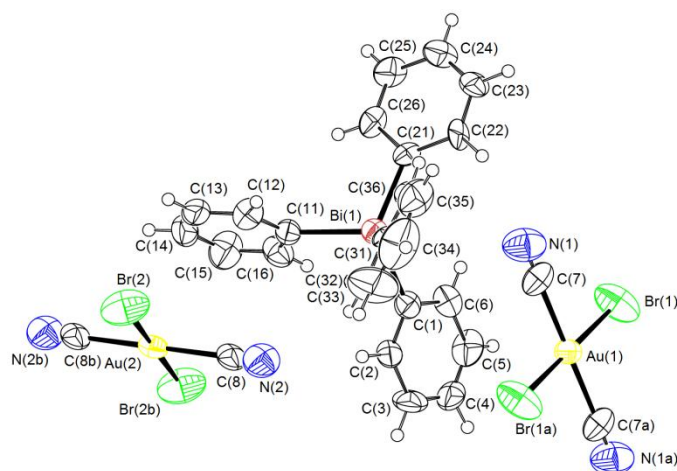


Рис. 2. Строение комплекса 2

В кристаллах **1** и **2** присутствуют по два типа плоскокватратных centrosимметричных кристаллографически независимых анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$. Атомы золота четырехкоординированы (углы HalAuHal-транс $179,999(2)^\circ$, $179,998(1)^\circ$ (**1**), $180,0(2)^\circ$ (**2**), CAuC-транс $180,000^\circ$ (**1**), $180,0(16)^\circ$, $179,999(3)^\circ$ (**2**); CAuHal-цис $89,5(11)^\circ$ – $90,5(11)^\circ$ (**1**), $87,5(10)^\circ$ – $92,5(10)^\circ$ (**2**)); длины связей Au-Hal составляют $2,428(5)$, $2,434(5)$ Å (**1**), $2,426(5)$, $2,429(5)$ Å (**2**); связей Au-C – $2,10$ Å (**1**), $2,07(4)$, $2,10(3)$ Å (**2**).

В кристаллах соединений **1** и **2** присутствуют межмолекулярные контакты $\text{C-H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ ($2,59$ – $2,74$ Å) (**1**) и ($2,56$ – $2,70$ Å) (**2**), близкие к сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов водорода и азота ($2,65$ Å [30]).

Выводы

Таким образом, взаимодействием бромида тетрафенилвисмута с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$.

Благодарности

Выражаю признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1** и **2**.

Литература

1. Precise Electrochemical Control of Ferromagnetism in a Cyanide-Bridged Bimetallic Coordination Polymer / Y. Mizuno, M. Okubo, K. Kagesawa et al. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, no. 19. – P. 10311–10316. DOI: 10.1021/ic301361h.
2. Yoshida, Y. Consecutive Irreversible Single-Crystal to Single-Crystal and Reversible Single-Crystal to Glass Transformations and Associated Magnetism of the Coordination Polymer, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{rao-pnH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Y. Yoshida, K. Inoue, M. Kurmoo // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 22. – P. 10726–10736. DOI: 10.1021/ic901615e.
3. Temperature and Light Induced Bistability in a $\text{Co}_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Prussian Blue Analog / C. Avendano, M.G. Hilfiger, A. Prosvirin et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 38. – P. 13123–13125. DOI: 10.1021/ja1041513.
4. 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, no. 26. – P. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
5. 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 et al. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 1. – P. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
6. Magnetic Properties of Isostructural $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ -based Coordination Polymers (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) by SQUID and μSR Studies / A.R. Geisheimer, W. Huang, V. Pacradouni et al. // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, no. 29. – P. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
7. Lefebvre, J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D $[\text{cation}]\{\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3\}$ (M = Ni, Co) Coordination Polymers / J. Lefebvre, D. Chartrand, D.B. Leznoff // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26, № 9–11. P. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
8. 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: 10.1021/ic801094m.
9. Miller, J.S. Organometallic- and Organic-based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millennium / J.S. Miller // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, № 20. – P. 4392–4408. DOI: 10.1021/ic000540x.
10. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers / J.S. Ovens, A.R. Geisheimer, A.A. Bokov et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, № 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
11. Katz, M.J. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C-X Bonds (X = Cl, Br) / M.J. Katz, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 51. – P. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
12. Highly Birefringent Materials Designed Using Coordination Polymer Synthetic Methodology / M.J. Katz, H. Kaluarachchi, R.J. Batchelor et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46, № 46. – P. 8804–8807. DOI: 10.1002/anie.200702885.
13. Polymorphism of $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ and Its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor / M.J. Katz, T. Ramnial, H. Yu, D. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 32. – P. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
14. Lefebvre, J. $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2$: Golden Polymorphs that Exhibit Vapochromic Behavior / J. Lefebvre, R.J. Batchelor, D.B. Leznoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, № 49. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
15. Vapochromic Behaviour of $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ -based coordination polymers (M = Co, Ni) / J. Lefebvre, J.L. Korčok, M.J. Katz et al. // *Sensors.* – 2012. – V. 12, № 3. – P. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
16. Polymorphism of $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ and its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor / M. Katz, T. Ramnial, H. Yu et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 32. – P. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
17. The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers / J.S. Ovens, A.R. Geisheimer, A.A. Bokov et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, № 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.

18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. OLEX2: 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.
21. Синтез и строение комплексов золота и меди $[Ph_3PCH_2Ph]^+[AuCl_4]^-$, $[NH(C_2H_4OH)_3]^+[AuCl_4]^- \cdot H_2O$ и $[Ph_3EtP]^+_2[Cu_2Cl_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, А.П. Пакурина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.
22. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3]^{2+}[AuCl_4]^-$ и $[Ph_3PCH_2CH_2COOH]^+[AuCl_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1045.
23. Ovens, J.S. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-based Coordination Polymers / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // Dalton Trans. – 2011. – V. 40. – P. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
24. Ovens, J.S. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic $Cu[AuX_2(CN)_2]_2$ ($X = Cl, Br$) Coordination Polymer Materials / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // Chem. Mater. – 2015. – V. 27, № 5. – P. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
25. Crystal Structures and Properties of $[Au(phen)\{(CN)_{0.92}Br_{0.08}\}_2]Br$ and $[Au(phen)(CN)\{(CN)_{0.82}Br_{0.18}\}] \cdot 0.5trans-[Au(CN)_2Br_2] \cdot 0.5Br \cdot phen$ ($phen = 1,10$ -phenanthroline) Obtained by Disproportionation of Five-co-ordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Co-ordination and CN/Br Disorder in Square-planar Gold(III) Complexes / G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1987. – P. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.
26. Ovens, J.S. Targeting $[AuCl_2(CN)_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers / J.S. Ovens, K.N. Truong, D.B. Leznoff // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – V. 403. – P. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.
27. Ovens, J.S. Structural Organization and Dimensionality at the Hands of Weak Intermolecular $Au \cdots Au$, $Au \cdots X$ and $X \cdots X$ ($X = Cl, Br, I$) Interactions / J.S. Ovens, K.N. Truong, D.B. Leznoff // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.
28. Pitteri, B. Chelate Polypyridine Ligand Rearrangement in Au(III) / B. Pitteri, M. Bortoluzzi, V. Bertolasi // Complexes Transition Met. Chem. – 2008. – V. 33, № 5. – P. 649–654. DOI: 10.1007/s11243-008-9092-9.
29. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
30. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Сенчури Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: senchurinvs@susu.ru.

Поступила в редакцию 30 мая 2019 г.

GOLD COMPLEXES [Ph₄Bi][Au(CN)₂Hal₂] (Hal = Cl, Br).
SYNTHESIS AND STRUCTURE

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tetraphenylbismuth bromide with potassium dichloro- and dibromodicyanoaurate in water followed by recrystallization from acetonitrile have synthesized gold complexes [Ph₄Bi][Au(CN)₂Cl₂] (**1**) and [Ph₄Bi][Au(CN)₂Br₂] (**2**). They have been structurally characterized. The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK_α-radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) of crystals **1** [C₂₆H₂₀N₂Cl₂AuBi, *M* 837,29, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* 8,740(4), *b* 8,914(4), *c* 17,112(9) Å, $\alpha = 91,21(2)$ degrees, $\beta = 94,47(2)$ degrees, $\gamma = 90,36(2)$ degrees; *V* = 1328,8(10) Å³; the crystal size is 0,37×0,34×0,08 mm; intervals of reflection indexes are $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-27 \leq l \leq 27$; total reflections 57659; independent reflections 10901; *R*_{int} 0,0879; GOOF 1,187; *R*₁ = 0,1892, *wR*₂ = 0,3575; residual electron density $-3,27/4,68$ e/Å³] and **2** [C₂₆H₂₀N₂Br₂AuBi, *M* 926,21, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* 8,735(3), *b* 8,889(3), *c* 17,081(5) Å, $\alpha = 91,408(15)$ degrees, $\beta = 94,352(15)$ degrees, $\gamma = 90,307(18)$ degrees; *V* = 1322,2(8) Å³; the crystal size is 0,59×0,29×0,06 mm; intervals of reflection indexes are $-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-30 \leq l \leq 30$; total reflections 74349; independent reflections 15328; *R*_{int} 0,1261; GOOF 1,254; *R*₁ = 0,2857, *wR*₂ = 0,3864; residual electron density $-3,84/4,54$ e/Å³], the bismuth atoms have a distorted tetrahedral coordination (the CBiC angles are 104,2(9)–113,8(10)° (**1**) and 103,2(11)–114,4(10)° (**2**); the Bi–C bond lengths are Bi–C 2,20(2)–2,23(2) Å (**1**), 2,19(3)–2,21(3) Å (**2**)). In square planar centrosymmetric crystallographically independent anions [Au(CN)₂Hal₂][–] atoms of gold are tetra-coordinated (*trans*-angles HalAuHal and CAuC are close to 180°; *cis*-angles CAuHal have the values 89,5(11)°–90,5(11)° (**1**), 87,5(10)°–92,5(10)° (**2**); bond lengths Au–Hal are 2,428(5), 2,434(5) Å (**1**), 2,426(5), 2,429(5) Å (**2**), Au–C are 2,10 Å (**1**), 2,07(4), 2,10(3) Å (**2**)). The structural organization of crystals **1** and **2** is controlled by intermolecular bonds C–H⋯N≡C (2,59–2,74 Å) (**1**), (2,56–2,70 Å) (**2**). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1** and **2** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 1912236, 1912238; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: tetraphenylbismuth bromide, potassium dihalogen dicyanoaurates, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Mizuno Y., Okubo M., Kagesawa K., Asakura D., Kudo T., Zhou H., Oh-Ishi K., Okazawa A., Kojima N. Precise Electrochemical Control of Ferromagnetism in a Cyanide-Bridged Bimetallic Coordination Polymer. *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51, no. 19, pp. 10311–10316. DOI: 10.1021/ic301361h.
2. Yoshida Y., Inoue K., Kurmoo M. Consecutive Irreversible Single-Crystal to Single-Crystal and Reversible Single-Crystal to Glass Transformations and Associated Magnetism of the Coordination Polymer, [Mn^{II}(rao-pnH)(H₂O)Cr^{III}(CN)₆][–]·H₂O. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 22, pp. 10726–10736. DOI: 10.1021/ic901615e.
3. Avendano C., Hilfiger M.G., Prosvirin A., Sanders C., Stepien D., Dunbar K.R. Temperature and Light Induced Bistability in a Co₃[Os(CN)₆]₂·6H₂O Prussian Blue Analog. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, no. 38, pp. 13123–13125. DOI: 10.1021/ja1041513.
4. 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(μ-OH₂)₂[Au(CN)₂]₂ (M = Cu, Ni). *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, no. 26, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
5. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S., Pacradouni V., Kaiser C., 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: 10.1021/ic801094m.

6. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V., Sabok-Sayr S.A., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Properties of Isostructural $M(H_2O)_4[Au(CN)_4]_2$ -based Coordination Polymers ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) by SQUID and μ SR Studies. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 29, pp. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
7. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D $[cation]\{M[Au(CN)_2]_3\}$ ($M = Ni, Co$) Coordination Polymers. *Polyhedron*, 2007, vol. 26, no. 9–11, pp. 2189–2199. DOI: 10.1016/j.poly.2006.10.045.
8. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S., Pacradouni V., Kaiser C., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural $M(\mu-OH_2)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Mn, Fe, Co$) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and μ SR Studies. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
9. Miller J.S. Organometallic- and Organic-based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millennium. *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, no. 20, pp. 4392–4408. DOI: 10.1021/ic000540x.
10. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable $[AuX_2(CN)_2]^-$ ($X = Br, I$) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, no. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
11. Katz M.J., Leznoff D.B. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C-X Bonds ($X = Cl, Br$). *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 51, pp. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c.
12. Katz M.J., Kaluarachchi H., Batchelor R.J., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. Highly Birefringent Materials Designed Using Coordination Polymer Synthetic Methodology *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, vol. 46, no. 46, pp. 8804–8807. DOI: 10.1002/anie.200702885.
13. Katz M.J., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of $Zn[Au(CN)_2]_2$ and Its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
14. 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, no. 49, pp. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
15. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B. Vapochromic Behaviour of $M[Au(CN)_2]_2$ -based coordination polymers ($M = Co, Ni$). *Sensors*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
16. Katz M., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of $Zn[Au(CN)_2]_2$ and its Luminescent Sensory Response to NH_3 Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
17. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable $[AuX_2(CN)_2]^-$ ($X = Br, I$) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, no. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Fastovets O.A. Synthesis and structure of gold and copper complexes: $[Ph_3PCH_2Ph]^+[AuCl_4]^-$, $[NH(C_2H_4OH)_3]^+[AuCl_4]^- \cdot H_2O$ и $[Ph_3EtP]^+_2[Cu_2Cl_6]^{2-}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 1415–1420. DOI: 10.1134/S0036023610090135.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Gold complexes $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3]^{2+}[AuCl_4]^-_2$ and $[Ph_3PCH_2CH_2COOH]^+[AuCl_4]^-$: Synthesis and structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 8, pp. 942–946. DOI: 10.1134/S0036023615080173.
23. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermally Triggered Reductive Elimination of Bromine from Au(III) as a Path to Au(I)-based Coordination Polymers. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, pp. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.

24. Ovens J.S., Leznoff D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic $\text{Cu}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Coordination Polymer Materials. *Chem. Mater.* 2015, vol. 27, no. 5, pp. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.

25. Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. Crystal Structures and Properties of $[\text{Au}(\text{phen})\{(\text{CN})_{0.92}\text{Br}_{0.08}\}_2]\text{Br}$ and $[\text{Au}(\text{phen})(\text{CN})\{(\text{CN})_{0.82}\text{Br}_{0.18}\}] \cdot 0.5 \textit{trans}\text{-}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2] \cdot 0.5 \text{Br} \cdot \text{phen}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$) Obtained by Disproportionation of Five-co-ordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Co-ordination and CN/Br Disorder in Square-planar Gold(III) Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, pp. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.

26. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. Targeting $[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]^-$ Units as Halophilic Building Blocks in Coordination Polymers. *Inorg. Chim. Acta.*, 2013, vol. 403, pp. 127–135. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.

27. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. Structural Organization and Dimensionality at the Hands of Weak Intermolecular $\text{Au} \cdots \text{Au}$, $\text{Au} \cdots \text{X}$ and $\text{X} \cdots \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Interactions. *Dalton Trans.*, 2012, vol. 41, pp. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.

28. Pitteri B., Bortoluzzi M., Bertolasi V. Chelate Polypyridine Ligand Rearrangement in Au(III) Complexes. *Transition Met. Chem.*, 2008, vol. 33, no. 5, pp. 649–654. DOI: 10.1007/s11243-008-9092-9.

29. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.

30. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Received 30 May 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сенчурин, В.С. Комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). Синтез и строение / В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 50–58. DOI: 10.14529/chem190306

FOR CITATION

Senchurin V.S. Gold Complexes $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). Synthesis and Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019, vol. 11, no. 3, pp. 50–58. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190306
