

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ДИГАЛОГЕНДИЦИАНОАУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина, В.С. Сенчури

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием галогенидов тетраорганилфосфония с дихлоро-, дибром- и диiodоцианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила синтезированы ионные комплексы золота(III) $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (1), $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, R = $(\text{CH}_2)_6\text{Me}$ (2), $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (3); Hal = Br, R = CH_2CN (4); Hal = I, R = CH_2CN (5)) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (6). Аналогичным путем взаимодействием хлорида тетрафенилстибония с дихлородицианоауратом калия получен комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (7). Строение комплексов 3, 5–7 установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы фосфора и сурьмы в 3, 5–7 имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы CPC 107,5(2)–111,8(3)° (3), 106,0(3)–111,5(3)° (5), 106,7(4)–111,8(4)° (6), CSbC 100,5(7)–114,6(5)° (7); длины связей $\text{P}-\text{C}$ 1,788(5)–1,807(5) Å (3), 1,765(6)–1,821(6) Å (5), 1,781(8)–1,810(8) Å (6); $\text{Sb}-\text{C}$ 2,070(11)–2,121(12) Å (7)). Атомы золота в анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ имеют малоискаженную плоскоквадратную координацию (*транс*-углы HalAuHal и CAuC близки к 180°; *цис*-углы CAuHal изменяются в интервале 88,05–92,48°), длины связей $\text{Au}-\text{Hal}$ составляют: $\text{Au}-\text{Cl}$ 2,328(3) Å (3), 2,393(2), 2,411(2) Å (6), 2,4223(12) Å (7); $\text{Au}-\text{I}$ 2,609(3), 2,598(3) Å (5), $\text{Au}-\text{C}$ – 1,981(7) Å (3), 1,996(7), 2,006(8) Å (5), 1,978(12), 2,001(13) Å (6), 2,040(15) (7). Структурная организация в кристаллах 3, 5–7 обусловлена нековалентными взаимодействиями различной природы: $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ 2,55–2,74 Å (3, 5–7), $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ 2,03 Å, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 2,52 Å, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{Au}$ 2,88–2,93 Å (3), $\text{Au}-\text{I}\cdots\text{I}-\text{Au}$ 3,925(4) Å (5), $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{Au}$ 2,91 Å (6).

Ключевые слова: дигалогендицианоаурат калия, галогениды тетраорганилфосфония, хлорид тетрафенилстибония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В последнее время для координационных соединений переходных металлов с цианолигандами открыт ряд практически важных свойств, таких как люминесценция [1–6], магнетизм [6–13], пористость [14], отрицательный коэффициент термического расширения [15, 16], вапохромизм [1, 3, 17–20], двойное лучепреломление [21–28]. Модификация комплексов путем изменения либо внедрения других, отличных от цианидных, лигандов позволяет регулировать их свойства. Так, установлено, что свойство двойного лучепреломления сильнее проявляется в случае дибромдицианоауратных анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ в сравнении с дицианоауратными $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, по мнению авторов, из-за межйонных галоген-галогенных взаимодействий $\text{Br}\cdots\text{Br}$ и поляризации связей $\text{Au}-\text{Br}$ [21].

В настоящей работе описан синтез ряда новых дигалогендицианоауратных комплексов с тетраорганилфосфониевыми и тетрафенилстибониевыми катионами $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (1), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{Me}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (2), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (3), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (4), $[\text{CH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (5), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (6) и $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (7). Для комплексов 3, 5–7 приведены результаты рентгеноструктурного исследования.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (1). К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 5 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 47 мг (0,28 ммоль) бромид тетраметилфосфония. Образовавшийся желтый осадок фильтровали, промывали два раза водой порциями по 5 мл, сушили и навеску массой 50 мг перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получили 48 мг (97 %) кристаллов желтого цвета комплекса (1) с т. разл. 142 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2999, 2922, 2172, 1427, 1300, 982, 775, 455, 428.

Химия элементоорганических соединений

По аналогичной методике с использованием соответствующих дигалогендицианоауратов калия и галогенидов трифенилорганилфосфония получали комплексы **2–6**, а также взаимодействием хлорида тетрафенилстибония с дихлородицианоауратом калия комплекс **7**.

[Ph₃P(CH₂)₆Me][Au(CN)₂Cl₂] (2) – неокрашенные кристаллы, выход 91 %, т. пл. 102 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3063, 2930, 2868, 2849, 2359, 1825, 1587, 1483, 1460, 1439, 1339, 1317, 1192, 1169, 1113, 995, 930, 750, 721, 691, 532, 511, 494, 451, 430.

[Ph₃PCH₂CH₂C(O)OH][Au(CN)₂Cl₂·2H₂O (3) – кристаллы светло-желтого цвета, выход 52 %, т. пл. 156 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3094, 3059, 2961, 2916, 1742, 1587, 1485, 1439, 1418, 1396, 1339, 1315, 1236, 1171, 1113, 1042, 997, 895, 799, 746, 725, 689, 527, 505, 430.

[Ph₃PCH₂CN][Au(CN)₂Br₂] (4) – кристаллы желтого цвета, выход 72 %, т. пл. 116 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3059, 2920, 2878, 2251, 2145, 1585, 1481, 1439, 1385, 1337, 1315, 1240, 1182, 1163, 1113, 1070, 995, 829, 745, 721, 687, 548, 498, 447, 424.

[Ph₃PCH₂CN][Au(CN)₂I₂] (5) – кристаллы красно-коричневого цвета, выход 53 %, т. пл. 142 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3061, 2914, 2866, 2156, 1585, 1483, 1437, 1385, 1319, 1248, 1186, 1163, 1111, 997, 842, 741, 719, 687, 548, 501, 496, 444.

[Ph₃PCH=CHPPh₃][Au(CN)₂Cl₂] (6) – кристаллы желтого цвета, выход 84 %, т. разл. 191 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3053, 3017, 2361, 2344, 2332, 1587, 1576, 1481, 1437, 1333, 1314, 1190, 1109, 997, 959, 932, 775, 741, 725, 685, 525, 486, 449, 428.

[Ph₄Sb][Au(CN)₂Cl₂] (7) – кристаллы желтого цвета, выход 91 %, т. пл. 116 °С. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3055, 2359, 2332, 2147, 1479, 1435, 1335, 1069, 1020, 995, 731, 687, 457, 444, 419.

ИК-спектры соединений **1–7** 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, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [29]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [30] и OLEX2 [31]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). 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 **3, 5–7**

Параметр	3	5	6	7
Формула	C ₂₂ H ₂₄ NO ₄ PClAu	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ PI ₂ Au	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ PCl ₂ Au	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ Cl ₂ SbAu
<i>M</i>	629,81	805,12	595,19	750,06
<i>T</i> , К	293,15	293,15	293,15	293,15
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	14,731(7)	8,638(9)	11,435(5)	17,853(7)
<i>b</i> , Å	19,543(9)	12,416(13)	14,593(12)	8,170(4)
<i>c</i> , Å	17,162(12)	12,869(14)	13,619(6)	18,548(9)
α , град.	90,00	66,75(4)	90,00	90,00
β , град.	94,96(3)	83,74(6)	107,459(14)	94,471(18)
γ , град.	90,00	70,69(5)	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	4922(5)	1196(2)	2168(2)	2697(2)
<i>Z</i>	8	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,700	2,235	1,824	1,847
μ , мм ⁻¹	6,177	8,808	7,115	6,648
<i>F</i> (000)	2448,0	740,0	1136,0	1416,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,52 × 0,3 × 0,19)	обломок (0,63 × 0,46 × 0,19)	обломок (0,65 × 0,31 × 0,21)	обломок (0,34 × 0,29 × 0,12)

Окончание табл. 1

Параметр	3	5	6	7
Область сбора данных по θ , град.	6,08–59,14	6–82,72	6,22–72,76	5,98–70,18
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20$, $-27 \leq k \leq 27$, $-23 \leq l \leq 23$	$-15 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 22$, $-23 \leq l \leq 23$	$-19 \leq h \leq 18$, $-24 \leq k \leq 24$, $-22 \leq l \leq 22$	$-28 \leq h \leq 28$, $-13 \leq k \leq 13$, $-30 \leq l \leq 29$
Измерено отражений	69321	91207	74481	49825
Независимых отражений	6870	14470	10486	5927
R_{int}	0,0471	0,0641	0,0689	0,0517
Переменных уточнения	274	265	244	147
GOOF	1,075	1,084	1,032	1,326
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0447$, $wR_2 = 0,1217$	$R_1 = 0,0824$, $wR_2 = 0,1341$	$R_1 = 0,0966$, $wR_2 = 0,2886$	$R_1 = 0,1079$, $wR_2 = 0,3248$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0546$, $wR_2 = 0,1304$	$R_1 = 0,1492$, $wR_2 = 0,1589$	$R_1 = 0,1372$, $wR_2 = 0,3243$	$R_1 = 0,1562$, $wR_2 = 0,3593$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-2,32/1,95	-2,86/2,53	-6,23/8,30	-3,09/9,42

Таблица 2

Длины связей и валентные углы для структур 3, 5–7

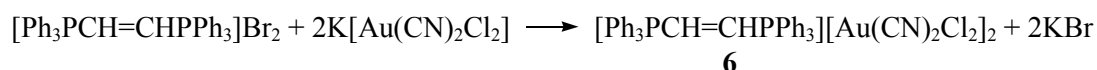
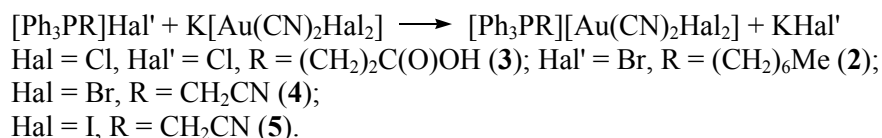
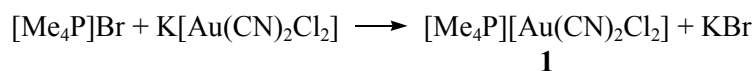
Связь d , Å		Угол ω , °	
3			
Au(1)Cl(1)	2,328(3)	C(10)Au(1)Cl(1)	90,3(3)
Au(1)C(10)	1,981(7)	C(1)P(1)C(11)	107,5(2)
P(1)C(1)	1,788(5)	C(1)P(1)C(7)	108,0
P(1)C(11)	1,794(6)	C(1)P(1)C(21)	111,5(3)
P(1)C(7)	1,807(5)	C(11)P(1)C(7)	111,8(3)
P(1)C(21)	1,795(6)	C(11)P(1)C(21)	109,0(3)
		C(21)P(1)C(7)	109,0(3)
5			
Au(1)–I(1a)	2,609(3)	I(1)Au(1)I(1a)	180,0
Au(1)–I(1)	2,609(3)	C(9a)Au(1)I(1)	89,9(2)
Au(1)–C(9a)	1,996(7)	C(9)Au(1)I(1)	90,1(2)
Au(1)–C(9)	1,996(7)	C(9a)Au(1)I(1a)	90,1(2)
Au(2)–I(2)	2,598(3)	C(9)Au(1)I(1a)	89,9(2)
Au(2)–I(2b)	2,598(3)	C(9a)Au(1)C(9)	180,0
Au(2)–C(10)	2,006(8)	I(2b)Au(2)I(2)	180,000(1)
Au(2)–C(10a)	2,006(8)	C(10)Au(2)I(2)	89,1(2)
P(1)–C(21)	1,780(6)	C(10)Au(2)I(2b)	90,9(2)
P(1)–C(1)	1,765(6)	C(10b)Au(2)I(2)	90,9(2)
P(1)–C(11)	1,776(6)	C(10b)Au(2)I(2b)	89,1(2)
P(1)–C(7)	1,821(6)	C(10)Au(2)C(10b)	179,999(1)
N(3)–C(8)	1,131(9)	C(21)P(1)C(7)	110,3(3)
N(1)–C(9)	1,131(9)	C(1)P(1)C(21)	109,3(3)
N(2)–C(10)	1,120(10)	C(1)P(1)C(11)	109,7(3)
Преобразования симметрии: a) $1-X, -Y, 1-Z$; b) $1-X, 2-Y, -Z$			
6			
Au(1)–Cl(1)	2,393(2)	Cl(1)Au(1)Cl(2)	179,36(6)
Au(1)–Cl(2)	2,411(2)	C(8)Au(1)Cl(1)	89,8(3)
Au(1)–C(8)	2,001(13)	C(8)Au(1)Cl(2)	90,2(3)
Au(1)–C(9)	1,978(12)	C(9)Au(1)Cl(1)	92,0(4)

Связь d , Å		Угол ω , °	
P(1)–C(7)	1,810(8)	C(9)Au(1)Cl(2)	88,1(4)
P(1)–C(11)	1,806(10)	C(9)Au(1)C(8)	176,3(5)
P(1)–C(1)	1,790(9)	C(11)P(1)C(7)	106,7(4)
P(1)–C(21)	1,781(8)	C(1)P(1)C(7)	110,9(4)
C(7)–C(7a)	1,342(17)	C(1)P(1)C(11)	111,8(4)
N(1)–C(8)	1,135(16)	C(21)P(1)C(7)	110,1(4)
N(2)–C(9)	1,186(16)	C(21)P(1)C(11)	107,6(5)
		C(21)P(1)C(1)	109,5(4)
Преобразования симметрии: а) 1–X,1–Y,1–Z			
7			
Au(1)–Cl(1)	2,4223(18)	Cl(1a)Au(1)Cl(1)	180,0
Au(1)–Cl(1a)	2,4223(18)	C(7)Au(1)Cl(1)	90,0(4)
Au(1)–C(7a)	2,040(15)	C(7a)Au(1)Cl(1a)	90,0(4)
Au(1)–C(7)	2,040(15)	C(7)Au(1)Cl(1a)	90,0(4)
Sb(1)–C(11b)	2,121(12)	C(7a)Au(1)Cl(1)	90,0(4)
Sb(1)–C(11)	2,121(11)	C(7)Au(1)C(7a)	179,999(2)
Sb(1)–C(1b)	2,070(11)	C(11b)Sb(1)Cl(1)	100,5(7)
Sb(1)–C(1)	2,070(11)	C(1b)Sb(1)C(11)	108,2(4)
N(1)–C(7)	1,07(2)	C(1b)Sb(1)C(11b)	114,6(5)
		C(1)Sb(1)C(11b)	108,2(4)
		C(1)Sb(1)C(11)	114,6(5)
		C(1b)Sb(1)C(1)	110,5(6)
Преобразования симметрии: а) 1/2–X,5/2–Y,1–Z; б) 1–X,+Y,3/2–Z			

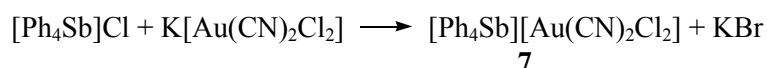
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1963507 (3), 1957186 (5), 1957184 (6), 1912896 (7); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

В продолжение исследования синтеза комплексов золота [32–34], в том числе с дигалогендицианоауратными анионами [15, 16, 20, 21, 34–39], получено семь неизвестных ранее дигалогендицианоауратных ионных комплексов с тетраорганилфосфониевыми и тетрафенилстибониевыми катионами: $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (1), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{Me}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (2), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (3), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (4), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (5), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (6) и $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (7). Комплексы 1–6 синтезировали взаимодействием водных растворов дихлоро-, дибромо- или диiodодицианоаурата калия с водными растворами галогенидов тетраорганилфосфония с последующей перекристаллизацией высушенного осадка из ацетонитрила:



Комплекс 7 получен по реакции дихлородицианоаурата калия с хлоридом тетрафенилстибония:



По данным РСА, комплексы **3**, **5**–**7** состоят из тетраэдрических трифенилорганилфосфониевых или тетрафенилстибониевых катионов и плоскоквадратных моноядерных дигалогенодицианоаурат-анионов (рис. 1–4).

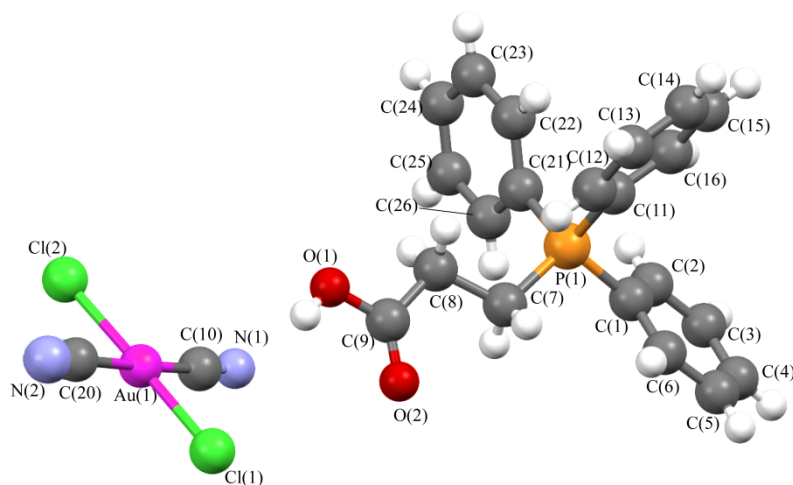


Рис. 1. Строение комплекса **3**

В катионах **3**, **5** и **6** углы CPC изменяются в интервале $107,5(2)$ – $111,8(3)^\circ$, $106,0(3)$ – $111,5(3)^\circ$ и $106,7(4)$ – $111,8(4)^\circ$ соответственно; длины связей P–C ($1,788(5)$ – $1,807(5)$ Å (**3**), $1,765(6)$ – $1,821(6)$ Å (**5**) и $1,781(8)$ – $1,810(8)$ Å (**6**)) меньше суммы ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода ($1,88$ Å [40]). Углы CSbC в катионе **7** изменяются в интервале $100,5(7)$ – $114,6(5)^\circ$; расстояния Sb–C ($2,070(11)$ – $2,121(12)$ Å) практически совпадают с суммой ковалентных радиусов сурьмы и углерода ($2,12$ Å [40]).

В centrosymmetric плоскочватратных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}]^-$ *транс*-углы HalAuHal и SAuC близки к 180° ; *цис*-углы SAuHal изменяются в интервале $88,05$ – $92,48^\circ$. В кристалле комплекса **5** присутствует два типа кристаллографически независимых анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}]^-$ с близкими геометрическими параметрами. Длины связей Au–Cl ($2,328(3)$ Å (**3**), $2,393(2)$, $2,411(2)$ Å (**6**), $2,4223(12)$ Å (**7**) и Au–I $2,609(3)$, $2,598(3)$ Å (**5**)) близки или меньше сумм ковалентных радиусов атомов золота и соответствующего галогена (Au–Cl $2,38$ Å, Au–I $2,75$ Å [40]). Длины связей Au–C ($1,981(7)$ Å (**3**), $1,996(7)$, $2,006(8)$ Å (**5**), $1,978(12)$, $2,001(13)$ Å (**6**), $2,040(15)$ (**7**)) меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и углерода ($2,05$ Å [40]).

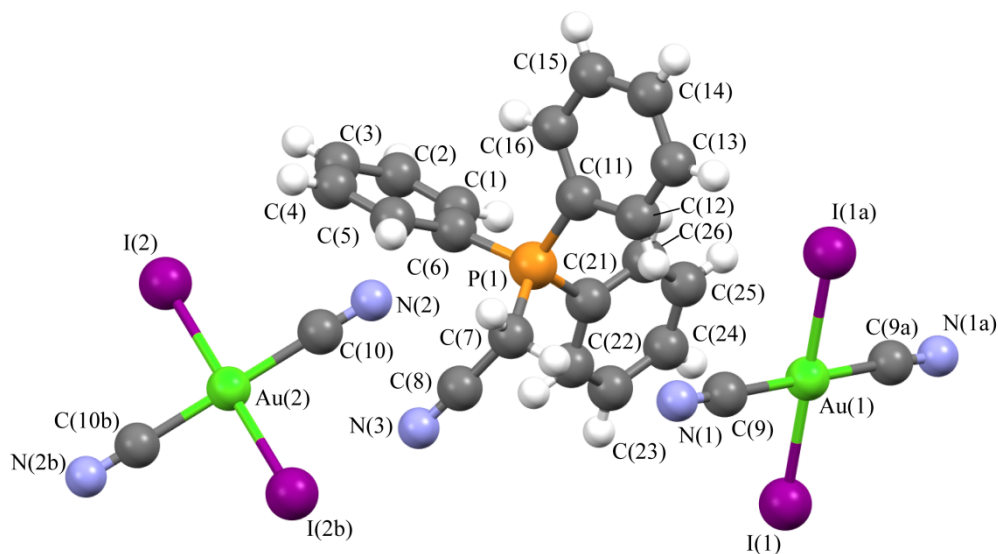


Рис. 2. Строение комплекса **5**

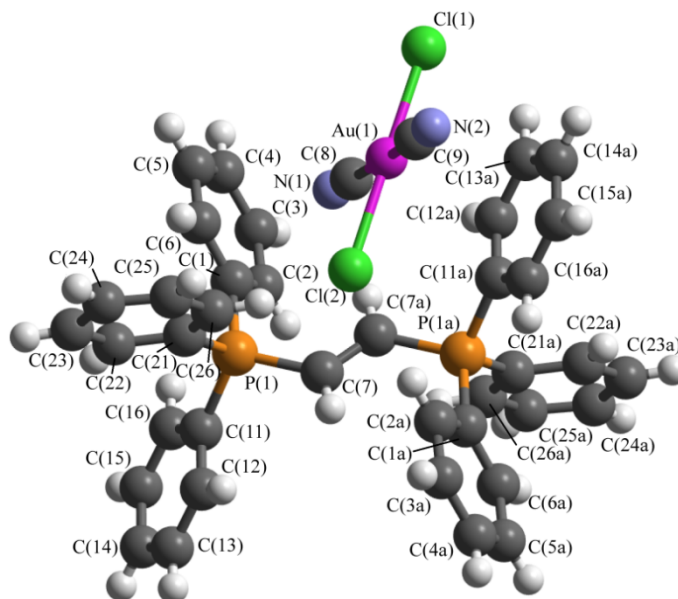


Рис. 3. Строение комплекса 6

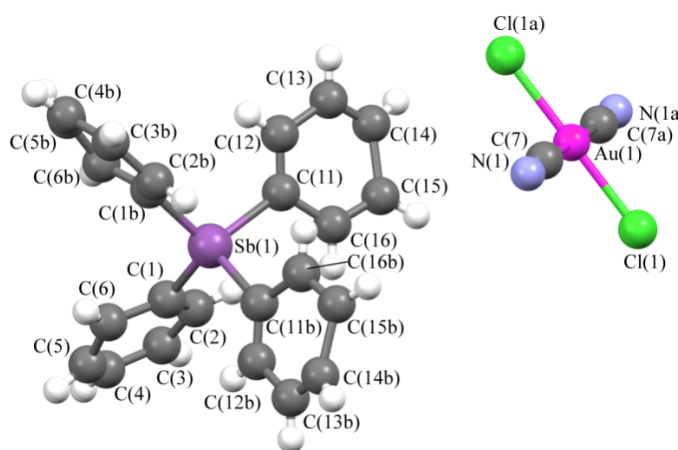


Рис. 4. Строение комплекса 7

В кристаллах соединений **3**, **5–7** присутствуют межмолекулярные контакты C–H...N≡C (2,55–2,74 Å), близкие к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота (2,65 Å [41]). В кристалле **3** также наблюдаются контакты O–H...N≡C (2,03 Å) и C–H...O=C (2,52 Å). Кроме того, в кристаллах некоторых комплексов присутствуют контакты C–H...Cl–Au (2,88–2,93 Å (**3**), 2,91 Å (**6**)), близкие к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и хлора (H...Cl 2,85 Å [41]). В кристалле же комплекса **5** обнаружены галоген-галогенные Au–I...I–Au контакты первого типа [42] (расстояния I...I 3,925(4) Å не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода 4,05 Å [41]).

Выводы

Таким образом, взаимодействием галогенидов тетраорганилфосфония и тетрафенилстибония с дихлоро-, дибромо- и диiodодидицианоауратом калия синтезирован ряд новых дигалогендидицианоауратных комплексов: $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{Me}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**3**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (**4**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]$ (**5**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (**6**) и $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**7**), из которых комплексы **3**, **5–7** были структурно охарактеризованы.

Благодарности

Выражаем признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **3**, **5–7**.

Литература

1. 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.
2. Photophysical Investigation of Silver/Gold Dicyanometallates and Tetramethylammonium Networks. An Experimental and Theoretical Investigation / A.D. Nicholas, R.M. Bullard, R.D. Pike et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – № 7. – P. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
3. Ovens, J.S. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{I}}$ Coordination Polymer with Thioether Ligands / J.S. Ovens, P.R. Christensen, D.B. Leznoff // *Chem. – A Eur. J.* – 2016. – V. 22, № 24. – P. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
4. 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, № 14. – P. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.
5. Cyanide-Assembled d^{10} Coordination Polymers and Cycles: Excited State Metallophilic Modulation of Solid-State Luminescence / A. Belyaev, T. Eskelinen, T.M. Dau et al. // *Chem. – A Eur. J.* – 2017. – V. 24, № 6. – P. 1404–1415. DOI: 10.1002/chem.201704642.
6. Effect of Noble Metals on Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in the Cyanido-Bridged Ln–Ag and Ln–Au (Ln = Dy, Yb, Er) Complexes / K. Kumar, O. Stefańczyk, S. Chorazy et al. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, № 9. – P. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
7. 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, № 19. – P. 10311–10316. DOI: 10.1021/ic301361h.
8. Synergistic photomagnetic effects in coordination polymer heterostructure particles of Hofmann-like $\text{Fe}(\text{4-phenylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.4}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / C.R. Gros, M.K. Peparah, A.C. Felts et al. // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, № 42. – P. 16624–16634. DOI: 10.1039/c6dt02353c.
9. 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, № 26. – P. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
10. 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.
11. 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, № 29. – P. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
12. Lefebvre, J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D [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.
13. 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.
14. Single-crystal X-ray Diffraction Studies on Structural Transformations of Porous Coordination Polymers / J.-P. Zhang, P.-Q. Liao, H.-L. Zhou et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, № 16. – P. 5789–5814. DOI: 10.1039/c4cs00129j.
15. Ovens, J.S. Thermal Expansion Behavior of $\text{M}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$ -Based Coordination Polymers (M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br) / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, № 13. – P. 7332–7343. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
16. Ovens, J.S. Probing Halogen...Halogen Interactions via Thermal Expansion Analysis / J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Cryst. Eng. Comm.* – 2018. – V. 20, № 13. – P. 1769–1773. DOI: 10.1039/c7ce02167d.
17. 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.

18. Vapochromic Behaviour of $M[Au(CN)_2]_2$ – 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.
19. Varju, B.R. Mixed Cu(I)/Au(I) Coordination Polymers as Reversible Turn-on Vapoluminescent Sensors for Volatile Thioethers / B.R. Varju, J.S. Ovens, D.B. Leznoff // *Chem. Comm.* – 2017. – V. 53, № 48. – P. 6500–6503. DOI: 10.1039/c7cc03428h.
20. 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.
21. The Use of Polarizable $[AuX_2(CN)_2]^-$ ($X = Br, I$) 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.
22. Guan, D. Emissive and birefringent $Hg(CN)_2$ -based coordination polymer materials with very distorted coordination geometries / D. Guan, J.R. Thompson, D.B. Leznoff // *Can. J. Chem.* – 2018. – V. 96, № 2. – P. 226–234. DOI: 10.1139/cjc-2017-0589.
23. 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.
24. Thompson, J.R. Birefringent, Emissive Cyanometallate-Based Coordination Polymer Materials Containing Group(II) Metal-Terpyridine Building Blocks / J.R. Thompson, K.A.S. Goodman-Rendall, D.B. Leznoff // *Polyhedron*. – 2016. – V. 108. – P. 93–99. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
25. 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.
26. Birefringent, Emissive Coordination Polymers Incorporating *Bis*(benzimidazole)pyridine as an Anisotropic Building Block / J.R. Thompson, R.J. Roberts, V.E. Williams et al. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – V. 15, № 45. – P. 9387–9393. DOI: 10.1039/c3ce41556b.
27. Thompson, J.R. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers / J.R. Thompson, M.J. Katz, V.E. Williams // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, № 13. – P. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
28. Assembly and Dichroism of a Four-Component Halogen-Bonded Metal–Organic Cocrystal Salt Solvate Involving Dicyanoaurate(I) Acceptors / J.-C. Christopherson, K.P. Potts, O.S. Bushuev et al. // *Faraday Discuss.* – 2017. – № 203. – P. 441–457. DOI: 10.1039/c7fd00114b.
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. 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.
31. 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.
32. 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. Сенчурин, А.П. Пакушина и др. // *Журн. неорган. химии*. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.
33. 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. Сенчурин // *Журн. неорган. химии*. – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1045.
34. Сенчурин, В.С. Комплексы золота $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Hal_2]$ ($Hal = Cl, Br$). Синтез и строение / В.С. Сенчурин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 50–58. DOI: 10.14529/chem190306.
35. 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.
36. 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) Ob-

tained 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.

37. Ovens, J.S. Targeting $[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]^-$ 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.

38. 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. – V. 41. – P. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.

39. 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.

40. 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.

41. 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.

42. Sakurai, T. A Nuclear Quadrupole Resonance and X-ray Study of the Crystal Structure of 2,5-Dichloroaniline / T. Sakurai, M. Sundaralingam, G.A. Jeffrey // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V. 16, № 5. – P. 354–363. DOI: 10.1107/S0365110X63000979.

Шевченко Дмитрий Павлович – студент, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Shepher56@gmail.com.

Хабина Анастасия Евгеньевна – студент, химический факультет, институт естественных и точных наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: khabina.nastya@mail.ru.

Сенчуриин 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 16 ноября 2019 г.

DOI: 10.14529/chem200103

SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURE OF NOVEL DIHALOGENODICYANOAUROATE COMPLEXES

D.P. Shevchenko, Shepher56@gmail.com

A.E. Khabina, khabina.nastya@mail.ru

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of tetraorganylphosphonium halides with potassium dichloro-, dibromo- and diiododicyanoaurate in water followed by recrystallization from acetonitrile has been used to synthesize gold(III) ionic complexes $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, R = $(\text{CH}_2)_6\text{Me}$ (**2**), $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (**3**); Hal = Br, R = CH_2CN (**4**); Hal = I, R = CH_2CN (**5**)) and $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2$ (**6**). In a similar way complex $[\text{Ph}_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (**7**) has been obtained by the interaction of tetraphenylantimony chloride with potassium dichlorodicyanoaurate. Complexes **3**, **5–7** have been structurally characterized by the X-ray analysis method. According to the X-ray data phosphorus and antimony atoms in crystals **3**, **5–7** have a slightly

distorted tetrahedral coordination (the CPC bond angles are 107.5(2)–111.8(3)° (**3**), 106.0(3)–111.5(3)° (**5**), 106.7(4)–111.8(4)° (**6**), the CSbC bond angles are 100.5(7)–114.6(5)° (**7**); the P–C bond lengths are 1.788(5)–1.807(5) Å (**3**), 1.765(6)–1.821(6) Å (**5**), 1.781(8)–1.810(8) Å (**6**); the Sb–C bond lengths are 2.070(11)–2.121(12) Å (**7**). Gold atoms in $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$ anions have a slightly distorted square planar coordination (the HalAuHal and CAuC *trans*-angles are quite close to 180°; the CAuHal *cis*-angles vary from 88.05° to 92.48°, the Au–Hal bond lengths are 2.328(3) Å (**3**), 2.393(2), 2.411(2) Å (**6**), 2.4223(12) Å (**7**) for Au–Cl and 2.609(3), 2.598(3) Å (**5**) for Au–I; the Au–C bond lengths are 1.981(7) Å (**3**), 1.996(7), 2.006(8) Å (**5**), 1.978(12), 2.001(13) Å (**6**), 2.040(15) Å (**7**). In crystal **5** two types of crystallographically independent centrosymmetric $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ anions are observed. The structural organization of complexes **3**, **5–7** is caused by the different noncovalent interactions: C–H...N≡C 2.55–2.74 Å (**3**, **5–7**), O–H...N≡C 2.03 Å, C–H...O=C 2.52 Å, C–H...Cl–Au 2.88–2.93 Å (**3**), Au–I...I–Au 3.925(4) Å (**5**), C–H...Cl–Au 2.91 Å (**6**).

Keywords: potassium dihalogenodicyanoaurate, tetraorganylphosphonium halides, tetraphenylstibonium chloride, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Katz M.J., Ramnial T., Yu H., Leznoff D. Polymorphism of $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ 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.
2. Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D., Patterson H.H. Photophysical Investigation of Silver/Gold Dicyanometallates and Tetramethylammonium Networks. An Experimental and Theoretical Investigation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, vol. 7, pp. 956–962. DOI: 10.1002/ejic.201801407.
3. Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{I}}$ Coordination Polymer with Thioether Ligands. *Chem. – A Eur. J.* 2016, vol. 22, no. 24, pp. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
4. 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.
5. Belyaev A., Eskelinen T., Dau T.M., Ershova Y.Y., Tunik S.P., Melnikov A.S., Hirva P., Koshevoy I.O. Cyanide-Assembled d^{10} Coordination Polymers and Cycles: Excited State Metallophilic Modulation of Solid-State Luminescence. *Chem. – A Eur. J.* 2017, vol. 24, no. 6, pp. 1404–1415. DOI: 10.1002/chem.201704642.
6. Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S., Nakabayashi K., Sieklucka B., Ohkoshi S. Effect of Noble Metals on Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in the Cyanido-Bridged Ln–Ag and Ln–Au (Ln = Dy, Yb, Er) Complexes. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 9, pp. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
7. 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.
8. Gros C.R., Pehrah M.K., Felts A.C., Brinzari T.V., Risset O.N., Cain J.M., Ferreira C.F., Meisel M.W., Talham D.R. Synergistic Photomagnetic Effects in Coordination Polymer Heterostructure Particles of Hofmann-like $\text{Fe}(4\text{-phenylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.4}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, no. 42, pp. 16624–16634. DOI: 10.1039/c6dt02353c.
9. 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 $\text{M}(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (M = Cu, Ni). *Chem.–Eur. J.*, 2006, vol. 12, no. 26, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
10. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S., Pacradouni V., Kaiser C., Sonier J.E., Leznoff D.B. 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. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
11. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V., Sabok-Sayr S.A., Sonier J.E., Leznoff D.B. 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. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 29 pp. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.

12. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D [cation]₃[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.
13. 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.
14. Zhang J.-P., Liao P.-Q., Zhou H.-L., Lin R.-B., Chen X.-M. Single-crystal X-ray Diffraction Studies on Structural Transformations of Porous Coordination Polymers. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, no. 16, pp. 5789–5814. DOI: 10.1039/c4cs00129j.
15. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermal Expansion Behavior of M[AuX₂(CN)₂]-Based Coordination Polymers (M = Ag, Cu; X = CN, Cl, Br). *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 13, pp. 7332–7343. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b03153.
16. Ovens J.S., Leznoff D.B. Probing Halogen···Halogen Interactions via Thermal Expansion Analysis. *CrystEngComm*, 2018, vol. 20, no. 13, pp. 1769–1773. DOI: 10.1039/c7ce02167d.
17. 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.
18. 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.
19. Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B. Mixed Cu(I)/Au(I) Coordination Polymers as Reversible Turn-on Vapoluminescent Sensors for Volatile Thioethers. *Chem. Comm.*, 2017, vol. 53, no. 48, pp. 6500–6503. DOI: 10.1039/c7cc03428h.
20. Ovens J.S., Leznoff D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic Cu[AuX₂(CN)₂]₂ (X = Cl, Br) Coordination Polymer Materials. *Chem. Mater.* 2015, vol. 27, no. 5, pp. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
21. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable [AuX₂(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.
22. Guan D., Thompson J.R., Leznoff D.B. Emissive and Birefringent Hg(CN)₂-based Coordination Polymer Materials with Very Distorted Coordination Geometries. *Can. J. Chem.*, 2018, vol. 96, no. 2, pp. 226–234. DOI: 10.1139/cjc-2017-0589.
23. 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.
24. Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B. Birefringent, Emissive Cyanometalate-based Coordination Polymer Materials Containing Group(II) Metal-terpyridine Building Blocks. *Polyhedron*. 2016, no. 108, pp. 93–99. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
25. 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.
26. Thompson J.R., Roberts R.J., Williams V.E., Leznoff D.B. Birefringent, Emissive Coordination Polymers Incorporating *Bis*(benzimidazole)pyridine as an Anisotropic Building Block. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, vol. 15, no. 45, pp. 9387–9393. DOI: 10.1039/c3ce41556b.
27. Thompson J.R., Katz M.J., Williams V.E., Leznoff D.B. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2015, vol. 54, no. 13, pp. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.
28. Christopherson J.-C., Potts K.P., Bushuyev O.S., Topić F., Huskić I., Rissanen K., Barret C.J., Frišćić T. Assembly and Dichroism of a Four-component Halogen-bonded Metal-organic Cocrystal Salt Solvate Involving Dicyanoaurate(I) Acceptors. *Faraday Discuss.* 2017, vol. 203, pp. 441–457. DOI: 10.1039/c7fd00114b.
29. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. 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.

31. 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.
32. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Fastovets O.A. Synthesis and Structure of Gold and Copper Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2^+[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 1415–1420. DOI: 10.1134/S0036023610090135.
33. 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. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 8, pp. 942–946. DOI: 10.1134/S0036023615080173.
34. Senchurin V.S. Gold Complexes $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, 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.
35. 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.
36. 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 $[\text{Au}(\text{phen})(\text{CN})\{(\text{CN})_{0.82}\text{Br}_{0.18}\}] \cdot 0.5\text{trans}-[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2] \cdot 0.5\text{Br} \cdot \text{phen}$ (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. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, pp. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.
37. 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.
38. 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, vol. 41, pp. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.
39. 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.
40. 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.
41. 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.
42. Sakurai T., Sundaralingam M., Jeffrey G.A. A Nuclear Quadrupole Resonance and X-ray Study of the Crystal Structure of 2,5-Dichloroaniline. *Acta Crystallogr.* 1963, vol. 16, no. 5, pp. 354–363. DOI: 10.1107/S0365110X63000979.

Received 16 November 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шевченко, Д.П. Синтез и строение новых дигалогендцианоауратных комплексов / Д.П. Шевченко, А.Е. Хабина, В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 23–34. DOI: 10.14529/chem200103

FOR CITATION

Shevchenko D.P., Khabina A.E., Senchurin V.S. Synthesis and Molecular Structure of Novel Dihalogendicyanoaurate Complexes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020, vol. 12, no. 1, pp. 23–34. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200103