УДК 544.022+546.185+546.267+546.591+546.865+548.312.3

DOI: 10.14529/chem200208

СТРОЕНИЕ МИНОРНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ДИИОДОДИЦИАНОАУРАТА КАЛИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОРА И -СУРЬМЫ

В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение четырехминорных продуктов реакций дииододицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и -сурьмы $[Ph_3PEt]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ (1), $[Ph_3PCH_2CN]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ (2), [*p*-Tol₄Sb]₂[Au(CN)₂I₂][I₃] (**3**) и[Ph₄Sb]₂[Au(CN)₂I₂][I₃]·2I₂ (**4**) в ацетонитриле или воде. РСА соединений проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (Мо K_a -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Соединение [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂I₂][I₃] (1), размер кристалла 0,47×0,23×0,17 мм, *P*-1, a = 7,865(4), b = 9,933(4), c = 16,437(6) Å, $\alpha = 97,204(14), \beta = 98,789(19), \gamma = 110,82(2)$ rpa., V = 1163,5(8) Å³, Z = 1, $R_1 = 0,0467$, $wR_2 = 0,1173$. [Ph₃PCH₂CN]₂[Au(CN)₂I₂][I₃] (2), pasmep кристалла 0,36×0,18×0,05 мм, *P*-1, *a*= 8,490(4), *b*= 11,563(4), *c* = 13,625(6) Å, α = 66,287(19), $\beta = 74,57(2), \gamma = 76,283(19)$ град., V = 1167,6(9) Å³, $Z = 1, R_1 = 0,0848, wR_2 = 0,2079.$ $[p-Tol_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ (3), размер кристалла $0.31 \times 0.3 \times 0.16$ мм, P-1, a = 9.984(4), b = 10.073(4), c = 15.749(9) Å, $\alpha = 94.581(18), \beta = 101.91(2), \gamma = 95.342(15)$ rpa. V = 1537,5(12) Å³, Z = 1, $R_1 = 0,0612$, $wR_2 = 0,1704$. [Ph₄Sb]₂[Au(CN)₂I₂] [I₅][I₂] (**4**), размер кристалла 0,45×0,32×0,18 мм, P-1, a = 10,057(8), b = 14,131(10), c = 21,243(12) Å, $\alpha = 81,28(2), \beta = 85,68(3), \gamma = 81,17(4)$ град., V = 2944(3) Å³, $Z = 2, R_1 = 0,0488, wR_2 = 0,1080.$

Ключевые слова: строение, комплекс, дииододицианоаурат трифенилорганилфосфония, тетраарилстибония, иод, рентгеноструктурный анализ.

При исследовании качественного и количественного состава продуктов реакции дииододицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и тетраарилсурьмы в ацетонитриле или воде найдено, что основными соединениями, выделяемыми из реакционной смеси, являлись дииододицианоаураты трифенилорганилфосфония и тетраарилстибония. Однако тщательный анализ образующихся в результате реакции кристаллических соединений показал, что среди красно-коричневых кристаллов основного продукта реакции присутствовали в небольшом количестве черно-коричневые кристаллы, изучению строения которых и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений 1–4 проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Мо K_{α} -излучение, λ 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-*Plus* [1]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [2] и OLEX2 [3]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1–4 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 (№ 1899962 (1), № 1899754 (2), № 1912894 (3), № 1912895 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

В литературе описаны структуры многих комплексов золота, например [4–23]. В продолжение изучения строения указанных производных, в настоящей работе были сняты и расшифрованы структуры трех комплексов золота, содержащих анионы $[I_3]^-$ (рис. 1–3 и табл. 1, 2).



Рис. 1. Строение комплекса [Ph₃PEt]₂[Au(CN)₂I₂] [I₃] (1)



Рис. 2. Строение комплекса [Ph₃PCH₂CN]₂[Au(CN)₂I₂] [I₃] (2)



Рис. 3. Строение комплекса [p-Tol₄Sb]₂ [Au(CN)₂l₂] [l₃] (3)

К сожалению, структуру кристалла комплекса [Ph₄Sb]₂[Au(CN)₂I₂][I₃] не удалось определить ввиду его плохого качества, поэтому в реакционную смесь, содержащую хлорид тетрафенилсурьмы и калиевую соль дииододицианурата в спирте, прибавляли небольшое количество молекулярного иода. В этом случае среди продуктов реакции было обнаружено небольшое количество кристаллов комплекса **4** черного цвета, строение которых было определено методом PCA (см. рис. 2, табл. 1, 2). **Таблица 1**

Параметр	Значение			
	1	2	3	4
М	1466,17	1488,14	1856,01	2125,51
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	P-1	P-1	P-1	P-1
Параметры решетки:				
a, Å	7,865(4)	8,490(4)	9,984(4)	10,057(8)
b, Å	9,933(4)	11,563(4)	10,073(4)	14,131(10)
<i>c</i> , Å	16,437(6)	13,625(6)	15,749(9)	21,243(12)
α, град.	97,204(14)	66,287(19)	93,581(18)	81,28(2)
β, град.	98,789(19)	74,57(2)	101,91(2)	85,68(3)
ү, град.	110,82(2)	76,283(19)	95,342(15)	81,17(4)
$V, Å^3$	1163,5(8)	1167,6(9)	1537,5(12)	2944(3)
Z	1	1	1	2
ρ (выч.), г/см ³	2,093	2,116	2,005	2,397
μ_{Mo} , MM^{-1}	6,577	6,557	5,797	7,622
F(000)	680,0	688,0	864,0	1920,0
Размер кристалла, мм	$0,47 \times 0,23 \times 0,17$	$0,36 \times 0,18 \times 0,05$	0,31 × 0,3 × 0,16	$0,45 \times 0,32 \times 0,18$
20, град.	5,68-77,34	5,9-86,88	6,02-73,04	5,8-61,42

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–4

Палагати	Значение				
Параметр	1	2	3	4	
Интервалы индексов отражений	$-13 \le h \le 13,$	$-16 \le h \le 16,$	$-16 \le h \le 16,$	$-14 \le h \le 14,$	
	$-17 \le k \le 17,$	$-22 \le k \le 22,$	$-16 \le k \le 16,$	$-20 \le k \le 20,$	
	$-28 \le l \le 28$	$-26 \le l \le 26$	$-26 \le l \le 26$	$-30 \le l \le 30$	
Всего отражений	86547	108769	111191	161999	
Независимых отражений	13151	17535	14972	18050	
	$(R_{\rm int} = 0,0412)$	$(R_{\rm int} = 0, 1019)$	$(R_{\rm int} = 0,0506)$	$(R_{\rm int} = 0,0532)$	
Число отражений с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	8984	7248	8970	12429	
Число уточняемых параметров	239	247	314	571	
GOOF	1,031	1,005	1,014	1,015	
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0467,$	$R_1 = 0,0848,$	$R_1 = 0,0612,$	$R_1 = 0,0488,$	
	$wR_2 = 0,1173$	$wR_2 = 0,2079$	$wR_2 = 0,1704$	$wR_2 = 0,1080$	
<i>R</i> -факторы по всем отра-	$R_1 = 0,0789,$	$R_1 = 0,2198,$	$R_1 = 0,1143,$	$R_1 = 0,0821,$	
жениям	$wR_2 = 0,1325$	$wR_2 = 0,2647$	$wR_2 = 0,1978$	$wR_2 = 0,1256$	
Остаточная электронная плотность (max/min), <i>e</i> /Å ³	2,39/-3,38	5,12/-4,07	2,00/-4,45	2,61/-2,78	

Окончание табл. 1

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структурах 1-4

Связь	Ллина Å	νγία	о г р ал		
Au(1)–I(1 ¹)	2,6194(9)	$I(1)Au(1)I(1^{1})$	180,0		
Au(1)–I(1)	2,6194(9)	C(7)Au(1)I(1)	89,72(12)		
Au(1)–C(7)	2,001(4)	$C(7^{1})Au(1)I(1)$	90,28(12)		
Au(1)-C(7^{1})	2,001(4)	$C(7)Au(1)I(1^{1})$	90,28(12)		
I(2)–I(3)	2,8830(9)	$C(7^{1})Au(1)I(1^{1})$	89,72(12)		
$I(3)-I(2^2)$	2,8830(9)	$C(7)Au(1)C(7^{1})$	179,998(1)		
P(1)-C(1)	1,794(4)	$I(2^{2)}I(3)I(2)$	180,0		
P(1)-C(21)	1,802(4)	C(1)P(1)C(21)	109,75(17)		
P(1)-C(11)	1,800(4)	C(1)P(1)C(11)	105,87(18)		
P(1)–C(8)	1,801(4)	C(1)P(1)C(8)	111,7(2)		
N(1)-C(7)	1,133(6)	C(11)P(1)C(21)	111,39(18)		
C(1)–C(2)	1,395(6)	C(11)P(1)C(8)	109,12(19)		
C(1)–C(6)	1,381(6)	C(8)P(1)C(21)	109,0(2)		
C(24)–C(25)	1,385(8)	N(1)C(7)Au(1)	179,4(5)		
Преобразования симм	етрии: ¹ -х, -у, 1-z; ² 1-х, 2-	y, 2–z			
	2				
Au(1)–I(1)	2,6266(13)	$I(1^{1})Au(1)I(1)$	180,00(3)		
$Au(1)-I(1^{1})$	2,6266(13)	$C(9^{1})Au(1)I(1^{1})$	89,8(2)		
$Au(1)-C(9^1)$	1,994(7)	C(9)Au(1)I(1)	89,8(2)		
Au(1)–C(9)	1,994(7)	$C(9^{1})Au(1)I(1)$	90,2(2)		
I(2)–I(3)	2,8129(15)	$C(9)Au(1)I(1^{1})$	90,2(2)		
$I(3)-I(2^2)$	2,8129(15)	$C(9^{1})Au(1)C(9)$	179,999(2)		
P(1)-C(21)	1,772(6)	$I(2)I(3)I(2^2)$	180,0		
P(1)–C(1)	1,789(6)	C(21)P(1)C(1)	111,1(3)		
P(1)-C(11)	1,790(6)	C(21)P(1)C(11)	110,3(3)		
P(1)–C(7)	1,836(7)	C(21)P(1)C(7)	109,8(3)		
N(2)–C(8)	1,134(12)	C(1)P(1)C(11)	109,1(3)		
N(1)-C(9)	1,155(9)	C(1)P(1)C(7)	107,5(3)		
Преобразования симметрии: ¹ 2-х, 2-у, -z; ² -х, 1-у, 2-z					

Окончание табл. 2

Связь	Длина, Å	Угол	о, град		
3					
$Au(1)-I(1^1)$	2,6226(11)	$I(1)Au(1)I(1^{1})$	179,999(1)		
Au(1)–I(1)	2,6226(11)	$C(8^{1})Au(1)I(1^{1})$	90,70(19)		
Au(1)–C(8^1)	2,003(6)	$C(8^{1})Au(1)I(1)$	89,30(19)		
Au(1)–C(8)	2,003(6)	C(8)Au(1)I(1)	90,70(19)		
Sb(1)–C(1)	2,099(6)	$C(8)Au(1)I(1^{1})$	89,30(19)		
Sb(1)–C(31)	2,095(6)	$C(8)Au(1)C(8^{1})$	179,999(1)		
Sb(1)–C(11)	2,113(6)	C(1)Sb(1)C(21)	115,2(2)		
Sb(1)–C(21)	2,102(6)	C(31)Sb(1)C(1)	114,2(2)		
$I(2)-I(3^2)$	2,8658(16)	C(21)Sb(1)C(11)	102,3(2)		
I(2)–I(3)	2,8658(16)	C(31)Sb(1)C(11)	103,1(2)		
N(1)-C(8)	1,134(8)	$I(3)I(2)I(3^2)$	180,000(2)		
Преобразования симм	етрии: ¹ 1–х, 2–у, –z; ² 2–х, 2	2-y, 1-z			
	4				
Au(1)–I(1 ¹)	2,6166(14)	$I(1^1)Au(1)I1$	180,0		
Au(1)-I(1)	2,6166(14)	$C(7)Au(1)I1^{1}$	91,4(2)		
Au(1)-C(7)	2,009(8)	C(7)Au(1)I1	88,6(2)		
$Au(1)-C(7^{1})$	2,009(8)	$C(7^{1})Au(1)I1$	91,4(2)		
Au(2)–I(2)	2,6114(14)	$C(7^{1})Au(1)I1^{1}$	88,6(2)		
$Au(2)-I(2^2)$	2,6114(14)	$C(7)Au(1)C7^1$	179,999(1)		
Au(2)–C(8)	2,004(10)	$I(2)Au(2)I2^2$	180,0		
Au(2)–C(8^2)	2,004(10)	$C(8^2)Au(2)I2^2$	88,8(2)		
Sb(2)–C(51)	2,095(6)	$C(8)Au(2)I2^2$	91,2(2)		
Sb(2)–C(41)	2,099(6)	$C(8^2)Au(2)I2$	91,2(2)		
Sb(2)–C(61)	2,105(6)	C(8)Au(2)I2	88,8(2)		
Sb(2)–C(71)	2,093(6)	C(8 ²)Au(2)C8	180,000(1)		
$I(8) - I(8^3)$	2,7446(17)	C(51)Sb(2)C41	111,8(2)		
I(5)–I(4)	3,0859(17)	C(41)Sb(2)C61	106,5(2)		
I(4)–I(3)	2,7882(15)	C(71)Sb(2)C41	112,2(2)		
I(6)–I(7)	2,767(2)	C(71)Sb(2)C61	108,7(2)		
Sb(1)-C(21)	2,094(7)	I(3) I(4)I5	178,09(3)		
Sb(1)–C(31)	2,103(6)	C(21)Sb(1)C31	112,5(3)		
Sb(1)-C(11)	2,102(7)	C(21)Sb(1)C11	108,8(3)		
Sb(1)-C(1)	2,102(7)	C(21)Sb(1)C1	110,9(3)		
N(1)-C(7)	1,105(10)	C(11)Sb(1)C31	111,8(2)		
N(2)-C(8)	1,107(12)	C(1)Sb(1)C31	105,8(3)		
Преобразования симметрии: ¹ 1-х, 1-у, 1-z; ² -х, 2-у, -z; ³ 2-х, 1-у, -z					

По данным РСА в кристаллах 1–4 присутствуют тетраэдрические катионы тетраорганилфосфония и тетраарилстибония, наряду с центросимметричными квадратными дицианодииодоауратными анионами и трииодид-анионами. Геометрические параметры фосфор- и сурьмасодержащих катионов близки к найденным в [4, 5, 24, 25]. Длины связей и валентные углы в дицианодииодоауратных и трииод-анионах практически не отличаются от известных в литературе [16, 17, 21 и 26–29].

Несмотря на похожее строение комплексов и общую для всех комплексов 1–4 триклинную сингонию, имеются существенные отличия в их кристаллической структуре. Кристаллы 1–3 состоят из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и тетра-*пара*-толилстибония, дииододицианоауратных и линейных анионов $[I_3]^-$ (см. рис. 1–3).

Для кристалла 4 характерны два типа кристаллографически независимых тетраэдрических катионов $[Ph_4Sb]^+$ и два типа кристаллографически независимых квадратных дииододицианоауратных анионов, наряду с $[I_3]^-$ анионами и молекулярным иодом (рис. 4).



Рис. 4. Строение комплекса [Ph₄Sb]₂ [Au(CN)₂I₂] [I₃] · 2I₂ (4)

Тетраэдрическая координация атомов фосфора и сурьмы в катионах несколько искажена: углы СРС и CSbC отличаются от теоретического значения и составляют 105,87(18)-111,7(2)° (1), 107,5(3)-111,1(3) ° (2), 102,3(2)-115,2(2) ° (3), 105,8(3)-112,5(3) ° (4); длины связей Р-Си Sb-С равны 1,794(4)-1,801(4) Å (1), 1,772(6)-1,836(7) Å (2) и 2,095(6)-2,113(6) Å (3), 2,094(7)–2,105(6) Å (4) и приближаются к сумме ковалентных радиусов указанных атомов (1,88 и 2,19 Å [30]). Транс-углы IAuI и CAuC практически идеальны для квадратного аниона (179,998(1)°-180,0°). Расстояния Au-C в анионах 1-4 существенно не отличаются друг от друга (1,994(7)–2,009(6) Å) и близки к сумме ковалентных радиусов атомов (2,05 Å [30]). Длины связей Au–I в дицианодииодоауратных анионах близки между собой (2,6166(14)–2,6266(13) Å). В линейных центросимметричных анионах $[I_3]^$ комплексов 1–3 расстояния I–I (2,8129(15)-2,8830(9) Å). В комплексе 4, в котором присутствуют и сольватные молекулы иода (I–I 2,7446(17) Å), координирующиеся с анионами $[I_3]^-$ (3,211(2), 3,665(2) Å), расстояния I–I в несимметричном трииод-анионе неэквивалентны (2,7882(15), 3,0859(17) Å).

Ассоциация анионов за счет контактов Au…Au и Au…I…Au [16,21] в кристаллах отсутствует, что, вероятно, объясняется большим объемом P- и Sb-органических катионов, исключающим возможность сближения анионов и образования из них полимерных цепей. Слабые взаимодействия I…H–C между анионами [I₃]⁻и катионами (3,12–3,14 Å) структурируют их в единое целое. Кроме того, за формирование структуры комплекса 4 отвечают контакты I…I (3,211–3,665 Å).

Выводы

В настоящей работе методом РСА расшифровано строение четырех иод-содержащих комплексов золота.

Литература

1. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

2. 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.

3. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

4. Синтез и кристаллические структуры гексахлороплатината, тетрахлороаурата и гексахлоростанната тетрафенилсурьмы(V) $[Ph_4Sb]_2^+[PtCl_6]^2^-$, $[Ph_4Sb]_4^+[AuCl_4]_-^-$, $[Ph_4Sb]_2^+$ [SnCl₆]²⁻ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 373–379.

5. 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, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.

6. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃]²⁺[AuCl₄]⁻₂ и [Ph₃PCH₂CH₂COOH]⁺[AuCl₄]⁻ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1044. DOI: 10.7868/S0044457X15080188.

7. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[Ph_3P(CH_2C_6H_4F-4)]^+[AuCl_4]^-$ и $[Ph_3PCH_2CH=CHMe]^+[AuCl_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 10. – С. 1709–1713.

8. Leznoff, D.B. Coordination Polymers with Cyanoaurate Building Blocks: Potential New Industrial Applications for Gold / D.B. Leznoff, J. Lefebvre // Gold Bulletin. – 2005. – V. 38, Iss. 2. – P. 47–54. DOI: 10.1007/BF03215233.

9. Shaw, III, C.F. Gold-based Therapeutic Agents / C.F. Shaw III // Chem. Rev. – 1999. – V. 99. – P. 2589–2600. DOI: /10.1021/cr9804310.

10. Rawashdeh-Omary, M.A. Oligomerization of $Au(CN)_2$ - and $Ag(CN)_2$ -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.

11. Assefa, Z. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $Cm[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ and $Pr[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ (M = Ag, Au): 2. Hetero-bimetallic Coordination Polymers Consisting of *Trans*-plutonium and Transition Metal Elements / Z. Assefa, R.G. Haire, R.E. Sykora // J. Solid State Chem. – 2008. – V. 181. – P. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.

12. Tunable Photoluminescence of Closed-shell Heterobimetallic Au–Ag Dicyanide Layered Systems / J.C.F. Colis, Ch.Larochelle, E.J. Ferna'ndez et. al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.

13. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $Am[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ and $Nd[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ (M=Ag, Au): Bimetallic Coordination Polymers Containing Both *Trans*-plutonium and Transition Metal Elements / Z. Assefa, 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.

14. 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, iss. 14. – P. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.

15. Шарутин, В.В. Синтез и строение дицианоауратов органилтрифенилфосфония $[Ph_3PR]^+[Au(CN)_2]^-$, R = CH₂C(O)Ph, CHCHMe, (CH₂)₄Br / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.А. Попкова // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64. – № 6. – С. 607–612. DOI: 10.1134/S0044457X1906014X

16. 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.

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, iss. 20. – P. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.

18. Crystal Structures and Properties of $[Au(phen){(CN)_{0.92}Br_{0.08}}_2]Br$ and $[Au(phen)(CN){(CN)_{0.82}Br_{0.18}}] \cdot 0.5 trans - [Au(CN)_2Br_2] \cdot 0.5 Br \cdot phen (phen = 1,10-phenanthroline) Obtained by Disproportionation of Five-co-ordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Co-ordination and CN/Br Disorder in Square-planar Gold(III) Complexes / G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1987. – P. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.$

19. 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, No 5. – P. 1465–1478. DOI: 10.1021/cm502998w.

20. Ovens, J.S. Targeting [AuCl₂(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.

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

22. BEDT-TTF Salts with Square-Planar Gold(III) Complex Anions: β -(ET)₂AuCl₄ and (ET)₂Au(CN)₂Cl₂. / U. Geiser, B.A. Anderson, A. Murray et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1990. – V. 181, iss. 1. – P. 105–116. DOI: 10.1080/00268949008035996.

23. 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.

24. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов циркония [PhPR]⁺[ZrCl]²⁻, R = Et, CH₂PH, CH₂C(O)OMe / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Лобанова // Журн. неорган. химии. – 2018. – Т. 63, № 12. – С. 1549–1554. DOI: 10.1134/S0044457X1812019X.

25. Синтез и строение комплексов циркония $[Et_2H_2N]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$, $[Me_3NCH_2Ph]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$ •MeCN, $[Ph_3PC_6H_4(CHPh_2-4)]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$ •2 MeCN И $[Ph_4Sb]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 1. – С. 24–31.

26. Parvez, M. Tetraphenylphosphonium Triiodide / M. Parvez, M. Wang, P.M. Boorman // Acta-Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1996. – V. 52. – P. 377–378. DOI: 10.1107/S0108270195010456.

27. Binary Polyazides of Cerium and Gadolinium / K. Rosenstengel, Axel Schulz, O. Niehaus et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – Iss.6. – P. 778–790. DOI: 10.1002/ejic.201701408.

28. Solid-state Structures of Triarylantimony Dihalides; the Isolation of Some Mixed-halide Species and Crystal Structures of Ph_3SbI_2 and $[Ph_4Sb]I_3$. / N. Bricklebank, S.M. Godfrey, H.P. Lane et al. //J.Chem.Soc.,Dalton Trans. – 1994. – Iss. 12. – P. 1759–1763. DOI: 10.1039/DT9940001759.

29. Синтез и строение сольвата трииодида [(µ4-сукцинато)гексадекафенилтетрасурьмы] сбензолом [(Ph₄Sb)₂O₂CCH₂CH₂CO₂(Ph₄Sb)₂][I₃]₂ ·4PhH / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова и др. // Координационная химия. – 2017. – Т. 43, № 7. – С. 444–448. DOI: 10.7868/S0132344X17060093.

30. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru.

Поступила в редакцию 5 февраля 2020 г.

STRUCTURE OF MINOR PRODUCTS OF POTASSIUM DIIODODICYANOAURATE REACTIONS WITH TETRAORGANYLPHOSPHONIUM AND -STIBONIUM HALIDES

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The structure of four complexes, minor products of potassium diiododicyanoaurate reactions with tetraorganylphosphonium and -stibonium halides $[Ph_3PEt]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ (1), $[Ph_3PCH_2CN]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ (2), $[p-Tol_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3]$ (3), and $[Ph_4Sb]_2[Au(CN)_2I_2][I_3] \cdot 2I_2$ (4) in acetonitrile or water, was determined by X-ray structural analysis, performed on an automatic four-circle diffractometer D8 Quest Bruker (Mo K_a , $\lambda = 0.71073$ Å, 293 K. 1 ($C_{42}H_{40}AuI_5N_2P_2$, *P*-1, a = 7.865(4), b = 9.933(4), c = 16.437(6) Å, $\alpha = 97.204(14)$, $\beta = 98.789(19)$, $\gamma = 110.82(2)$ deg., V = 1163.5(8) Å³, Z = 1, $R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1173$. 2 ($C_{42}H_{34}AuI_5N_4P_2$, *P*-1, a = 8.490(4), b = 11.563(4), c = 13.625(6) Å, $\alpha = 66.287(19)$, $\beta = 74.57(2)$, $\gamma = 76.283(19)$ deg., V = 1167.6(9) Å³, Z = 1, $R_1 = 0.0848$, $wR_2 = 0.2079$. 3 ($C_{58}H_{56}AuI_5N_2Sb_2$, *P*-1, a = 9.984(4), b = 10.073(4), c = 15.749(9) Å, $\alpha = 93.581(18)$, $\beta = 101.91(2)$, $\gamma = 95.342(15)$ deg., V = 1537.5(12) Å³, Z = 1, $R_1 = 0.0612$, $wR_2 = 0.1704$. 4 ($C_{50}H_{41}AuI_8N_2Sb_2$, *P*-1, a = 10.057(8), b = 14.131(10), c = 21.243(12) Å, $\alpha = 81.28(2)$, $\beta = 85.68(3)$, $\gamma = 81.17(4)$ deg., V = 2944(3) Å³, Z = 2, $R_1 = 0.0488$, $wR_2 = 0.1080$.

Keywords: structure, complex, triphenylorganylphosphonium, diiododicyanoaurate, tetraa-rylstibonium, iodine, X-ray diffraction analysis.

References

1. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

2. 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.

3. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

4. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Fastovets O.A., Pakusina A.P., Sharutina O.K. Tetraphenylantimony(V) Hexacloroplatinate, Tetrachloroaurate, and Hexachlorostannate $[Ph_4Sb]^+_2[PtCl_6]^{2-}$, $[Ph_4Sb]^+[AuCl_4]^-$, $[Ph_4Sb]^+_2 [SnCl_6]^{2-}$: Synthesis and Crystal Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2008, vol. 34, no. 5, pp. 367–373. DOI: 10.1134/S1070328408050096.

5. 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.

6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Gold Complexes $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3]^{2+}[AuCl_4]^{-2}$ and $[Ph_3PCH_2CH_2COOH]^{+}[AuCl_4]^{-1}$: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 8, pp. 942–946. DOI: 10.1134/S0036023615080173.

7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Gold Complexes $[Ph_3P(CH_2C_6H_4F-4)]^+[AuCl_4]^-\mu$ $[Ph_3PCH_2CH=CHMe]^+[AuCl_4]^-$. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 10, pp. 2356–2360. DOI: 10.1134/S1070363216100182.

8. Leznoff D.B., Lefebvre J. Coordination Polymers with Cyanoaurate Building Blocks: Potential New Industrial Applications for Gold. *Gold Bulletin.*, 2005, vol. 38, iss. 2, pp. 47–54. DOI: 10.1007/BF03215233.

9. Shaw, III, C.F. Gold-based Therapeutic Agents. Chem. Rev., 1999, vol. 99, pp. 2589-2600. DOI: 10.1021/cr9804310.

10. 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 Aurophilic and Argentophilic Bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, pp. 10371–10380. DOI: 10.1021/ja001545w.

11. Assefa Z., Haire R.G., Sykora R.E. Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $Cm[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ and $Pr[M(CN)_2]_3 \cdot 3H_2O$ (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.

12. Colis J.C.F., Larochelle C., Ferna'ndez E.J., Lo'pez-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Laguna A., Tripp C. and 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.

13. Assefa Z., Kalachnikova K., Haire R.G., Sykora R.E. Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of Am[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.

14. Roberts R.J., Le D., Leznoff D.B. Color-tunable and White-light Luminescence in Lanthanide-Dicyanoaurate Coordination Polymers.*Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, iss. 14, pp. 7948–7959. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00735.

15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. Organyltriphenylphosphonium Dicyanoaurates $[Ph_3PR]^+[Au(CN)_2]^-$, $R = CH_2C(O)Ph$, CHCHMe, $(CH_2)_4Br$: Synthesis and Structures. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 729–733. DOI: 10.1134/S0036023619060147.

16. 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.

17. Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A., Ye Z.-G., Leznoff D. B. The Use of Polarizable $[AuX_2(CN)_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, iss. 20, pp. 9609–9616. DOI: 10.1021/ic101357y.

18. 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 $[Au(phen)(CN){(CN)_{0.82}Br_{0.18}}]\cdot 0.5trans-[Au(CN)_2Br_2]\cdot 0.5Br \cdot phen$ (phen = 1,10-phenanthroline) Obtained by Disproportionation of Five-co-ordinate Bromodicyano(1,10-phenanthroline)gold(III). Two Examples of Secondary Co-ordination and CN/Br Disorder in Square-planar Gold(III) Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, pp. 2235–2240. DOI: 10.1039/DT9870002235.

19. 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.

20. Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. Targeting [AuCl₂(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.

21. 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.

22. Geiser U., Anderson B.A., Murray A., Pipan C.M., Rohl C.A., Vogt B.A., Wang H.H., Williams J.M., Kang D.B., Whangbo M.-H. BEDT-TTF Salts with Square-Planar Gold(III) Complex Anions: β -(ET)₂AuCl₄ and (ET)₂Au(CN)₂Cl₂. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Discontinued)*, 1990, vol. 181, iss. 1, pp. 105–116. DOI: 10.1080/00268949008035996.

23. 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.

24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Lobanova E.V. Synthesis and Structures of Zirconium Complexes $[PhPR]^{+}[ZrCl]^{2-}$, R = Et, CH₂PH, CH₂C(O)OMe. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 12, pp. 1558–1563. DOI: 10.1134/S0036023618120197.

25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Eltsov O.S.Synthesis and Structures of Zirconium Complexes $[Et_2H_2N]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$, $[Me_3NCH_2Ph]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$ •MeCN, $[Ph_3PC_6H_4(CHPh_2-4)]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$ •2 MeCN and $[Ph_4Sb]^+_2[ZrCl_6]^{2-}$. *Rus. Chem. Bull.*, 2019, vol. 68, no. 1, pp. 24–31. DOI: 10.1007/s11172-019-2411-9.

26. Parvez M., Wang M., Boorman P.M. Tetraphenylphosphonium Triiodide. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1996, vol. 52, pp. 377–378. DOI: 10.1107/S0108270195010456.

27. Rosenstengel K., Schulz A., Niehaus O., Janka O., Pöttgen R., Villinger A. Binary Polyazides of Cerium and Gadolinium. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, iss. 6, pp. 778–790. DOI: 10.1002/ejic.201701408.

28. Bricklebank N., Godfrey S.M., Lane H.P., McAuliffe C.A., Pritchard R.G. Solid-state Structures of Triarylantimony Dihalides; the Isolation of Some Mixed-halide Species and Crystal Structures of Ph₃SbI₂ and [Ph₄Sb]I₃. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, iss. 12, pp. 1759–1763. DOI: 10.1039/DT9940001759.

29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Andreev P.V., Somov N.V. Synthesis and Structure of $[(\mu 4$ -Succinato)hexadecaphenyltetraantimony] Triiodide Solvate with Benzene $[(Ph_4Sb)_2O_2CCH_2CH_2CO_2(Ph_4Sb)_2][I_3]_2 \cdot 4PhH$. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 453–456. DOI: 10.1134/S1070328417060070

30. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. Russ. J. Inorg. Chem., 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 5 February 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Строение минорных продуктов реакций дииододицианоаурата калия с галогенидами тетраорганилфосфора и –сурьмы / В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 74– 84. DOI: 10.14529/chem200208

FOR CITATION

Sharutin V.V. Structure of Minor Products of Potassium Diiododicyanoaurate Reactions with Tetraorganylphosphonium and -Stibonium Halides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020, vol. 12, no. 2, pp. 74–84. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200208