

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра теоретической и прикладной химии

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., с.н.с.

_____/ Д.А. Жеребцов /

«__» _____ 20__ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., профессор

_____/ О.К. Шарутина /

«__» _____ 20__ г.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИГАЛОГЕНОДИЦИАНОАУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 04.03.01.2019.795. ВКР

Руководитель, д.х.н., профессор

_____/ О.К. Шарутина /

«__» _____ 20__ г.

Автор

студент группы ЕТ – 431

_____/ Е. Калмагамбет /

«__» _____ 20__ г.

Нормоконтролер, доцент

_____/ О.Н. Груба /

«__» _____ 20__ г.

Челябинск 2019

РЕФЕРАТ

Калмагамбет Е. Синтез и строение дигалогенодицианоауратных комплексов – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2019.
– 53 с., 17 ил., 3 табл., библиогр. список
– 51 наим, 1 прил.

Комплексы, диiodодицианоаурат-анион, дихлородицианоаурат-анион, катион тетраарилфосфония, катион тетраарилстибония, синтез, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Объектами исследования являются дигалогенодицианоауратные комплексы с фосфор- и сурьмаорганическими катионами.

Цель работы – синтез и изучение строения дигалогенодицианоауратных комплексов с элементоорганическими катионами.

Для достижения данной цели были решены следующие задачи.

1. Синтезированы дигалогенодицианоауратные комплексы с различными катионами по реакции замещения.
2. Получены 9 монокристаллов синтезированных комплексов.
3. Проанализированы ИК-спектры соединений.
4. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено строение 9 полученных соединений.

Область применения – предложенные методики могут быть использованы для получения дигалогенодицианоауратных комплексов с высоким выходом и высокой степенью чистоты в научных профильных лабораториях, структурные данные синтезированных соединений внесены в банк CCDC и доступны мировому сообществу.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Применение комплексных соединений золота	8
1.2 Синтез дигалогенодицианоауратных комплексов	11
1.3 Реакции дигалогенодицианоауратных комплексов	15
1.4 Строение дигалогенодицианоауратных комплексов	18
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	22
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	43
АВСТРАКТ.....	47
ПРИЛОЖЕНИЕ	
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	48

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения золота находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: производство различных материалов (в том числе оптически активных), гомогенный и гетерогенный катализ, медицина (как противоопухолевые препараты). Например, выявлено, что комплекс $\text{AuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{12})$ катализирует процесс превращения диамедана в снуген.

Начало применения комплексов золота в медицине положило сделанное Робертом Кохом в конце XIX века открытие бактериостатической активности цианидного комплекса $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ по отношению к туберкулезной палочке. Через некоторое время стало ясно, что по отношению к туберкулезу данный комплекс не проявляет активности, но в отношении ревматоидного артрита был обнаружен значительный эффект торможения развития заболевания. Два комплекса до сих пор остаются в активном клиническом применении: ауротиомалат натрия и ауротиоглюкоза.

При исследовании кристаллических структур дигалогенодицианоауратных комплексов $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были обнаружены межмолекулярные галоген-галогенные взаимодействия, наличие которых влияет на физические свойства (магнитные, оптические, проводимость, пористость, двойное лучепреломление). Такие материалы находят применение в производстве фильтров, волновых пластинок, жидкокристаллических экранов и в нелинейно-оптических процессах. Именно благодаря широкому практическому применению и необычным свойствам в настоящее время наблюдается все больший интерес к комплексным соединениям золота.

Целью данной работы является синтез и изучение строения дигалогенодицианоауратных комплексов с элементоорганическими катионами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи.

1. Синтезировать дигалогенодицианоауратные комплексы с различными катионами по реакции замещения.
2. Получить монокристаллы синтезированных комплексов.
3. Проанализировать ИК-спектры полученных соединений.
4. Используя метод рентгеноструктурного анализа (РСА), установить строение полученных соединений.

Новизна данной работы заключается в том, что дигалогенодицианоауратные комплексы с элементоорганическими катионами мало изучены, полученные в данной работе комплексы синтезированы впервые.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Золото обладает уникальными химическими свойствами. Для золота характерны различные степени окисления, окислительные потенциалы, координационные числа и различная геометрия координационного полиэдра [1]. Комплексные соединения золота легко вступают в реакции с нуклеофилами и являются сильными кислотами Льюиса, даже способны связывать ксенон. Подобные свойства не характерны для других металлов [2]. Более того, комплексы Au(III) проявляют цитотоксические и противоопухолевые свойства [3].

В химии золота наиболее распространены соединения со степенью окисления Au(I) и Au(III). Неорганические производные Au(I) (d^{10}), как правило, имеют координационное число 2, линейную геометрию и 14 валентных электронов. Реже встречаются соединения с координационным числом 3 (плоский треугольник, 16 валентных электронов) и 4 (тетраэдр, 18 валентных электронов).

В свою очередь комплексы Au(III) имеют координационное число 4 (плоский квадрат, 16 валентных электронов). При этом Au($6p_z$)-орбиталь остается вакантной. У неорганических соединений Au(III) также встречаются координационные числа 5 и 6.

Для органической химии золота типичны комплексы Au(I) (КЧ 2, линейная геометрия) и Au(III) (КЧ 4, плоский квадрат) [4].

Как правило, все комплексы Au(III) являются диамагнитными и обладают низкоспиновой электронной конфигурацией $5d^8$ [5].

1.1 Применение комплексных соединений золота

При исследовании свойств анионных комплексов $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X – Cl, Br, I) были также обнаружены межмолекулярные галоген-галогенные взаимодействия (межатомные расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов: 3,50 Å для Cl, 3,70 Å для Br и 3,96 Å для I). Подобные взаимодействия в молекулярных материалах играют большую роль в образовании структуры и влияют на физические свойства (магнитные, оптические, проводимость, пористость, двойное лучепреломление), вводя дополнительную размерность в систему [6 – 9]. Материалы находят применение в производстве фильтров, волновых пластинок, жидкокристаллических экранов и в нелинейно-оптических процессах [8].

Еще одним примером межмолекулярных взаимодействий в кристаллах комплексов золота являются межмолекулярные связи металл–металл, которые, как правило, ограничиваются металлами с заполненными оболочками (d^{10} : Au(I) и Ag(I), $d^{10}s^2$: Tl(I) и Pb(II)) и с псевдозаполненными оболочками (d^8 : Pt(II)) [6, 10, 11]. Например, в полимерных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в комплексе $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ подобные связи приводят к изменению эмиссионных свойств, что позволяет использовать данный материал как чувствительный датчик пара [12 – 15]. Участие в образовании связи металл–металл d^8 -орбиталей между атомами Au(III) или между Au(I) и Au(III) встречается значительно реже [16] и никогда не

наблюдались в комплексах типа $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ авторами [7, 17 – 20]. Слабые галоген–галоген межмолекулярные связи в комплексах с анионами $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ могут (так же как и Au–Au связи в $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$) оказывать влияние на аурофильность, повышая при этом способность к двойному лучепреломлению [21, 22].

Кроме того, органические и неорганические соединения золота проявляют каталитическую активность как в гетерогенном, так и в гомогенном катализе. В 1935 году было экспериментально доказано, что AuCl и AuCl_3 катализируют хлорирование нафталина до октахлоронафталина. В 1976 году французский химик, Мейере, хотел исследовать процесс термоллиза диамедана (diamedane) до трихинацена. Для этого был использован реактор, стенки которого были покрыты золотом. Предполагалось, что реактор будет инертным, но было обнаружено, что золото, напротив, катализировало процесс и образовывался снутен (snoutene). Впоследствии было экспериментально доказано, что не только металлическое золото, но и его комплексы ($\text{AuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{12})$, где $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ – дициклопентадиен) способны катализировать данный процесс [23].

Хризотерапия – термин, с помощью которого обозначается использование соединений золота в медицине. Наиболее широкое реальное применение комплексов золота в медицине связано с терапией аутоиммунного заболевания – ревматоидного артрита [24]. Начало положило сделанное Робертом Кохом в конце XIX века открытие бактериостатической активности цианидного комплекса $\text{Au}(\text{I}) \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ по отношению к туберкулезной палочке. По этой причине первое массовое применение соединений золота было связано с легочным туберкулезом. Поскольку в то время считалось, что ревматоидный артрит вызывается туберкулезом, то его тоже стали лечить препаратами на основе комплексов золота. Через некоторое время стало ясно, что в отношении туберкулеза комплексы золота не проявляют заметной активности. Кроме того, оказалось, что ревматоидный артрит не связан с туберкулезом. Тем не менее, в отношении ревматоидного артрита был обнаружен значительный эффект торможения развития заболевания. С тех пор комплексы золота служили средством лечения не только артрита, но и других ревматических и аутоиммунных заболеваний. Для этого испытывали и использовали многие высокоустойчивые комплексы, начиная с тиосульфатного. Из многих тиолатных комплексов золота, использовавшихся для терапии ревматоидного артрита, два остаются в активном клиническом применении: ауротiomалат натрия и ауротиюглокоза [25, 26].

Комплексы золота также интенсивно исследуются в связи с противоопухолевой активностью. В основном, это относится к комплексам $\text{Au}(\text{III})$. Основной предпосылкой на начальном этапе было то, что $\text{Au}(\text{III})$ имеет конфигурацию d^8 и образует плоскоквадратные комплексы, которые являются изоэлектронными и изоструктурными аналогами комплексов $\text{Pt}(\text{II})$, а комплексы платины, например, цисплатин *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ давно используются для лечения рака. Особенно привлекательным является важный для биологической активности момент, что комплексы $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ с одним и тем же лигандом имеют разный

заряд и, следовательно, разную растворимость. То есть, если комплекс Pt(II) нерастворим, то аналогичный комплекс Au(III) с подходящим противоионом может быть растворимым. Кроме того, очевидно, что побочные эффекты применения препаратов также могут оказаться различными. Впоследствии, по мере выполнения экспериментов, основания изменились, и на сегодняшний день многие исследователи считают, что механизм действия комплексов платины и золота различный [28, 29].

Одно из исследовавшихся направлений состояло в том, чтобы получить комплексы с лигандами, имеющими противоопухолевую активность. Роль золота в данном случае сводится к переносу лиганда, и нужно только, чтобы комплекс был достаточно устойчивым. Второе направление состояло в получении и исследовании именно комплексов, обладающих противоопухолевой активностью. Определенную роль здесь сыграла и аналогия с иммуномодулирующими эффектами антиартритных препаратов Au(I). Исследовался широкий круг комплексов, в основном, с азотсодержащими лигандами. Некоторые из них показаны на рис. 1.1 (во всех случаях внешнесферным анионом был хлорид- или перхлорат-ион) [30].

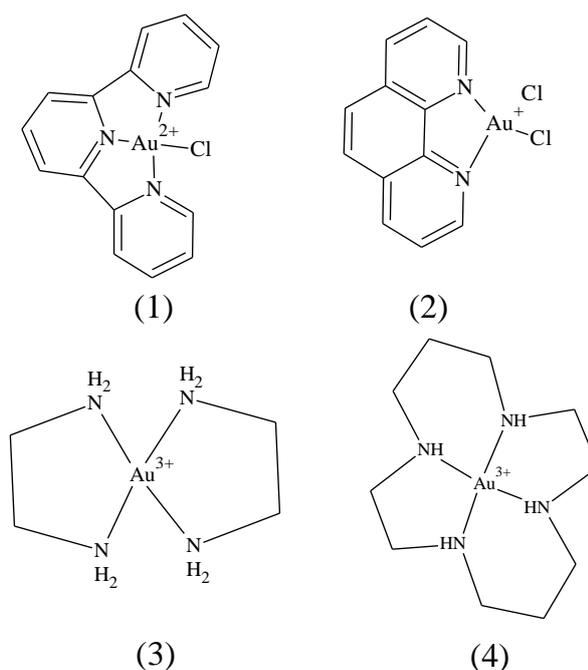


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение комплексов $[\text{Au}(\text{terpy})\text{Cl}]^{2+}$ (1), $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]^+$ (2), $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ (3), $[\text{Au}(\text{cyclam})]^{3+}$ (4)

Как следует из приведенного рисунка, это известные комплексы Au(III) с полидентатными аминами. Тем не менее, в отношении целого ряда раковых клеток, судя по величинам ЛД₅₀, многие из них проявляют не меньшую, а во многих случаях и значительно более высокую активность по сравнению со стандартом *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] [31]. Кроме того, некоторые комплексы оказались активны в отношении цисплатинрезистентных клеточных линий. Хорошие

результаты также показали комплексы с damp (2-[(диметиламино)метил]фенил (рис. 1.2)) и порфириновыми лигандами. Ведутся исследования противоопухолевой активности и комплексов Au(I) [28]. Так, было показано, что ауротиомалат (миокризин) и ауротиоглюкоза (солганол) ингибируют рост опухоли. Они являются менее активными по сравнению с цисплатином, однако показывают более широкий диапазон эффективных доз и отсутствие значительной токсичности.

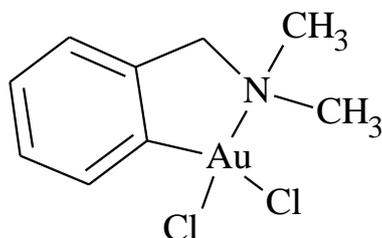


Рисунок 1.2 – Структура 2-[(диметиламино)метил]фенила

Таким образом, получение и исследование органических соединений золота представляет научный и практический интерес.

1.2 Синтез дигалогенодицианоауратных комплексов

Традиционным методом получения органических производных Au(III) является реакция аурирования (схема 1.1).

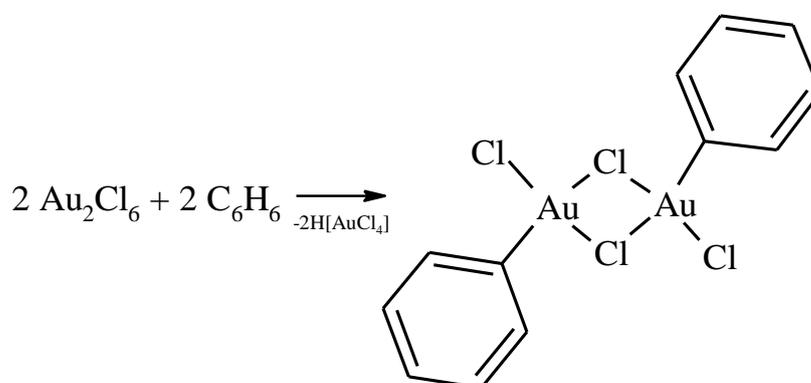


Схема 1.1 – Реакция аурирования бензола

Золото в подобных соединениях имеет плоскочетверное окружение. Другие производные можно получить метатезисом (схема 1.2).

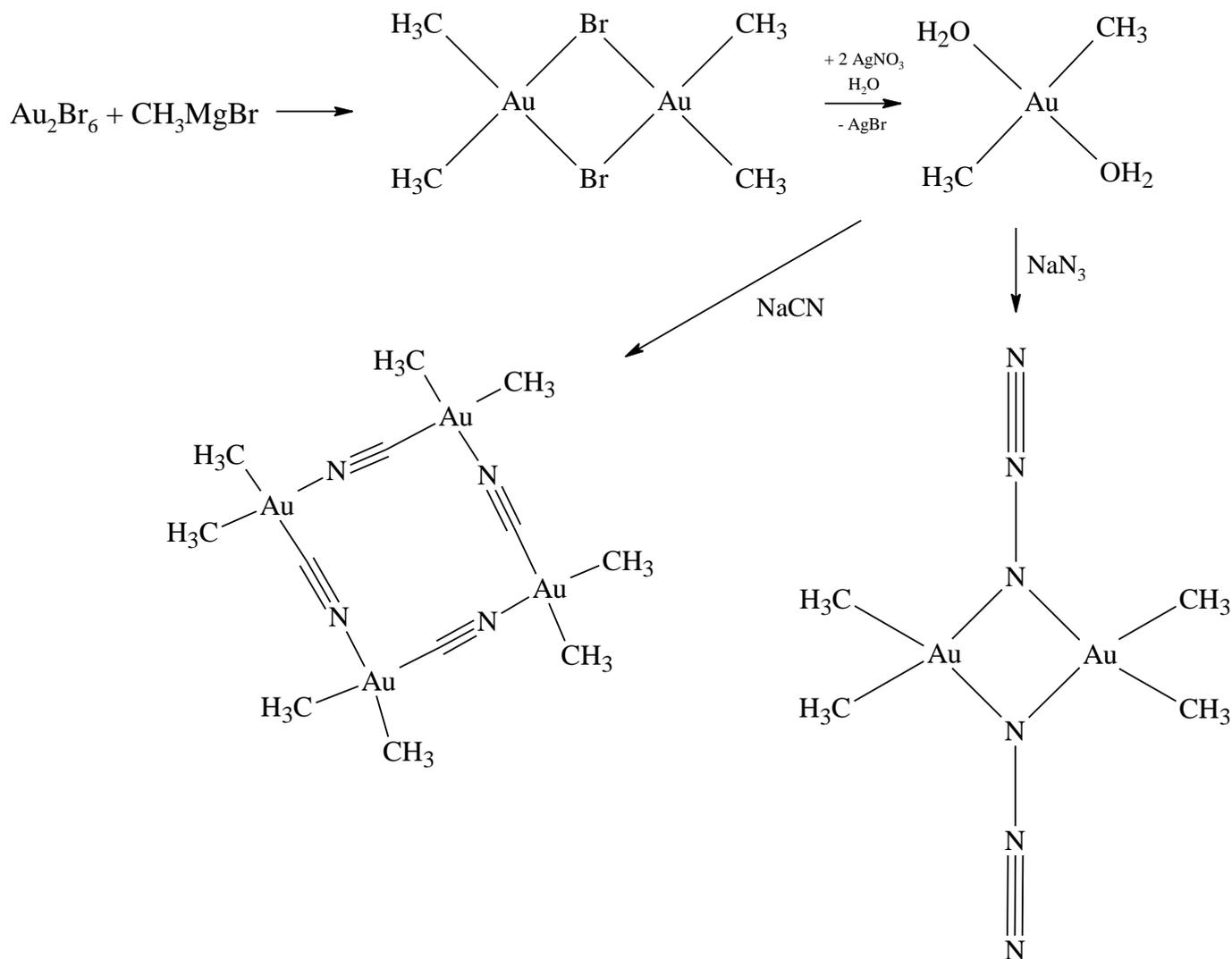


Схема 1.2 – Способы получения комплексов золота реакциями метатезиса

Ион $[\text{Me}_2\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ обладает исключительной стабильностью. В отличие от димерных галогенидов и азидов золота (диалкил)цианиды тетрамерны, так как CN^- образует только линейные мостики. В спектре ЯМР ^1H тетрамера наблюдаются четыре сигнала CH_3 -групп вместо ожидаемых двух. По-видимому, в дополнение к структуре, показанной на схеме 1.2, в смеси присутствуют формы с несимметричной ориентацией лигандов CN^- [4].

Дигалогенодицианоауратные комплексы были синтезированы добавлением небольшого избытка раствора метанола и галогена в водный раствор дицианоаурата калия $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. При этом происходило окислительное присоединение молекулы галогена (схема 1.3).

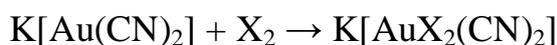


Схема 1.3 – Окислительное присоединение галогена к производным Au(I)

Таким образом, были получены комплексы с хлором, бромом и иодом. Игольчатые кристаллы получали выпариванием растворителя. Образовывались кристаллы черного цвета комплекса с иодом, с бромом – ярко-желтого, с хлором – бледно-желтого цвета. Строение анионов комплексов подтверждалось при помощи метода ИК-спектроскопии. Все анионы имели структуру плоского квадрата [24].

Дигалогендицианоаураты тетраметиламмония были получены по следующей методике. Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$ ($X = Cl, Br$) был растворен в минимальном количестве воды. К насыщенному раствору прибавляли бром в избытке (хлор пропускали через раствор в течение 2 – 3 минут). Чтобы избавиться от непрореагировавшего брома (хлора), через раствор пропускали азот. Затем раствор охлаждали и прибавили концентрированный водный раствор $[(CH_3)_4N]Br$, при этом происходила быстрая кристаллизация комплекса $[(CH_3)_4N][AuX_2(CN)_2]$. Осадок был отфильтрован и промыт небольшим количеством холодной воды и эфиром и высушен при комнатной температуре. Выход реакции составил 90 – 92 %. Кристаллы с бромом были насыщенного желтого цвета, с хлором – бесцветные (схема 1.4).



Схема 1.4 – Синтез комплексов $[(CH_3)_4N][AuX_2(CN)_2]$

Для определения строения комплекса был использован метод ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии [32, 33].

По аналогичной методике были синтезированы дигалогендицианоаураты тетрабутиламмония. К раствору дигалогендицианоаурата калия $K[AuX_2(CN)_2]$ ($X = Cl, Br, I$) прибавляли водный раствор бромида тетрабутиламмония $[n-Bu_4N]Br$, в результате наблюдали моментальное окрашивание раствора с образованием дигалогендицианоаурата тетрабутиламмония $[n-Bu_4N][AuX_2(CN)_2]$. Раствор был отфильтрован, осадок высушен при комнатной температуре. Выход реакции составил 90 %. Кристаллы для РСА выращивались в медленно испаряющемся метиловом спирте (схема 1.5) [34].



Схема 1.5 – Синтез комплексов $[n-Bu_4N][AuX_2(CN)_2]$

Комплекс $[n-Bu_4N][AuI_2(CN)_2]$ синтезировали также добавлением к раствору иода в дихлорметане раствора дицианоаурата тетрабутиламмония $[n-Bu_4N][Au(CN)_2]$. Происходило быстрое окрашивание раствора в оранжевый цвет в результате образования диiodодицианоаурата тетрабутиламмония $[n-Bu_4N][AuI_2(CN)_2]$. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход продукта составил 95 % (схема 1.6) [8, 35].

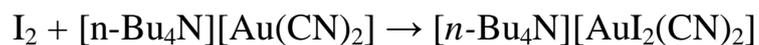


Схема 1.6 – Синтез комплекса $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuI}_2(\text{CN})_2]$

При взаимодействии дигалогенодицианоаурата тетрабутиламмония, растворенного в смеси метиловый спирт : ацетон (2:1), с раствором нитрата серебра(I) в смеси метиловый спирт : ацетон (2:1) по реакции замещения с высоким выходом продукта (70 – 86 %) образовывались кристаллы дигалогенодицианоаурата серебра(I) (схема 1.7). Полученный продукт фильтровали и промывали водой [36].

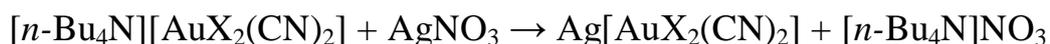


Схема 1.7 – Синтез комплекса $\text{Ag}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$

Комплекс $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ оранжевого цвета получался при добавлении по каплям к 28 мг дицианоаурата калия, растворенного в 10 мл метилового спирта, 39 мг дибромодицианоаурата калия, так же растворенного в 10 мл метилового спирта (схема 1.8). Раствор частично закрывали для медленного испарения растворителя. После испарения растворителя оставалась смесь кристаллов $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ оранжевого цвета и AuCN желтого цвета, которую разделяли вручную. Выход комплекса $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ составил 10 %. При стехиометрическом соотношении исходных реагентов получался продукт этого же состава, но с меньшим выходом.

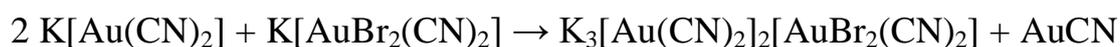


Схема 1.8 – Синтез комплекса $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_2]_2[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

По той же методике был получен комплекс $\text{K}_5[\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{AuI}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для этого к 49 мг $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, растворенного в 10 мл метилового спирта, прибавили по каплям 22 мг $\text{K}[\text{AuI}_2(\text{CN})_2]$, растворенного в 10 мл метилового спирта (схема 1.9). Раствор частично закрыли, и, после того как растворитель испарился, образовалась смесь кристаллов $\text{K}_5[\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{AuI}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ коричневого цвета и AuCN желтого цвета. Выход комплекса $\text{K}_5[\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{AuI}_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ составил 23 %. При стехиометрическом соотношении исходных реагентов получался продукт этого же состава, но с меньшим выходом [37].



Схема 1.9 – Синтез комплекса $\text{K}_5[\text{Au}(\text{CN})_2]_4[\text{AuI}_2(\text{CN})_2]$

1.3 Реакции дигалогенидицианоауратных комплексов

Как правило, взаимодействие комплексных соединений трехвалентного золота с мягкими нуклеофильными агентами приводит к восстановлению до одновалентного золота [35]. Например, реакция подкисленного насыщенного водного раствора $K[AuX_2(CN)_2]$ ($X = Cl, Br$) с раствором Me_2S в 20 % смеси метилового спирта и воды приводит к образованию аниона $[Au(CN)_2]^-$ (схема 1.10) [38].

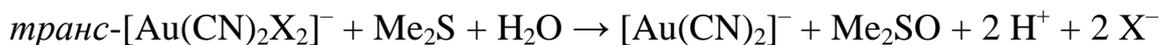


Схема 1.10 – Восстановление Au(III) водным раствором Me_2S

При взаимодействии подкисленного насыщенного водного раствора $K[AuX_2(CN)_2]$ ($X = Cl, Br$) с подкисленным раствором тиоцианата натрия также происходит восстановление золота. Однако, родан $(SCN)_2$, образующийся в процессе реакции, гидролизуеться до цианидов и сульфатов (схема 1.11) [39].

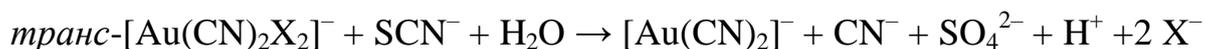


Схема 1.11 – Восстановление Au(III) тиоцианатом натрия

При смешивании насыщенного раствора дибромодицианоаурата калия $K[AuBr_2(CN)_2]$ с водным раствором $[Ni(dien)(H_2O)]_2(\mu\text{-ox})(PF_6)_2 \cdot 2H_2O$ (структурная формула изображена на рисунке 1.3) и последующим выпариванием воды при комнатной температуре в течение нескольких дней наблюдалось образование синих кристаллов.

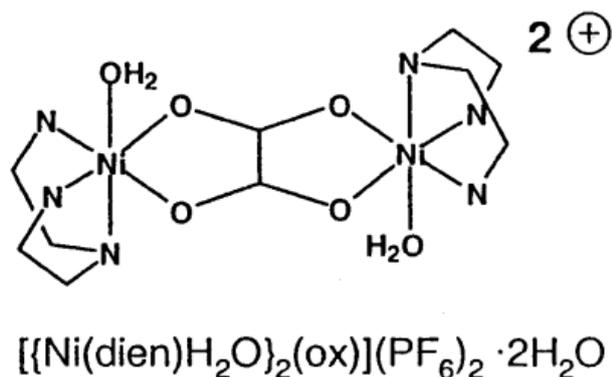


Рисунок 1.3 – Структурная формула $[Ni(dien)(H_2O)]_2(\mu\text{-ox})(PF_6)_2 \cdot 2H_2O$

В ходе реакции происходило замещение бромид-ионов на гексафторфосфат-ионы (схема 1.12) [20].

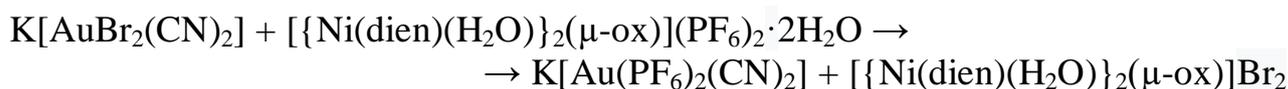


Схема 1.12 – Реакция лигандного обмена в анионе $[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]^-$

Реакция перераспределения бромид-ионов и хлорид-ионов между дибромодицианоауратным комплексом и дихлородицианоауратным комплексом наблюдалась при смешивании насыщенных водных растворов дибромодицианоаурата и дихлородицианоаурата тетраметиламмония в эквимольном соотношении. Раствор нагревали до 80 – 90 °С, затем охлаждали на ледяной бане, при этом происходило образование желтого осадка. Осадок отфильтровывали и промывали последовательно небольшим количеством холодной воды и эфиром и высушивали при комнатной температуре. В результате реакции выделили бромохлородицианоаурат тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{ClBr}]$. Выход продукта составил 85 % (схема 1.13).



Схема 1.13 – Реакция перераспределения галогенид-ионов в анионе $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$

Для определения строения комплекса был использован метод УФ-спектрофотометрии. УФ-спектры соединений $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ практически совпадали со спектром $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{ClBr}]$, что позволило сделать заключение об идентичном строении [40]. Однако на наш взгляд, данный спектр мог соответствовать смеси непрореагировавших исходных реагентов, следовательно, данный способ установления строения комплекса не является достаточно достоверным.

Полное замещение бромид-ионов цианид-ионами в дибромодицианоаурате калия наблюдалось при смешивании KCN и $\text{K[AuBr}_2(\text{CN})_2]$. Для этого комплекс $\text{K[AuBr}_2(\text{CN})_2]$ был приготовлен по следующей методике. Дицианоаурат калия растворяли при перемешивании и добавляли небольшой избыток брома. Раствор затем нагревали до 80 °С, чтобы избавиться от избытка брома. Нагрев продолжали до тех пор, пока не происходило образование кристаллов. Раствор охлаждали до 0 °С и фильтровали. Полученный осадок $\text{K[AuBr}_2(\text{CN})_2]$ высушивали при комнатной температуре. Затем один моль цианида калия растворяли в метиловом спирте и при активном перемешивании прибавляли 0,5 моль дибромодицианоаурата калия. После того, как испарилась половина объема раствора этилового спирта, бромид калия кристаллизовался и отфильтровывался. Испарение растворителя продолжалось, и тем временем кристаллизовался тетрацианоаурат калия. Полученные кристаллы снова перекристаллизовывали в воде, чтобы избавиться от бромида калия (схема 1.14).

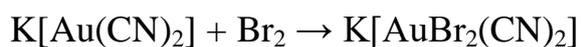


Схема 1.14 – Синтез тетрацианоаурата калия

Идентификацию полученного продукта осуществляли с помощью абсорбционной ИК-спектроскопии. Максимальные пики для $\text{K[Au(CN)}_4]$ и $\text{K[AuBr}_2(\text{CN})_2]$ наблюдались при 2189 и 2177 см^{-1} соответственно. Однако при добавлении цианида калия к дибромодицианоаурату калия пик при 2177 см^{-1} полностью исчезал, а пик при 2189 см^{-1} появлялся, что свидетельствовало об образовании тетрацианоаурата калия.

Полное замещение атома галогена на другой атом галогена в дигалогенодицианоауратных комплексах проводилось следующим образом. К водному раствору комплекса дигалогенодицианоаурата калия прибавляли избыток галогенида калия, при этом происходило замещение галогена комплексного соединения на галоген соли калия. Раствор затем выпаривали и получали кристаллы соответствующего комплексного соединения. Важным условием является то, что замещение может происходить только более тяжелым атомом галогена более легкого (схема 1.15).

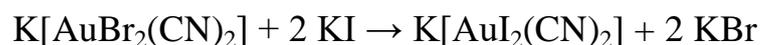


Схема 1.15 – Замещение бромид-иона на иодид-ион в анионе $[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]^-$

Частичное замещение CN-группы на галоген осуществить напрямую реакцией замещения невозможно, поэтому использовался следующий способ. Через раствор метилового спирта, содержащий бромид калия и тетрацианоаурат калия (в соотношении 1:1), пропускали хлор в течение двух часов. Затем растворитель выпаривали. От хлорида калия избавлялись с помощью экстракции метиловым спиртом. В результате реакции образовывался хлоротрицианоаурат калия. Механизм реакции не известен, однако без присутствия бромида калия реакция не протекала. Хлоротрицианоаурат калия был достаточно стабилен в водном растворе, однако по истечению нескольких дней происходило медленное разрушение комплекса (схема 1.16).

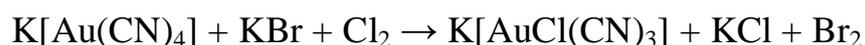


Схема 1.16 – Частичное замещение CN-группы на хлорид-анион в анионе $[\text{Au(CN)}_4]^-$

Анион $[\text{AuCl(CN)}_3]^-$ с пространственной группой симметрии C_{2v} имеет три валентных колебания, которые являются активными как в КР-спектре, так и в ИК-спектре. В КР-спектре водного раствора $[\text{AuCl(CN)}_3]^-$ имеется интенсивный пик

на частоте 2202 см⁻¹ и менее интенсивный на частоте 2195 см⁻¹. В ИК-спектре водного раствора [AuCl(CN)₃]⁻ наблюдаются три пика: интенсивный пик при 2186 см⁻¹, пик при 2196 см⁻¹ и менее интенсивный пик при 2203 см⁻¹. Как и ожидалось авторами, в КР- и ИК-спектрах имелись пики симметричных валентных колебаний *транс*-расположенных CN-групп при 2202 см⁻¹ и пик *цис*-расположенной CN-группы при 2196 см⁻¹. Пик при 2186 см⁻¹ соответствует асимметричным валентным колебаниям *транс*-расположенных CN-групп. Для сравнения: в КР- и ИК-спектрах комплекса K[Au(CN)₂Cl₂] имеется по одной полосе колебаний CN-групп при 2199 см⁻¹ и 2181 см⁻¹ соответственно. К тому же в КР-спектрах водного раствора [AuCl(CN)₃]⁻ наблюдается пик валентных колебаний связи Au–Cl при 365 см⁻¹, а для [Au(CN)₂Cl₂]⁻ – при 342 см⁻¹. Таким образом, авторы пришли к выводу, что произошло частичное замещение CN-группы на хлорид-анион [24].

1.4 Строение дигалогенодицианоауратных комплексов

Трехвалентное золото не имеет выраженной тенденции к образованию Au–C–Au мостиковых двухэлектронных трехцентровых связей, и димеризация триметилзолота(III) Me₃Au в Me₆Au₂ не наблюдается. Вместо этого атом золота стремится увеличить свое координационное число до четырех с помощью присоединения других лигандов. Так, в растворе Me₃Au разлагается при температуре выше – 40 °С.

Однако аддукт с трифенилфосфином Ph₃PAuMe₃, синтезированный окислительным присоединением MeI к диметилаурату лития LiAuMe₂, устойчив до 115 °С, что подтверждает стремление золота к увеличению координационного числа. Отщепление фосфинового лиганда при добавлении MeLi указывает на то, что атом золота в тетраметилаурат(III)-ионе при наличии 16 валентных электронов координационно насыщен (схема 1.17) [4].



Схема 1.17 – Синтез Li[AuMe₄]

В комплексах, подобных тетрабромоаурату калия KAuBr₄·2H₂O, золото имеет плоскоквадратную координацию ионов [AuBr₄]⁻. Однако (n-C₃H₇)₂AuCN состоит из плоских тетрамеров с мостиковыми CN-группами, структура Et₂AuBr является димерной, Me₃PAuBr₃ – мономерной, опять же с плоскоквадратной координацией золота [41].

Авторами [42] было определено строение комплексов K[AuX₂(CN)₂] (X = Cl, Br, I) методом ИК-спектроскопии. Ввиду того, что на атоме золота имеется высокий эффективный заряд ядра происходит сильное σ-связывание и слабое π-связывание Au–C–N. Наличие галогена приводит к ослаблению σ-связи (хлор приводит к наименьшему ослаблению, иод – к наибольшему) и усилению π-связи.

σ -Связь ослабевает в следующем порядке: хлор > бром > иод (для хлора наблюдается более лучшее перекрывание из-за хорошего соответствия радиусов атомов). Анион имеет плоскоквадратную конфигурацию, CN-группы находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу.

Позднее, авторами было проведено рентгеноструктурное исследование дибромодицианоаурата тетрабутиламмония $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]$. Как и ожидалось, анион имеет плоскоквадратную форму координационного полиэдра, при этом Br и CN-группа находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. Длины связей Au–C и Au–Br составили 2,003(6) и 2,4120(5) Å соответственно, что сопоставимо с аналогичными параметрами других комплексов Au(III) [7, 19, 43]. Результаты РСА показывают, что в кристаллах не наблюдается взаимодействий между ионами типа $\text{Au}\cdots\text{Au}$ и $\text{Au}\text{--}\text{CN}\cdots\text{Au}$ (как наблюдалось в кристаллах $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$) [18], однако присутствуют межмолекулярные взаимодействия $\text{Br}\cdots\text{Br}$. Кратчайшее расстояние при этом составило 3,5156(11) Å, что не превышало суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов брома (3,70 Å). Как показано на рисунке 1.4 анионы ориентируются таким образом, что атомы брома образуют цепь связанных между собой анионов. Угол $\text{Au}\text{--}\text{Br}\cdots\text{Br}$ составил $150,77(3)^\circ$.

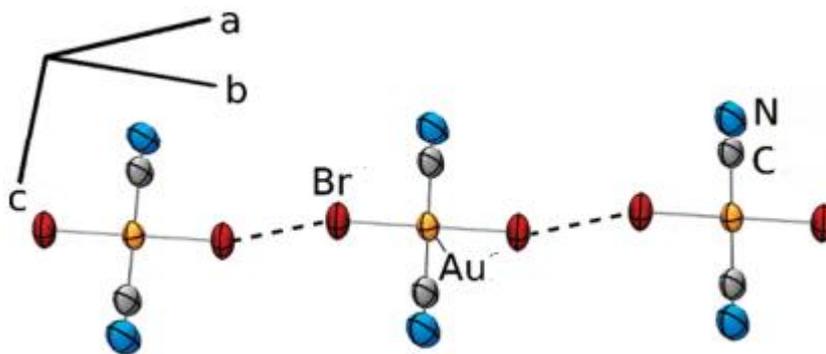


Рисунок 1.4 – Образование межмолекулярных связей $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в кристалле $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]$

Рентгеноструктурное исследование диiodодицианоаурата тетрабутиламмония $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuI}_2(\text{CN})_2]$ так же свидетельствует о плоскоквадратной форме аниона, при этом I и CN-группа находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. Длины связей Au–C и Au–Br составили 2,002(16) и 2,6064(14) Å соответственно. Анионы ориентируются зигзагообразно относительно друг друга с углом $\text{Au}\text{--}\text{I}\cdots\text{I}$, составившим $96,23(4)^\circ$, а кратчайшее расстояние между атомами иода составило 3,7879(17) Å, что не превышает суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (3,96 Å). Образование межмолекулярной связи $\text{I}\cdots\text{I}$ изображено на рис. 1.5.

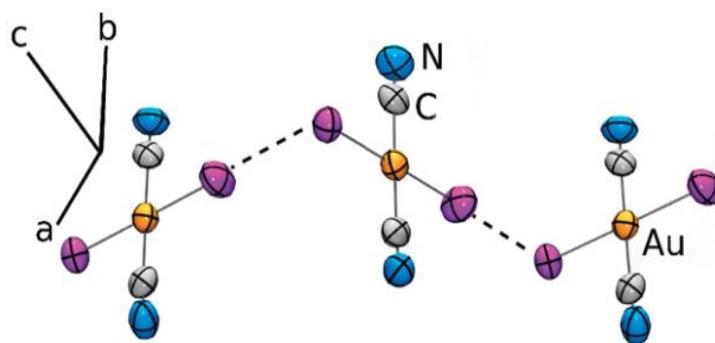


Рисунок 1.5 – Образование межмолекулярных связей I...I в кристалле $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuI}_2(\text{CN})_2]$

Таким образом, в данных кристаллах были обнаружены галоген-галогенные связи. Как правило, расстояния $\text{Br}\cdots\text{Br}$ варьируют в интервале 3,4 – 3,7 Å, $\text{I}\cdots\text{I}$ – не превышают 4,0 Å. Максимальная энергия стабилизации связи не превышает 8,12 кДж/моль ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$). Данная связь значительно слабее водородной связи, однако, тем не менее, играет большую роль в структурообразовании кристалла. Наличие галоген-галогенной межмолекулярной связи вводит дополнительную размерность в систему, тем самым происходит изменение структуры кристалла и появляются новые свойства [8].

В кристалле дихлородицианоаурата тетрабутиламмония $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ наблюдались разделенные катионы и анионы без $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ или $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ межмолекулярных взаимодействий. $[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]^-$ -анион имеет плоскоквадратную геометрию с длинами связей $\text{Au}-\text{Cl}$ и $\text{Au}-\text{C}$ равными 2.284(2) – 2.289(2) Å и 2.008(7) – 2.038(8) Å соответственно (структура изображена на рис. 1.6).

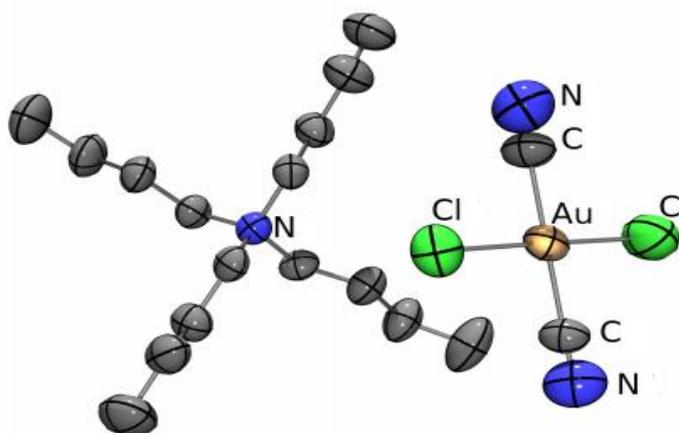


Рисунок 1.6 – Структура $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$

Как правило, валентные колебания CN-группы в ИК-спектре комплексных соединений трехвалентного золота очень низкоинтенсивные в сравнении с соответствующими колебаниями в комплексных соединениях одновалентного золота. Так, в ИК-спектре $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ совсем не наблюдается полоса

валентных колебаний CN-группы. В КР-спектре, напротив, валентные колебания CN-группы, связи Au–Cl и связи Au–C имеют достаточную интенсивность. При сравнении КР-спектров $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ и $\text{K}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$, было обнаружено, что частоты валентных колебаний CN-группы не равны: 2199 см^{-1} для $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ и 2185 см^{-1} для $\text{K}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$. Это может говорить о координации CN-групп и катиона K^+ ввиду повышенной кислотности по Льюису последнего. Подобные взаимодействия носят название «N-суано»-взаимодействий и обуславливают смещение частоты валентных колебаний CN-группы в низкочастотную область [34].

Рентгеноструктурное исследование комплекса $\text{K}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ подтверждает наличие данных взаимодействий $\text{K}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$. Комплекс $\text{K}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ имеет ионное строение, анионы представляют собой плоские квадраты, связанные между собой катионами калия, галоген-галогенные взаимодействия при этом отсутствуют. Межатомные расстояния между K^+ и азотом CN-группы составляют $2,919(6) - 2,963(6)\text{ \AA}$ (расстояние $\text{K}-\text{Cl}$ в хлориде калия равно $3,41\text{ \AA}$), что говорит об очень сильном «N-суано»-взаимодействии (фрагмент кристаллической структуры представлен на рисунке 1.7). Данные взаимодействия препятствуют образованию галоген-галогенной межмолекулярной связи. В кристаллах $\text{K}[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]$ и $\text{K}[\text{AuI}_2(\text{CN})_2]$ происходит образование подобных взаимодействий, но в меньшем количестве. Так в кристалле $\text{K}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$ все атомы азота и катионы калия взаимодействуют друг с другом, однако с увеличением атомного номера галогена происходит ослабление данных взаимодействий и усиление галоген-галогенных [37].

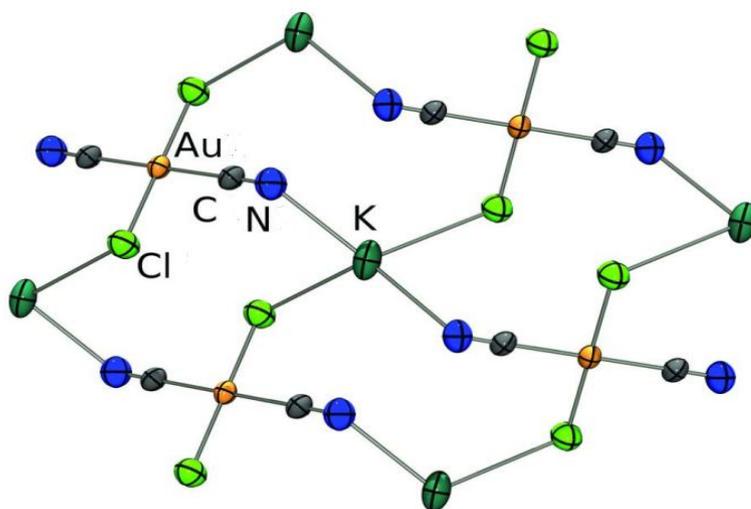


Рисунок 1.7 – Взаимодействия в кристалле $\text{K}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$

Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением атомного номера галогена повышается поляризуемость связи Au–X, что приводит к усилению галоген-галогенных межмолекулярных взаимодействий.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработке методов синтеза дигалогенодицианоауратных комплексов уделяется особое внимание, так как данные координационные соединения находят очень широкое применение как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе [23], в медицине в качестве противоопухолевых препаратов [24 – 31], используются в производстве различных материалов (ввиду наличия межмолекулярных галоген-галогенных взаимодействий, которые приводят к появлению нового свойства в кристалле – двойное лучепреломление) [6 – 22].

Получены различные комплексы дигалогенодицианоаурата с неорганическими и органическими катионами, исследовано их строение и свойства. Однако данные комплексы с элементоорганическими катионами крайне мало исследованы, потому возникает необходимость изучения способов их синтеза, строения и влияния различных элементоорганических катионов на структурообразование, и, следовательно, на появление новых свойств.

Как правило, анион дигалогенодицианоаурата имеет плоскоквадратную форму, при этом атомы галогена находятся в *транс*-положении относительно друг друга. В некоторых кристаллах имеются межмолекулярные галоген-галогенные взаимодействия, которые усиливаются с повышением атомного номера галогена, ввиду поляризуемости связи Au–X [8, 14, 18, 19, 34].

Чаще всего дигалогенодицианоауратные комплексы с различными катионами получают по реакции окислительного присоединения галогена к дицианоауратному комплексу [2, 4, 8, 35] и по реакции замещения катиона комплекса [32 – 34, 36]. Выход продуктов реакций получения данных комплексов характеризуется довольно высокими значениями (от 70 до 95 %).

Взаимодействие комплексных соединений трехвалентного золота с мягкими нуклеофильными агентами приводит к восстановлению до одновалентного золота [35, 38, 39]. Дигалогенодицианоауратные комплексы способны вступать в реакции лигандного обмена (например, бромид-ионы замещаются на гексафторфосфат-ионы) [20], перераспределения галогенид-ионов [40], замещения галогенид-ионов цианид-ионами [24].

Целью настоящей работы является синтез и изучение строения дигалогенодицианоауратных комплексов с различными элементоорганическими катионами.

Для получения комплексов, нами была выбрана реакция дигалогенодицианоаурата калия и соединения, содержащего элементоорганический катион. При этом происходило замещение катиона калия на элементоорганический катион (схема 2.1).

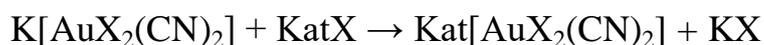


Схема 2.1 – Синтез дигалогенодицианоауратного комплекса с элементоорганическим катионом

В настоящей работе в качестве исходных соединений, содержащих анион $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$, нами были выбраны диiodодидицианоурат калия $\text{K}[\text{AuI}_2(\text{CN})_2]$ и дихлородидицианоурат калия $\text{K}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]$. В роли соединений, содержащих различные элементоорганические катионы, выступали бромид тетрафенилфосфония, бромид бензилтрифенилфосфония, бромид метилтрифенилфосфония, хлорид (цианометил)трифенилфосфония, хлорид тетрафенилстибония, бромид тетра(*para*-толил)стибония, бромид тетрафенилстибония.

Для получения дигалогенодидицианоуратного комплекса с элементоорганическим катионом осуществляли взаимодействие дигалогенодидицианоурата калия $\text{K}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$ с элементоорганической солью по следующей методике. Навеску $\text{K}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$ растворяли в минимальном количестве воды (10 – 20 мл) при нагревании, затем приливали к водному раствору расчетного количества соли KatX . Смесь выдерживали 24 ч при 20 – 24 °С для образования осадка. Затем раствор фильтровали и высушивали осадок при комнатной температуре. Полученный осадок перекристаллизовывали из смеси различных растворителей для получения монокристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурных исследований.

Нами найдено, что взаимодействие диiodодидицианоурата калия и галогенида алкилтрифенилфосфония приводило к образованию диiodодидицианоурата алкилтрифенилфосфония (схема 2.2).

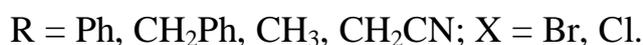
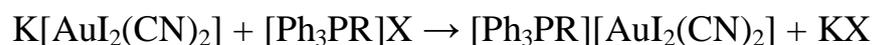


Схема 2.2 – Синтез диiodодидицианоуратов алкилтрифенилфосфония

Перекристаллизацию комплексов диiodодидицианоурата тетрафенилфосфония (1) проводили из смеси ацетонитрил : петролейный эфир (2:1), диiodодидицианоурата бензилтрифенилфосфония (2) – из ацетонитрила, диiodодидицианоурата метилтрифенилфосфония (3) – из смеси изопропиловый спирт : бензол (2:1), диiodодидицианоурата (цианометил)трифенилфосфония (4) – из смеси изопропиловый спирт : бензол (2:1).

Аналогично при использовании галогенида тетраарилстибония и дигалогенодидицианоурата калия происходило образование дигалогенодидицианоурата тетраарилстибония (схема 2.2).

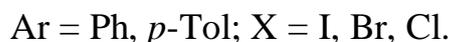
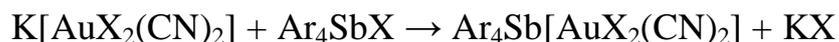


Схема 2.3 – Синтез диiodодидицианоурата тетраарилстибония (5)

Кристаллы диододицианоаурата тетрафенилстибония (5) получали перекристаллизацией из этилового спирта, диододицианоаурата тетра(*пара*-толил)стибония (6) – из смеси этиловый спирт : изопропиловый спирт (2:1), дихлородицианоаурата тетрафенилстибония (7) – из смеси ацетонитрил : этиловый спирт (2:1).

Температура и выход полученных дигалогенодицианоауратных комплексов с элементоорганическими катионами приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Температуры плавления и выход полученных веществ

№	Соединение	T _{пл} , °C	Выход, %
1	Ph ₄ P[AuI ₂ (CN) ₂]	141	93
2	Ph ₃ P(CH ₂ Ph)[AuI ₂ (CN) ₂]	120 (с разл.)	90
3	Ph ₃ P(CH ₃)[AuI ₂ (CN) ₂]	130	86
4	Ph ₃ P(CH ₂ CN)[AuI ₂ (CN) ₂]	123	86
5	Ph ₄ Sb[AuI ₂ (CN) ₂]	115	87
6	<i>p</i> -Tol ₄ Sb[AuI ₂ (CN) ₂]	180	89
7	Ph ₄ Sb[AuCl ₂ (CN) ₂]	116	91

Данные реакции характеризуются довольно высокими значениями выхода, чистотой целевого продукта. Полученные соединения представляют собой кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Иодсодержащие кристаллы имеют красную окраску, хлорсодержащие – желтую.

Идентификацию полученных комплексов осуществляли с помощью ИК-спектроскопии.

ИК-спектроскопия – один из важнейших методов идентификации и изучения строения органических, неорганических и элементоорганических соединений. При взаимодействии вещества с ИК-излучением происходит поглощение излучения характеристической частоты ввиду наличия определенных групп атомов (функциональных групп). Вследствие этого взаимодействия излучения и вещества происходит возбуждение колебательных движений молекулы или их отдельных фрагментов. Однако колебания тех или иных связей в многоатомных молекулах не относятся только лишь к одной связи или группе атомов, напротив, в молекуле все атомы находятся в колебательном движении, в отличие от простейших двухатомных молекул. Но влиянием всей остальной части молекулы на значения характеристических частот колебаний функциональных групп можно пренебречь. Таким образом, с высокой долей вероятности можно отнести ту или иную полосу поглощения к конкретной функциональной группе, тем самым идентифицируя ту или иную функциональную группу [44].

В таблице 2.2 приведены основные характеристические полосы поглощения в дигалогенодицианоауратных комплексах с фосфорсодержащими катионами.

Таблица 2.2 – Полосы поглощения в ИК-спектрах дигалогенодицианоауратах алкилтрифенилфосфония

№	$\nu\text{CN}, \text{см}^{-1}$	$\delta\text{CH}_2, \text{см}^{-1}$	$\nu \text{P-C(Ph)}, \text{см}^{-1}$	$\nu\text{C-C(Ph)}, \text{см}^{-1}$
1	2158	–	1434	1585
2	2160	1454	1435	1585
3	2164	1456	1435	1585
4	2160	1437	1437	1585

В таблице 2.3 приведены основные характеристические полосы поглощения в дигалогенодицианоауратных комплексах с сурьмасодержащими катионами.

Таблица 2.3 – Полосы поглощения в ИК-спектрах дигалогенодицианоауратах тетраарилстибония

№	$\nu\text{CN}, \text{см}^{-1}$	$\nu\text{Sb-C}, \text{см}^{-1}$	$\delta_c\text{CH}_3, \text{см}^{-1}$	$\nu\text{C-C(Ph)}, \text{см}^{-1}$
5	2167	612	–	1560
6	2166	580	1395	1589
7	2144	615	–	1562

Так как ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000–400 см^{-1} , то наблюдение характеристических колебаний связей Au–Cl и Au–I не представляется возможным. Данные колебания проявляются при 271 см^{-1} (связи Au–Cl) и при 141 – 131 см^{-1} (связи Au–I) [45].

В ИК-спектре всех комплексов присутствуют полосы валентных колебаний νCN при следующих частотах: 2158 см^{-1} (**1**), 2160 см^{-1} (**2** и **4**), 2164 см^{-1} (**3**), 2167 см^{-1} (**5**), 2166 см^{-1} (**6**), 2144 см^{-1} (**7**).

Поскольку все элементоорганические катионы содержат фенильные группы, то в ИК-спектрах ожидаемо появление полос поглощения в характеристической области для ароматических колец. Таким образом, для всех комплексов наблюдается полоса валентных колебаний ароматического кольца $\nu\text{C-C(Ph)}$ при следующих значениях частот: 1585 см^{-1} (**1 – 4**), 1560 см^{-1} (**5**), 1589 см^{-1} (**6**), 1562 см^{-1} (**7**). Высокоинтенсивные полосы внеплоскостных деформационных колебаний связей С–Н в монозамещенном кольце находятся при 685 и 725 см^{-1} (**1**), 688 и 715 см^{-1} (**2**), 688 и 719 см^{-1} (**3**), 685 и 719 см^{-1} (**4**), 688 и 732 см^{-1} (**5**), 688 и 731 см^{-1} (**7**). Плоскостные деформационные колебания связей С–Н средней интенсивности в монозамещенном бензольном кольце наблюдаются при 995 см^{-1} (**1, 2, 4, 5, 7**) и 997 см^{-1} (**3**). В ИК-спектре комплекса **6** наблюдается интенсивная полоса внеплоскостных деформационных колебаний связей С–Н, характерная для 1,4-замещенного кольца при частотах 793 и 795 см^{-1} соответственно, а полоса плоскостных деформационных колебаний наблюдается при 1068 см^{-1} .

Интенсивная полоса поглощения, которая характеризует валентные колебания связи P–C(Ph) расположена при частотах 1434 см^{-1} (**1**), 1435 см^{-1} (**2** и **3**) и 1437 см^{-1} (**4**) [46].

В ИК-спектрах комплексов **5**, **6** и **7** имеют место слабоинтенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей Sb–C при частотах 612 см^{-1} , 580 см^{-1} , 615 см^{-1} соответственно [47].

В ИК-спектре комплексов **2** – **4** имеется полоса, характеризующая деформационные колебания метиленовой группы δCH_2 , при частотах 1454 см^{-1} (**2**), 1456 см^{-1} (**3**) и 1457 см^{-1} (**4**).

Полоса высокой интенсивности деформационных симметричных колебаний метильной группы в комплексе **6** наблюдается при 1395 см^{-1} [46].

Значения всех частот характеристического поглощения соответствуют литературным данным.

Одним из основных методов определения молекулярной и кристаллической структуры соединения является метод рентгеноструктурного анализа (РСА). В основе метода РСА лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке. Рентгеноструктурное исследование позволяет определить атомную структуру вещества, пространственную группу элементарной ячейки, определить группу симметрии кристалла, форму и размеры элементарной ячейки. С помощью РСА изучают минералы, молекулы белков, нуклеиновых кислот, неорганические и органические соединения, элементоорганические соединения, полимеры, металлы. Поскольку кристаллы представляют собой дифракционную решетку и обладают строгой периодичностью строения, РСА наиболее применим при установлении атомной структуры кристаллических тел [48].

С помощью рентгеноструктурного исследования было установлено строение комплексов **1** – **9**. Все комплексы имеют ионное строение.

Кристаллические ячейки комплексов **2** и **4** включают по два типа кристаллографически независимых аниона с атомами Au(1) и Au(2).

Комплексы **1** – **4** включают практически неискаженные тетраэдрические катионы алкилтрифенилфосфония (рисунок 2.1 – 2.4), в которых валентные углы CPC изменяются в интервалах $105,5(10)^\circ$ – $111,2(7)^\circ$ (**1**), $107,88(17)^\circ$ – $110,00(17)^\circ$ (**2**), $108,4(2)^\circ$ – $110,8(2)^\circ$ (**3**), $105,53(16)^\circ$ – $111,65(15)^\circ$ (**4**) и имеют значения, близкие к значению тетраэдрического угла $109,5^\circ$. Связи P–C(Ph) $1,798(16)$ – $1,806(15)$ Å (**1**); P–C(Ph) $1,799(4)$ – $1,807(3)$ Å, P–C(Alk) $1,816(4)$ Å (**2**); P–C(Ph) $1,796(4)$ – $1,798(5)$ Å, P–C(Alk) $1,791(5)$ Å (**3**); P–C(Ph) $1,781(3)$ – $1,790(3)$ Å, P–C(Alk) $1,826(3)$ Å (**4**). При сравнении длин связей P–C(Alk) в катионах **1** – **4** можно обнаружить, что длина связи наименьшая) в случае метильной группы CH_3 ($1,791(5)$ Å), при замещении атома водорода в метильной группе на фенил происходит удлинение указанного расстояния ($1,816(4)$ Å), а при замещении атома водорода на электроотрицательную нитрильную группу происходит еще большее удлинение связи ($1,826(3)$ Å).

Диододицианоаурат-анионы в комплексах **1** – **4** имеют строение плоского квадрата, в котором атомы иода и циано-группы находятся в *транс*-положениях.

Транс-углы SAuC и I AuI составляют $179,999(4)^\circ$ и $179,999(1)^\circ$ (**1**), $179,999(1)^\circ$ – $180,000(2)^\circ$ и $180,0^\circ$ – $180,000(2)^\circ$ (**2**), $178,7(2)^\circ$ и $177,656(18)^\circ$ (**3**), $179,999(1)^\circ$ – $180,0^\circ$ и $180,0^\circ$ (**4**). *Цис*-углы SAuI составляют $88,4(5)^\circ$ – $91,6(5)^\circ$ (**1**), $88,80(17)^\circ$ – $91,20(17)^\circ$ (**2**), $88,33(16)^\circ$ – $91,38(16)^\circ$ (**3**), $89,49(12)^\circ$ – $90,51(12)^\circ$ (**4**). Связи Au–I и Au–C равны $2,611(2)$ и $2,003(19)$ Å (**1**), $2,6225(13)$ – $2,235(18)$ Å и $2,002(4)$ – $2,055(6)$ Å (**2**), $2,6030(8)$ – $2,6118(7)$ Å и $2,002(6)$ – $2,026(6)$ Å (**3**), $2,6194(11)$ – $2,6199(11)$ Å и $2,004(4)$ – $2,008(4)$ Å (**4**). Углы AuCN составляют $176,5(17)^\circ$ (**1**), $176,3(7)^\circ$ – $176,3(7)^\circ$ (**2**), $179,6(6)^\circ$ – $178,9(6)^\circ$ (**3**), $179,0(4)^\circ$ – $179,4^\circ$ (**4**). Межатомные расстояния и валентные углы в катионах и анионах комплексов **1** – **4** представлены в приложении (таблица А.1).

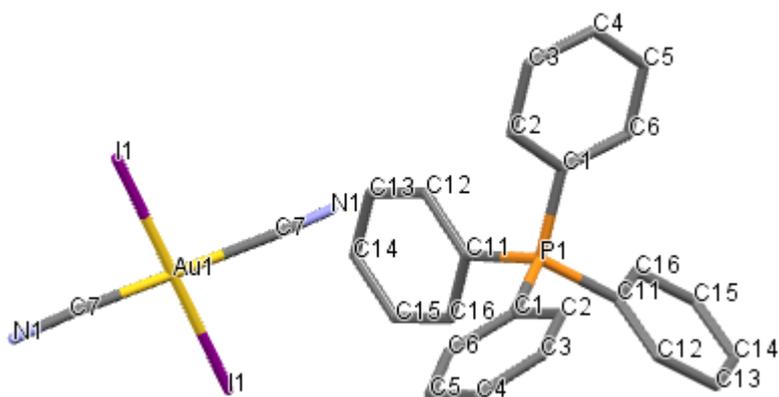


Рисунок 2.1 – Строение комплекса **1**

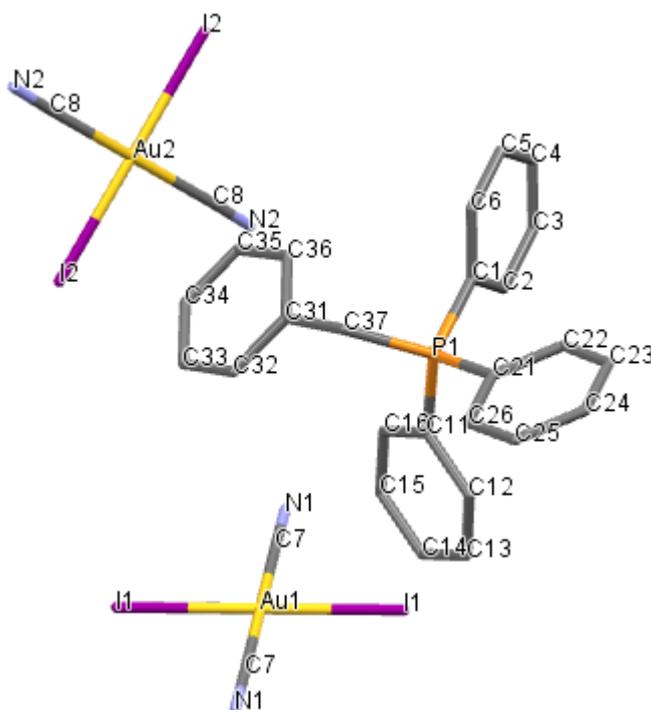


Рисунок 2.2 – Строение комплекса **2**

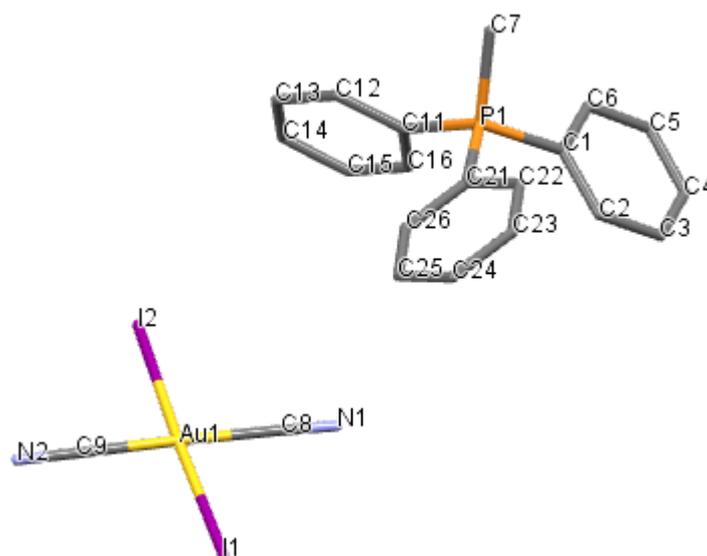


Рисунок 2.3 – Строение комплекса 3

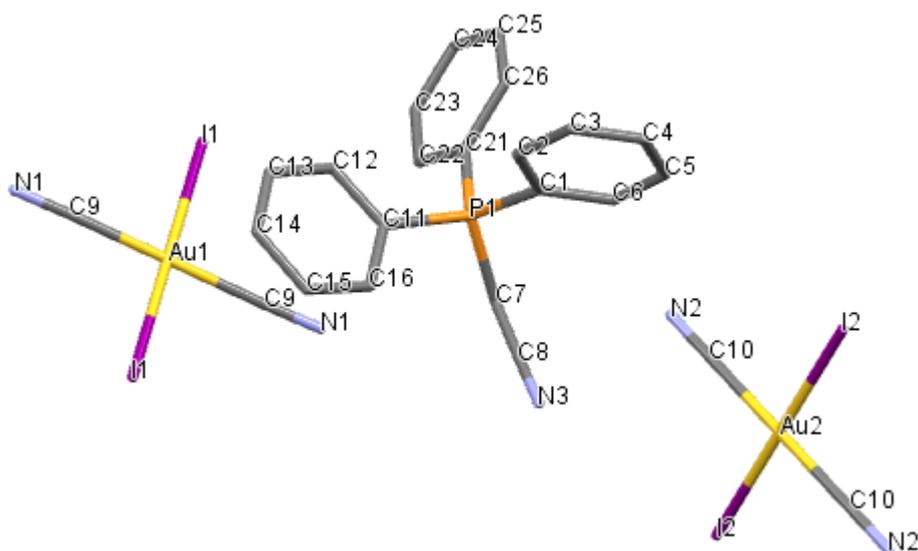


Рисунок 2.4 – Строение комплекса 4

Согласно литературным данным, в кристаллах дигалогенодицианоауратных комплексов часто обнаруживаются межмолекулярные взаимодействия по типу галоген-галоген [6 – 9, 21, 22]. Галогенными связями считают нековалентный тип электростатических взаимодействий, возникающий между нуклеофильным центром (богатым электронами) и электрофильным центром (областью положительного потенциала) – σ -дыркой, которая находится на поверхности атома галогена. То есть данное взаимодействие представляет собой контакт $R-X \cdots Y$ (X = галоген, Y – нуклеофильный центр).

Как правило, для идентификации галогенной связи существует два требования. Первое требование – межатомное расстояние между X и Y должно

быть меньше чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов. В основе второго требования лежит предположение о том, что угол $\angle(R-X\cdots Y)$ должен быть близким к 180° . Эти необходимые параметры можно обнаружить с помощью РСА [49].

Согласно работе [50], существует два типа межмолекулярных коротких контактов галоген-галоген (в том случае, когда как и электрофильным, так и нуклеофильным центром является галоген). Тип I характеризуется близкими значениями углов вокруг атомов галогенов, как правило, его относят к эффектам упаковки. Тип II относят к числу галогенных связей, поскольку в данном случае угол при атоме галогена, являющимся нуклеофильным центром, близок к 90° , а значение угла при втором атоме галогена, являющимся электрофильным центром, около 180° (рисунок 2.5). Тип II является значимым для кристаллохимического дизайна, поскольку налагает довольно строгие геометрические ограничения для расположения галогенов. Контакт типа I не требует подобных ограничений, то есть углы могут варьироваться в широком диапазоне.

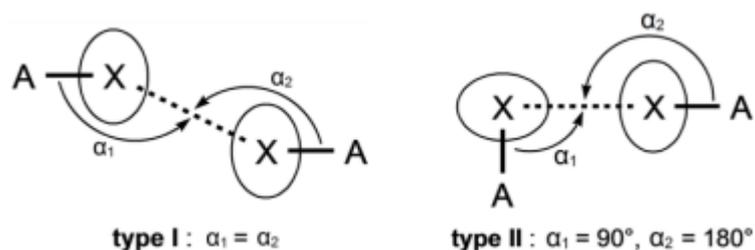


Рисунок 2.5 – Типы галоген-галогенных взаимодействий

Авторами [8] было обнаружено, что галоген-галогенные взаимодействия типа I могут оказывать влияние на структурообразование, а, следовательно, и на физические свойства, в частности, на способность к двойному лучепреломлению.

При анализе межмолекулярных контактов в кристалле комплекса **4** обнаружено, что расстояния между атомами иода диiodодидицианоурат-анионов ($I\cdots I$ 3,934(1) Å) не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (4,05 Å [51]), а угол $Au-I\cdots I$ составляет $141,90^\circ$ (рисунок 2.6). Исходя из геометрии, данные взаимодействия можно отнести к первому типу. Возможно, данный кристалл проявляет способность к двойному лучепреломлению.

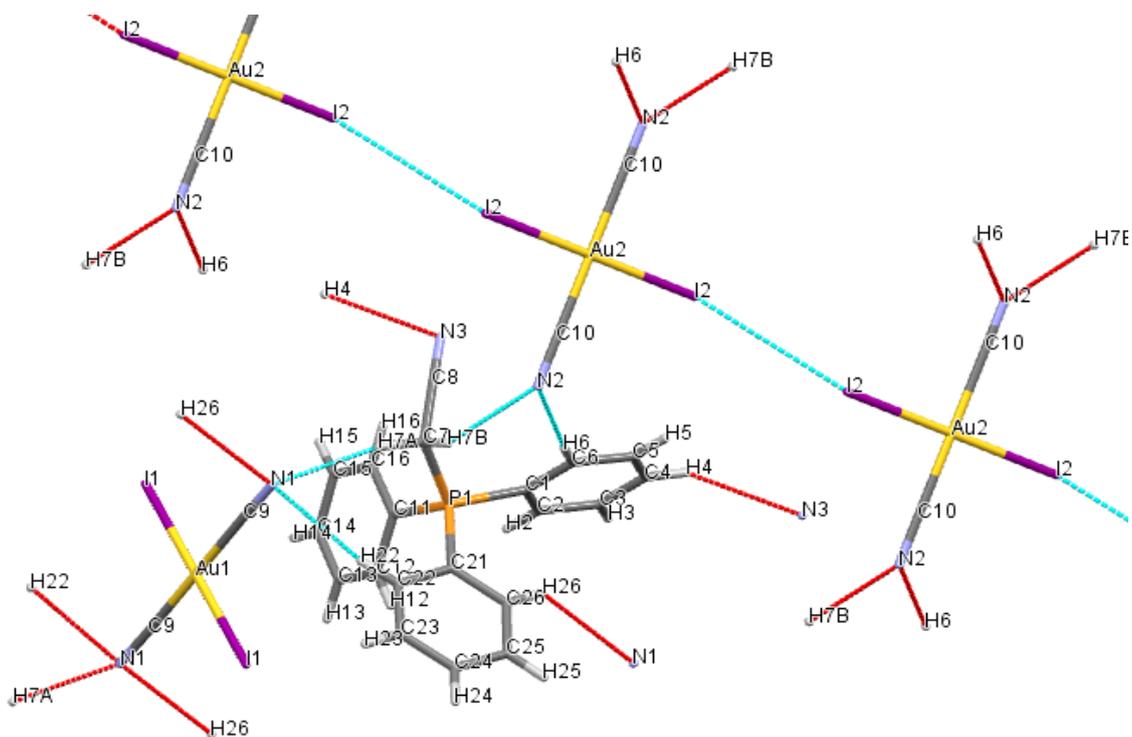


Рисунок 2.6 – Галоген-галогенное взаимодействие в кристалле комплекса **4**

В кристаллической ячейке комплекса **5** присутствуют два типа кристаллографически независимых centrosymmetric аниона с атомами Au(1) и Au(2).

Кристаллы **5** – **7** включают тетраэдрические катионы тетрафенилстибония с углами CSbC $102,2(3)^\circ$ – $119,8(2)^\circ$ (**5**), $106,4(3)^\circ$ – $112,5(3)^\circ$ (**6**), $100,5(7)^\circ$ – $114,6(5)^\circ$ (**7**); Sb–C $2,087(6)$ – $2,099(6)$ Å (**5**), $2,084(7)$ – $2,098(8)$ Å (**6**), $2,070(11)$ – $2,121(12)$ Å (**7**). Диододицианоаурат-анионы комплексов **5** и **6** имеют строение плоского квадрата, в котором атомы иода и циано-группы находятся в *транс*-положениях (IAuI $179,998(1)^\circ$ – $180,00(6)^\circ$ (**5**) и $176,88(3)^\circ$ (**6**); SAuC $179,998(1)^\circ$ – $180,0(2)^\circ$ (**5**) и $179,2(4)^\circ$ (**6**); SAuI $89,1(2)^\circ$ – $90,9(2)^\circ$ (**5**) и $89,1(2)^\circ$ – $91,1(2)^\circ$ (**6**); Au–C $1,986(8)$ – $1,991(7)$ Å (**5**) и $1,999(9)$ – $2,001(8)$ Å (**6**); Au–I $2,5863(13)$ – $2,6071(15)$ Å (**5**) и $2,5977(10)$ – $2,6071(15)$ Å (**6**). Углы AuCN составляют $178,6(7)^\circ$ – $179,2(7)^\circ$ (**5**) и $178,0(9)^\circ$ – $179,1(11)^\circ$ (**6**), что говорит о линейности фрагмента.

Кристалл **7** включает centrosymmetric анион дихлородицианоаурата, имеющий плоскоквадратную форму (ClAuCl $180,0^\circ$, SAuC $179,999(2)^\circ$, SAuCl $90,0(4)^\circ$, Au–C $2,040(15)$ Å, Au–Cl $2,4223(18)$ Å) (рисунок 2.9). Фрагмент AuCN практически линейен, угол составляет $174,8(19)^\circ$. Строение комплексов **5** – **7** представлено на рисунках 2.7 – 2.9 соответственно. Межатомные расстояния и валентные углы в катионах и анионах комплексов **5** – **7** представлены в приложении (таблица А.2).

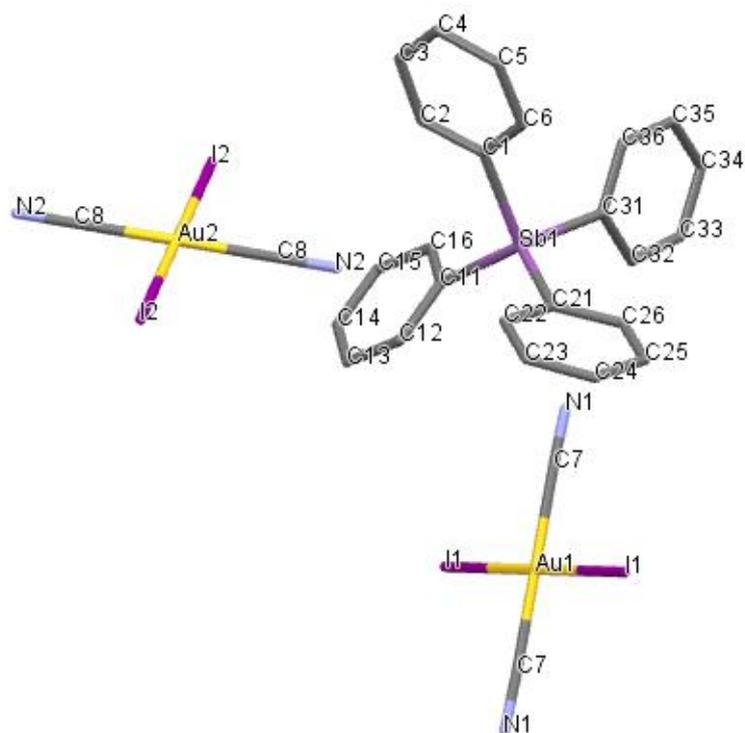


Рисунок 2.7 – Строение комплекса **5**

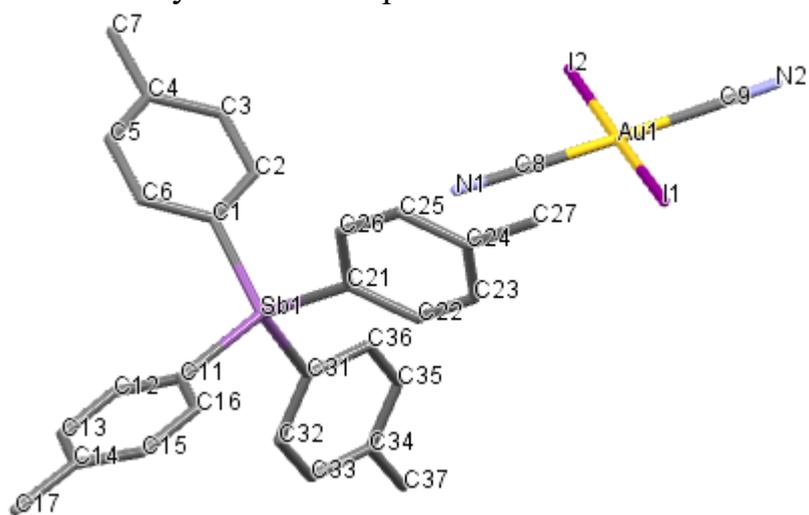


Рисунок 2.8 – Строение комплекса **6**

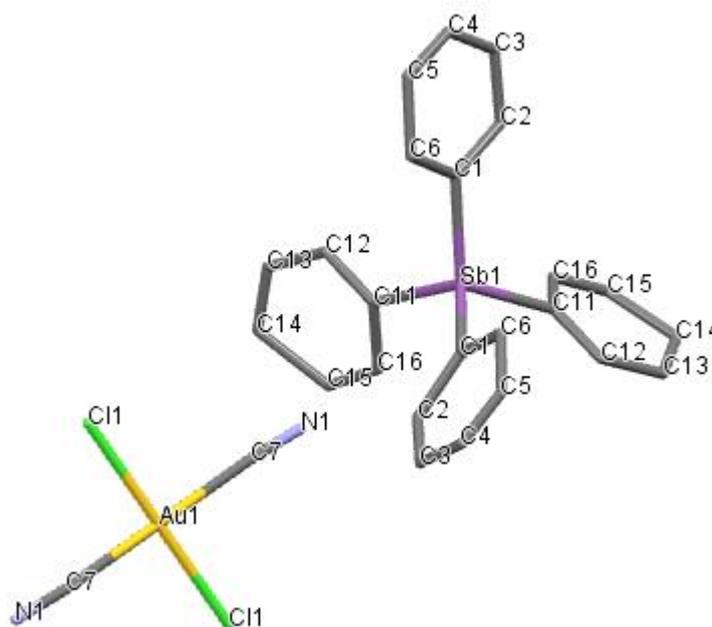


Рисунок 2.9 – Строение комплекса **7**

При анализе продуктов, полученных в реакции диiodодидицианоаурата калия и бромида тетра(*para*-толил)стибония нами, кроме основного продукта, который представлял собой диiodодидицианоаурат тетра(*para*-толил)стибония, были выделены следовые количества кристаллов другого типа, PCA которых показал, что это комплекс, включающий два типа анионов $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{AuI}_2(\text{CN})_2]\text{I}_3$. Нам представлялось интересным найти условия реакции, при которых данный продукт будет основным. С этой целью мы провели реакции комплексов **6** с избыточным количеством иода. При соотношении реагентов 1:1,5 (схема 2.4) продуктами реакции были смолообразное вещество и кристаллы. Рентгеноструктурное исследование кристаллов показало, что это комплекс диiodодидицианоаурат триiodид тетра(*para*-толил)стибония (**8**). Выход продукта составил 77 %, температура плавления – 164 °С.

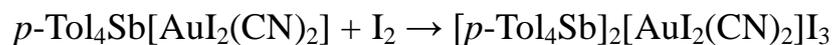


Схема 2.4 – Синтез диiodодидицианоаурата триiodида тетра(*para*-толил)стибония (**8**)

При попытке получить подобный комплекс с двумя типами анионов взаимодействием комплекса **5** и иода в соотношении 1:1,5 происходило образование аддукта диiodодидицианоаурата пентаiodида тетрафенилстибония с иодом (**9**) (схема 2.5). Осадок перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход продукта составил 75 %, температура плавления – 100 °С.

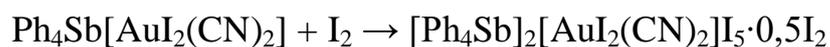


Схема 2.5 – Синтез аддукта диiodодицианоаурата пентаиодида тетрафенилстибония с иодом (**9**)

В ИК-спектре комплексов **8** и **9** присутствуют полосы валентных колебаний νCN при частоте 2156 см^{-1} .

Поскольку катионы стибония в данных комплексах содержат фенильные группы, то в ИК-спектрах ожидаемо появление полос поглощения в характеристической области для ароматических колец. Таким образом, имеет место полоса валентных колебаний ароматического кольца $\nu\text{C}(\text{Ph})$ при 1589 см^{-1} (**8**) и 1560 см^{-1} (**9**). В ИК-спектре комплекса **8** наблюдается интенсивная полоса внеплоскостных деформационных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ в 1,4-замещенном кольце при частоте 795 см^{-1} , а полоса плоскостных деформационных колебаний наблюдается при 1068 см^{-1} . Высокоинтенсивные внеплоскостные деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в монозамещенном кольце для комплекса **9** находятся при частотах 688 и 731 см^{-1} , а плоскостные деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ средней интенсивности в монозамещенном бензольном кольце наблюдаются при 995 см^{-1} [46].

В ИК-спектре имеется слабоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей $\text{Sb}-\text{C}$ при частотах 582 см^{-1} (**8**) и 617 см^{-1} (**9**) [47].

Полоса высокой интенсивности деформационных симметричных колебаний метильной группы в комплексе **8** наблюдается при 1395 см^{-1} [46].

Значения всех частот характеристического поглощения соответствуют литературным данным.

Согласно данным РСА, кристаллы **8** и **9** отличаются между собой строением иодид анионов.

В кристалле **8** присутствуют искаженные тетраэдрические катионы тетра(*para*-толил)стибония ($\text{CSbC } 102,3(2)^\circ - 115,2(2)^\circ$, $\text{Sb}-\text{C } 2,095(6) - 2,113(6) \text{ \AA}$), центросимметричные диiodодицианоаурат-анионы ($\text{IAuI } 179,999(1)^\circ$, $\text{CAuC } 179,999(1)^\circ$, $\text{CAuI } 89,30(19) - 90,70(19)^\circ$, $\text{Au}-\text{C } 2,003(6) \text{ \AA}$, $\text{Au}-\text{I } 2,6226(11) \text{ \AA}$) и линейный центросимметричный триiodид анион (угол $\text{I}(3)-\text{I}(2)-\text{I}(3)^2 180,000(2)^\circ$, расстояние $\text{I}-\text{I } 2,8658(16) \text{ \AA}$). Валентные углы при атоме сурьмы CSbC и расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ в катионе комплекса **8** незначительно отличаются от аналогичных углов и расстояний в комплексе **6** ($\text{CSbC } 102,3(2)^\circ - 115,2(2)^\circ$, $\text{Sb}-\text{C } 2,084(7) - 2,113(6) \text{ \AA}$). Фрагмент AuCN практически линейен, угол составляет $177,2(6)^\circ$. Строение комплекса **8** представлено на рисунке 2.8, геометрические параметры катионов и анионов – в приложении (таблица А.3).

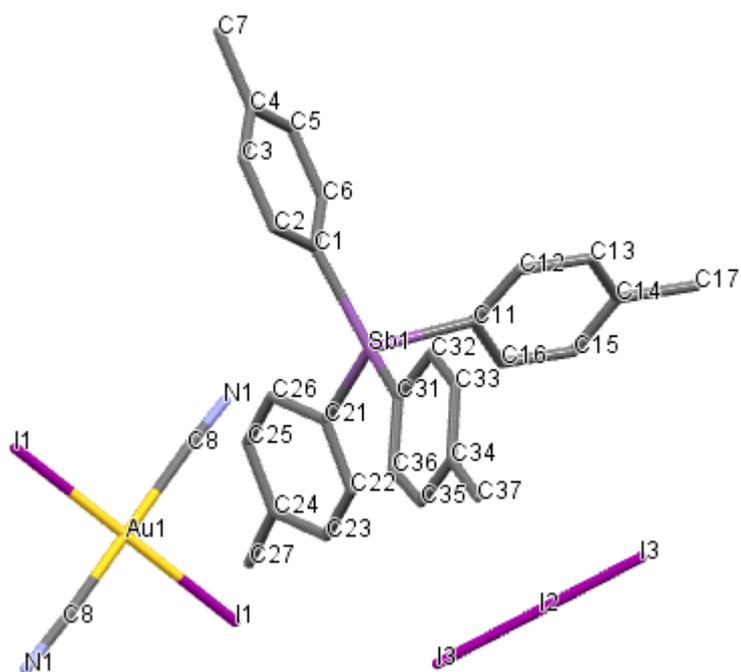


Рисунок 2.8 – Строение комплекса **8**

При анализе межмолекулярных контактов в кристалле комплекса **8** обнаружено, что расстояния между атомами иода дииододицианоаурат-аниона и трийодид-аниона ($I \cdots I$ 3,853(2) Å) не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (4,05 Å [51]). Угол Au–I \cdots I составляет 154,22°, а угол I–I \cdots I – 135,20° (рисунок 2.9). Исходя из геометрии, данные взаимодействия можно отнести к первому типу.

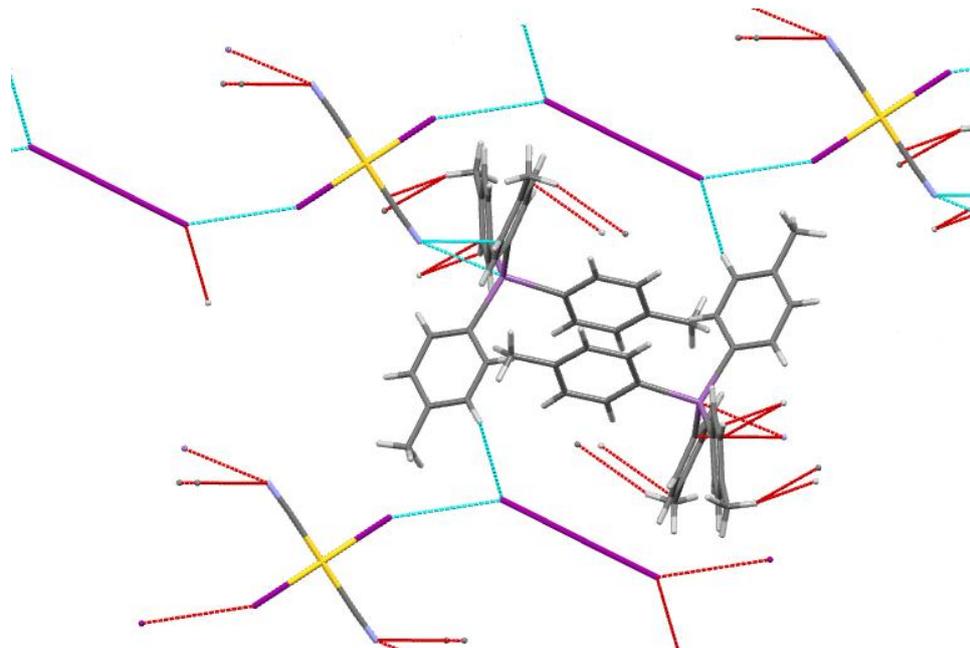


Рисунок 2.9 – Галоген-галогенное взаимодействие в кристалле комплекса **8**

Комплекс **9** имеет состав $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{AuI}_2(\text{CN})_2]\text{I}_5 \cdot 0,5\text{I}_2$. Кристаллическая ячейка включают два кристаллографически независимых катиона тетрафенилстибония с атомами Sb(1) и Sb(2) и два кристаллографически независимых диiodодицианоаурат-иона с атомами Au(1) и Au(2) (рисунок 2.10). Тетрафенилстибоний-катионы имеют тетраэдрическую форму (CSbC $106,2(3)^\circ - 112,5(3)^\circ$, $\text{Sb}-\text{C}$ $2,093(6) - 2,105(6) \text{ \AA}$), диiodодицианоаурат-ионы – centrosymmetric плоскoквaдрaтную форму (IAuI $180,0^\circ$, CAuC $179,999(1)^\circ - 180,000(1)^\circ$, IAuC $88,6(2)^\circ - 91,4(2)^\circ$, $\text{Au}-\text{I}$ $2,6166(14) - 2,6226(11) \text{ \AA}$, $\text{Au}-\text{C}$ $2,004(10) - 2,009(8) \text{ \AA}$). Фрагменты AuCN линейные ($178,7(8)^\circ - 178,9(9)^\circ$). Валентные углы при атоме сурьмы CSbC и расстояния $\text{Sb}-\text{C}$ в катионе комплекса **9** незначительно отличаются от аналогичных углов и расстояний в комплексе **5** (CSbC $102,2(3)^\circ - 119,8(2)^\circ$, $\text{Sb}-\text{C}$ $2,087(6) - 2,105(6) \text{ \AA}$). Пентаiodид-анион имеет угловое строение: угол $\text{I}(4)-\text{I}(5)-\text{I}(6)$ равен $88,79(2)^\circ$, при этом углы $\text{I}(3)-\text{I}(4)-\text{I}(5)$ ($178,09(2)^\circ$), $\text{I}(5)-\text{I}(6)-\text{I}(7)$ ($178,23(3)^\circ$) практически линейны. Формально пентаiodид-анион можно представить как триiodид-анион, включающий атомы $\text{I}(3)$, $\text{I}(4)$, $\text{I}(5)$, и молекулу иода, включающую атомы $\text{I}(6)$ и $\text{I}(7)$, поскольку расстояние $\text{I}(6)-\text{I}(5)$ ($3,211(3) \text{ \AA}$) значительно больше всех других расстояний $\text{I}-\text{I}$ в данном анионе ($\text{I}(3)-\text{I}(4)$ $2,788(2) \text{ \AA}$, $\text{I}(4)-\text{I}(5)$ $3,086(2) \text{ \AA}$, $\text{I}(6)-\text{I}(7)$ $2,767(2) \text{ \AA}$). Геометрические параметры комплекса **9** представлены в таблице А.3.

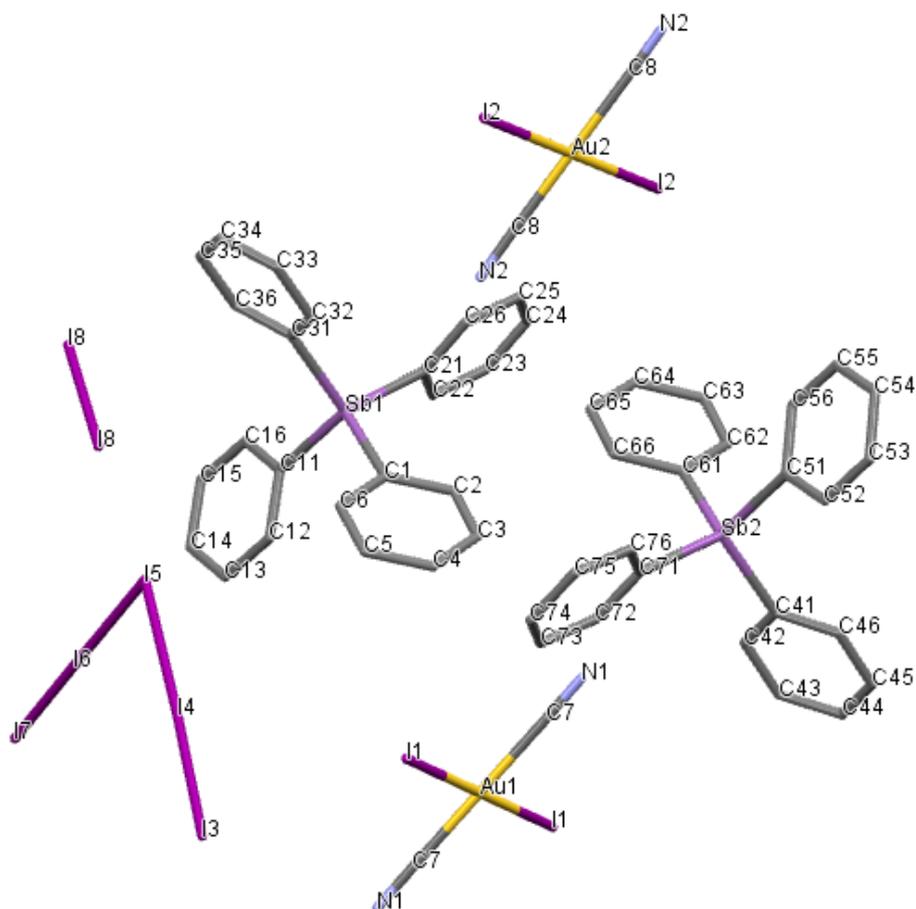


Рисунок 2.10 – Строение комплекса **9**

Между молекулой иода и пентаиодид-ионом существует галоген-галогенное взаимодействие типа I, поскольку расстояние I(8)–I(5) составляет 3,529(2) Å, а углы I(8)–I(8)–I(5) и I(4)–I(5)–I(8) равны 176,50(3)° и 169,14(2)° соответственно.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках из KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов было проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор).

Температуру плавления соединений измеряли на приборе STUART SMP30 с диапазоном измерений в пределах от 20 до 360 °С и электрическим обогревом.

Диододицианоаурат тетрафенилфосфония (1). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоаурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,077 г (0,185 ммоль) бромид тетрафенилфосфония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 °С, затем осадок фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок красного цвета перекристаллизовывали из смеси ацетонитрил : петролейный эфир (2:1). Масса продукта составила 0,145 г (выход 93 %), T_{пл} = 141 °С.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 424, 451, 526, 577, 615, 688, 719, 722, 758, 847, 926, 974, 995, 1026, 1070, 1157, 1182, 1311, 1339, 1390, 1433, 1481, 1585, 1679, 1770, 1814, 1900, 1968, 1995, 2137, 2210, 2573, 2697, 3059, 3446.

Кристаллы C₂₆H₂₀N₂PI₂Au (M = 842,18 г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии C2/c, a = 18,32(2) Å, b = 7,925(8) Å, c = 18,685(17) Å, β = 91,55(6)°, V = 2712(5) Å³, Z = 4, T = 293,15 K, d_{выч} = 2,063 г/см³. Измерено 16656 отражений (5,98° ≤ 2Θ ≤ 45,5°), 1819 из которых с I ≥ 2σ. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, μ(MoK_α) = 7,777 мм⁻¹. Окончательные значения факторов расходимости: R = 0,04884 и R_w = 0,1506 (по всем рефлексам).

Диододицианоаурат бензилтрифенилфосфония (2). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоаурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,080 г (0,185 ммоль) бромид бензилтрифенилфосфония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 °С, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок красного цвета перекристаллизовывали из ацетонитрила. Масса продукта составила 0,143 г (выход 90 %), T_{пл} = 120 °С (с разложением).

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 426, 440, 465, 496, 503, 511, 583, 615, 690, 716, 729, 783, 824, 835, 849, 916, 931, 982, 995, 1030, 1070, 1148, 1111, 1163, 1146, 1165, 1185, 1248, 1315, 1341, 1395, 1435, 1454, 1481, 1588, 1826, 1909, 1980, 2137, 2167, 2353, 2583, 2686, 2848, 2892, 2927, 3059, 3412.

Кристаллы C₂₇H₂₂N₂PI₂Au (M = 856,20 г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии P-1, a = 9,758(5) Å, b = 12,112(6) Å, c = 13,900(11) Å, α = 115,25(2)°, β = 90,91(3)°, γ = 109,28(2)°, V = 1378,7(15) Å³, Z = 2, T = 293,15 K,

$d_{\text{выч}} = 2,062 \text{ г/см}^3$. Измерено 80504 отражений ($6,24^\circ \leq 2\Theta \leq 68,78^\circ$), 11551 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7,650 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0366$ и $R_w = 0,0905$ (по всем рефлексам).

Диододицианоурат метилтрифенилфосфония (3). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,060 г (0,185 ммоль) бромид метилтрифенилфосфония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 °С, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок темно-красного цвета перекристаллизовывали из смеси изопропиловый спирт : бензол (2:1). Масса продукта составила 0,124 г (выход 86 %), $T_{\text{пл}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 416, 431, 441, 475, 490, 502, 551,600, 615, 642, 688, 720, 744, 783, 850, 911, 921, 1114, 1158, 1190, 1214, 1261, 1285, 1300, 1322, 1337, 1359, 1371, 1395, 1417, 1437, 1457, 1484, 1503, 1537, 1567, 1584, 1650, 1670, 1700, 1990, 2162, 2230, 2319, 2343, 2598, 2980.

Кристаллы $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PI}_2\text{Au}$ ($M = 780,11 \text{ г/моль}$): моноклинные, пространственная группа симметрии $P2_1/c$, $a = 11,225(6) \text{ \AA}$, $b = 12,300(4) \text{ \AA}$, $c = 17,280(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92,764(17)^\circ$, $V = 2383,0(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293,15 \text{ К}$, $d_{\text{выч}} = 2,174 \text{ г/см}^3$. Измерено 88941 отражений ($6,62^\circ \leq 2\Theta \leq 67,58^\circ$), 9510 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8,840 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0440$ и $R_w = 0,1084$ (по всем рефлексам).

Диододицианоурат (цианометил)трифенилфосфония (4). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,062 г (0,185 ммоль) хлорида (цианометил)трифенилфосфония. Выдерживали смесь 24 ч при 20–24 °С, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок темно-красного цвета перекристаллизовывали из смеси изопропиловый спирт : бензол (2:1). Масса продукта составила 0,128 г (выход 86 %), $T_{\text{пл}} = 123 \text{ }^\circ\text{C}$.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 419, 444, 496, 501, 548, 637, 664, 685, 719, 741, 756, 843, 995, 1111, 1163, 1186, 1249, 1283, 1317, 1342, 1383, 1440, 1481, 1586, 1686, 1718, 1748, 1872, 1995, 2063, 2162, 2255, 2313, 2377, 2696, 2862, 2902, 3049.

Кристаллы $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PI}_2\text{Au}$ ($M = 805,12 \text{ г/моль}$): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 8,681(3) \text{ \AA}$, $b = 12,433(7) \text{ \AA}$, $c = 13,016(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 66,61(2)^\circ$, $\beta = 84,32(2)^\circ$, $\gamma = 70,89(2)^\circ$, $V = 1217,5(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 293,15 \text{ К}$, $d_{\text{выч}} = 2,196 \text{ г/см}^3$. Измерено 103809 отражений ($5,92^\circ \leq 2\Theta \leq 80,7^\circ$), 15357 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8,656 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0530$ и $R_w = 0,1000$ (по всем рефлексам).

Диододицианоаурат тетрафенилстибония (5). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоаурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,086 г (0,185 ммоль) хлорида тетрафенилстибония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 °С, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок темно-оранжевого цвета перекристаллизовывали из этилового спирта. Масса продукта составила 0,150 г (выход 87 %), $T_{пл} = 115$ °С.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 442, 521, 615, 689, 732, 1001, 1023, 1070, 1160, 1192, 1265, 1305, 1331, 1435, 1479, 1576, 1894, 1965, 1980, 2166, 2328, 2363, 2558, 2858, 2962, 3054, 3162.

Кристаллы $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SbI}_2\text{Au}$ ($M = 931,95$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 8,176(5)$ Å, $b = 9,998(6)$ Å, $c = 18,579(15)$ Å, $\alpha = 84,55(3)^\circ$, $\beta = 77,37(3)^\circ$, $\gamma = 67,42(3)^\circ$, $V = 1368,4(16)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293,15$ К, $d_{\text{ввч}} = 2,262$ г/см³. Измерено 91938 отражений ($5,62^\circ \leq 2\Theta \leq 74,5^\circ$), 14033 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8,613$ мм⁻¹. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0595$ и $R_w = 0,1659$ (по всем рефлексам).

Диододицианоаурат тетра(пара-толил)стибония (6). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоаурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,105 г (0,185 ммоль) бромид тетра(пара-толил)стибония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 °С, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок темно-красного цвета перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт : изопропиловый спирт (2:1). Масса продукта составила 0,163 г (выход 89 %), $T_{пл} = 180$ °С.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 426, 443, 480, 521, 580, 634, 666, 695, 793, 840, 869, 906, 947, 964, 1011, 1033, 1072, 1118, 1189, 1211, 1270, 1310, 1337, 1393, 1442, 1490, 1557, 1586, 1623, 1679, 1797, 1909, 2176, 2309, 3019.

Кристаллы $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SbAuI}_2$ ($M = 989,06$ г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии $P2_1/c$, $a = 12,870(7)$ Å, $b = 15,510(6)$ Å, $c = 16,600(6)$ Å, $\beta = 104,91(2)^\circ$, $V = 3202(3)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293,15$ К, $d_{\text{ввч}} = 2,051$ г/см³. Измерено 78498 отражений ($5,72^\circ \leq 2\Theta \leq 58,54^\circ$), 8664 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7,367$ мм⁻¹. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0490$ и $R_w = 0,1286$ (по всем рефлексам).

Дихлородицианоаурат тетрафенилстибония (7). Навеску 0,100 г (0,279 ммоль) дихлородицианоаурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 13 мл водного раствора, содержащего 0,142 г (0,279 ммоль) бромид тетрафенилстибония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 °С, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок желтого цвета перекристаллизовывали из смеси

ацетонитрил:этиловый спирт (2:1). Масса продукта составила 0,126 г (выход 91 %), $T_{пл} = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 419, 443, 458, 550, 615, 636, 688, 732, 783, 994, 1020, 1067, 1097, 1132, 1163, 1067, 1097, 1163, 1334, 1419, 1439, 1479, 1597, 1701, 1845, 1862, 1968, 2058, 2142, 2230, 2343, 2382, 2887, 2987, 3055.

Кристаллы $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{SbAu}$ ($M = 750,06$ г/моль): моноклинные, пространственная группа симметрии $C2/c$, $a = 17,853(7)\text{ \AA}$, $b = 8,170(4)\text{ \AA}$, $c = 18,548(9)\text{ \AA}$, $\beta = 94,471(18)^{\circ}$, $V = 2697(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293,15\text{ K}$, $d_{\text{ввч}} = 1,847\text{ г/см}^3$. Измерено 49825 отражений ($5,98^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70,18^{\circ}$), 5927 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,648\text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,1079$ и $R_w = 0,3593$ (по всем рефлексам).

Диододицианоаурат трийодид тетра(*пара*-толил)стибония (8). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоаурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,105 г (0,185 ммоль) бромид тетра(*пара*-толил)стибония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 $^{\circ}\text{C}$, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок темно-красного цвета перекристаллизовывали из ацетонитрила. Затем кристаллы растворили в 12 мл этилового спирта. Раствор прилили к 0,070 г иода, растворенного в 15 мл этилового спирта. Выдерживали смесь в течение 2 часов, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок темно-оранжевого цвета перекристаллизовывали из этилового спирта. Масса продукта составила 0,264 г (выход 77 %), $T_{пл} = 164\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 430, 445, 480, 520, 583, 793, 840, 947, 1012, 1036, 1069, 1121, 1190, 1211, 1234, 1273, 1314, 1339, 1364, 1395, 1437, 1490, 1521, 1588, 1613, 1637, 1684, 1699, 1804, 1907, 1992, 2152, 2319, 2362, 2858, 2921, 3039.

Кристаллы $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Sb}_2\text{I}_5\text{Au}$ ($M = 1856,01$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 9,984(4)\text{ \AA}$, $b = 10,073(4)\text{ \AA}$, $c = 15,749(9)\text{ \AA}$, $\alpha = 93,581(18)^{\circ}$, $\beta = 101,91(2)^{\circ}$, $\gamma = 95,342(15)^{\circ}$, $V = 1537,5(12)\text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $T = 293,15\text{ K}$, $d_{\text{ввч}} = 2,005\text{ г/см}^3$. Измерено 111191 отражений ($6,02^{\circ} \leq 2\Theta \leq 73,04^{\circ}$), 14972 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5,797\text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0612$ и $R_w = 0,1978$ (по всем рефлексам).

Аддукт диододицианоаурата пентаиодида тетрафенилстибония с иодом (9). Навеску 0,100 г (0,185 ммоль) диододицианоаурата калия растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, затем приливали к 10 мл водного раствора, содержащего 0,086 г (0,185 ммоль) хлорида тетрафенилстибония. Выдерживали смесь 24 ч при 20 – 24 $^{\circ}\text{C}$, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок красного-коричневого цвета перекристаллизовывали из этилового спирта. Затем кристаллы растворяли в 12 мл этилового спирта. Раствор приливали к 0,070 г иода, растворенного в 15 мл

этилового спирта. Выдерживали смесь в течение 2 часов, затем фильтровали и сушили при комнатной температуре. Полученный осадок темно-оранжевого цвета перекристаллизовывали из этилового спирта. Масса продукта составила 0,295 г (выход 75 %), $T_{пл} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 419, 441, 519, 687, 731, 847, 998, 1018, 1067, 1158, 1317, 1337, 1437, 1476, 1508, 1537, 1557, 1650, 1686, 2161, 2313, 2387, 2588, 2637, 2738, 2784, 2877, 2949, 2980, 3049.

Кристаллы $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{Sb}_2\text{I}_8\text{Au}$ ($M = 2125.51$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии P-1, $a = 10,057(8)\text{ \AA}$, $b = 14,131(10)\text{ \AA}$, $c = 21,243(12)\text{ \AA}$, $\alpha = 81,28(2)^{\circ}$, $\beta = 85,68(3)^{\circ}$, $\gamma = 81,17(4)^{\circ}$, $V = 2944(3)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 293,15\text{ K}$, $d_{\text{вч}} = 2.397\text{ г/см}^3$. Измерено 161999 отражений ($5,8^{\circ} \leq 2\Theta \leq 61,42^{\circ}$), 18050 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SAINT-Plus, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,622\text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0488$ и $R_w = 0,1256$ (по всем рефлексам).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы.

1. Отработана методика синтеза дигалогенодицианоауратных комплексов с алкилтрифенилфосфониевыми и тетраарилстибониевыми катионами, позволяющая получить целевой продукт с высоким выходом. Синтез характеризуется одностадийностью, чистотой выделяемого кристаллического продукта.

2. Впервые установлено, что взаимодействие дииододицианоаурата тетрафенилстибония или тетра(*пара*-толил)стибония с избытком иода (1:1,5) приводит к получению комплексов, включающих два аниона – дииододицианоаурат и полииодид-анион (трииодид и пентаиодид соответственно). Для полииодид-анионов характерно образование связей I...I первого типа.

3. Методом РСА установлено строение 9 соединений. По данным РСА, кристаллы комплексов включают тетраэдрические катионы, валентные углы в которых близки к значениям тетраэдрического угла ($109,5^\circ$), и плоскоквадратные дигалогенодицианоаурат-анионы, в котором атомы галогена и циано-группы находятся в *транс*-положениях. Геометрические параметры анионов не зависят от природы катиона. В кристалле дииододицианоаурата (цианометил)-трифенилфосфония наблюдается межмолекулярное I...I-взаимодействие по типу I.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Isovalent Gold(I), -(II), and -(III) and Mixed-Valent Gold(I)/Gold(III) Phosphorus Ylide Complexes. Combined ab Initio and Density Functional Study of Electronic Structures and Spectroscopic Properties / Q.-J. Pan, X. Zhou, H.G. Fu et al. // *Organometallics*. – 2008. – V. 27, № 11. – P. 2474–2482.
- 2 A Comparative Study on Metal–Metal Interaction in Binuclear Two- and Three-Coordinated d^{10} -Metal Complexes / D.L. Phillips, C.M. Che, K.H. Leung et al. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2005. – V. 249, № 13–14. – P. 1476–1490.
- 3 Gold(III) Complexes as Potential Antitumor Agents: Solution Chemistry and Cytotoxic Properties of Some Selected Gold(III) Compounds / L. Messori, F. Abbate, G. Marcon et al. // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2000. – V. 43, № 19. – P. 3541–3548.
- 4 Эльшенбройх, К. *Металлоорганическая химия: учебное пособие* / Кристоф Эльшенбройх; пер. с нем. Ю. Ф. Опруненко, Д.С. Перекалина. – Москва: Лаборатория знаний, 2017. – 749 с.
- 5 Паддефет Р. *Химия золота* / Р. Паддефет; пер. с англ. – М.: «Мир», 1982 г. – 264 с.
- 6 Schmidbaur, H. Auophilic Interactions as a Subject of Current Research: an Update / H. Schmidbaur, A. Schier // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, №1. – P. 370–412.
- 7 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ as a Supramolecular Building Block for Heterobimetallic Coordination Polymers / C.J. Shorrock, H. Jong, R.G. Batchelor et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42, № 12. – P. 3917–3924.
- 8 The Use of Polarizable $[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]^-$ (X = Br, I) Building Blocks Toward the Formation of Birefringent Coordination Polymers / J.S. Ovens, A.R. Geisheimer, A.A. Bokov et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 49, № 20. – P. 9609–9616.
- 9 Katz, M.J. Highly Birefringent Cyanoaurate Coordination Polymers: The Effect of Polarizable C–X Bonds (X = Cl, Br) / M.J. Katz, D.B. Leznoff // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131, № 51. – P. 18435–18444.
- 10 Sculfort, S. Intramolecular d^{10} – d^{10} Interactions in Heterometallic Clusters of the Transition Metals / S. Sculfort, P. Braunstein // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – V. 40 № 5. – P 2741.
- 11 Katz, M.J. The Use of Auophilic and Other Metal–Metal Interactions as Crystal Engineering Design Elements to Increase Structural Dimensionality / M.J. Katz, K. Sakai, D.B. Leznoff // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – V. 37, № 9. – P. 1884.
- 12 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.Z. Yu et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130, № 32. – P. 10662–10673.

- 13 Highly Birefringent Materials Designed Using Coordination Polymer Synthetic Methodology / M.J. Katz, H. Kaluarachchi, R.J. Batchelor et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46, № 46. – P. 8804–8807.
- 14 Mohamed, A.A. Mercury(II) Cyanide Coordination Polymer with Dinuclear Gold(I) Amidinate. Structure of the 2-D $[\text{Au}_2(2,6\text{-Me}_2\text{-formamidinate})_2]\cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2\cdot 2\text{THF}$ Complex / A.A. Mohamed, H.E. Abdou, J.P. Fackler // *Inorganic Chemistry*. – 2006. V. 45, № 1. – P. 11–13.
- 15 Madalan, A.M. Rational Design of Supramolecular Gridlike Layers and Zigzag Chains through a Unique Interplay of $d^{10}\text{-}d^{10}$ and $\pi\text{-}\pi$ Stacking Interactions / A.M. Madalan, N. Avarvari, M. Andruh // *Crystal Growth & Design*. – 2006. – V. 6, № 7. – P. 1671–1675.
- 16 Cao, L. Amine–Amide Equilibrium in Gold(III) Complexes and a Gold(III)–Gold(I) Auophilic Bond / L. Cao, M.C. Jennings, R.J. Puddephatt // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 46, №4. – P 1361–1368.
- 17 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ as Both an Intramolecular and Intermolecular Bidentate Ligand with $[(\text{tmeda})\text{Cu}(\mu\text{-OH})]$ Dimers: from Antiferro- to Ferromagnetic Coupling in Polymorphs / M.J. Katz, C.J. Shorrock, R.J. Batchelor et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – V. 45, № 4. – P. 1757–1765.
- 18 A Concert of Weak Interactions Generates the Very Complex $\{\text{Cu}(\text{tmeda})[\text{Au}(\text{CN})_4]_2\}\cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ Structure / M.J. Katz, H. Kaluarachchi, R.J. Batchelor et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2007. – V. 7, № 10. – P. 1946–1948.
- 19 Leznoff, D.B. Coordination Polymers with $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ Building Blocks: a 1-D Chain of Molecular Ni_2Au_2 squares / D.B. Leznoff, C.J. Shorrock, R.J. Batchelor // *Gold Bulletin*. – 2007. – V. 40, №1. – P. 36–39.
- 20 Water Displacement by Cyanogold Complexes in Binuclear Nickel(II) Compounds Based on Bridging Oxalate. Synthesis, Structural Diversity, Magnetic Properties, and DFT Calculations / P. Vitoria, I. Muga, J.M. Gutiérrez-Zorrilla et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42, №4. – P. 960–969.
- 21 Navon, O. Chains, Ladders, and Two-Dimensional Sheets with Halogen–Halogen and Halogen–Hydrogen Interactions / O. Navon, J. Bernstein, V. Khodorkovsky // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1997. – V. 36, №6. – P. 601–603.
- 22 Desiraju, G.R. The Nature of Halogen–Halogen Interactions: Are Short Halogen Contacts due to Specific Attractive Forces or Due to Close Packing of Nonspherical Atoms / G.R. Desiraju, R. Parthasarathy // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – V. 111, № 23. – P. 8725–8726.
- 23 Stephen, A. Homogeneous Catalysis by Gold / A. Stephen, K. Hashmi // *Gold Bulletin*. – 2004. – V. 37, №1–2. – P. 51–65.
- 24 Infrared and Raman Studies of Mixed Cyanide-Halide Complexes of Trivalent Gold / J.M. Smith, L.H. Jones, I.K. Kressin et al. // *Inorganic Chemistry*. – 1965. – V. 4, №3. – P. 369–372.
- 25 Shaw III, C.F. Gold-based Therapeutic Agents / C.F. Shaw III // *Chemical Reviews*. – 1999. – V. 99. – P. 2589–2600.

- 26 Smith, W.E. Distribution and Reactivity of Myocrisin / W.E. Smith, J. Reglinski // *Metal-Based Drugs*. – 1994. – V. 1. – P. 497–507.
- 27 Brown, D.H. The Chemistry of the Gold Drugs Used in the Treatment of Rheumatoid Arthritis / D.H. Brown, W.E. Smith // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1980. – V. 9. – P. 217–240.
- 28 Gold Compounds as Anticancer Agents: Chemistry, Cellular Pharmacology and Preclinical Studies / S. Nobili, E. Mini, I. Landini et al. // *Medicinal Research Reviews*. – 2010. – V. 30, № 3. – P. 550–580.
- 29 Ott, I. On the Medicinal Chemistry of Gold Complexes as Anticancer Drugs / I. Ott // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – V. 253. – P. 1670–1681.
- 30 Gold(III) Porphyrins as a New Class of Anticancer Drugs: Cytotoxicity, DNA Binding and Induction of Apoptosis in Human Cervix Epitheloid Cancer Cells / C-M. Che, R. Sun, W.Y. Yu et al. // *Chemical Communications*. – 2003. – P. 1718–1719.
- 31 Gabbiani, C. Gold(III) Compounds as Anticancer Drugs / C. Gabbiani, A. Casini, L. Messori // *Gold Bulletin*. – 2007. – V. 40. – P. 73–81.
- 32 Mason, W.R. Interconversion of the *trans*-Dibromo- and *trans*-Dichlorodicyanoaurate(III) Anions / W.R. Mason // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – V. 9, № 12. – P. 2688–2691.
- 33 Jones, L.H. Vibrational Spectra, Force Constants, and Bonding in Mixed Cyanide-Halide Complexes of Gold / L.H. Jones // *Inorganic Chemistry*. – 1964. – V. 3, № 11. – P. 1581–1586.
- 34 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 // *Inorganica Chimica Acta*. – 2013. – V. 403. – P. 127–135.
- 35 Monsted, O. Ammineanionogold(III) Complexes. II. Calculation of Equilibrium Constants from Multiwavelength Spectrophotometric Measurements. Application to the Exchange of Bromide for Chloride in *trans*-Diamminedichloridogold(III) in Acidic Aqueous Solution / O. Monsted, L.H. Skibsted // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1984. – V. 38. – P. 23–29.
- 36 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 // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56, № 13. – P. 7332–7343.
- 37 Ovens, J.S. Structural Organization and Dimensionality at the Hands of Weak Intermolecular $\text{Au}\cdots\text{Au}$, $\text{Au}\cdots\text{X}$ and $\text{X}\cdots\text{X}$ (X = Cl, Br, I) Interactions / J.S. Ovens, K.N. Truong, D.B. Leznoff // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41, №4. – P. 1345–1351.
- 38 Ericson, A. Kinetics and Mechanism of Reduction of Gold(III) Complexes by Dimethyl Sulfide / A. Ericson, L.I. Elding, S.K.C. Elmroth // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1997. – V. 7. – P. 1159–1164.
- 39 Elmroth, S.K.C. Competitive Substitution and Electron Transfer in Reactions between Haloamminegold(III) and Halocynoaurate(III) Complexes and Thiocyanate / S.K.C. Elmroth, L.I. Elding // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – V. 35, № 8. – P. 2337–2342.

- 40 Mason, W.R. Interconversion of the *trans*-Dibromo- and *trans*-Dichlorodicyanoaurate(III) Anions / W.R. Mason // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – V. 9, №12. – P. 2688–2691.
- 41 Jones, P.G. X-ray Structural Investigations of Gold Compounds / P.G. Jones // *Gold Bulletin*. – 1981. – V. 14, № 4. – P. 159–166.
- 42 Jones, L.H. Vibrational Spectra, Force Constants, and Bonding in Mixed Cyanide-Halide Complexes of Gold / L.H. Jones // *Inorganic Chemistry*. – 1964. – V. 3, № 11. – P. 1581–1586.
- 43 Baidina, I.A. Crystal Structure of [Co(N₂C₂H₈)₃][AuBr₄]₂Br Bis(tetrabromoaurate(III))tris(ethylenediamine) Cobalt(III) Bromide / I.A. Baidina, E.V. Makotchenko // *Journal of Structural Chemistry*. – 2010. – V. 51, № 1. – P. 187–189.
- 44 Бранд, Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж Бранд, Г. Элингтон; пер. с англ. М.Ю. Корнилова, В.А. Чуйгука; под ред. Ю.Н. Шейнкера. – М.: Мир, 1967. – С. 127–135.
- 45 Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: «Мир», 1991. – 103 с.
- 46 Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: Издательство МГУ, 2012. – 54 с.
- 47 Gupta, A. Synthetic, spectroscopic and structural aspects of triphenylantimony(V) complexes with internally functionalized oximes: crystal and molecular structure of [Ph₃Sb{ONC(Me)C₅H₄N-2}₂] / A. Gupta, R.K. Sharma, R. Bohra et al. // *Polyhedron*. – 2002. – N 21. – P. 2387–2392.
- 48 Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ / А.И. Китайгородский. – Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950. – 651 с.
- 49 Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo et al. // *Pure Appl. Chem*. – 2013. – V. 85, № 8. – P. 1711–1713.
- 50 Mukherjee, A. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different / A. Mukherjee, S. Tothadi, G.R. Desiraju // *Accounts Chem. Res*. – 2014. – V. 47, № 8. – P. 2514–2524.
- 51 Rowland, R.S. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii / R.S. Rowland, R. Taylor // *J. Phys. Chem*. – 1996. V.100. – P. 7384–7391.

ABSTRACT

Kalmagambet Y. Synthesis and structure dihalogendicyanoaurate complexes – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2019. – 53 p., 17 fig., 3 tables, 51 references, 1 app.

Complexes, diiodinedicyanoaurate anion, dichlorinedicyanoaurate anion, tetraorganylphosphonium cation, tetraarylstibonium cation, synthesis, IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The research objects are dihalogendicyanoaurate complexes with organophosphonium, -stibonium cations.

The aim of the study is synthesis and study of the structure of dihalogendicyanoaurate complexes with element-organic cations.

In order to achieve the research purpose the following objectives have been met.

1. Dihalogendicyanoaurate complexes with various cations have been synthesized by substitution reaction.
2. 9 single crystals of the synthesized complexes have been obtained.
3. The infrared spectra of the obtained complexes have been analyzed.
4. The structure of 9 compounds has been determined via X-ray diffraction analysis.

Application area: the proposed techniques can be used to obtain dihalogenodicyanoaurate complexes with high yield and high degree of purity in scientific specialized laboratories, the structural data of the synthesized compounds are entered into the CCDC bank and are available to the world community.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Геометрические параметры комплексов

Таблица А.1 – Межатомные расстояния и валентные углы комплексов **1 – 4**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
1			
Au(1)–I(1) ¹	2,611(2)	I(1)–Au(1)–I(1) ¹	179,999(1)
Au(1)–I(1)	2,611(2)	C(7)–Au(1)–I(1) ¹	88,4(5)
Au(1)–C(7) ¹	2,003(19)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1)	88,4(5)
Au(1)–C(7)	2,003(19)	C(7)–Au(1)–I(1)	91,6(5)
P(1)–C(1) ²	1,806(15)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1) ¹	91,6(5)
P(1)–C(1)	1,806(15)	C(7)–Au(1)–C(7) ¹	179,999(4)
P(1)–C(11) ²	1,798(16)	C(1)–P(1)–C(1) ²	106,6(10)
P(1)–C(11)	1,798(16)	C(11) ² –P(1)–C(1) ²	111,2(7)
		C(11) ² –P(1)–C(1)	111,2(7)
		C(11)–P(1)–C(1)	111,2(7)
		C(11)–P(1)–C(1) ²	111,2(7)
		C(11) ² –P(1)–C(11)	105,5(10)
		N(1)–C(7)–Au(1)	176,5(17)
Преобразования симметрии: ¹ 1/2-X,3/2-Y,1-Z; ² 1-X,+Y,1/2-Z			
2			
Au(1)–I(1)	2,6235(18)	I(1) ¹ –Au(1)–I(1)	180,000(2)
Au(1)–I(1) ¹	2,6235(18)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1)	90,86(12)
Au(1)–C(7) ¹	2,002(4)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1) ¹	89,14(12)
Au(1)–C(7)	2,002(4)	C(7)–Au(1)–I(1)	89,14(12)
Au(2)–I(2) ²	2,6225(13)	C(7)–Au(1)–I(1) ¹	90,86(12)
Au(2)–I(2)	2,6225(13)	C(7)–Au(1)–C(7) ¹	180,000(2)
Au(2)–C(8)	2,055(6)	I(2) ² –Au(2)–I(2)	180,0
Au(2)–C(8) ²	2,055(6)	C(8) ² –Au(2)–I(2) ²	88,80(17)
P(1)–C(1)	1,802(3)	C(8) ² –Au(2)–I(2)	91,20(17)
P(1)–C(37)	1,816(4)	C(8)–Au(2)–I(2)	88,80(17)
P(1)–C(11)	1,807(3)	C(8)–Au(2)–I(2) ²	91,20(17)
P(1)–C(21)	1,799(4)	C(8) ² –Au(2)–C(8)	179,999(1)
		C(1)–P(1)–C(37)	110,00(17)
		C(1)–P(1)–C(11)	108,69(16)
		C(11)–P(1)–C(37)	111,00(17)

Продолжение таблицы А.1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
		C(21)–P(1)–C(1)	109,54(16)
		C(21)–P(1)–C(37)	107,88(17)
		C(21)–P(1)–C(11)	109,71(17)
		N(1)–C(7)–Au(1)	178,7(4)
		N(2)–C(8)–Au(2)	176,3(7)
Преобразования симметрии: $^1 1/2-X, 3/2-Y, 1-Z; ^2 1-X, +Y, 1/2-Z$			
3			
Au(1)–I(1)	2,6030(8)	I(1)–Au(1)–I(2)	177,656(18)
Au(1)–I(2)	2,6118(7)	C(9)–Au(1)–I(1)	90,92(16)
Au(1)–C(9)	2,002(6)	C(9)–Au(1)–I(2)	91,38(16)
Au(1)–C(8)	2,026(6)	C(9)–Au(1)–C(8)	178,7(2)
P(1)–C(11)	1,796(4)	C(8)–Au(1)–I(1)	88,33(16)
P(1)–C(21)	1,787(5)	C(8)–Au(1)–I(2)	89,38(16)
P(1)–C(1)	1,798(5)	C(11)–P(1)–C(1)	108,4(2)
P(1)–C(7)	1,791(5)	C(21)–P(1)–C(11)	110,8(2)
		C(21)–P(1)–C(1)	109,4(2)
		C(21)–P(1)–C(7)	108,5(2)
		C(7)–P(1)–C(11)	109,9(2)
		C(7)–P(1)–C(1)	109,9(3)
		N(2)–C(9)–Au(1)	179,6(6)
		N(1)–C(8)–Au(1)	178,9(6)
4			
Au(1)–I(1) ¹	2,6199(11)	I(1) ¹ –Au(1)–I(1)	180,000(14)
Au(1)–I(1)	2,6199(11)	C(9) ¹ –Au(1)–I(1) ¹	90,51(12)
Au(1)–C(9)	2,004(4)	C(9)–Au(1)–I(1) ¹	89,49(12)
Au(1)–C(9) ¹	2,004(4)	C(9) ¹ –Au(1)–I(1)	89,49(12)
Au(2)–I(2) ²	2,6194(11)	C(9)–Au(1)–I(1)	90,51(12)
Au(2)–I(2)	2,6194(11)	C(9) ¹ –Au(1)–C(9)	180,0
Au(2)–C(10)	2,008(4)	I(2) ² –Au(2)–I(2)	180,0
Au(2)–C(10) ²	2,008(4)	C(10) ² –Au(2)–I(2) ²	90,30(12)
P(1)–C(11)	1,790(3)	C(10)–Au(2)–I(2) ²	89,70(12)
P(1)–C(1)	1,781(3)	C(10) ² –Au(2)–I(2)	89,70(12)
P(1)–C(21)	1,786(3)	C(10)–Au(2)–I(2)	90,30(12)
P(1)–C(7)	1,826(3)	C(10)–Au(2)–C(10) ²	179,999(1)

Окончание таблицы А.1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
		C(11)–P(1)–C(7)	110,26(16)
		C(1)–P(1)–C(11)	108,76(16)
		C(1)–P(1)–C(21)	110,21(15)
		C(1)–P(1)–C(7)	110,41(16)
		C(21)–P(1)–C(11)	111,65(15)
		C(21)–P(1)–C(7)	105,53(16)
		N(3)–C(8)–C(7)	179,0(4)
		N(2)–C(10)–Au(2)	179,4(4)
		N(1)–C(9)–Au(1)	178,6(3)
Преобразования симметрии: ¹ -X,-Y,1-Z; ² -X,2-Y,-Z			

Таблица А.2 – Межатомные расстояния и валентные углы комплексов **5** – **7**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
5			
Au(1)–I(1)	2,5863(13)	I(1) ¹ –Au(1)–I(1)	180,00(6)
Au(1)–I(1) ¹	2,5863(13)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1) ¹	90,9(2)
Au(1)–C(7)	1,991(7)	C(7)–Au(1)–I(1) ¹	89,1(2)
Au(1)–C(7) ¹	1,991(7)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1)	89,1(2)
Au(2)–I(2)	2,6071(15)	C(7)–Au(1)–I(1)	90,9(2)
Au(2)–I(2) ²	2,6071(15)	C(7) ¹ –Au(1)–C(7)	179,998(1)
Au(2)–C(8) ²	1,986(8)	I(2) ² –Au(2)–I(2)	179,998(1)
Au(2)–C(8)	1,986(8)	C(8) ² –Au(2)–I(2) ²	89,3(2)
Sb(1)–C(21)	2,091(6)	C(8)–Au(2)–I(2) ²	90,7(2)
Sb(1)–C(1)	2,093(7)	C(8) ² –Au(2)–I(2)	90,7(2)
Sb(1)–C(31)	2,099(6)	C(8)–Au(2)–I(2)	89,3(2)
Sb(1)–C(11)	2,087(6)	C(8)–Au(2)–C(8) ²	180,0(2)
		C(21)–Sb(1)–C(1)	102,2(3)
		C(21)–Sb(1)–C(31)	115,3(2)
		C(1)–Sb(1)–C(31)	105,2(2)
		C(11)–Sb(1)–C(21)	119,8(2)
		C(11)–Sb(1)–C(1)	108,4(3)
		C(11)–Sb(1)–C(31)	104,8(3)
		N(1)–C(7)–Au(1)	178,6(7)
		N(2)–C(8)–Au(2)	179,2(7)

Окончание таблицы А.2

Преобразования симметрии: ¹ 1-X,2-Y,1-Z; ² -X,2-Y,2-Z			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град
6			
Au(1)–I(1)	2,6112(10)	I(2)–Au(1)–I(1)	176,88(3)
Au(1)–I(2)	2,5977(10)	C(8)–Au(1)–I(1)	89,6(3)
Au(1)–C(8)	2,001(8)	C(8)–Au(1)–I(2)	90,2(3)
Au(1)–C(9)	1,999(9)	C(9)–Au(1)–I(1)	91,1(2)
Sb(1)–C(1)	2,084(7)	C(9)–Au(1)–I(2)	89,1(2)
Sb(1)–C(21)	2,088(7)	C(9)–Au(1)–C(8)	179,2(4)
Sb(1)–C(31)	2,093(8)	C(1)–Sb(1)–C(21)	109,2(3)
Sb(1)–C(11)	2,098(8)	C(1)–Sb(1)–C(31)	109,8(3)
		C(1)–Sb(1)–C(11)	109,9(3)
		C(21)–Sb(1)–C(31)	106,4(3)
		C(21)–Sb(1)–C(11)	112,5(3)
		C(31)–Sb(1)–C(11)	108,9(3)
		N(1)–C(8)–Au(1)	179,1(11)
		N(2)–C(9)–Au(1)	178,0(9)
7			
Au(1)–Cl(1)	2,4223(18)	Cl(1) ¹ –Au(1)–Cl(1)	180,0
Au(1)–Cl(1) ¹	2,4223(18)	C(7)–Au(1)–Cl(1)	90,0(4)
Au(1)–C(7) ¹	2,040(15)	C(7) ¹ –Au(1)–Cl(1) ¹	90,0(4)
Au(1)–C(7)	2,040(15)	C(7)–Au(1)–Cl(1) ¹	90,0(4)
Sb(1)–C(11) ²	2,121(12)	C(7) ¹ –Au(1)–Cl(1)	90,0(4)
Sb(1)–C(11)	2,121(11)	C(7)–Au(1)–C(7) ¹	179,999(2)
Sb(1)–C(1) ²	2,070(11)	C(11) ² –Sb(1)–C(11)	100,5(7)
Sb(1)–C(1)	2,070(11)	C(1) ² –Sb(1)–C(11)	108,2(4)
		C(1) ² –Sb(1)–C(11) ²	114,6(5)
		C(1)–Sb(1)–C(11) ²	108,2(4)
		C(1)–Sb(1)–C(11)	114,6(5)
		C(1) ² –Sb(1)–C1	110,5(6)
		N(1)–C(7)–Au(1)	174,8(19)
Преобразования симметрии: ¹ 1/2-X,5/2-Y,1-Z; ² 1-X,+Y,3/2-Z			

Таблица А.3 – Межатомные расстояния и валентные углы комплексов **8** и **9**

8			
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
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(11)	104,4(2)
Sb(1)–C(21)	2,102(6)	C(1)–Sb(1)–C(21)	115,2(2)
I(2)–I(3) ²	2,8658(16)	C(31)–Sb(1)–C(1)	114,2(2)
I(2)–I(3)	2,8658(16)	C(31)–Sb(1)–C(11)	103,1(2)
		C(31)–Sb(1)–C(21)	115,2(2)
		C(21)–Sb(1)–C(11)	102,3(2)
		I(3)–I(2)–I(3) ²	180,000(2)
		N(1)–C(80)–Au(1)	177,2(6)
Преобразования симметрии: ¹ 1-X,2-Y,-Z; ² 2-X,2-Y,1-Z			
9			
Au(1)–I(1) ¹	2,6166(14)	I(1) ¹ –Au(1)–I(1)	180,0
Au(1)–I(1)	2,6166(14)	C(7)–Au(1)–I(1) ¹	91,4(2)
Au(1)–C(7)	2,009(8)	C(7)–Au(1)–I(1)	88,6(2)
Au(1)–C(7) ¹	2,009(8)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1)	91,4(2)
Au(2)–I(2)	2,6114(14)	C(7) ¹ –Au(1)–I(1) ¹	88,6(2)
Au(2)–I(2) ²	2,6114(14)	C(7)–Au(1)–C(7) ¹	179,999(1)
Au(2)–C(8)	2,004(10)	I(2)–Au(2)–I(2) ²	180,0
Au(2)–C(8) ²	2,004(10)	C(8) ² –Au(2)–I(2) ²	88,8(2)
Sb(2)–C(51)	2,095(6)	C(8)–Au(2)–I(2) ²	91,2(2)
Sb(2)–C(41)	2,099(6)	C(8) ² –Au(2)–I(2)	91,2(2)
Sb(2)–C(61)	2,105(6)	C(8)–Au(2)–I(2)	88,8(2)
Sb(2)–C(71)	2,093(6)	C(8) ² –Au(2)–C(8)	180,000(1)
I(8)–I(8) ³	2,7446(17)	C(51)–Sb(2)–C(41)	111,8(2)
I(5)–I(4)	3,0859(17)	C(51)–Sb(2)–C(61)	106,2(3)
I(4)–I(3)	2,7882(15)	C(41)–Sb(2)–C(61)	106,5(2)
I(6)–I(7)	2,767(2)	C(71)–Sb(2)–C(51)	111,1(2)
Sb(1)–C(21)	2,094(7)	C(71)–Sb(2)–C(41)	112,2(2)

Окончание таблицы А.3

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Sb(1)–C(31)	2,103(6)	C(71)–Sb(2)–C(61)	108,7(2)
Sb(1)–C(11)	2,102(7)	I(3)–I(4)–I(5)	178,09(3)
Sb(1)–C(1)	2,102(7)	C(21)–Sb(1)–C(31)	112,5(3)
		C(21)–Sb(1)–C(11)	108,8(3)
		C(21)–Sb(1)–C(1)	110,9(3)
		C(11)–Sb(1)–C(31)	111,8(2)
		C(11)–Sb(1)–C(1)	106,9(3)
		C(1)–Sb(1)–C(31)	105,8(3)
		N(1)–C(7)–Au(1)	178,7(8)
		N(2)–C(8)–Au(2)	178,9(9)
Преобразования симметрии: ¹ 1–X,1–Y,1–Z; ² –X,2–Y,–Z; ³ 2–X,1–Y,–Z			