

# Неорганическая химия

УДК 546.593+546.87+546.87+547.53.024+548.312.2

DOI: 10.14529/chem200204

## ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ $[\text{Ph}_3\text{PBu}-n][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ И $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ : СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

А.Е. Хабина, Д.П. Шевченко

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием бромида трифенил-*n*-бутилfosфония и хлорида трифенилметоксимилифосфония с дихлородицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией из этанола синтезированы новые ионные комплексы золота(III) **1** и **2** соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенном при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор,  $\text{MoK}_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , рафитовый монохроматор), кристаллов **1** [ $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PCl}_2\text{Au}$ ,  $M = 639,29$ ; сингония моноклинная, группа симметрии  $P2/c$ ; параметры ячейки:  $a = 17,790(10)$ ,  $b = 8,750(7)$ ,  $c = 16,295(9) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 95,984(16)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ;  $V = 2523(3) \text{ \AA}^3$ ; размер кристалла  $(0,51 \times 0,34 \times 0,26 \text{ mm}$ ; интервалы индексов отражений  $-24 \leq h \leq 23$ ,  $-12 \leq k \leq 11$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ ; всего отражений 90802; независимых отражений 6806;  $R_{int} = 0,0538$ ; GOOF 1,029;  $R_1 = 0,0722$ ,  $wR_2 = 0,2385$ ; остаточная электронная плотность  $-1,54/7,70 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ] и **2** [ $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PCl}_2\text{OAu}$ ,  $M = 627,24$ ; сингония триклиническая, группа симметрии  $P-1$ ; параметры ячейки:  $a = 8,251(7)$ ,  $b = 9,170(6)$ ,  $c = 16,479(13) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 77,85(3)^\circ$ ,  $\beta = 87,40(4)^\circ$ ,  $\gamma = 77,53(4)^\circ$ ;  $V = 1190,1(16) \text{ \AA}^3$ ; размер кристалла  $0,73 \times 0,46 \times 0,43 \text{ mm}$ ; интервалы индексов отражений  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; всего отражений 64367; независимых отражений 9150;  $R_{int} = 0,0495$ ; GOOF 1,031;  $R_1 = 0,0735$ ,  $wR_2 = 0,2304$ ; остаточная электронная плотность  $-3,87/4,52 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ] атомы фосфора имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы CPC 108,2(4)–110,6(5) $^\circ$  (**1**), 107,5(4)–112,1(4) $^\circ$  (**2**); длины связей P–C 1,794(9)–1,814(9)  $\text{\AA}$  (**1**), 1,786(8)–1,798(7)  $\text{\AA}$  (**2**)). Атомы золота в центросимметричных кристаллографически независимых анионах  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]^-$  имеют малоискаженную плоскоквадратную координацию (*транс*-углы ClAuCl и CAuC близки к  $180^\circ$ ; *цис*-углы CAuCl изменяются в интервале 86,2(5)–93,8(5) $^\circ$ ), длины связей Au–Cl составляют: 2,418(4)  $\text{\AA}$  и 2,396(2)  $\text{\AA}$  (**1**), 2,360(2)  $\text{\AA}$  и 2,405(3)  $\text{\AA}$  (**2**); Au–C – 2,002(14)  $\text{\AA}$  и 2,264(18)  $\text{\AA}$  (**1**), 1,992(11)  $\text{\AA}$  и 2,102(18)  $\text{\AA}$  (**2**). Структурная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями: C–H<sub>Bu</sub>…N≡C 2,62  $\text{\AA}$  (**1**), C–H<sub>Ph</sub>…N≡C 2,66–2,67  $\text{\AA}$  (**2**).

*Ключевые слова:* дихлородицианоаурат калия, галогениды тетраорганилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

Создание материалов на основе координационных полимеров в настоящее время является областью интенсивных исследований. Важное место среди таких полимеров занимают цианидные комплексы переходных металлов, в том числе и золота. Интерес к данному семейству комплексов вызван обилием различных практически применимых свойств, которые им можно придавать и модифицировать путём внедрения дополнительных лигандов или координационных центров. Среди таких свойств магнетизм [1–7], люминесценция [7–12], вапохромизм [11–16], двойное лучепреломление [17–24] и отрицательный коэффициент термического расширения [25, 26].

В настоящей работе описан синтез двух новых комплексов золота(III)  $[\text{Ph}_3\text{PBu}-n][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**1**) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (**2**), и приведены результаты исследования их строения методом РСА.

**Экспериментальная часть**

**Синтез  $[Ph_3PBu-n][Au(CN)_2Cl_2]$  (1).** К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 5 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 106 мг (0,28 ммоль) бромида трифенил-*n*-бутилфосфония. Образовавшийся желтый осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили, и навеску массой 61 мг перекристаллизовывали из этилового спирта. Получили 53 мг (87 %) кристаллов желтого цвета комплекса (1) с т. пл. 129,3 °C. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3057, 2936, 2872, 1587, 1487, 1435, 1339, 1319, 1192, 1161, 1111, 995, 895, 789, 748, 721, 690, 530, 509, 490, 449, 430.

**$[Ph_3PCH_2OMe][Au(CN)_2Cl_2]$  (2).** К раствору 100 мг (0,28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 5 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 100 мг (0,28 ммоль) хлорида метоксиметилфосфония. Образовавшийся желтый осадок фильтровали, дважды промывали водой порциями по 5 мл, сушили, и навеску массой 70 мг перекристаллизовывали из этилового спирта. Получили 64 мг (91 %) кристаллов светло-желтого цвета комплекса (2) с т. пл. 111,5 °C. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3059, 2937, 2829, 1585, 1483, 1439, 1414, 1339, 1317, 1188, 1115, 1101, 997, 872, 752, 721, 687, 532, 499, 453, 426.

**ИК-спектры** соединений 1, 2 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K $\alpha$ -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 [27]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [28] и OLEX2 [29]. 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 1, 2

Параметр	1	2
Формула	$C_{24}H_{24}N_2PCl_2Au$	$C_{22}H_{20}N_2PCl_2OAu$
$M$	639,29	627,24
$T, \text{ К}$	293,15	293,15
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2/c$	$P-1$
$a, \text{\AA}$	17,790(10)	8,251(7)
$b, \text{\AA}$	8,750(7)	9,170(6)
$c, \text{\AA}$	16,295(9)	16,479(13)
$\alpha, \text{град.}$	90,00	77,85(3)
$\beta, \text{град.}$	95,984(16)	87,40(4)
$\gamma, \text{град.}$	90,00	77,53(4)
$V, \text{\AA}^3$	2523(3)	1190,1(16)
$Z$	4	2
$\rho(\text{выч.}), \text{ г}/\text{см}^3$	1,683	1,750
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	6,120	6,487
$F(000)$	1240,0	604,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,51 × 0,34 × 0,26)	обломок (0,73 × 0,46 × 0,43)
Область сбора данных по $\theta$ , град.	5,66 – 58,44	5,66 – 66,7
Интервалы индексов отражений	$-24 \leq h \leq 23,$ $-12 \leq k \leq 11,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	90802	64367
Независимых отражений	6806	9150
$R_{int}$	0,0538	0,0495

# Неорганическая химия

Окончание табл. 1

Параметр	1	2
Переменных уточнения	274	266
GOOF	1,029	1,031
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0722$ , $wR_2 = 0,2385$	$R_1 = 0,0735$ , $wR_2 = 0,2304$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0895$ , $wR_2 = 0,2616$	$R_1 = 0,1019$ , $wR_2 = 0,2540$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$	-1,54/7,70	-3,87/4,52

Таблица 2

## Длины связей и валентные углы для структур 1, 2

Связь, $d$ , Å	Угол, $\omega$ , °		
1			
Au(1)–Cl(1)	2,3961(19)	Cl(11)Au(1)Cl(1)	176,65(9)
Au(1)–Cl(1a)	2,3962(19)	C(17)Au(1)C(17a)	178,2(7)
Au(1)–C(17)	2,002(14)	C(17)Au(1)Cl(1)	89,5(4)
Au(1)–C(17a)	2,002(14)	C(17)Au(1)Cl(1a)	90,5(4)
Au(2)–Cl(2)	2,418(4)	C(18)Au(2)C(18b)	179,999(2)
Au(2)–Cl(2b)	2,418(4)	Cl(2)Au(2)Cl(2a)	180,0
Au(2)–C(18)	2,264(18)	C(18)Au(2)Cl(2)	93,8(5)
Au(2)–C(18b)	2,264(18)	C(18)Au(2)Cl(2b)	86,2(5)
N(1)–C(17)	1,04(2)	C(11)P(1)C(1)	108,2(4)
N(2)–C(18)	0,40(2)	C(11)P(1)C(21)	108,6(4)
P(1)–C(11)	1,797(8)	C(7)P(1)C(11)	109,0(5)
P(1)–C(1)	1,814(9)	C(7)P(1)C(1)	110,6(4)
P(1)–C(7)	1,794(9)	C(7)P(1)C(21)	110,6(5)
P(1)–C(21)	1,807(10)	C(21)P(1)C(1)	109,9(4)
Преобразования симметрии: а) 1–X, +Y, 1/2–Z; б) –X, 1–Y, –Z			
2			
Au(1)–Cl(1)	2,405(3)	Cl(1)Au(1)Cl(1a)	180,0
Au(1)–Cl(1a)	2,405(3)	Cl(2)Au(2)Cl(2b)	179,999(2)
Au(1)–C(7)	2,102(18)	C(7)Au(1)Cl(1a)	88,9(6)
Au(1)–C(7a)	2,102(18)	C(7)Au(1)Cl(1)	91,1(6)
Au(2)–Cl(2b)	2,360(2)	C(7)Au(1)C(7a)	179,998(6)
Au(2)–Cl(2)	2,360(2)	C(8)Au(2)C(8b)	180,000(2)
Au(2)–C(8)	1,992(11)	C(8)Au(2)Cl(2)	90,0(3)
Au(2)–C(8b)	1,992(11)	C(8)Au(2)Cl(2b)	90,0(3)
P(1)–C(11)	1,798(7)	C(1)P(1)C(11)	108,3(3)
P(1)–C(1)	1,786(8)	C(1)P(1)C(21)	108,0(3)
P(1)–C(21)	1,789(8)	C(1)P(1)C(9)	112,1(4)
P(1)–C(9)	1,789(8)	C(21)P(1)C(11)	110,1(3)
N(2)–C(8)	1,085(14)	C(21)P(1)C(9)	107,5(4)
N(1)–C(7)	1,074(2)	C(9)P(1)C(11)	110,7(4)
Преобразования симметрии: а) 1–X, 1–Y, 2–Z; б) 2–X, 1–Y, 1–Z			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1965543 (1), 1965541 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## Обсуждение результатов

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению строения и свойств галогеноцианоауратных комплексов [16, 17, 25, 26, 30–38]. Нами синтезировано два неизвестных

ранее дихлородицианоауратных комплекса с трифенил-*n*-бутил- и трифенилметоксиметилфосфониевыми катионами:  $[Ph_3PBu-n][Au(CN)_2Cl_2]$  (**1**) и  $[Ph_3PCH_2OMe][Au(CN)_2Cl_2]$  (**2**).

Указанные соединения получены взаимодействием дихлородицианоаурата калия с галогенидами трифенилорганилфосфония в воде, с последующей перекристаллизацией осадка из этилового спирта:



Полученные комплексы представляют собой кристаллические, устойчивые на воздухе вещества с четко определенной температурой плавления.

По данным РСА соединения **1** и **2** состоят из малоискаженных тетраэдрических трифенилорганилфосфониевых катионов и пар кристаллографически независимых плоскоквадратных моноядерных дихлородицианоауратных анионов (рис. 1, 2).

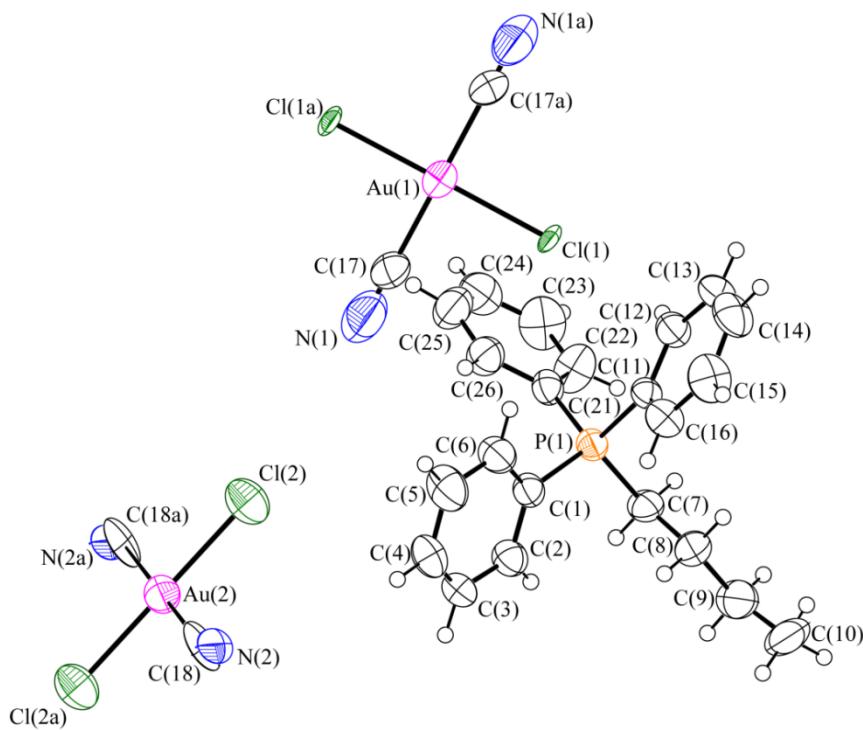
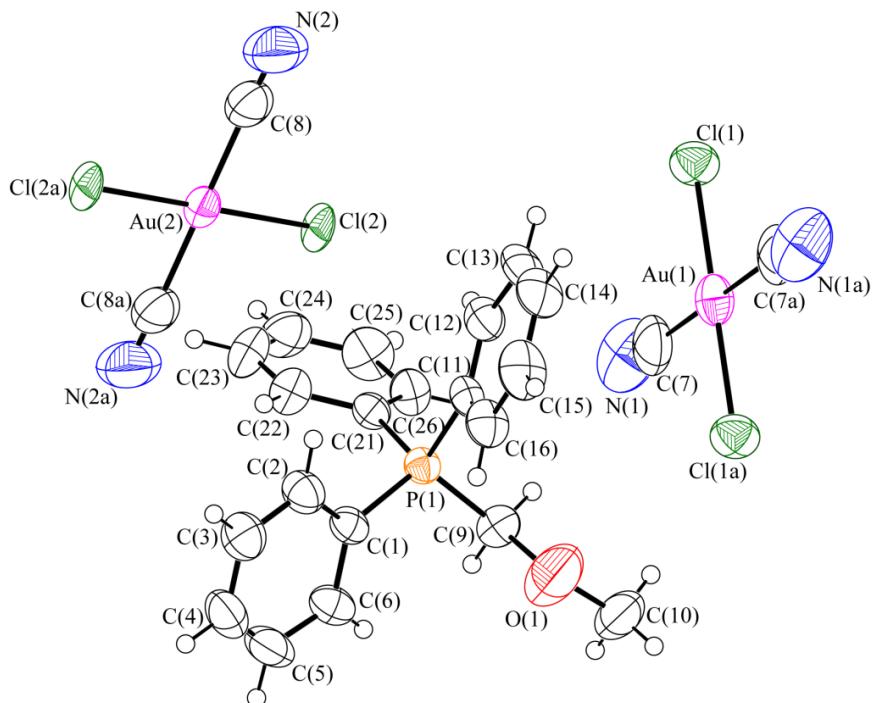


Рис. 1. Строение комплекса  $[Ph_3PBu-n][Au(CN)_2Cl_2]$  (**1**)

Углы СРС в катионах **1** и **2** изменяются в интервалах  $108,2(4)$ – $110,6(5)^\circ$  и  $107,5(4)$ – $112,1(4)^\circ$  соответственно; длины связей Р–С ( $1,794(9)$ – $1,814(9)$  Å (**1**),  $1,786(8)$ – $1,798(7)$  Å (**2**)) меньше суммы ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода ( $1,88$  Å) [39].

*Транс*-углы ClAuCl и CAuC в анионах  $[Au(CN)_2Hal_2]^-$  изменяются в интервалах  $176,65(9)$ – $180^\circ$  и  $179,998(6)$ – $180,000(2)^\circ$  соответственно; *цик*-углы CAuCl принимают значения от  $86,2(5)$  до  $93,8(5)^\circ$ . Средние длины связей Au–Cl ( $2,407(3)$  Å (**1**),  $2,383(3)$  Å (**2**)) и Au–С ( $2,133(16)$  Å (**1**),  $2,047(15)$  Å (**2**)) близки к суммам ковалентных радиусов атомов золота и углерода ( $2,38$  Å) и золота и азота ( $2,05$  Å) соответственно [39].

Структурная организация в кристаллах **1** и **2** обусловлена слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями С–Н<sub>Bu</sub>···N≡С  $2,62$  Å (**1**) и С–Н<sub>Ph</sub>···N≡С  $2,66$ – $2,67$  Å (**2**). Длины данных контактов близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота ( $2,65$  Å) [40].



**Рис. 2. Строение комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (2)**

### Выводы

Таким образом, взаимодействием дихлородицианоаурата калия с бромидом трифенил-*n*-бутилfosфония и хлоридом трифенилметоксиметилfosфония в воде были получены и структурно охарактеризованы новые дихлородицианоауратные комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PBu}-n][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (1) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (2).

### Благодарности

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

### Литература

1. Lefebvre, J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of 2-D and 3-D [cation] $\{\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3\}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) 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.
2. 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  $\text{K}_{0.4}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.8}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  / C.R. Gros, M.K. Peprah, A.C. Felts et al. // Dalton Trans. – 2016. – V. 45, № 42. – P. 16624–16634. DOI: 10.1039/c6dt02353c.
3. 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.
4. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural  $\text{M}(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and  $\mu\text{SR}$  Studies / J. Lefebvre, P. Tyagi, S. Trudel et al. // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48, № 1. – P. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
5. Magnetic Properties of Isostructural  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ -Based Coordination Polymers ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) by SQUID and  $\mu\text{SR}$  Studies / A.R. Geisheimer, W. Huang, V. Pacradouni et al. // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, № 29. – P. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.

6. A New Basic Motif in Cyanometallate Coordination Polymers: Structure and Magnetic Behavior of  $M(\mu-OH_2)_2[Au(CN)_2]_2$  ( $M = Cu, Ni$ ) / J. Lefebvre, F. Callaghan, M.J. Katz et al. // Chem. Eur. J. – 2006. – V. 12, № 26. – P. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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. Eur. J. – 2017. – V. 24, № 6. – P. 1404–1415. DOI: 10.1002/chem.201704642.
11. Polymorphism of  $Zn[Au(CN)_2]_2$  and Its Luminescent Sensory Response to  $NH_3$  Vapor / M.J. Katz, T. Ramnial, H.-Z. Yu et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130, № 32. – P. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
12. Ovens, J.S. Designing Tunable White-Light Emission from an Auophilic  $Cu^I/Au^I$  Coordination Polymer with Thioether Ligands / J.S. Ovens, P.R. Christensen, D.B. Leznoff // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22, № 24. – P. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
13. 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, № 49. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Birefringent, Emissive Coordination Polymers Incorporating Bis(benzimidazole)pyridine as an Anisotropic Building Block / J.R. Thompson, R.J. Roberts, V.E. Williams et al. // CrystEngComm. – 2013. – V. 15, № 45. – P. 9387–9393. DOI: 10.1039/c3ce41556b.
23. Structural Design Parameters for Highly Birefringent Coordination Polymers / J.R. Thompson, M.J. Katz, V.E. Williams et al. // Inorg. Chem. – 2015. – V. 54, № 13. – P. 6462–6471. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00749.

## Неорганическая химия

24. 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. – V. 203. – P. 441–457. DOI: 10.1039/c7fd00114b.
25. Ovens, J.S. Thermal Expansion Behavior of  $M[AuX_2(CN)_2]$ -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.
26. 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.
27. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
28. 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.
29. 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.
30. Шарутин, В.В. Синтез и строение дицианоауратов органилтрифенилfosфония  $[Ph_3PR]^+[Au(CN)_2]^-$ , R =  $CH_2C(O)Ph$ ,  $CHCHMe$ ,  $(CH_2)_4Br$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.А. Попкова // Журн. неорг. химии – 2019. – Т. 64, № 6. – С. 607–612. DOI: 10.1134/S0044457X1906014X.
31. Синтез и строение комплексов золота и меди:  $[Ph_3PCH_2Ph]^+[AuCl_4]^-$ ,  $[NH(C_2H_4OH)_3]^+[AuCl_4]^-$  ·  $H_2O$  и  $[Ph_3EtP]^+[Cu_2Cl_6]^{2-}$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурина, А.П. Пакусина и др. // Журн. неорг. химии – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.
32. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота  $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3]^{2+}$   $[AuCl_4]^-_2$  и  $[Ph_3PCH_2CH_2COOH]^+[AuCl_4]^-$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурина // Журн. неорг. химии – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1044. DOI: 10.7868/S0044457X15080188.
33. Pitteri, B. Chelate Polypyridine Ligand Rearrangement in Au(III) Complexes / B. Pitteri, M. Bortoluzzi, V. Bertolasi // Transit. Met. Chem. – 2008. – V. 33, № 5. – P. 649–654. DOI: 10.1007/s11243-008-9092-9.
34. 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.
35. 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-Coordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Coordination and CN/Br Disorder in Square-Planar Gold(III) Complexes / G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1987. – № 9. – P. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.
36. 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, № 4. – P. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.
37. 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, № 16. – P. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
38. Дицианодибromoаураты алкилтрифенилfosфония  $[Ph_3PAalk][Au(CN)_2Br_2]$ , Alk =  $CH_2C_6H_4(OH)-2$ ,  $CH_2C_6H_4$ -cyclo,  $CH_2Ph$ ,  $CH_2C_6H_4CN-4$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 171–178. DOI: 10.31857/S0044457X20020154.
39. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – № 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
40. 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, № 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

**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.

**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.

Поступила в редакцию 11 марта 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200204

## IONIC COMPLEXES $[Ph_3PBu-n][Au(CN)_2Cl_2]$ AND $[Ph_3PCH_2OMe][Au(CN)_2Cl_2]$ : SYNTHESIS AND STRUCTURE

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

D.P. Shevchenko, Shepher56@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of triphenyl-*n*-butylphosphonium bromide and triphenylmethoxymethylphosphonium chloride with potassium dichlorodicyanoaurate in water followed by recrystallization from ethanol has been used to synthesize the novel gold(III) ionic complexes  $[Ph_3PBu-n][Au(CN)_2Cl_2]$  (**1**) and  $[Ph_3PCH_2OMe][Au(CN)_2Cl_2]$  (**2**), respectively. They have been structurally characterized. The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (Mo $K_\alpha$ -radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator) of crystals **1** [ $C_{24}H_{24}N_2PCl_2Au$ ,  $M = 639.29$ ; the monoclinic syngony, the symmetry group  $P2/c$ ; cell parameters:  $a = 17.790(10)$ ,  $b = 8.750(7)$ ,  $c = 16.295(9) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 95.984(16)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ;  $V = 2523(3) \text{ \AA}^3$ ; the crystal size is  $0.51 \times 0.34 \times 0.26 \text{ mm}$ ; intervals of reflection indexes are  $-24 \leq h \leq 23$ ,  $-12 \leq k \leq 11$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ ; total reflections 90802; independent reflections 6806;  $R_{int} 0.0538$ ; GOOF 1.029;  $R_I = 0.0722$ ,  $wR_2 = 0.2385$ ; residual electron density  $-1.54/7.70 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ] and **2** [ $C_{22}H_{20}N_2PCl_2OAu$ ,  $M = 627.24$ ; the triclinic syngony, the symmetry group  $P-1$ ; cell parameters:  $a = 8.251(7)$ ,  $b = 9.170(6)$ ,  $c = 16.479(13) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 77.85(3)^\circ$ ,  $\beta = 87.40(4)^\circ$ ,  $\gamma = 77.53(4)^\circ$ ;  $V = 1190.1(16) \text{ \AA}^3$ ; the crystal size is  $0.73 \times 0.46 \times 0.43 \text{ mm}$ ; intervals of reflection indexes are  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ ; total reflections 64367; independent reflections 9150;  $R_{int} 0.0495$ ; GOOF 1.031;  $R_I = 0.0735$ ,  $wR_2 = 0.2304$ ; residual electron density  $-3.87/4.52 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ], the phosphorus atoms have a slightly distorted tetrahedral coordination (the CPC bond angles are 108.2(4)–110.6(5) $^\circ$  (**1**), 107.5(4)–112.1(4) $^\circ$  (**2**); the P–C bond lengths are 1.794(9)–1.814(9)  $\text{\AA}$  (**1**), 1.786(8)–1.798(7)  $\text{\AA}$  (**2**)). The gold atoms in centrosymmetric crystallographically independent  $[Au(CN)_2Cl_2]^-$  anions have a slightly distorted square-planar coordination (the HalAuCl and CAuC $trans$ -angles are quite close to 180 $^\circ$ ; the CAuCl  $cis$ -angles vary from 86.2(5) $^\circ$  to 93.8(5) $^\circ$ , the Au–Cl bond lengths are 2.418(4)  $\text{\AA}$  and 2.396(2)  $\text{\AA}$  (**1**), 2.360(2)  $\text{\AA}$  and 2.405(3)  $\text{\AA}$  (**2**); the Au–C bond lengths are 2.002(14)  $\text{\AA}$  and 2.264(18)  $\text{\AA}$  (**1**), 1.992(11)  $\text{\AA}$  and 2.102(18)  $\text{\AA}$  (**2**)). The structural organization in crystals **1** and **2** is caused by the weak van-der-Waals interactions: C–H<sub>Bu</sub> $\cdots$ N≡C 2.62  $\text{\AA}$  (**1**) and C–H<sub>Ph</sub> $\cdots$ N≡C 2.66–2.67  $\text{\AA}$  (**2**).

**Keywords:** potassium dichlorodicyanoaurate, tetraorganylphosphonium halides, synthesis, structure, X-ray analysis.

### References

1. 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.
2. Gros C.R., Peprah 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  $Fe(4\text{-phenylpyridine})_2[Ni(CN)_4]\cdot 0.5H_2O$  and  $K_{0.4}Ni[Cr(CN)_6]_{0.8}\cdot nH_2O$ . *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, no. 42, pp. 16624–16634. DOI: 10.1039/c6dt02353c.

## Неорганическая химия

---

3. 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.
4. Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S., Pacradouni V., Kaiser C., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Frustration and Spin Disorder in Isostructural  $M(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) Coordination Polymers Containing Double Aqua-Bridged Chains: SQUID and  $\mu\text{SR}$  Studies. *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 55–67. DOI: 10.1021/ic801094m.
5. Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V., Sabok-Sayr S.A., Sonier J.E., Leznoff D.B. Magnetic Properties of Isostructural  $M(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$ -Based Coordination Polymers ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) by SQUID and  $\mu\text{SR}$  Studies. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 29, pp. 7505–7516. DOI: 10.1039/c0dt01546f.
6. 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  $M(\mu\text{-OH}_2)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ ). *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, no. 26, pp. 6748–6761. DOI: 10.1002/chem.200600303.
7. 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  $\text{Ln}\text{-Ag}$  and  $\text{Ln}\text{-Au}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Er}$ ) Complexes. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, no. 9, pp. 5677–5687. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03634.
8. 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.
9. 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.
10. 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. Eur. J.*, 2017, vol. 24, no. 6, pp. 1404–1415. DOI: 10.1002/chem.201704642.
11. 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  $\text{NH}_3$  Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 32, pp. 10662–10673. DOI: 10.1021/ja801773p.
12. 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. Eur. J.*, 2016, vol. 22, no. 24, pp. 8234–8239. DOI: 10.1002/chem.201505075.
13. Lefebvre J., Batchelor R.J., Leznoff D.B.  $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2$ : Golden Polymorphs that Exhibit Vapochromic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 49, pp. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
14. Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B. Vapochromic Behaviour of  $M[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ -Based Coordination Polymers ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ). *Sensors*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 3669–3692. DOI: 10.3390/s120303669.
15. 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.
16. Ovens J.S., Leznoff D.B. Raman Detected Sensing of Volatile Organic Compounds by Vapochromic  $\text{Cu}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) Coordination Polymer Materials. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, no. 5, pp. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.
17. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D.B. The Use of Polarizable  $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, no. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.
18. Guan D., Thompson J.R., Leznoff D.B. Emissive and Birefringent  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Based Coordination Polymer Materials with Very Distorted Coordination Geometries. *Can. J. of Chem.*, 2018, vol. 96, no. 2, pp. 226–234. DOI: 10.1139/cjc-2017-0589.

19. 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.
20. 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, vol. 108, pp. 93–99. DOI: 10.1016/j.poly.2015.12.026.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Christopheson J.-C., Potts K.P., Bushuyev O.S., Topić F, Huskić I, Rissanen K., Barret C.J., Friščić 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.
25. Ovens J.S., Leznoff D.B. Thermal Expansion Behavior of M[AuX<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]-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.
26. 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.
27. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
28. 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.
29. 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.
30. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. Organyltriphenylphosphonium Dicyanoaurates  $[Ph_3PR]^+[Au(CN)_2]^-$ , R = CH<sub>2</sub>C(O)Ph, CHCHMe, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 729–733. DOI: 10.1134/S0036023619060147.
31. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Fastovets O.A. Synthesis and Structure of Gold and Copper Complexes:  $[Ph_3PCH_2Ph]^+[AuCl_4]^-$ ,  $[NH(C_2H_4OH)_3]^+[AuCl_4]^- \cdot H_2O$  and  $[Ph_3EtP]^+_2[Cu_2Cl_6]^{2-}$ . *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 1415–1420. DOI: 10.1134/S0036023610090135.
32. 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.
33. 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.
34. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. Targeting  $[AuCl_2(CN)_2]^-$  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.
35. Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. Crystal Structures and Properties of  $[Au(phen)\{(CN)_{0.92}Br_{0.08}\}_2]Br$  and  $[Au(phen)(CN)\{(CN)_{0.82}Br_{0.18}\}] \cdot 0.5trans-[Au(CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] \cdot 0.5Br \cdot phen$  (phen = 1,10-phenanthroline) Obtained by Disproportionation of Five-Coordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Coordination and CN/Br Disorder in Square-planar Gold(III) Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, no. 9, pp. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.

## Неорганическая химия

36. 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, no. 4, pp. 1345–1351. DOI: 10.1039/C1DT11741F.
37. 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, no. 16, pp. 4140–4146. DOI: 10.1039/C0DT01772H.
38. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N. Alkyltriphenylphosphonium Di-cyanodibromoaurates  $[\text{Ph}_3\text{PAalk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , Alk =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-2}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}\text{-4}$  [Ditsianodibromoauraty alkiltrifilenfosfoniya  $[\text{Ph}_3\text{PAalk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ , Alk =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-2}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}\text{-4}]$ . *Zhurn. Neorg. Khimii*, 2020, vol. 65, no. 2, pp. 171–178. (in Russ.). DOI: 10.31857/S0044457X20020154.
39. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, no. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
40. 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 11 March 2020

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Хабина, А.Е. Ионные комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PBu}-n][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ : синтез и строение / А.Е. Хабина, Д.П. Шевченко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 34–44. DOI: 10.14529/chem200204

### FOR CITATION

Khabina A.E., Shevchenko D.P. Ionic Complexes  $[\text{Ph}_3\text{PBu}-n][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  and  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ : Synthesis and Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 2, pp. 34–44. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200204

---