

РЕАКЦИИ БРОМИДОВ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ С ДИБРОМОДИЦИАНОАУРАТОМ КАЛИЯ В РАСТВОРЕ АЦЕТОНИТРИЛА

В.А. Ермакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием бромидов тетраорганилфосфония с дибромодицианоауратом калия в растворе ацетонитрила синтезированы комплексы золота $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**2**). Соединения **1** и **2** охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом. По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), атомы фосфора в катионах комплексов **1** и **2** имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию $[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_2\text{AuO}_2\text{P}]$ (**1**), $M = 744,17$; сингония моноклинная, группа симметрии P2/c; параметры ячейки: $a = 17,87(3)$, $b = 7,833(10)$, $c = 19,10(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 112,11(8)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 2477(6) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,63 \times 0,52 \times 0,45$ мм; интервалы индексов отражений $-23 \leq h \leq 23$, $-9 \leq k \leq 9$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 34113; независимых отражений 4592; $R_{\text{int}} = 0,1535$; $GOOF$ 1,030; $R_1 = 0,1279$; $wR_2 = 0,2234$; остаточная электронная плотность $3,99/-3,52 \text{ e/\AA}^{-3}$, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PAu}$ (**2**), $M = 552,35$; сингония моноклинная, группа симметрии P2 $_1$ /n; параметры ячейки: $a = 9,494(7)$, $b = 14,956(13)$, $c = 15,587(12) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 97,33(2)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 2195(3) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,31 \times 0,25 \times 0,1$ мм; интервалы индексов отражений $-13 \leq h \leq 13$, $-21 \leq k \leq 21$, $-22 \leq l \leq 21$; всего отражений 85407; независимых отражений 7250; $R_{\text{int}} = 0,0533$; $GOOF$ 1,485; $R_1 = 0,1932$; $wR_2 = 0,4118$; остаточная электронная плотность $4,15/-8,01 \text{ e/\AA}^{-3}$. Валентные углы СРС в **1** и **2** составляют $105,7(8)^\circ$ – $114,1(9)^\circ$ для **1**, $107,1(3)^\circ$ – $110,8(3)^\circ$ для **2**, длины связей Р–С близки между собой $1,736(18)$ – $1,82(2) \text{ \AA}$ в **1**; $1,794(6)$ – $1,828(7) \text{ \AA}$ в **2**. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1920013 для **1**, № 1919946 для **2**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дибромодицианоаураты карбоксиметилтрифенилфосфония, аллилтрифенилфосфония, синтез, строние, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Комплексные соединения золота имеют большое практическое значение в химической промышленности. Например, дицианоаурат калия использовался для получения искусственного рубинового стекла [1]; в настоящее время применяется как реагент для анализа белков и ферментов и нанесения покрытий из золота. Также известно, что для некоторых комплексов золота, содержащих анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, характерны люминесцентные свойства [2–8].

К настоящему времени известно более 450 дицианоауратных комплексов золота [9], из которых структурно охарактеризованы два комплекса с тетрафенилфосфониевым и тетра-*пара*-толилстибониевым катионами [10], однако информации о синтезе и особенностях строения дицианоидгалогеноауратных комплексов с органилтрифенилфосфониевыми катионами нет.

В настоящей работе описаны синтезы комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**1**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**2**) и приведены результаты исследования их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (1**).** Раствор 0,090 г (0,223 ммоль) бромида карбоксиметилтрифенилфосфония и дибромида дицианоаурата калия 0,1 г (0,223 ммоль) растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Выход комплекса **1** 0,135 г (83 %), с т. пл. 178°C (с разл.). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3559, 3473, 3417, 2184, 1736, 1638, 1620, 1482, 1439, 1390, 1338, 1215, 1172,

1108, 1037, 994, 954, 890, 795, 740, 684, 562, 522. Найдено, %: С 37,15; Н 2,73. $C_{23}H_{20}N_2Br_2AuO_2P$. Вычислено, %: С 37,10; Н 2,69.

Синтез $[Ph_3PCN_2CH=CH_2][Au(CN)_2]$ (2). Раствор 0,085 г (0,223 ммоль) бромида аллилтрифенилфосфония и дибромодицианоауратом калия 0,1 г (0,223 ммоль) растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Выход комплекса **1** 0,109 г (88 %), с т. пл. 164 °С (с разл.). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3545, 3462, 3412, 2178, 1731, 1635, 1614, 1480, 1435, 1383, 1335, 1210, 1170, 1111, 1033, 989, 950, 888, 797, 742, 681, 559, 525. Найдено, %: С 50,53; Н 3,74. $C_{23}H_{20}N_2PAu$. Вычислено, %: С 50,00; Н 3,62.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 cm^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1**, **2** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK 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 [11]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [12], OLEX2 [13]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур 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 (№ 1920013 для **1**, № 1919946 для **2**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

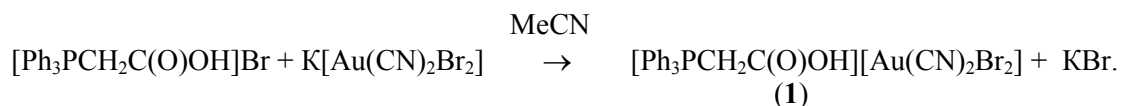
Параметр	1	2
<i>M</i>	744,17	552,35
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	P2/c	P2 ₁ /n
<i>a</i> , \AA	17,87(3)	9,494(7)
<i>b</i> , \AA	7,833(10)	14,956(13)
<i>c</i> , \AA	19,10(3)	15,587(12)
α , град.	90,00	90,00
β , град.	112,11(8)	97,33(2)
γ , град.	90,00	90,00
<i>V</i> , \AA^3	2477(6)	2195(3)
<i>Z</i>	4	4
ρ (выч.), g/cm^3	1,995	1,671
μ , mm^{-1}	9,251	6,783
<i>F</i> (000)	1408,0	1064,0
Размер кристалла, мм	0,63 × 0,52 × 0,45	0,31 × 0,25 × 0,1
Область сбора данных по θ , град.	5,68–55,32	6,06–63,12
Интервалы индексов отражений	$-23 \leq h \leq 23$, $-9 \leq k \leq 9$, $-21 \leq l \leq 21$	$-13 \leq h \leq 13$, $-21 \leq k \leq 21$, $-22 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	34113	85407
<i>R</i> _{int}	0,1535	0,0533
Независимых отражений	4592	7250
Переменных уточнения	283	244
<i>GOOF</i>	1,030	1,485
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0916$, $wR_2 = 0,1997$	$R_1 = 0,1343$, $wR_2 = 0,3676$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1279$, $wR_2 = 0,2234$	$R_1 = 0,1932$, $wR_2 = 0,4118$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{\AA}^3$	3,99/–3,52	4,15/–8,01

Длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в структурах 1 и 2

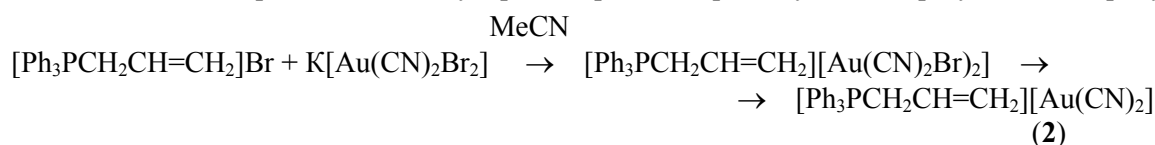
Связь, <i>d</i> , Å		Угол, ω , град.	
1			
Au(1)–Br(03 ¹)	2,518(4)	Br(03)Au(1)Br(03 ¹)	180,00(10)
Au(1)–Br(03)	2,518(4)	C(7 ¹)Au(1)Br(03)	95,5(7)
Au(2)–Br(1 ²)	2,559(5)	C(7)Au(1)Br(03)	84,5(7)
Au(2)–Br(1)	2,559(5)	C(7 ¹)Au(1)Br(03 ¹)	84,5(7)
P(1)–C(17)	1,82(2)	C(7)Au(1)Br(03 ¹)	95,5(7)
P(1)–C(21)	1,850(18)	C(7 ¹)Au(1)C(7)	179,998(4)
P(1)–C(1)	1,746(18)	Br(1)Au(2)Br(1 ²)	179,06(16)
P(1)–C(11)	1,736(18)	C(8 ²)Au(2)Br(1)	85,5(7)
–	–	C(8)Au(2)Br(1)	97,5(7)
–	–	C(8 ²)Au(2)Br(1 ²)	97,5(7)
–	–	C(8)Au(2)Br(1 ²)	82,5(7)
–	–	C(8)Au(2)C(8 ²)	172,7(15)
–	–	C(17)P(1)C(21)	110,1(9)
–	–	C(1)P(1)C(17)	107,3(10)
–	–	C(1)P(1)C(21)	113,6(8)
–	–	C(11)P(1)C(17)	114,1(9)
–	–	C(11)P(1)C(21)	106,0(9)
–	–	C(11)P(1)C(1)	105,7(8)
2			
Au(1)–C(7)	2,082(11)	C(8)Au(1)C(7)	177,8(3)
Au(1)–C(8)	2,068(10)	C(1)P(1)C(11)	110,0(3)
P(1)–C(1)	1,795(6)	C(1)P(1)C(17)	110,6(3)
P(1)–C(11)	1,804(6)	C(11)P(1)C(17)	109,8(3)
P(1)–C(21)	1,794(6)	C(21)P(1)C(1)	110,8(3)
P(1)–C(17)	1,828(7)	C(21)P(1)C(11)	107,1(3)
–	–	C(21)P(1)C(17)	108,4(3)

Обсуждение результатов

Известно, что тетрахлор- и тетрабромауратные комплексы получают с использованием кислот HAuHal_4 либо их натриевых или калиевых солей [14–20]. Дицианоуратные комплексы синтезируют преимущественно из дицианоурата калия [10, 21–23]. Исследуя взаимодействие дицианодибромаурата калия [24] с галогенидами органилтрифенилфосфония, мы ожидали образования дицианодибромаурата органилтрифенилфосфония, и действительно, реакция бромида карбоксиметилтрифенилфосфония с дибромодицианоуратом калия в ацетонитриле (мольное соотношение исходных реагентов 1:1) приводила к образованию ожидаемого комплекса:



Однако мы установили, что взаимодействие бромида аллилтрифенилфосфония с дибромодицианоуратом калия в аналогичных условиях сопровождается образованием не цианодибромаурата аллилтрифенилфосфония, а дицианоурата аллилтрифенилфосфония (2), что можно объяснить элиминированием молекулярного брома из промежуточно образующегося продукта:



Комплексы 1 и 2 представляют собой желтые кристаллы, которые выделяли из реакционной смеси с выходом 83 и 88 % соответственно.

Известно, что в ИК-спектрах органических и неорганических соединений область поглощения цианогрупп находится в узком интервале значений: 2200–2000 cm^{-1} , что указывает на отсутствие

сильного влияния окружения на колебания этих связей [25]. Так цианиды легко идентифицировать по поглощению в указанной области. В спектрах соединений **1** и **2** интенсивные полосы обнаружены при 2184 и 2178 см^{-1} . Полосы поглощения связей P–Ph в спектрах соединений **1** и **2** присутствуют при 1439 и 1435 см^{-1} , что соответствует области поглощения 1450–1435 см^{-1} , приведенной в [25].

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение комплексов **1** и **2**. По данным РСА, атомы фосфора в катионах комплексов **1** и **2** имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1, 2). Значения валентных углов CPC в **1** и **2** приближаются к идеальному значению (105,7(8)°–114,1(9)° для **1**, 107,1(3)°–110,8(3)° для **2**). Расстояния P–C близки между собой (1,736(18)–1,850(18) Å в **1**; 1,794(–)–1,828(7) Å в **2**). В кристалле **1** в centrosymmetric tetrahedral anion $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ *trans*-углы CAuC и BrAuBr равны 180,0°. Длины связей Au–C и Au–Br в анионе $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ 1,97(2)–2,11(2) и 2,518(4)–2,559(5) Å. В несколько искаженном анионе $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ комплексе **2** *trans*-углы CAuC приближаются к 180°, расстояния Au–C (2,068(10)–2,082(11) Å).

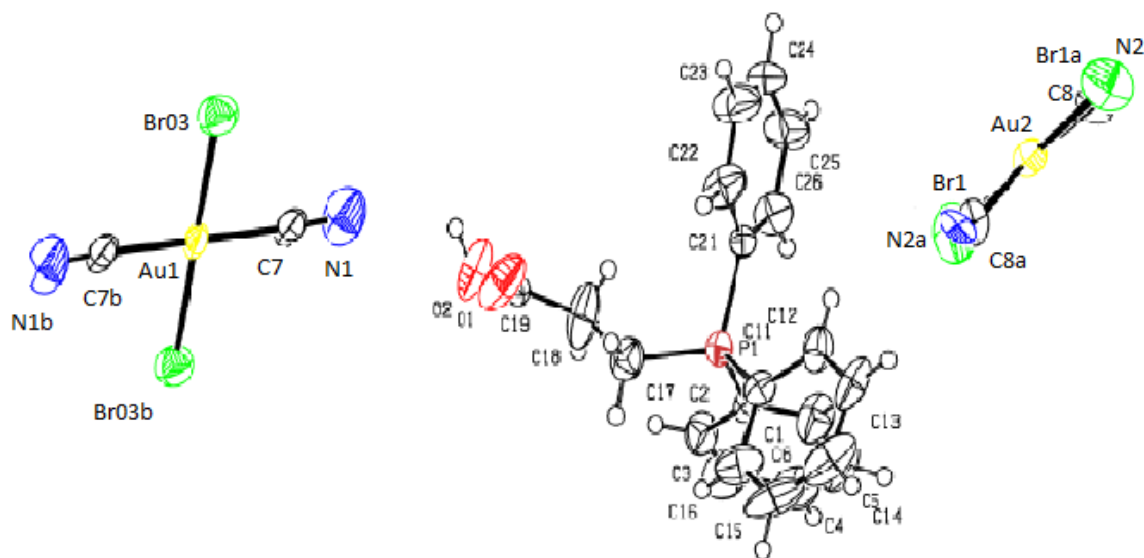


Рис. 1. Строение комплекса 1

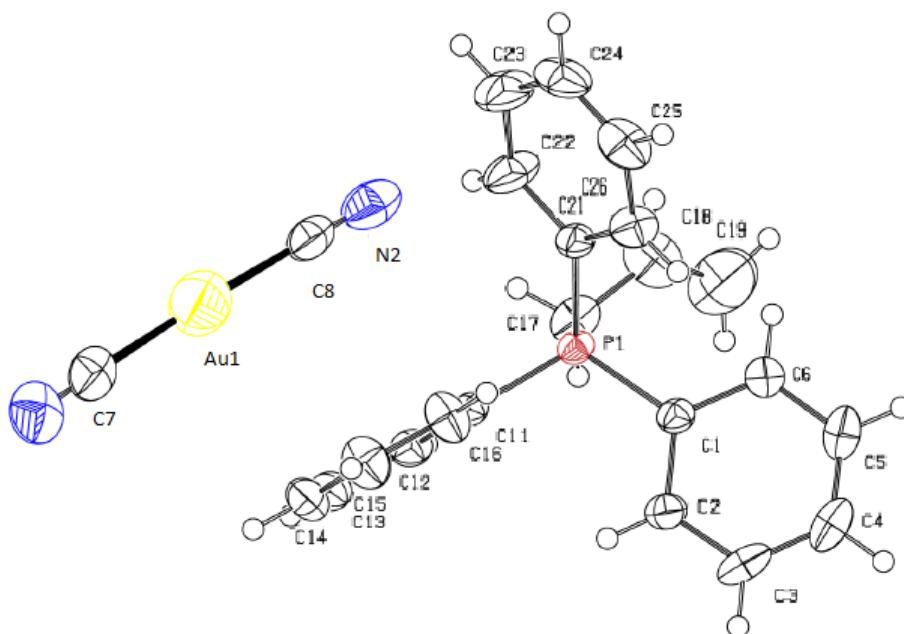


Рис. 2. Строение комплекса 2

Выводы

Таким образом, взаимодействие бромидов тетраорганилфосфония с дибромодицианоауратом калия в растворе ацетонитрила, приводит к образованию комплексов $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$, строение которых установлено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Благодарности

Выражаю благодарность проф. В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования и участие в редактировании статьи.

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. 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.
3. Hydrothermal syntheses, structural, Raman, and luminescence studies of $\text{C}_m[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 / Z. Assefaa, R.G. Haireb, R.E. Sykorac // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
4. Hydrothermal synthesis, structural, Raman, and luminescence studies of $\text{A}_m[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
5. 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.
6. Roberts, R.J. 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.
7. Tunable photoluminescence of closed-shell heterobimetallic Au–Ag dicyanide layered systems / J.C.F. Colis, Ch.Larochelle, E.J. Ferná'ndez et. al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.
8. Brown, M.L. 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.
9. Cambridge Crystallographic Data Center. 2017 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
10. 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
11. Bruker. SMART and SAINT-Plus Data Collection and Processing Software for the SMART System Versions 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
12. Bruker. SHELXTL/PC An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data Versions 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
13. Dolomanov, O.V. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
14. Синтез и строение комплексов золота и меди: $[\text{PH}_3\text{PHCH}_2\text{P}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{PH}_3\text{EtP}]^{2+}[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Журн. неорг. хим.* – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.
15. Синтез и кристаллическая структура тетрахлороаурата бутилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Бутлеровские сообщ.* – 2011. – Т. 27, № 16. – С. 68–71.

16. Шарутин, В.В. Синтез и кристаллическая структура тетрабромоаурата тетрабутилфосфония $[\text{Bu}_4\text{P}]^+[\text{AuBr}_4]^-$ / В.В. Шарутин, В.В. Сенчурин // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 5. – С. 155–157.

17. Синтез и строение смешаннолигандных комплексных соединений сурьмы $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^{4+}[\text{SbCl}_2\text{Hal}_4]^{3-}[\text{Cl}]^-$ (Hal = I, Br) и золота $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^{2+}[\text{AuCl}_2\text{Br}_2][\text{AuHal}_2]^-$ (Hal = Cl, Br) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 11, № 2. – С. 43–48.

18. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4})]^+[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHMe}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 10. – С. 1709–1713.

19. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_2^+[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1044.

20. Шарутин, В.В. Синтез и строение дицианоаргентатов органилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Ph, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ / В.В. Шарутин, М.А. Попкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 5–15. DOI: 10.14529/chem190201

21. Fujita, W. Ferromagnetic ordering in the organic radical cation salt BBDTA·Au(CN)₂ at 8.2 K / W. Fujita // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 903–907. DOI: 10.1039/c4dt03208j

22. Lefebvre, J. Cu[Au(CN)₂]₂(DMSO)₂: Golden Polymorphs That Exhibit Vapochromic Behavior / J. Lefebvre, R.J. Batchelor, D.B. Leznoff // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.

23. 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

24. Ovens, J.S. Structural organization and dimensionality at the hands of weak intermolecular Au···Au, Au···X and X···X (X = Cl, Br, I) interactions / J.S. Ovens, K.N. Truong, D.B. Leznoff // Dalton Trans. – 2012. – I. 41. – P. 1345.

25. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.

Ермакова Валентина Андреевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: valentinkaeva@bk.ru

Поступила в редакцию 16 сентября 2019 г.

DOI: 10.14529/chem190404

REACTIONS OF TETRAORGANYLPHOSPHONIUM BROMIDE WITH DIBROMODICYANOAUATE POTASSIUM IN A SOLUTION OF ACETONITRILE

V.A. Ermakova, valentinkaeva@bk.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tetraorganylphosphonium bromide with dibromodicyanoaurate potassium in acetonitrile solution synthesized the complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (1), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (2). Compounds 1 and 2 were characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction. According to XRD data, carried out at 293 K on an automatic D8 QuestBruker four-circle diffractometer (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator), phosphorus atoms in cations of complexes 1 and 2 have a distorted tetrahedral configuration

[C₂₃H₂₀N₂Br₂AuO₂P] (**1**), *M* = 744.17; monoclinic syngony, P2/c symmetry group; cell parameters: *a* = 17.87 (3), *b* = 7.833 (10), *c* = 19.10 (3) Å; α = 90.00 degrees, β = 112.11 (8) degrees, γ = 90.00 degrees; *V* = 2477 (6) Å³; crystal size 0.63 × 0.52 × 0.45 mm; reflection index intervals -23 ≤ *h* ≤ 23, -9 ≤ *k* ≤ 9, -21 ≤ *l* ≤ 21; total reflections 34113; independent reflections 4592; *R*_{int} 0.1535; *GOOF* 1.030; *R*₁ = 0.1279; *wR*₂ = 0.2234; residual electron density 3.99/-3.52 e/Å⁻³, [C₂₃H₂₀N₂PAu] (**2**), *M* 552.35; monoclinic syngony, symmetry group P2₁/n; cell parameters: *a* = 9.494 (7), *b* = 14.956 (13), *c* = 15.587 (12) Å; α = 90.00 degrees, β = 97.33 (2) degrees, γ = 90.00 degrees; *V* = 2195 (3) Å³; crystal size 0.31×0.25×0.1 mm; intervals of reflection indices -13 ≤ *h* ≤ 13, -21 ≤ *k* ≤ 21, -22 ≤ *l* ≤ 21; total reflections 85407; independent reflections 7250; *R*_{int} 0.0533; *GOOF* 1,485; *R*₁ = 0.1932; *wR*₂ = 0.4118; residual electron density of 4.15/-8.01 e / Å⁻³. Valent angles of CPC in **1** and **2** are 105.7(8)^o-114.1(9)^o for **1**, 107.1(3)^o-110.8(3)^o for **2**, the lengths of the P-C bonds are close to each other: 1.736(18)-1.82(2) Å to **1**; 1.794(6)-1.828 (7) Å to **2**. Full tables of atomic coordinates, bond lengths and valence angles are deposited in the Cambridge structural data bank (# 1920013 for **1**, 1919946 for **2**, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: carboxymethyltriphenylphosphonium dibromodicyanoaurate, allyltriphenylphosphonium, acetonitrile, synthesis, structure, IR-spectroscopy, X-ray diffraction 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. 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.
3. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of C_m[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. *J. Solid State Chem.*, 2008, vol. 181, pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.
4. Assefaa Z., Kalachnikova K., Hairec R.G., Sykora R.E. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of A_m[M(CN)₂]₃ · 3H₂O and Nd[M(CN)₂]₃ · 3H₂O (M=Ag, Au): Bimetallic Coordination Polymers Containing Both Trans-Plutonium and Transition Metal Elements. *J. Solid State Chem.*, 2007, vol. 180, pp. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032.
5. 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.
6. 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.
7. Colis J.C.F., Larochelle Ch., Fernández E.J., López-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Laguna A., Tripp C., 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.
8. 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.
9. Cambridge Crystallographic Data Center. 2017 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
10. Sharutin V.V., Popkova M.A., Tarasova T.N. [Synthesis and Structure of Gold Complexes: [Ph₄P][Au(CN)₂] and [(4-MeC₆H₄)₄Sb][Au(CN)₂] · H₂O]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2018, vol. 10, no. 1, pp. 55–61. (in Russ.)
11. Bruker. SMART and SAINT-Plus Data Collection and Processing Software for the SMART System Versions 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
12. Bruker. SHELXTL/PC An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data Versions 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.* 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

14. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Fastovets O.A., Pakusina A.P. [Synthesis and Structure of Gold and Copper Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3][\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^{2+}[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 1415–1420. DOI: 10.1134/S0036023610090135.
15. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Vinokurova L.N. [Synthesis and Crystalline Structure of Butyltriphenylphosphonium Tetrachloroaurate $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{AuCl}_4]^-$]. *Butlerov comm.*, 2011, vol. 27, no. 16, pp. 68–71. (in Russ.)
16. Sharutin V.V., Senchurin V.S. [Synthesis and Crystalline Structure of Tetrabromoaurate Tetra-butylphosphonium $[\text{Bu}_4\text{P}]^+[\text{AuBr}_4]^-$]. *Butlerov comm.*, 2014, vol. 38, no. 5, pp. 155–157. (in Russ.)
17. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Fastovets O.A., Pakusina A.P., Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of Mixedligand Complex Antimony Compounds $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^{4+}[\text{SbCl}_2\text{Hal}_4]^{3-}[\text{Cl}]^{1-}$ (Hal = I, Br) and Gold $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^{2+}[\text{AuCl}_2\text{Br}_2][\text{AuHal}_2]^-$ (Hal = Cl, Br)]. *Butlerov comm.*, 2007, vol. 11, no. 2, pp. 43–48. (in Russ.)
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Gold Complexes $[\text{Ph}_3\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)]^+[\text{AuCl}_4]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHMe}]^+[\text{AuCl}_4]^-$]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 10, pp. 2356–2360. DOI: 10.1134/S1070363216100182.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Gold Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{2-}$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+[\text{AuCl}_4]^-$: Synthesis and Structure]. *J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 8, pp. 942–946. DOI: 10.1134/S0036023615080173.
20. Sharutin V.V., Popkova M.A. Synthesis and Structure of Organyl Triphenylphosphonium Dicyanoargentates: $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Ph, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 5–15. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190201
21. 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.
22. 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.
23. 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, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. *Dalton Trans.* 2003. I. 22. Pp. 4282–4287. DOI: 10.1039/b310085e.
24. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. Structural organization and dimensionality at the hands of weak intermolecular Au···Au, Au···X and X···X (X = Cl, Br, I) interactions. *Dalton Trans.*, 2012, 41, 1345.
25. Perch E. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, Mir Publ., 2006. 440 p.

Received 16 September 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ермакова, В.А. Реакции бромидов тетраорганилфосфония с дибромодицианоуратом калия в растворе ацетонитрила / В.А. Ермакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 34–41. DOI: 10.14529/chem190404

FOR CITATION

Ermakova V.A. Reactions of Tetraorganylphosphonium Bromide with Dibromodicyanoaurate Potassium in a Solution of Acetonitrile. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 34–41. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190404