

**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 «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.т.н., доцент

_____ / О.И. Кропачева /

« ____ » _____ 20__ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

_____ / О.К. Шарутина /

« ____ » _____ 20__ г.

Синтез и строение бромоауратных комплексов тетраорганилфосфония

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.04.01. 2020. 1071.

Руководитель, д.х.н., проф.

_____ / О.К. Шарутина /

« ____ » _____ 20__ г.

Автор

студент группы ЕТ – 241

_____ / В.А. Ермакова /

« ____ » _____ 20__ г.

Нормоконтролер, к.х.н., доцент

_____ / О.Н. Груба /

« ____ » _____ 20__ г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Ермакова В.А. Бромоауратные комплексы тетраорганилфосфония – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-241, 2020. – 53 с., 19 ил., 14 табл., библиогр. список – 36 наим., 1 прил.

Комплексы, дибромодицианоаурат калия, бромиды и хлориды тетраорганилфосфония, синтез, строение ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Объектами исследования являются дибромодицианоауратные комплексы с тетраорганилфосфониевыми катионами.

Цель работы – изучить реакции замещения дибромодицианоаурата калия с бромиды и хлоридами тетраорганилфосфония и установить строение синтезированных соединений.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Осуществлен поиск и проведен анализ информации по теме исследования в отечественных и международных журналах;
2. Синтезированы дибромодицианоауратные комплексы с различными катионами тетраорганилфосфония по реакции замещения;
3. Получены 6 монокристаллов синтезированных комплексов;
4. Расшифрованы ИК-спектры соединений;
5. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено строение 6 полученных соединений.

Область применения – разработанные методики синтеза дибромодицианоауратных комплексов, полученные с хорошей степенью чистоты и высоким выходом, основанные на реакции замещения, могут быть использованы в лабораторной практике. Структурные данные синтезированных соединений депонированы в Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) и доступны международному сообществу.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	7
1 Литературный обзор	
1.1 Реакции золотохлористоводородной кислоты с дихлоридами диорганилфосфония.....	8
.....	
1.2 Реакция золотохлористоводородной кислоты с хлоридами органилфосфония.....	12
.....	
1.3 Реакции золотобромистоводородной кислоты с бромидом органилфосфония.....	16
.....	
1.4 Реакции дицианоаурата калия и дигалогенодицианоауратных комплексов с хлоридами и бромидами тетраорганилфосфония.....	19
.....	
2 Обсуждение результатов.....	22
3 Экспериментальная часть.....	33
Заключение.....	38
Библиографический список.....	39
ABSTRACT.....	42
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения золота содержатся в составе целого ряда медицинских препаратов, например таких как (ауранофин, ауротиопрол, ауротиоглюкоза), которые применяются при лечении аутоиммунных заболеваний, в частности, ревматоидного артрита. В радиотерапии злокачественные опухоли (в первую очередь рак легких) вылечивают с помощью радиоактивного изотопа ^{198}Au , введением в отдельные области опухоли, облучая только пораженные места. Облучение «радиоактивным пистолетом», в обойме которого располагается стержень радиоактивного золота с периодом полураспада 2,7 суток, дает возможность ликвидировать опухоль уже на 25-е сутки.

В настоящее время наблюдается наибольший интерес к цианидному комплексу золота $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, благодаря его широкому практическому применению в областях химической, медицинской, ювелирной, электронной и космической промышленности. Так, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ входит в состав медицинских препаратов и используется при производстве Фаянса.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Уникальные химические свойства золота, предоставили данному элементу особое место в ряду металлов, которые активно используются на земле. Золото известно человечеству с древнейших времен, его применяли в лечебных целях и в качестве обезболивающего средства. В средние века комплексы золота использовали при лечении тяжелых инфекций, таких как туберкулез и сифилис. В настоящее время препараты на основе золота нашли применение в лечении злокачественных опухолей и ВИЧ-инфекции, так же соединения золота эффективны при лечении бронхиальной астмы и болезни Чагаса [1].

Для золота характерны различные степени окисления, координационные числа, различная геометрия координационного полиэдра, а так же ярко выраженная способность к образованию комплексов [2]. В химии распространены соединения золота со степенью окисления +1 и +3. Наиболее устойчивая степень окисления золота в соединениях +3, в этой степени окисления оно легко образует с однозарядными анионами (F^- , Cl^- , CN^-) устойчивые плоскоквадратные комплексы $[AuX_4]^-$. Также относительно устойчивы соединения со степенью окисления +1, дающие линейные комплексы $[AuX_2]^-$. Комплексы золота со степенью окисления +3 проявляют противоопухолевую активность и обладают цитотоксическим эффектом [3]. Наиболее известны комплексные соединения золота с различными лигандами: хлоридные $[AuCl_2]^-$, $[AuCl_4]^-$, бромидные $[AuBr_2]^-$, $[AuBr_4]^-$, иодидные $[AuI]^-$, фторидные $[AuF_2]^-$, $[AuF_4]^-$ и цианидные $[Au(CN)_2]^-$. Комплексные соединения золота демонстрируют высокую способность вступать в реакции с нуклеофилами, являясь сильной кислотой Льюиса.

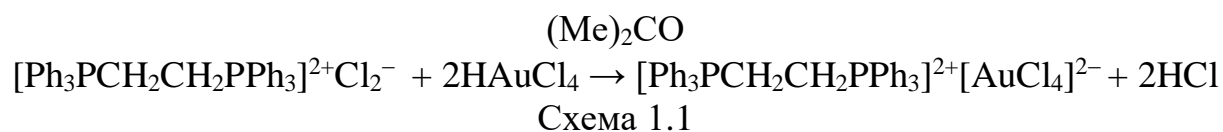
Литературный обзор посвящен анализу публикаций, в которых рассмотрены синтез и строение комплексов золота с солями тетраорганилфосфония и обобщению данных рентгеноструктурных исследований. Как следует из литературных сведений, такие соединения мало изучены [5–32].

1.1 Реакции золотохлористоводородной кислоты с дихлоридами органилтрифенилфосфония

Известно, что взаимодействие золотохлористоводородной кислоты с дихлоридами органилтрифенилфосфония в мольном соотношении (1:2) приводит к образованию тетрахлоороауратов органилтрифенилфосфония.

Установлено, что продуктом взаимодействия дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с золотохлористоводородной кислотой в ацетоне (1:2)

мольн.) являлись игольчатые кристаллы желтого цвета комплекса тетрахлороаурата *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена (I) (схема 1.1):



Перекристаллизация комплекса I из диметилсульфоксида протекала с понижением степени окисления золота и приводила к образованию комплекса дихлороаурата *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]^{2-}$ (II). Следует отметить, что редокс-реакции между ионами переходных металлов в высоких степенях окисления и серасодержащими органическими реагентами известны. Так, процесс восстановления соединений Au(III) тиозефиром используется в препаративной координационной химии для получения комплексов Au(I) [8].

По данным РСА, атомы фосфора катионов *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена комплексов I и II имеют слабо искаженное тетраэдрическое окружение (рис. 1.1–1.2).

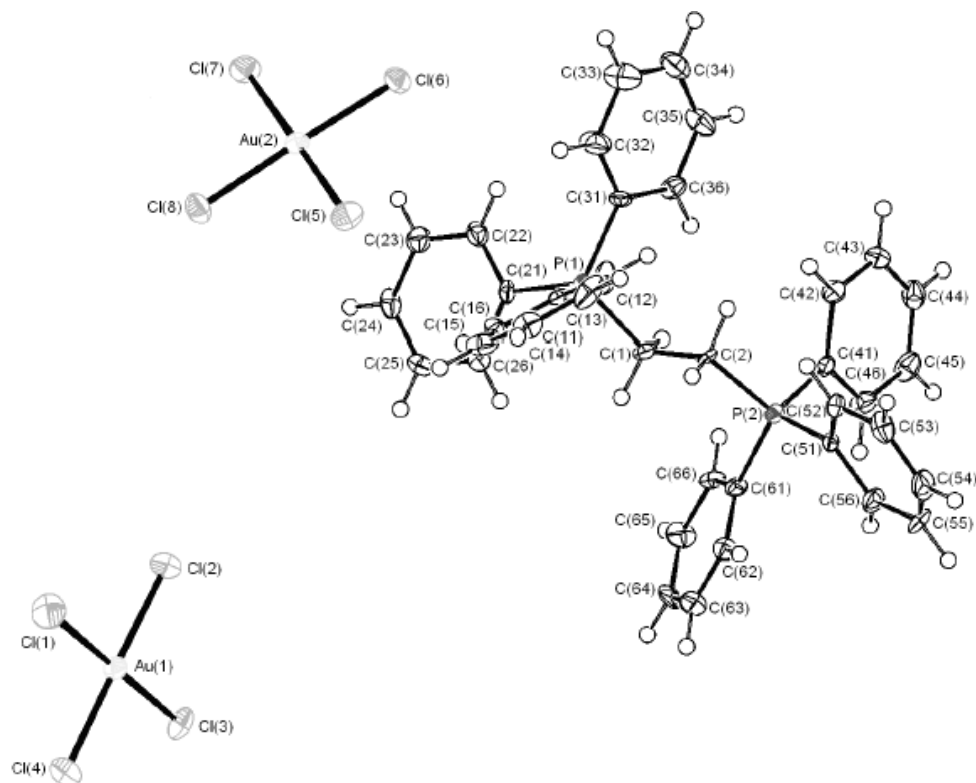


Рисунок 1.1 – Структура комплекса I

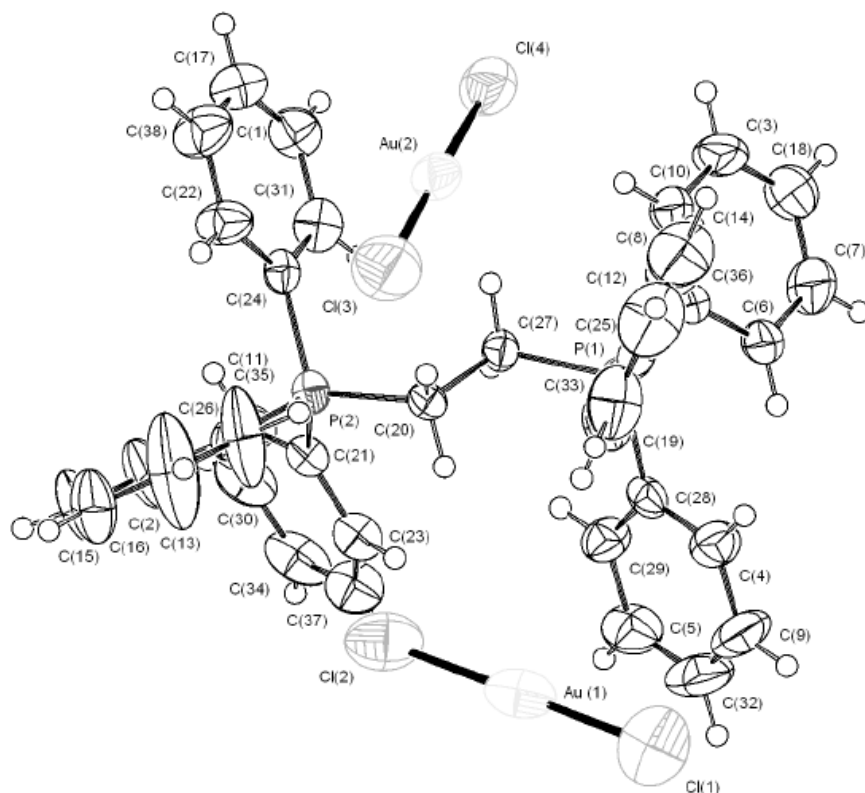


Рисунок 1.2 – Строение комплекса II

Валентные углы СРС составляют $107,1(3)$ – $110,5(3)^\circ$ в I и $106,24(13)$ – $112,74(14)^\circ$ в II) мало отличаются от теоретического значения $109,5^\circ$. Средние расстояния P–C_{Ph} меньше, чем P–C_{Alk} ($1,784(6)$ – $1,812(7)$ и $1,808(6)$, $1,828(6)$ Å соответственно в I, $1,781(3)$ – $1,795(3)$ и $1,810(3)$, $1,815(3)$ Å в II при сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода $1,88$ Å [9]). Значения длин связей С–С между метиленовыми группами изменяются в интервале $1,520(3)$ – $1,540(6)$ Å. Относительно связи С–С заместители расположены в заторможенной конформации.

Квадратная координация атомов золота двух кристаллографически независимых анионов комплекса I мало искажена: *цис*-углы ClAu(1)Cl и ClAu(2)Cl изменяются в интервалах $89,15(8)$ – $90,56(8)^\circ$ и $88,68(7)$ – $90,80(7)^\circ$, соответствующие *транс*-углы близки к 180° : $178,88(9)$, $179,01(8)^\circ$ при атоме Au(1) и $176,42(7)$, $177,93(7)^\circ$ при атоме Au(2). Длины связей Au(1)–Cl и Au(2)–Cl составляют $2,269(2)$ – $2,290(2)$ и $2,278(18)$ – $2,293(2)$ Å.

Угол между средними плоскостями анионов [Au(1)Cl(1)Cl(2)Cl(3)Cl(4)] и [Au(2)Cl(5)Cl(6)Cl(7)Cl(8)] составляет примерно 80° . Расстояние Cl(2)⋯Cl(7) равно $3,462$ Å (ван-дер-ваальсов радиус хлора $1,8$ Å [9]). Каждый катион имеет множественные короткие контакты Cl⋯H–C с семью анионами (расстояния Cl⋯H $2,62$ – $2,94$ Å).

Два кристаллографически независимых аниона комплекса II имеют практически линейное строение (углы Cl(1)Au(1)Cl(2) $177,46(4)$ и Cl(3)Au(2)Cl(4) $178,96(4)^\circ$). Длины связей Au(1)–Cl(1, 2) равны $2,250(1)$, $2,256(1)$ Å, Au(2)–Cl(3, 4) – $2,238(1)$, $2,2501(9)$ Å, что короче расстояний Au–Cl в анионе комплекса I.

Как и в кристалле I, в II обнаружено множество коротких контактов $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ (2,74–2,94 Å).

Установлено, что взаимодействие дихлорида 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) с гексагидратом тетрахлорозолотоводородной кислоты (1 : 2 мольн.) в ацетоне приводит к образованию желтых игольчатых кристаллов тетрахлороаурата 2-бутен-1,4-бис(трифенилфосфония) (III) (схема 1.2) :

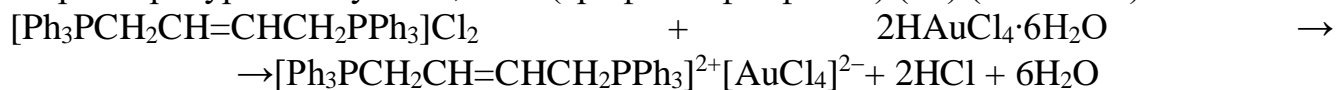


Схема 1.2

По данным РСА, атом фосфора комплекса III имеет мало искаженную тетраэдрическую координацию (рис. 1.3).

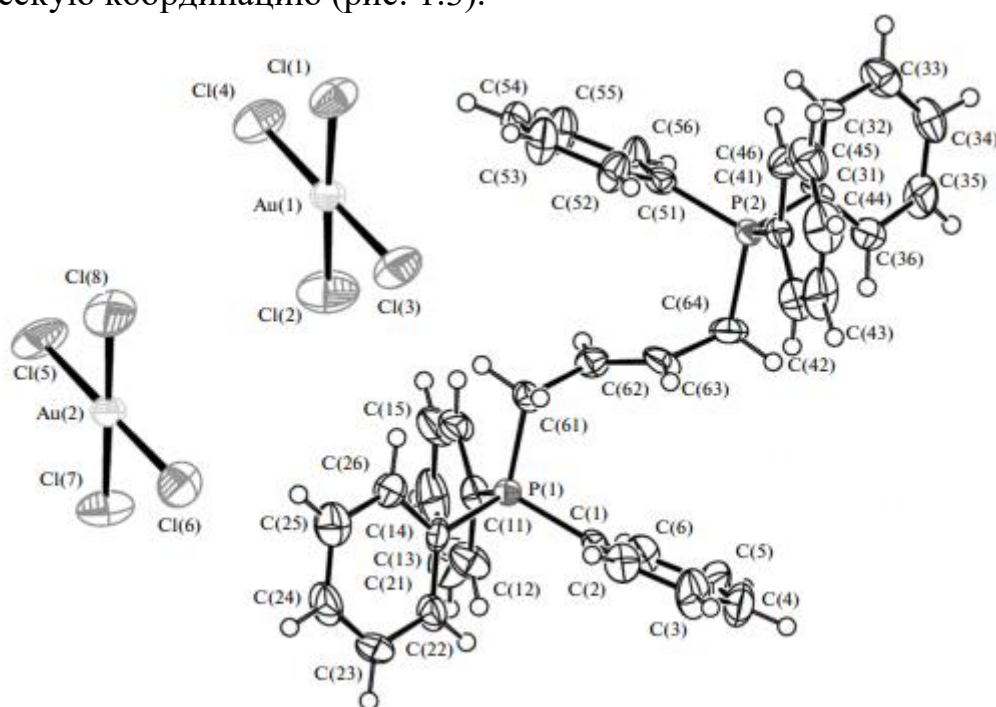


Рисунок 1.3 – Строение комплекса III

Трифенилфосфиновые группы относительно бутенильного фрагмента в III находятся в транс-положениях. Валентные углы CPC ($106,5(7)^\circ$ – $112,5(8)^\circ$) в III близки к теоретическому значению. Расстояния $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ (1,768(14)–1,804(16) Å) в III меньше, чем $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$ (1,805(17), 1,819(17) Å) [10].

Атомы золота в плоскоквадратных моноядерных анионах четырехкоординированы, валентные углы cis-ClAuCl ($88,6(2)^\circ$ – $91,3(3)^\circ$) и trans-ClAuCl ($176,6(3)^\circ$ – $179,0(3)^\circ$) в III практически не искажены. В комплексе III длины связей $\text{Au}-\text{Cl}$ изменяются в интервалах 2,254(5)–2,289(6) Å.

В кристалле комплекса III наблюдаются межионные водородные связи $\text{H}\cdots\text{Cl}$ между фосфониевыми катионами и тетрахлороаурат-анионами (2,72–2,79 Å) (рис. 1.4).

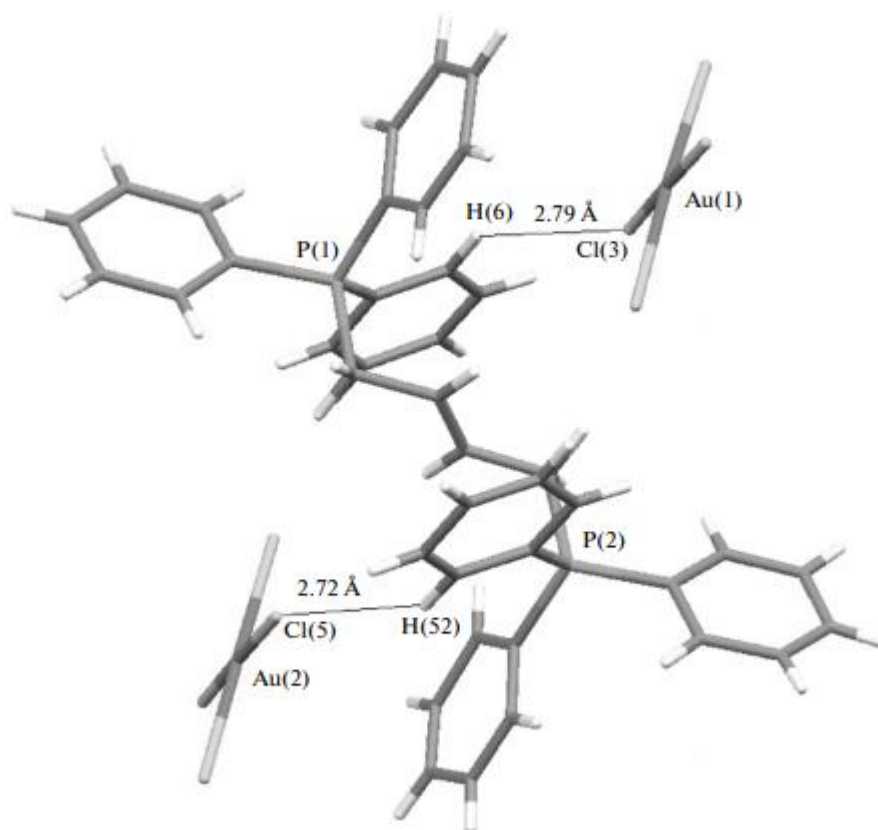


Рисунок 1.4 – Межионные водородные связи $\text{H}\cdots\text{Cl}$ в кристалле комплекса III

1.2 Реакция золотохлористоводородной кислоты с хлоридами тетраорганилфосфония

Ионные комплексные соединения металлов с катионом фосфония обычно получают из ониевых солей и галогенидов металлов [11]. Для этой цели практически не используют реакции замещения с кислотами, содержащими в своем составе комплексные анионы. Комплекс тетрахлороаурат трифенилбензилфосфония (IV) синтезирован взаимодействием хлорида трифенилбензилфосфония с золотохлористоводородной кислотой в ацетоне [12]:

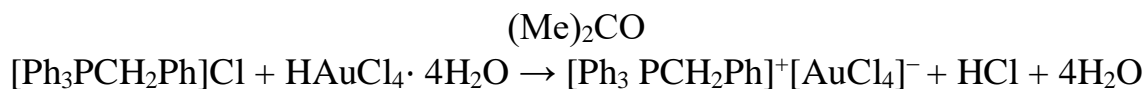


Схема 1.3

Кристалл соединения IV состоит из катиона $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+$ и тетрахлороаурат аниона (рис. 1.5).

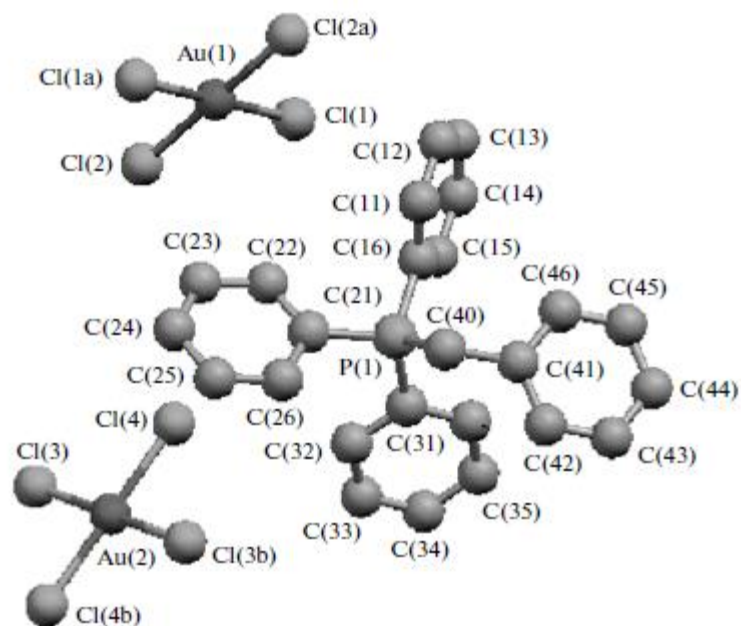


Рисунок 1.5 – Строение комплекса IV

Атом фосфора в катионе IV имеет практически неискаженную тетраэдрическую координацию.

Значения валентных углов CPC лежат в интервале $108,3(9)^\circ$ – $110,6(4)^\circ$, длина связи P–C_{Alk} (1,820(2) Å) больше, чем расстояния P–C_{Ph} (1,789(2), 1,790(2) и 1,793(2) Å). В кристалле комплекса IV присутствуют два типа кристаллографически независимых плоскоквадратных анионов тетрахлоораурата, в которых *cis* углы ClAuCl составляют $89,6(6)^\circ$ – $90,3(4)^\circ$ и $89,7(0)^\circ$ – $90,3(0)^\circ$. Расстояния Au–Cl изменяются в интервалах 2,2562(8)–2,2738(8) и 2,2712(7)–2,2782(8) Å соответственно.

Катион трифенилбензилфосфония через атомы водорода метиленовой группы связан с атомами хлора анионов [AuCl₄][–] водородными связями H(40A)⋯Cl(2) (2,88(4) Å) и H(40B)⋯Cl(4) (2,92(4) Å) (сумма ванн-дер-ваальсовых радиусов H и Cl 3,0 Å [9]). Интересным фактом является наличие “опорного” контакта Cl(3)⋯Cl(3') (3,337 Å) между соседними анионами [Au(2)Cl₄][–] при сумме ванн-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора 3,6 Å. Таким образом, из двух кристаллографически независимых анионов [AuCl₄][–] в образовании “опорных” контактов H_{Alk}⋯Cl(4) и Cl(3)⋯Cl(3') принимают участие все четыре атома хлора аниона Au(2), а в образовании “опорных” контактов H_{Alk}⋯Cl(2) – только два атома хлора аниона Au(1).

Взаимодействием гексагидрата тетрахлорозолотоводородной кислоты с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в ацетоне получен тетрахлоораурат ацетонилтрифенилфосфония (V) (схема 1.4) [12].

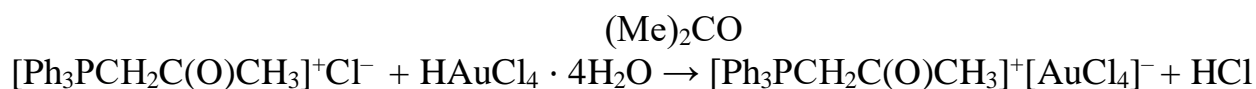


Схема 1.4

Установлено, что взаимодействие гексагидрата золотохлористоводородной кислоты с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония при мольном соотношении реагентов 1:1 в ацетоне приводит к образованию кристаллов желтого цвета комплекса V.

По данным РСА, в кристалле комплекса V содержатся по четыре типа кристаллографически независимых ацетонилтрифенилфосфониевых катионов и тетрахлороауратных анионов (рис.1.6).

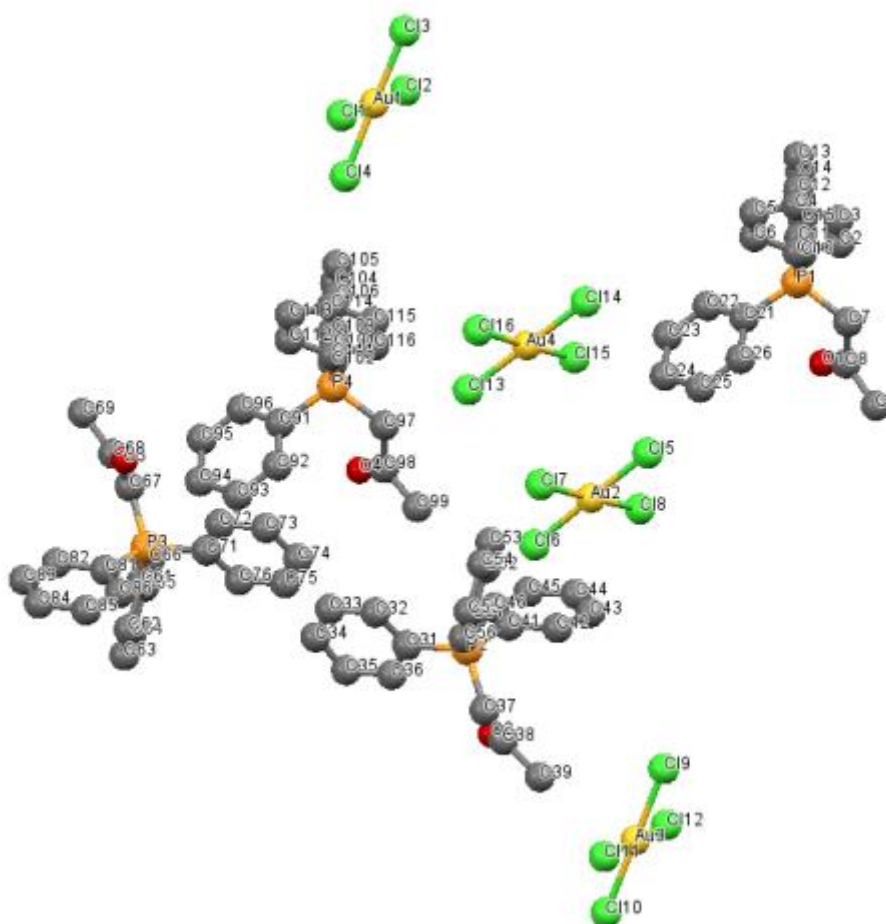


Рисунок 1.6 – Строение комплекса V

Катионы ацетонилтрифенилфосфония имеют тетраэдрическое строение: длины связей P–C_{Ph} и P–C_{Alk} составляют 1,787(6)–1,801(5) и 1,793(6)–1,803(6) Å соответственно, углы CPC. В плоскватратных анионах [AuCl₄]⁻ 112,7(3)° равны 106,9(4)° расстояния Au–Cl изменяются в интервале 2,252(2)–2,281(2) Å, а цис- и транс-углы ClAuCl – в интервалах 88,24(10)–91,66(9) и 177,97(9)–179,56(8)° соответственно. В кристалле V наблюдаются «короткие» контакты C–H...Cl между атомами хлора анионов [AuCl₄]⁻ и атомами водорода фенильных лигандов

катиона, расстояния между которыми варьируют от 2,75 до 2,92 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и Сl 2,9 Å [9]. Атомы кислорода карбонильных групп не задействованы в системе опорных контактов (расстояния С-Н...О составляют 2,64–2,80 Å, что больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода).

Взаимодействие хлорида бутилтрифенилфосфония с гидратом золотохлористоводородной кислоты при мольном соотношении реагентов 1:1 в ацетоне приводит к образованию кристаллов желтого цвета комплекса (VI) (схема 1.5) [13].

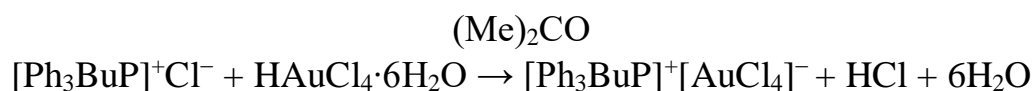


Схема 1.5

По данным РСА, кристалл комплекса VI состоит из бутилтрифенилфосфониевых катионов и тетрахлоуроауратных анионов (рис. 1.7).

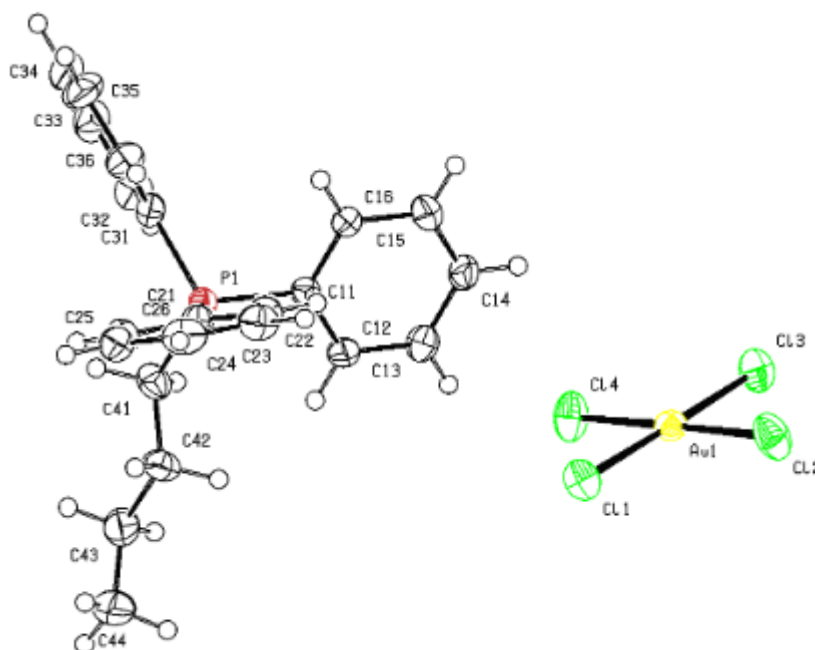


Рисунок 1.7 – Строение комплекса VI

Катионы бутилтрифенилфосфония имеют тетраэдрическое строение (длины связей P–C_{Ph} и P–C_{Bu} составляют 1,792(6)–1,800(6) и 1,811(6) Å соответственно, углы CPC равны 107,5(3)°–111,2(3)°). В плоскоквадратном анионе [AuCl₄][–]

комплекса VI расстояния Au–Cl изменяются в интервале 2,2647(17)–2,2930(16) Å, а углы ClAuCl – в интервале 89,40(6)°–90,54(6)°.

В кристалле VI наблюдаются семь «опорных» контактов C–H⋯Cl между атомами хлора пяти анионов [AuCl₄][–] и атомами водорода бутильного и трех фенильных лигандов катиона [Ph₃BuP]⁺, расстояния между которыми варьируют от 2,72 до 2,93 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и Cl 3,0 Å (рис. 1.8).

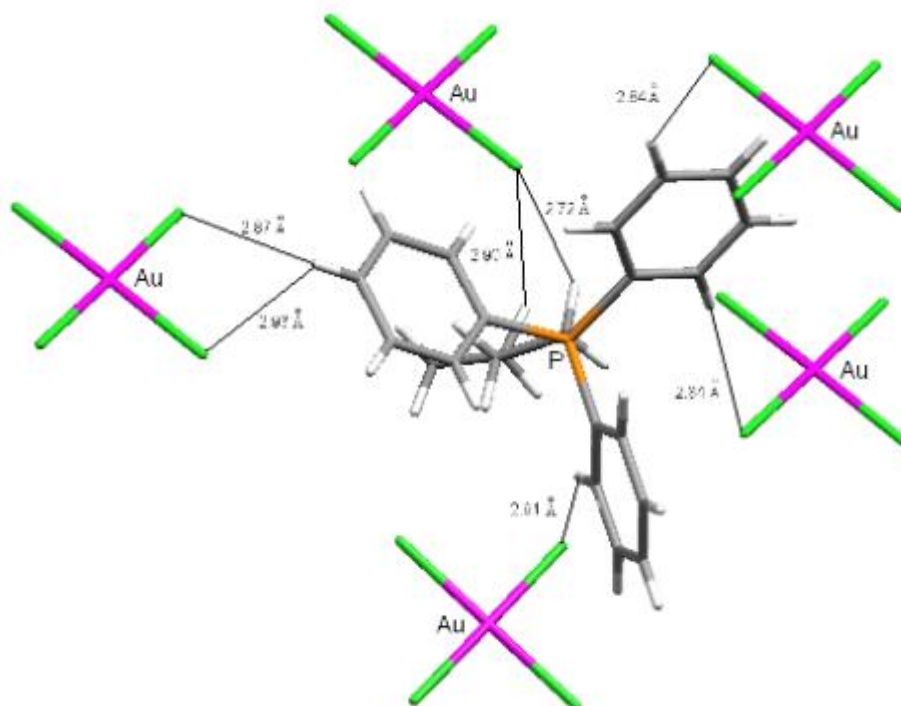


Рисунок 1.8 – Система «опорных» контактов C–H⋯Cl в кристалле VI

Взаимодействие золотохлористоводородной кислоты и хлорида трифенилбутилфосфония в ацетоне приводит к образованию комплекса [Ph₃BuP]⁺[AuCl₄][–], в котором катион и анион имеют тетраэдрическую и плоскоквадратную конфигурацию соответственно. Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми водородными связями типа C–H⋯Cl.

1.3 Реакции золотобромистоводородной кислоты с бромидом тетраорганилфосфония

Взаимодействие бромида тетрабутилфосфония с гидратом тетрабромозолотоводородной кислоты при мольном соотношении реагентов 1:1 в ацетоне приводит к образованию темно-коричневых кристаллов комплекса VII (схема 1.6) [14]:

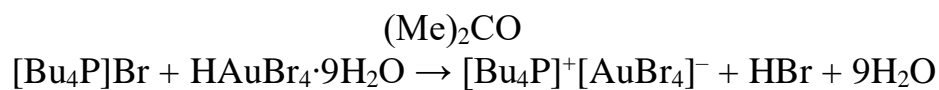


Схема 1.6

По данным РСА, кристалл комплекса VII состоит из тетрабутилфосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых тетрабромоауратных анионов (рис. 1.9).

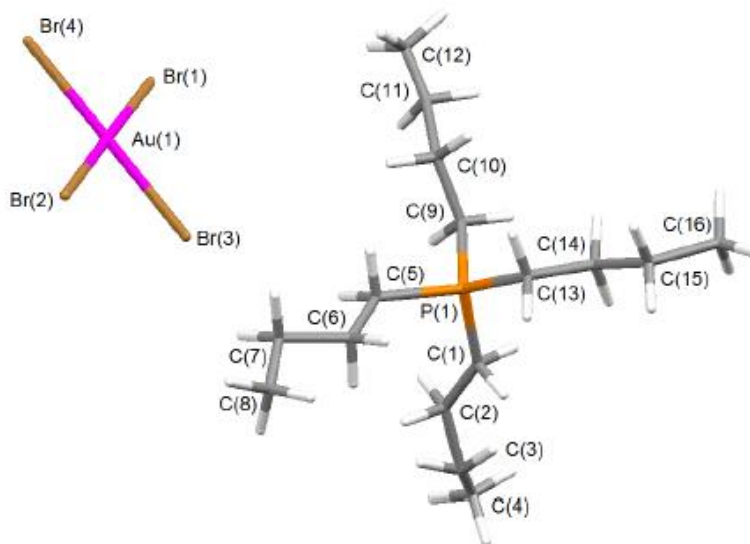


Рисунок 1.9 – Строение комплекса VII

Катионы тетрабутилфосфония имеют тетраэдрическое строение (длины связей P–C 1,75(3)–1,83(3), углы CPC 108,7(16) Å–114,8(14) Å). Плоскоквадратные анионы [AuBr₄][–] несколько искажены (*цис*-углы BrAuBr 89,52(7) Å–90,40(6) Å, *транс*-углы BrAuBr 179,60(7), 179,84(10) Å), длины связей Au–Br составляют 2,3909(18)–2,4126(15) Å).

Взаимодействие бромида бутилтрифенилфосфония с гидратом золотобромистоводородной кислоты при мольном соотношении реагентов 1:1 в ацетоне приводит к образованию кристаллов желтого цвета комплекса VIII (схема 1.7) [15].

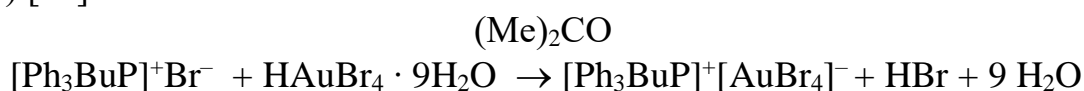


Схема 1.7

По данным РСА, кристалл комплекса VIII состоит из бутилтрифенилфосфониевых катионов и двух типов кристаллографически независимых тетрабромоауратных анионов (рис. 1.10).

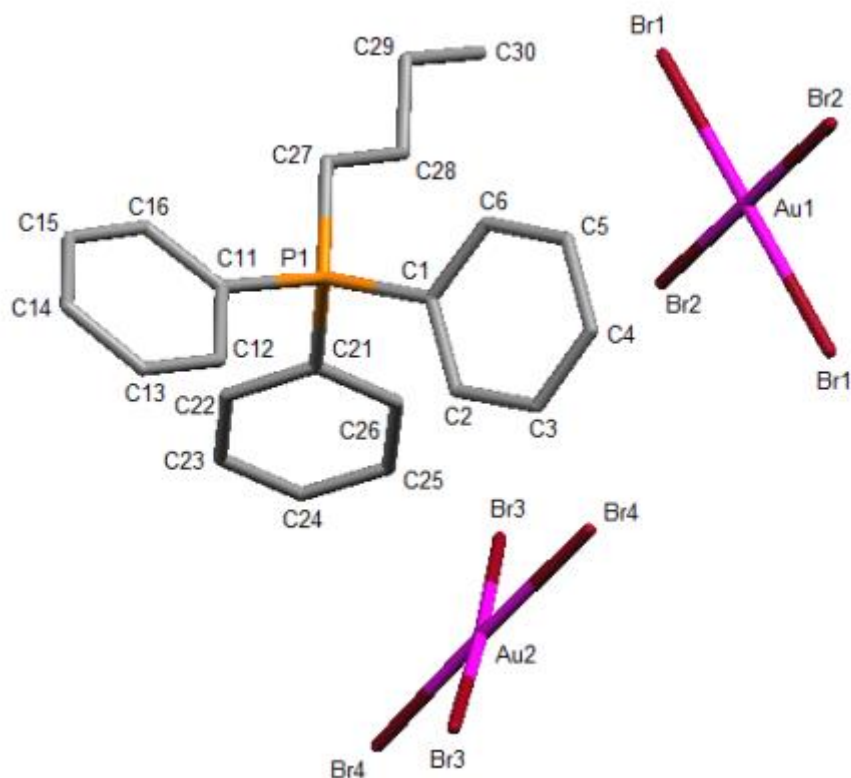


Рисунок 1.10 – Строение комплекса VIII (атомы водорода не показаны)

Катионы бутилтрифенилфосфония имеют тетраэдрическое строение (длины связей P–C_{Ph} и P–C_{Bu} составляют 1,790(8)–1,799(8) и 1,790(8) Å соответственно, углы CPC равны 107,9(4)°–110,7(4)°. В плоскоквадратных анионах [AuBr₄][–] комплекса VIII расстояния Au–Br изменяются в интервале 2,4104(10)–2,4246(11) Å, а углы BrAuBr – в интервалах 88,91(4)–91,09(4)°. В кристалле VIII наблюдаются «опорные» контакты C–H…Br между атомами брома анионов [AuBr₄][–] и атомами водорода бутильного и двух фенильных лигандов катиона [Ph₃BuP]⁺ расстояния между которыми варьируют от 2,95 до 3,02 Å, что близко к сумме вандер-ваальсовых радиусов атомов H и Br 3,1 Å [9] (рис. 1.11).

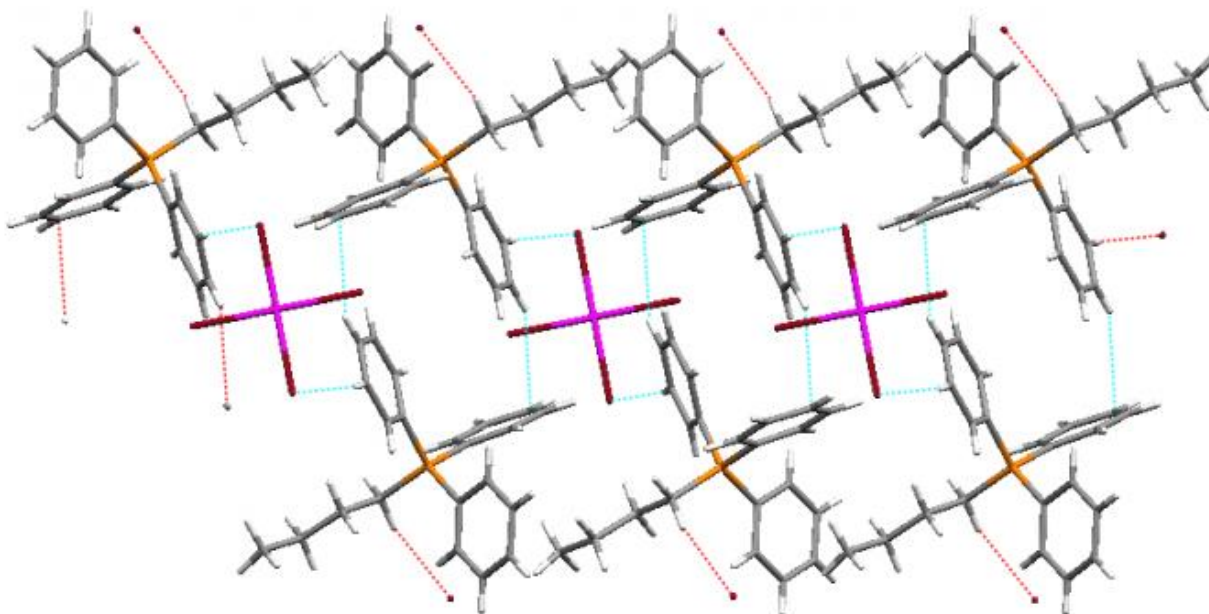


Рисунок 1.11 – Система «опорных» контактов C–H...Br в кристалле VIII

Взаимодействие гидрата золотобромистоводородной кислоты и бромида бутилтрифенилфосфония в ацетоне приводит к образованию комплекса $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{AuBr}_4]^-$, в котором катион и анион имеют тетраэдрическую и плоскоквадратную конфигурацию соответственно; структурная организация в кристалле обусловлена слабыми водородными связями типа C–H...Br.

1.4 Реакции дицианоаурата калия и дигалогенодицианоауратных комплексов с хлоридами и бромидами тетраорганилфосфония

Комплекс дицианоаурата тетрафенилфосфония (IX) синтезирован из дицианоаурата калия и хлорида тетрафенилфосфония в ацетонитриле. Установлено, что при медленном испарении растворителя из раствора кристаллизуются устойчивые на воздухе бесцветные кристаллы [16]:

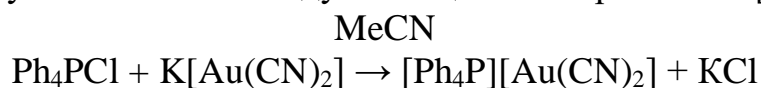


Схема 1.8

По данным РСА, кристалл V состоит из centrosymmetric tetrahedral cations tetraphenylphosphonium (CPC 104,8(4)°– 1,981(13)°, P–C 1,768(9), 1,793(9) Å) и centrosymmetric linear dicyanoaurate anions (CAuC 179,7(10)°, Au–C 111,8(4) Å (рис. 1.12).

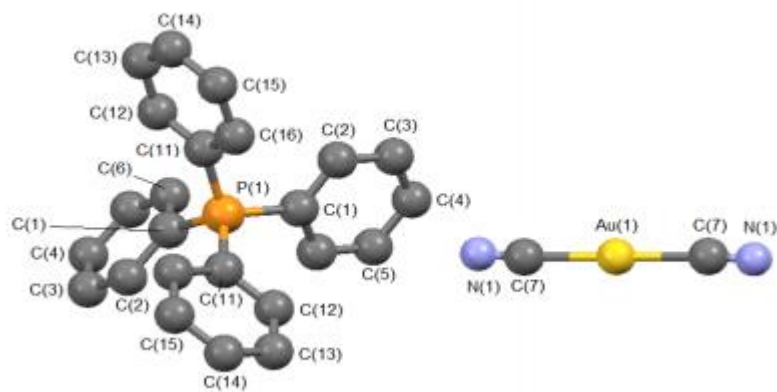


Рисунок 1.12 – Структура комплекса IX

Дигалогенодицианоауратные комплексы получают добавлением небольшого количества раствора метилового спирта и галогена в водный раствор дицианоаурата калия $K[Au(CN)_2]$. Дицианоаурат калия легко окисляется галогенами с образованием $K[Au(CN)_2X_2]$. Реакция протекает по механизму окислительного присоединения (схема 1.9).

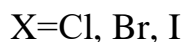
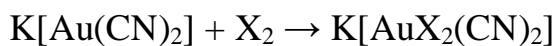
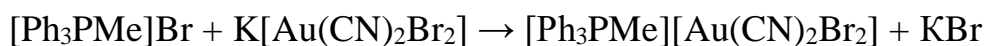


Схема 1.9 – Реакция окислительного присоединения галогена к дицианоаурату калия

По данной реакции были синтезированы комплексы с хлором, бромом и иодом. Полученные соединения представляли собой игольчатые кристаллы. Кристаллы $K[AuX_2(CN)_2]$ с иодом образовывались – черного цвета, с бромом – ярко-желтого, с хлором – бледно-желтого цвета. Структура анионов комплексов подтверждалось при помощи метода ИК-спектроскопии. Все анионные комплексы имели структуру плоского квадрата [17].

При взаимодействии дицианодинитроаурата калия с бромидом метилтрифенилфосфония в водном растворе был дицианодинитроаурат метилтрифенилфосфония $[Ph_3PMe]^+[Au(CN)_2Br_2]^-$ (X).



Полученный комплекс представляет собой устойчивое на воздухе кристаллическое вещество желтого цвета.

Структура комплекса дицианодинитроаурата метилтрифенилфосфония $[Ph_3PMe]^+[Au(CN)_2Br_2]^-$ установлено методом РСА. Исходя из полученных данных, существует 2 типа centrosymmetric кристаллографических и

независимых мономерных дицианодинбромоауратных анионов и метилтрифенилфосфониевых катионов в кристалле (X).

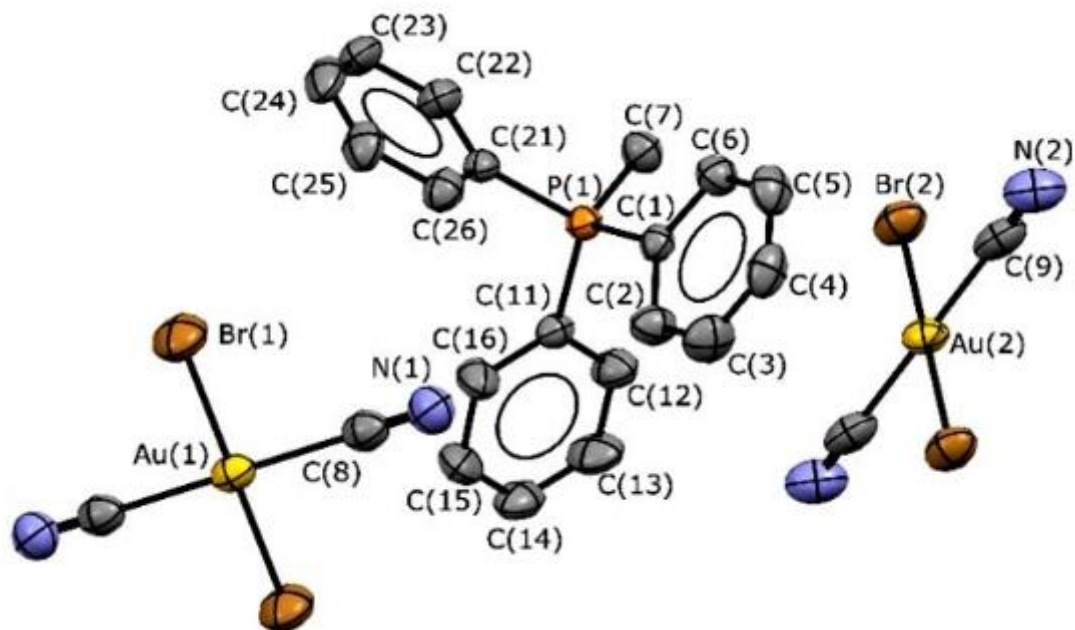


Рисунок 1.13 – Строение комплекса X

Тетраэдрическая координация атома фосфора в катионе метилтрифенилфосфония слегка искажена: углы CPC равны $108,8(2)^\circ$, $109,2(2)^\circ$, $109,5(2)^\circ$, $109,7(2)^\circ$, $110,0(2)^\circ$, $109,6(2)^\circ$ и близки к теоретическому значению. Длины связи P–C составляют (1,779 (5), 1,800 (5), 1,800 (4), 1,798 (5) Å), данные значения близки между собой и не зависят от природы заместителя. Квадратные анионы $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ не отклоняются от плоской конфигурации, углы SAuC равны 180° . Расстояния Au(1)–C(9A), Au(2B)–C(8), Au(2A)–C(9B) в анионах отличаются друг от друга и составляют: 2,040 (7), 2,024 (1), 1,991 (2) Å. Полученные значения близки к сумме ковалентных радиусов атомов (2,03 Å [9]). Длины связи Au–Br в дицианодинбромоаурат-анионах равны 2,4162 (14), 2,4591 (5), 2,447 (5) Å.

Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями между катионами $\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$ (2,68, 2,59, 2,38 Å) и анионами $\text{Br}\cdots\text{H}-\text{C}$ (3,03, 3,02 Å).

Таким образом, из приведенного литературного обзора следует, что синтез комплексов золота с солями тетраорганилфосфония является простым и привлекательным, так как реакции идут в одну стадию и проходят в мягких условиях, не требуют больших затрат и усилий для выделения целевого продукта.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из литературного обзора, в настоящее время известно несколько цианидных комплексов одновалентного золота и цианогалогенидных комплексов трехвалентного золота [18]. Однако следует отметить, что комплексы с металлоорганическими катионами $[K]^+[Au(CN)_2Hal_2]^-$ не изучены.

Тетрахлор- и тетрабромауратные комплексы получают с использованием кислот $HAuHal_4$, либо их натриевых или калиевых солей. Дицианоуратные комплексы преимущественно синтезируют из дицианоурата калия [19-33].

Нами были изучены реакции замещения дицианодибромаурата калия с бромидами и хлоридами органилтрифенилфосфония.

Взаимодействие дибромодицианоурата калия с бромидами и хлоридами органилтрифенилфосфония (ацетонитрил, 20 °С, 24 ч) сопровождается образованием соответствующих дицианодибромаурата органилтрифенилфосфония (схема 2.1 и схема 2.2):

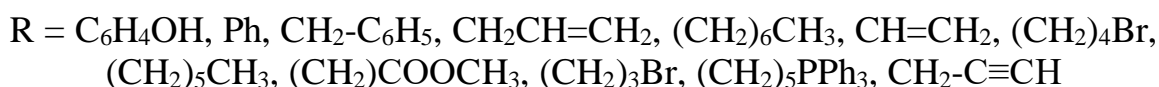
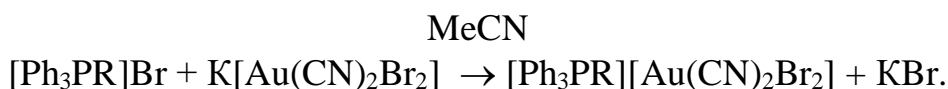


Схема 2.1

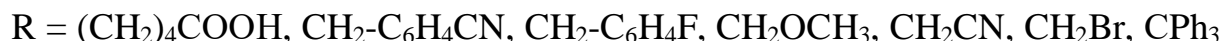
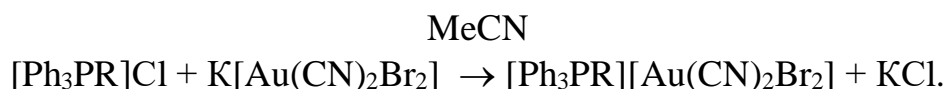


Схема 2.2

Полученные соединения представляют собой желтые кристаллические вещества с четкой температурой плавления, растворимые в большинстве органических растворителей.

Температуры плавления и выходы синтезированных соединений представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Температуры плавления и выходы синтезированных дибромодицианоуратов органилтрифенилфосфония

R	T _{пл} , °С	Выход, %
(CH ₂) ₄ COOH	140	88
C ₆ H ₄ OH	174	91
Ph	178	91

Продолжение таблицы 2.1

CH ₂ -C ₆ H ₅	169	84
CH ₂ -C ₆ H ₄ CN	154	84
CH ₂ CH=CH ₂	164	88
CH ₂ -C ₆ H ₄ F	148	81
CH ₂ OCH ₃	134	97
CH ₂ CN	140	88
CH ₂ Br	148	81
(CH ₂) ₆ CH ₃	156	79
CH=CH ₂	161	82
(CH ₂) ₄ Br	167	78
(CH ₂) ₅ CH ₃	189	78
(CH ₂)COOCH ₃	174	85
(CH ₂) ₃ Br	168	83
(CH ₂) ₅ PPh ₃	180	87
CH ₂ -C≡CH	145	91
CPh ₃	145	94

ИК-спектры циано-групп хорошо изучены. Так известно, что в ИК-спектрах органических и неорганических соединений область поглощения циано-групп находится в узком интервале значений: 2200 – 2000 см⁻¹, что указывает на отсутствие сильного влияния окружения на колебания этих связей [9]. Так цианиды легко идентифицировать по поглощению в указанной области.

Синтезированные нами дицианоаураты органилтрифенилфосфония были охарактеризованы и идентифицированы методом ИК-спектроскопии поскольку этот метод является достаточно надежным.

В спектрах синтезированных соединений интенсивные полосы обнаружены в диапазоне 2154 – 2187 см⁻¹, которые характеризуют колебания циано-групп. Полосы поглощения связей P–Ph в спектрах полученных соединений присутствуют при 1421-1443 см⁻¹, что соответствует области поглощения 1435–1450 см⁻¹, приведенной в [9]. Положение характеристических полос поглощения в ИК-спектрах дицианоаурата органилтрифенилфосфония приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Положение характеристических полос поглощения в ИК-спектрах дицианоаурата органилтрифенилфосфония

R	$\nu(\text{CN}), \text{cm}^{-1}$ [Ph ₃ PR][Au(CN) ₂ Br ₂]	$\nu(\text{P-Ph}), \text{cm}^{-1}$ [Ph ₃ PR][Au(CN) ₂ Br ₂]

Продолжение таблицы 2.2

$(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	2184	1439
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	2187	1443
Ph	2189	1445
$\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	2177	1428
$\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$	2154	1421
$\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$	2178	1435
$\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$	2175	1425
CH_2OCH_3	2176	1437
CH_2CN	2174	1437
CH_2Br	2181	1436
$(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	2174	1430
CH=CH_2	2178	1435
$(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	2181	1434
$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	2174	1435
$(\text{CH}_2)\text{COOCH}_3$	2180	1433
$(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	2174	1439
$(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3$	2187	1445
$\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	2154	1421
CPh_3	2180	1440

Строение дицианоуратов органилтрифенилфосфония, для которых удалось вырастить монокристаллы, установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Особенности строения дицианоуратов органилтрифенилфосфония были выявлены на примере дибромодицианоурата карбоксиметилтрифенилфосфония (I), дибромодицианоурата (2-гидроксибензил)трифенилфосфония (II), дибромодицианоурата тетрафенилфосфония(III), дибромодицианоурата бензилтрифенилфосфония (IV), дибромодицианоурата (4-цианобензил)трифенилфосфония (V).

По данным РСА, атомы фосфора в катионах комплексов I - V имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1.14 – 1.18).

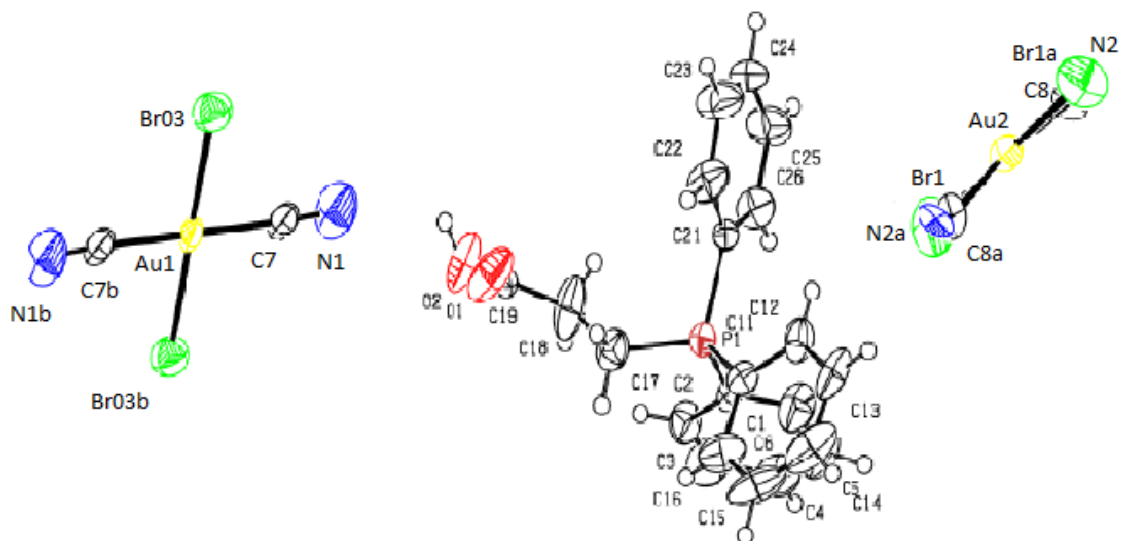


Рисунок 1.14 – Строение комплекса дибромодицианоаурата карбоксиметилтрифенилфосфония

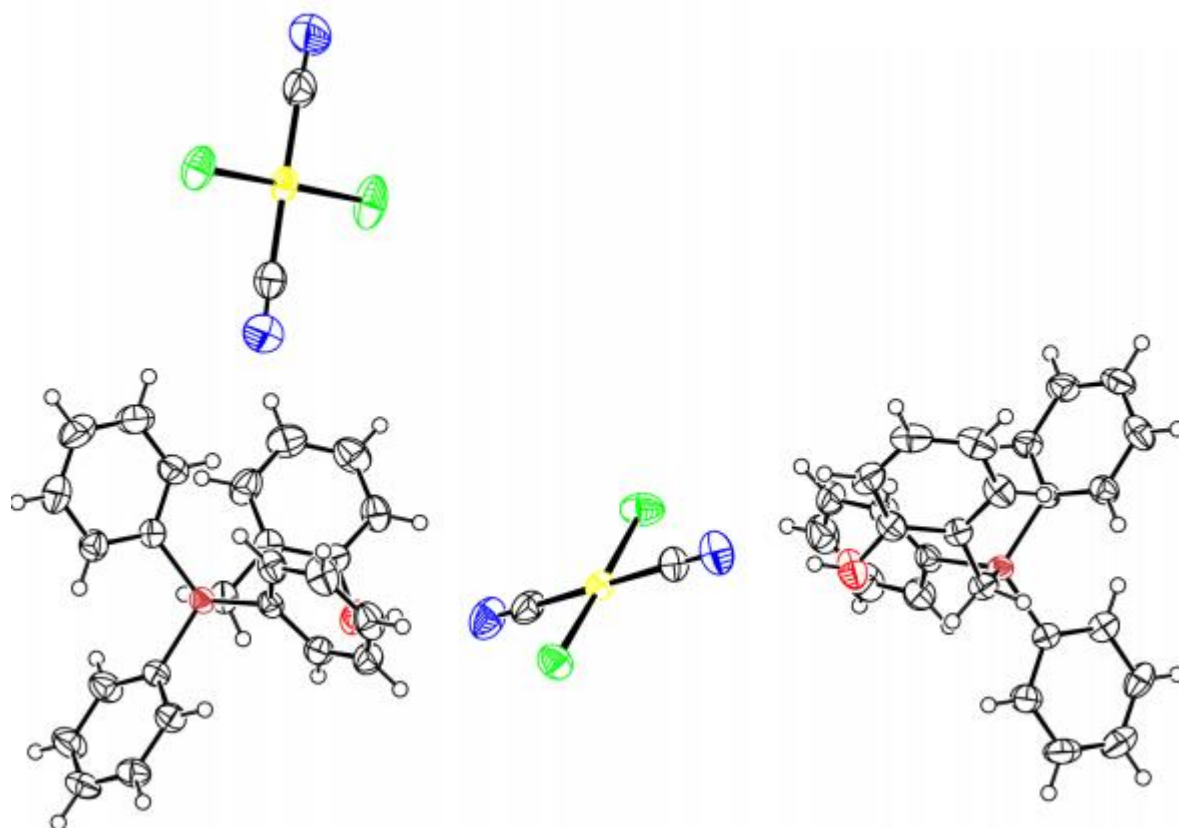


Рисунок 1.15 – Строение комплекса дибромодицианоаурата (2-гидроксibenзил)трифенилфосфония

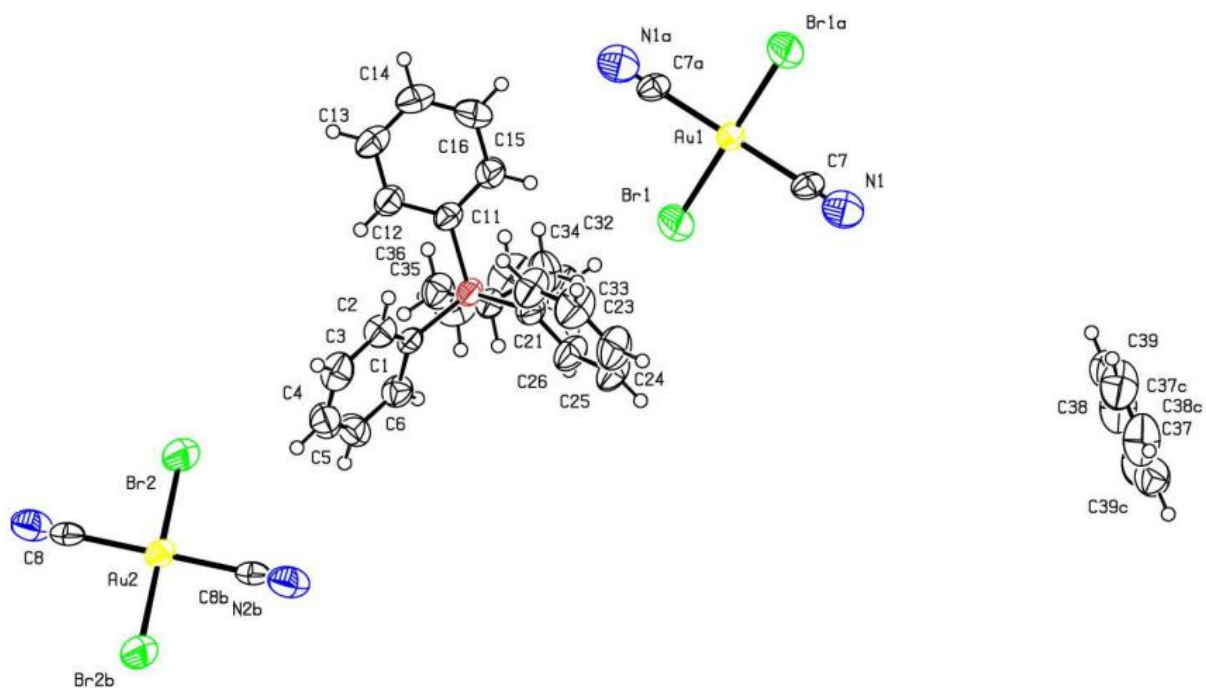


Рисунок 1.16 – Строение комплекса дибромодицианоаурата тетрафенилфосфония

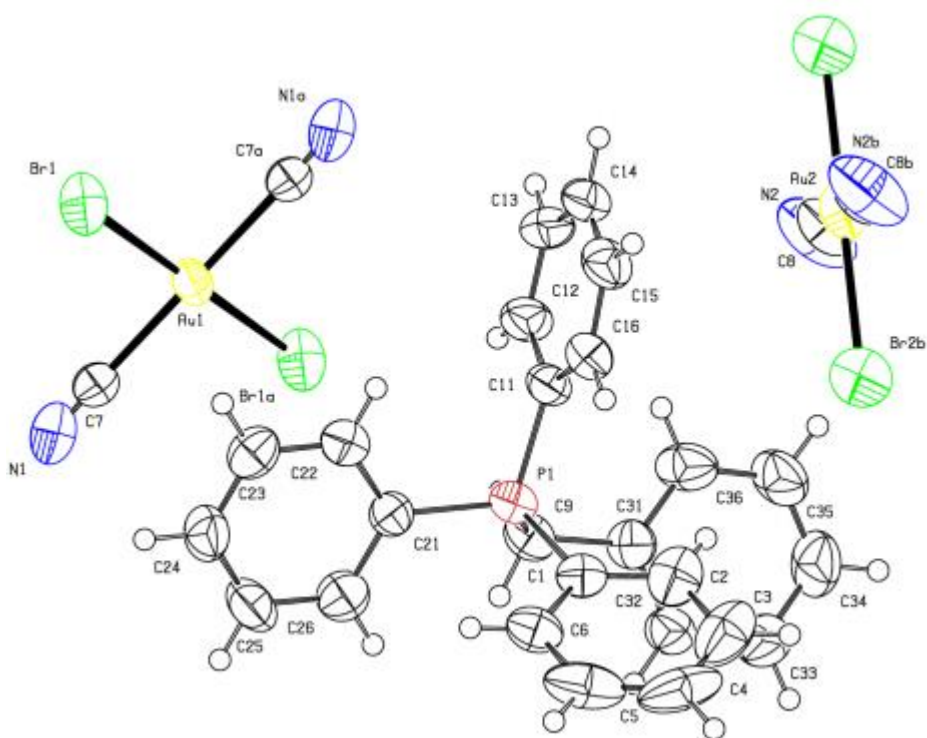


Рисунок 1.17 – Строение комплекса дибромодицианоаурата бензилтрифенилфосфония

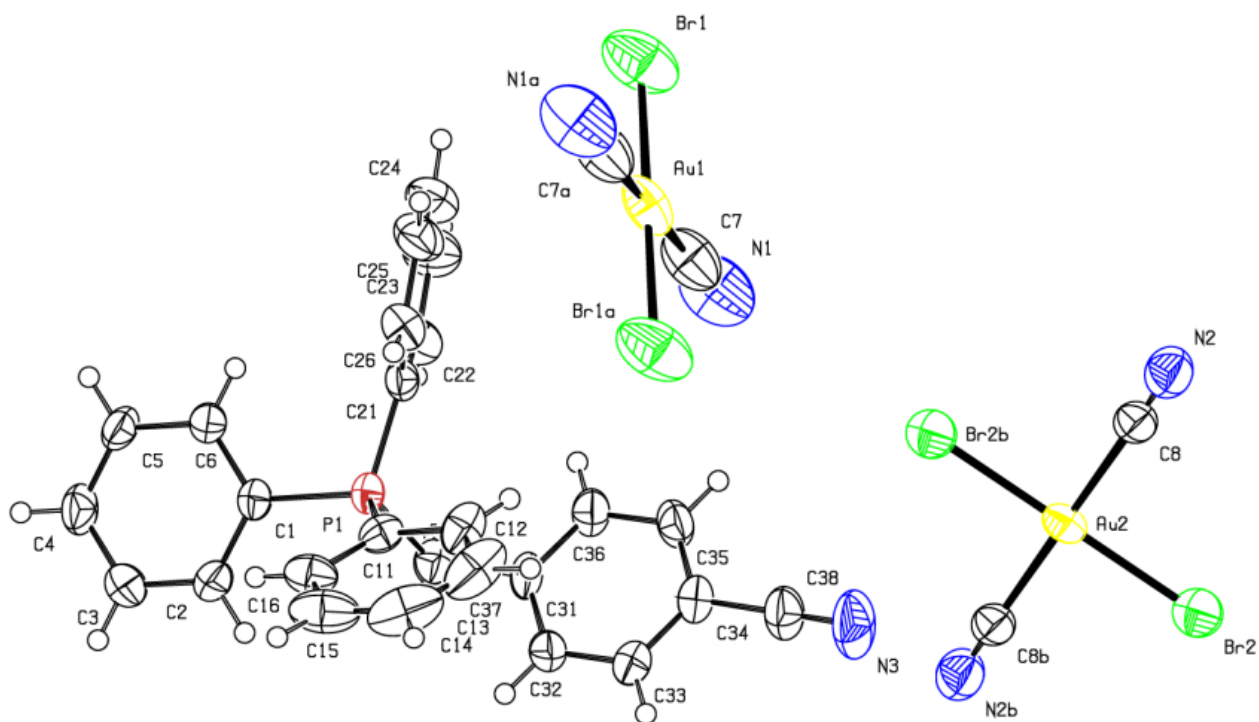


Рисунок 1.18 – Строение комплекса дибромодицианоаурата (4-цианобензил)трифенилфосфония

Основные геометрические характеристики молекул приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные геометрические параметры молекул I-V

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Au(1)–Br(03 ¹)	2,518(4)	Br(03)Au(1)Br(03 ¹)	180,00(10)
Au(1)–Br(03)	2,518(4)	C(7 ¹)Au(1)Br(03)	95,5(7)
Au(2)–Br(1 ²)	2,559(5)	C(7)Au(1)Br(03)	84,5(7)
Au(2)–Br(1)	2,559(5)	C(7 ¹)Au(1)Br(03 ¹)	84,5(7)
P(1)–C(17)	1,82(2)	C(7)Au(1)Br(03 ¹)	95,5(7)
P(1)–C(21)	1,850(18)	C(7 ¹)Au(1)C(7)	179,998(4)
P(1)–C(1)	1,746(18)	Br(1)Au(2)Br(1 ²)	179,06(16)
P(1)–C(11)	1,736(18)	C(8 ²)Au(2)Br(1)	85,5(7)
		C(8)Au(2)Br(1)	97,5(7)
		C(8 ²)Au(2)Br(1 ²)	97,5(7)
		C(8)Au(2)Br(1 ²)	82,5(7)
		C(8)Au(2)C(8 ²)	172,7(15)
		C(17)P(1)C(21)	110,1(9)
		C(1)P(1)C(17)	107,3(10)
		C(1)P(1)C(21)	113,6(8)
		C(11)P(1)C(17)	114,1(9)

Продолжение таблицы 2.3

		C(11)P(1)C(21)	106,0(9)
		C(11)P(1)C(1)	105,7(8)
II			
Au(1)–Br(1)	2,4141(16)	Br(1)Au(1)Br(2)	178,38(2)
Au(1)–Br(2)	2,4259(16)	C(8)Au(1)Br(1)	89,62(16)
Au(2)–Br(3)	2,4086(14)	C(8)Au(1)Br(2)	91,50(16)
Au(2)–Br(4)	2,4095(14)	C(7)Au(1)Br(1)	89,51(18)
P(1)–C(1)	1,791(5)	C(7)Au(1)Br(2)	89,38(18)
P(1)–C(11)	1,799(5)	C(7)Au(1)C(8)	179,0(2)
P(1)–C(21)	1,800(5)	Br(3)Au(2)Br(4)	179,10(3)
P(1)–C(37)	1,825(5)	C(10)Au(2)Br(3)	91,2(2)
P(2)–C(41)	1,796(5)	C(10)Au(2)Br(4)	89,4(2)
P(2)–C(51)	1,793(5)	C(9)Au(2)Br(3)	89,05(17)
P(2)–C(61)	1,790(4)	C(9)Au(2)Br(4)	90,34(17)
P(2)–C(77)	1,825(4)	C(9)Au(2)C(10)	178,8(2)
		C(1)P(1)C(11)	108,4(2)
		C(1)P(1)C(21)	108,0(2)
		C(1)P(1)C(37)	104,8(2)
		C(11)P(1)C(21)	108,0(2)
		C(11)P(1)C(37)	113,1(2)
		C(21)P(1)C(37)	114,1(2)
		C(61)P(2)C(77)	110,2(2)
		C(61)P(2)C(51)	110,2(2)
		C(61)P(2)C(41)	108,1(2)
		C(51)P(2)C(77)	105,2(2)
		C(51)P(2)C(41)	110,3(2)
		C(41)P(2)C(77)	113,0(2)
III			
Au(1)–Br(1 ¹)	2,412(2)	Br(1 ¹)Au(1)Br(1)	179,999(1)
Au(1)–Br(1)	2,412(2)	C(7 ¹)Au(1)Br(1 ¹)	90,4(2)
Au(2)–Br(2 ²)	2,4276(18)	C(7)Au(1)Br(1)	90,4(2)
Au(2)–Br(2)	2,4276(18)	C(7)Au(1)Br(1 ¹)	89,6(2)
P(1)–C(1)	1,799(6)	C(7 ¹)Au(1)Br(1)	89,6(2)
P(1)–C(11)	1,791(6)	C(7)Au(1)C(7 ¹)	180,0(4)
P(1)–C(21)	1,798(7)	Br(2 ²)Au(2)Br(2)	179,999(2)
P(1)–C(31)	1,806(7)	C(8)Au(2)Br(2 ²)	90,2(2)
		C(8 ²)Au(2)Br(2 ²)	89,8(2)
		C(8)Au(2)Br(2)	89,8(2)
		C(8 ²)Au(2)Br(2)	90,2(2)

Продолжение таблицы 2.3

		C(8 ²)Au(2)C(8)	180,0(5)
		C(1)P(1)C(31)	110,7(3)
		C(11)P(1)C(1)	110,5(3)
		C(11)P(1)C(21)	110,8(3)
		C(11)P(1)C(31)	108,1(3)
		C(21)P(1)C(1)	106,0(3)
		C(21)P(1)C(31)	110,7(3)
IV			
Au(1)–Br(1 ¹)	2,4228(18)	Br(1 ¹)Au(1)Br(1)	180,00(3)
Au(1)–Br(1)	2,4228(18)	C(7 ¹)Au(1)Br(1 ¹)	90,5(2)
Au(2)–Br(2 ²)	2,412(2)	C(7)Au(1)Br(1)	90,5(2)
Au(2)–Br(2)	2,412(2)	C(7)Au(1)Br(1 ¹)	89,5(2)
P(1)–C(1)	1,811(7)	C(7 ¹)Au(1)Br(1)	89,5(2)
P(1)–C(9)	1,799(7)	C(7)Au(1)C(7 ¹)	180,0
P(1)–C(21)	1,802(7)	Br(2 ²)Au(2)Br(2)	180,0
P(1)–C(11)	1,782(6)	C(8)Au(2)Br(2 ²)	90,1(3)
		C(8 ²)Au(2)Br(2 ²)	89,9(3)
		C(8)Au(2)Br(2)	90,1(3)
		C(8 ²)Au(2)Br(2)	89,9(3)
		C(8 ²)Au(2)C(8)	179,999(1)
		C(9)P(1)C(1)	110,1(3)
		C(9)P(1)C(21)	106,8(3)
		C(21)P(1)C(1)	110,8(3)
		C(11)P(1)C(1)	108,7(3)
		C(11)P(1)C(9)	110,3(3)
		C(11)P(1)C(21)	110,1(3)
V			
Au(1)–Br(1 ¹)	2,4138(13)	Br(1 ¹)Au(1)Br(1)	180,0
Au(1)–Br(1)	2,4138(14)	C(7 ¹)Au(1)Br(1 ¹)	90,62(18)
Au(2)–Br(2 ²)	2,4254(12)	C(7)Au(1)Br(1)	90,62(18)
Au(2)–Br(2)	2,4254(12)	C(7)Au(1)Br(1 ¹)	89,38(18)
P(1)–C(1)	1,797(4)	C(7 ¹)Au(1)Br(1)	89,38(18)
P(1)–C(11)	1,796(4)	C(7)Au(1)C(7 ¹)	180,0(4)
P(1)–C(21)	1,792(4)	Br(2 ²)Au(2)Br(2)	180,0
P(1)–C(37)	1,818(4)	C(8)Au(2)Br(2 ²)	90,74(12)
		C(8 ²)Au(2)Br(2 ²)	89,26(12)
		C(8)Au(2)Br(2)	89,26(12)
		C(8 ²)Au(2)Br(2)	90,74(12)
		C(8 ²)Au(2)C(8)	179,999(1)
		C(1)P(1)C(37)	107,44(17)

Продолжение таблицы 2.3

		C(11)P(1)C(37)	108,84(19)
		C(11)P(1)C(1)	111,44(18)
		C(21)P(1)C(37)	110,94(18)
		C(21)P(1)C(1)	108,15(17)
		C(21)P(1)C(11)	110,01(18)

Значения валентных углов СРС в **I-V** приближаются к идеальному значению (105,7(8)°–114,1(9)° для **I**, 105,2(2)°–114,1(2)° для **II**, 106,0(3)°–110,8(3)° для **III**, 106,8(3)°–110,8(3)° для **IV**, 108,15(17)°–111,44(18)° для **V**. Расстояния Р–С близки между собой (1,736(18)–1,850(18) Å в **I**; 1,791(5)–1,825(5) Å в **II**, 1,791(6)–1,806(7) Å в **III**; 1,782(6)–1,811(7) Å в **IV**, 1,792(4)–1,818(4) Å в **V**). В кристаллах **I-V** в centrosymmetric анионе [Au(CN)₂Br₂][–] *транс*-углы САuС и ВrAuВr равны 180,0° для **I**, **III**, **IV**, **V**, а для **II** *транс*-угол САuС приближаются к 180° и равен 179°. Длины связей Au–С и Au–Вr в анионах [Au(CN)₂Br₂][–] равны 1,97(2)-2,11(2) и 2,518(4)-2,559(5) Å для **I**, 2,001(7)-2,015(7) и 2,4141(16)-2,4259(16) Å для **II**, 2,070(8)-2,142(8) и 2,412(2)-2,427(2) Å для **III**, 2,065(8)-2,092(8) и 2,418(2)-2,422(2) Å для **IV**, 2,019(6)-2,057(5) и 2,4138(14)-2,4254(12) Å для **V**.

Нами было установлено, что взаимодействие бромид аллилтрифенилфосфония с дибромодицианоауратом калия в аналогичных условиях сопровождается образованием не дицианодинитроаурата аллилтрифенилфосфония, а дицианоаурата аллилтрифенилфосфония (**VI**), что можно объяснить элиминированием молекулярного брома из промежуточно образующегося продукта (схема 2.3):

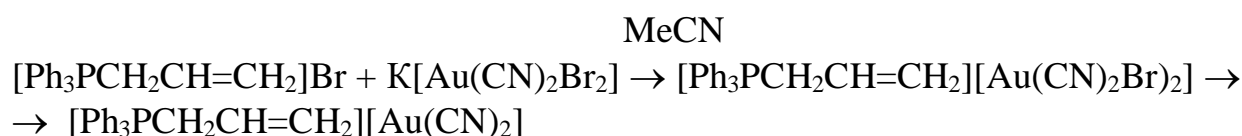


Схема 2.3

Строение дицианоаурата аллилтрифенилфосфония установлено методом РСА.

По данным РСА, атом фосфора в катионе комплекса **VI** имеет искаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1,19).

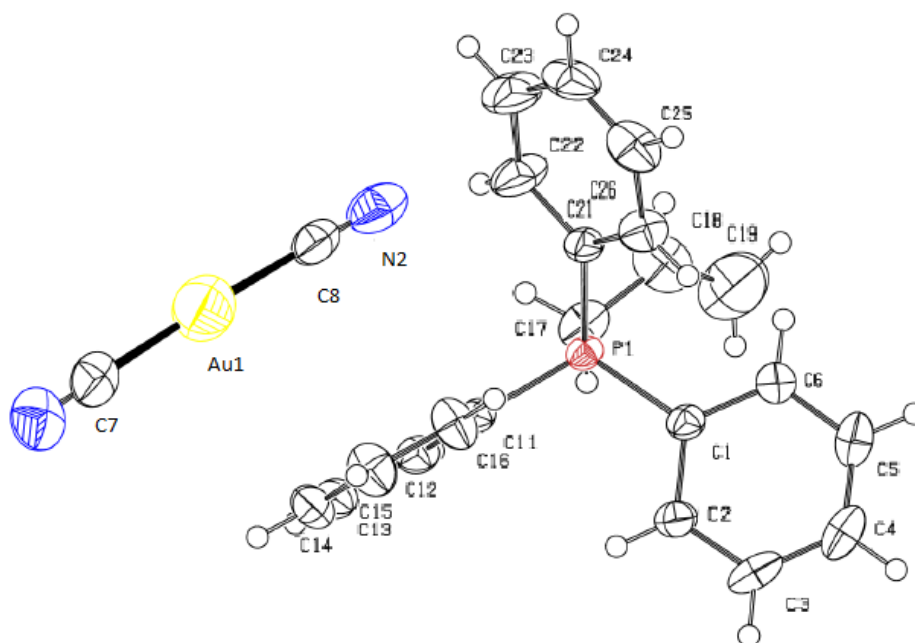


Рисунок 1.19 – Строение комплекса дицианоаурата аллилтрифенилфосфония

Комплекс **VI** представляет собой желтые кристаллы, с температурой плавления 164 °С и выходом 88 %.

Основные геометрические характеристики молекулы **VI** приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные геометрические параметры молекул **VI**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
VI			
Au(1)–C(7)	2,082(11)	C(8)Au(1)C(7)	177,8(3)
Au(1)–C(8)	2,068(10)	C(1)P(1)C(11)	110,0(3)
P(1)–C(1)	1,795(6)	C(1)P(1)C(17)	110,6(3)
P(1)–C(11)	1,804(6)	C(11)P(1)C(17)	109,8(3)
P(1)–C(21)	1,794(6)	C(21)P(1)C(1)	110,8(3)
P(1)–C(17)	1,828(7)	C(21)P(1)C(11)	107,1(3)
		C(21)P(1)C(17)	108,4(3)

Значения валентных углов СРС в **VI** приближаются к идеальному значению (107,1(3)°–110,8(3)°). В несколько искаженном анионе $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ комплексе **VI** *транс*-угол САuС приближаются к 180°, расстояния Au–С (2,068(10)–2,082(11) Å.

Таким образом, взаимодействие бромидов тетраорганилфосфония с дибромодицианоауратом калия в растворе ацетонитрила, приводит к образованию

НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ **I-VI** СТРОЕНИЕ КОТОРЫХ УСТАНОВЛЕНО МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000 – 400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов I – VI проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [34]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [35] OLEX2 [36]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Синтез [Ph₃P(CH₂)₄COOH][Au(CN)₂Br₂] (I).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромидадицианоаурата калия и 0,069 г (0,224ммоль) хлорида карбоксиметилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,134 г (88%) комплекса [Ph₃P(CH₂)₄COOH][Au(CN)₂Br₂]с T_{пл} = 140°C.

ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3559, 3473, 3417, 2184, 1736, 1638, 1620, 1482, 1439, 1390, 1338, 1215, 1172, 1108, 1037, 994, 954, 890, 795, 740, 684, 562, 522.

	С	Н
Найдено, %:	38,82;	2,50.

Для C₂₂H₁₇PBr₂AuN₃

	С	Н
вычислено, %:	38,76;	2,44.

Синтез [Ph₃PC₆H₄OH-2][Au(CN)₂Br₂] (II).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромидадицианоаурата калия и 0,081 г (0,224ммоль) бромида (2-гидроксibenзил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,127 г (91%) комплекса [Ph₃PC₆H₄OH][Au(CN)₂Br₂]с T_{пл} = 174°C.

ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3560, 3475, 3419, 2187, 1740, 1640, 1622, 1486, 1443, 1393, 1340, 1217, 1174, 1111, 1039, 996, 956, 892, 797, 745, 682, 560, 524.

	С	Н
Найдено, %:	44,27;	3,02.

Для C₂₇H₂₂OPBr₂AuN₂

	С	Н
вычислено, %:	44,22;	2,98.

Синтез [Ph₃P-Ph][Au(CN)₂Br₂] (III).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромидадицианоаурата калия и 0,084 г (0,224ммоль) бромида тетрафенилфосфония растворяли при перемешивании в 15

мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,127 г (91%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{P-Ph}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 178^\circ\text{C}$ (разлож).

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3562, 3470, 3422, 2189, 1741, 1642, 1622, 1483, 1445, 1393, 1337, 1220, 1175, 1110, 1038, 991, 951, 897, 794, 747, 681, 562, 520.

	С	Н
Найдено, %:	41,22;	2,98.

Для $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{OPBr}_2\text{AuN}_2$

	С	Н
вычислено, %:	41,24;	2,96.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (IV).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоаурата калия и 0,095 г (0,224 ммоль), бромида бензилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,127 г (84%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 169^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3563, 3454, 3411, 2177, 1730, 1639, 1624, 1475, 1428, 1321, 1342, 1217, 1170, 1105, 1024, 978, 960, 884, 795, 729, 687, 532, 505.

	С	Н
Найдено, %:	41,27;	3,70.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{PBr}_2\text{AuN}_2$

	С	Н
вычислено, %:	41,28;	3,72.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (V).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоаурата калия и 0,092 г (0,222 ммоль) хлорида (4-цианобензил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,148 г (84%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 154^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3542, 3452, 3400, 2154, 1700, 1640, 1610, 1478, 1421, 1365, 1330, 1215, 1160, 1113, 1030, 988, 955, 886, 790, 740, 675, 563, 530.

	С	Н
Найдено, %:	42,69;	2,67.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{PBr}_2\text{Au}$

	С	Н
вычислено, %:	42,54;	2,63.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (VI).

Смесь 0,085 г (0,223 ммоль) бромида аллилтрифенилфосфония и дибромодицианоауратом калия 0,1 г (0,223 ммоль) растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Выход составил 0,109 г (88 %), с $T_{\text{пл}} = 148^\circ\text{C}$. 164°C (с разл.).

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3545, 3462, 3412, 2178, 1731, 1635, 1614, 1480, 1435, 1383, 1335, 1210, 1170, 1111, 1033, 989, 950, 888, 797, 742, 681, 559, 525.

Найдено, %: С Н
50,53; 3,74.

Для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PAu}$.

С Н
вычислено, %: 50,00; 3,62.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (VII).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромидадицианоурата калия и 0,091 г (0,224ммоль) хлорида (4-фторбензил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,142 г (81%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 148^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3500, 3478, 3420, 2175, 1740, 1645, 1610, 1458, 1425, 1392, 1328, 1216, 1170, 1110, 1035, 995, 947, 898, 789, 745, 681, 555, 520.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (VIII).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромидадицианоурата калия и 0,077 г (0,224ммоль) хлорида метоксиметилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,157 г (97%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 134^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3540, 3454, 3405, 2176, 1729, 1632, 1612, 1478, 1437, 1394, 1336, 1224, 1165, 1116, 1024, 987, 960, 885, 790, 746, 680, 560, 517.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (IX).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромидадицианоурата калия и 0,069 г (0,224ммоль) хлорида цианометилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,134 г (88%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 140^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3547, 3460, 3405, 2174, 1745, 1628, 1610, 1480, 1437, 1378, 1326, 1200, 1164, 1110, 1025, 970, 945, 878, 790, 738, 686, 550, 513.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (X).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромидадицианоурата калия и 0,091 г (0,224ммоль) хлорида (2-бромэтил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,142 г (81%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 148^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3556, 3470, 3414, 2181, 1733, 1635, 1617, 1479, 1436, 1387, 1335, 1212, 1169, 1105, 1034, 991, 951, 887, 792, 737, 681, 559, 519.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XI).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоурата калия и 0,098 г (0,224 ммоль), бромида (1-гептил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,129 г (79%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 156^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3565, 3476, 3405, 2174, 1730, 1643, 1630, 1475, 1430, 1378, 1335, 1200, 1180, 1118, 1040, 990, 965, 898, 790, 735, 686, 550, 512.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XII).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоурата калия и 0,082 г (0,224 ммоль), бромида винилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,115 г (82%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 161^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3545, 3462, 3412, 2178, 1731, 1635, 1614, 1480, 1435, 1383, 1335, 1210, 1170, 1111, 1033, 989, 950, 888, 797, 742, 681, 559, 525.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XIII).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоурата калия и 0,107 г (0,224 ммоль), бромида (4-бромбутил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,137 г (78%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 167^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3550, 3477, 3410, 2181, 1740, 1645, 1616, 1484, 1434, 1392, 1330, 1225, 1176, 1100, 1025, 988, 940, 888, 790, 751, 685, 558, 510.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XIV).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоурата калия и 0,095 г (0,224 ммоль), бромида (1-гексил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,137 г (78%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 189^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3572, 3460, 3405, 2174, 1725, 1630, 1615, 1480, 1435, 1378, 1330, 1220, 1174, 1104, 1030, 990, 955, 895, 790, 745, 682, 554, 526.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)\text{COOCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XV).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоурата калия и 0,093 г (0,224 ммоль), бромида метоксикарбонилметилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,142 г (85%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)\text{COOCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 174^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3560, 3471, 3419, 2180, 1732, 1641, 1624, 1486, 1433, 1388, 1340, 1217, 1173, 1109, 1035, 995, 950, 892, 797, 742, 688, 557, 515.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XVI).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоаурата калия и 0,104 г (0,224 ммоль), бромиды (3-бромпропил)трифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,151 г (83%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3557, 3465, 3414, 2174, 1737, 1644, 1621, 1482, 1439, 1380, 1345, 1219, 1175, 1104, 1030, 990, 957, 883, 791, 735, 680, 547, 511.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XVII).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоаурата калия и 0,168 г (0,224 ммоль), бромиды пентаметиленилбистрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,198 г (87%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 180^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3562, 3475, 3420, 2187, 1743, 1640, 1625, 1486, 1445, 1393, 1341, 1217, 1171, 1111, 1040, 990, 952, 895, 787, 740, 682, 560, 520.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XVIII).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоаурата калия и 0,085 г (0,224 ммоль), бромиды пропаргилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,121 г (91%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3540, 3451, 3400, 2154, 1705, 1641, 1610, 1478, 1421, 1360, 1332, 1215, 1155, 1115, 1030, 982, 955, 887, 790, 742, 675, 565, 528.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ (XIX).

Смесь 0,1 г (0,223 ммоль) дибромодицианоаурата калия и 0,121 г (0,224 ммоль), хлорида трифенилметилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании в 15 мл ацетонитрила. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Получили 0,201 г (94%) комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCPh}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ с $T_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3554, 3457, 3410, 2180, 1732, 1637, 1614, 1480, 1440, 1383, 1337, 1210, 1145, 1114, 1033, 990, 950, 878, 797, 732, 681, 560, 525.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы:

1. Отработана методика синтеза дибромодицианоауратных комплексов с органилтрифенилфосфониевыми катионами, позволяющая получить целевой продукт с высоким выходом. Синтез характеризуется одностадийностью, чистотой выделяемого кристаллического продукта.

2. Взаимодействие бромидов органилтрифенилфосфония с дибромодицианоауратом калия в растворе ацетонитрила, приводит к образованию 5 новых комплексов строение которых установлено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

3. Впервые установлено, что взаимодействие бромида аллилтрифенилфосфония с дибромодицианоауратом калия в аналогичных условиях сопровождается образованием не дицианодинитроаурата аллилтрифенилфосфония, а дицианоаурата аллилтрифенилфосфония, что можно объяснить элиминированием молекулярного брома из промежуточно образующегося продукта $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}]_2$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Довнар, Р.И. Применение золота в медицине: Прошлое, настоящее и будущее. Часть 2. Медицинское применение наночастиц золота / Р.И. Довнар, С.М. Смотровин // Журнал Гродненского государственного медицинского университета. – 2011. – № 4. – С. 17–21.

2. 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.

3. Полиакрилат золота - противоопухолевая активность в эксперименте / Л. А. Островская, Д. Б. Корман, Н. В. Блюхтерова и др. // Российский биотерапевтический журнал. – 2016. – Т. 15, № 1. – С. 82–82.

4. A Comparative Study on Metal–Metal Interaction in Binuclear Two- and ThreeCoordinated *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.

5. Vicente J. / J.Vicente, M.T. Chicote, I. Saura'Llamasetal. // Organometallics. – 1988. – V. 7, № 4. – P. 997.

6. Синтез и строение комплексов золота и меди: $[\text{PH}_3\text{PHCH}_2\text{P}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{PH}_3\text{EtP}]_2^+[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ / А.П. Пакузина, В.С.Сенчурин, О.А.Фастовец и др. // Журн. неорг. хим. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505.

7. Синтез и кристаллическая структура тетрахлоороауратабутилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщ. – 2011. – Т. 27, № 16. – С. 68–71.

8. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия, платины и золота: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_3\text{DMSO}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{ DMSO}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.В. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. – 2011. – Т. 33, № 6. – С. 37–46.

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

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

11. Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[\text{Ph}_4\text{P}]^{2+}[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{PF}_2] [\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_2]$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. Химия. – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.

12. Шарутин, В.В. Синтез и кристаллическая структура тетрахлоороаурата ацетонилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+[\text{AuCl}_4]^-$ / В.В. Шарутин, О.К.

Шарутина, В.В. Сенчурин // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 5. – С. 151–154.

13. Синтез и кристаллическая структура тетрахлоороурата бутилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{BuP}][\text{AuCl}_4]$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 16. – С. 68–71.

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

15. Шарутин, В.В. Синтез и кристаллическая структура тетрабромоеурата бутилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{BuP}][\text{AuBr}_4]$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33, № 2. – С. 52–54.

16. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота: $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.В. Шарутин, М.А. Попкова, Н.М. Тарасова // Вестник ЮУрГУ. – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 55–61.

17. Efremov, A. N. Synthesis and Structure of Methyltriphenylphosphonium dicyanodibromoaurate $[\text{PH}_3\text{PCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ / A. N. Efremov, V. V. Sharutin, O.K. Sharutina. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*– 2020. – Т. 63, № 3. – С. 10–15.

18. Cambridge Crystallographic Data Center. 2018. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

19. Assefaa Z., Hydrothermal Syntheses, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $\text{Cm}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pr}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) 2. Hetero-Bimetallic Coordination Polymers Consisting of Trans-Plutonium and Transition Metal Elements /Z.Assefaa, R.G.Haireb, R.E.Sykorac// *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008, – vol. 181. – pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.11.036.

20. Colis J.C.F., Tunable Photoluminescence of Closed-Shell Heterobimetallic Au-Ag Dicyanide Layered Systems /J.C.F.Colis,Ch.Larochelle, E.J. Fernández// *J. Phys. Chem. B*, –2005,– vol. 109. –pp. 4317–4323. DOI: 10.1021/jp045868g.

21. Assefaa Z., Hydrothermal Synthesis, Structural, Raman, and Luminescence Studies of $\text{Am}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$): Bimetallic Coordination Polymers Containing Both Trans-Plutonium and Transition Metal Elements/Z. Assefaa, K. Kalachnikova, R.G. Hairec//*Journal of Solid State Chemistry*.– 2007,– vol. 180. – pp. 3121–3129. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.08.032. 9.

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

23. Синтез и строение смешаннолигандных комплексных соединений сурьмы $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^{4+} [\text{SbCl}_2\text{Hal}_4]^{3-} [\text{Cl}]^{1-}$ ($\text{Hal} = \text{I}, \text{Br}$) и золота $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^{2+} [\text{AuCl}_2\text{Br}_2]^{1-} [\text{AuHal}_2]^{1-}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец и др. // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 11, №2. – С. 43–48.

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

25. Шарутин, В.В. Синтез и строение дицианоаргентатов органилтрифенилфосфония: $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Ph, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ / В.В. Шарутин, М.А. Попкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 5–15. DOI: 10.14529/chem190201
26. Fujita, W. Ferromagnetic ordering in the organic radical cation salt $\text{VBDTA}\cdot\text{Au}(\text{CN})_2$ at 8.2 K / W. Fujita // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 903–907. DOI: 10.1039/c4dt03208j
27. Lefebvre, J. $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2$: Golden Polymorphs That Exhibit Vaporochromic Behavior / R.J. Batchelor, D.B. Leznoff // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 16117–16125. DOI: 10.1021/ja049069n.
28. Stender, M. Cation and hydrogen bonding effects on the self-association and luminescence of the dicyanoaurate ion, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ / M. Stender, M.M. Olmstead, A.L. Balch, et al. // Dalton Trans. – 2003. – I. 22. – P. 4282–4287. DOI: 10.1039/b310085e
29. 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.
30. 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.
31. 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, – P. 1345.
32. 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. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.011.
33. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
34. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
35. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
36. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.

ABSTRACT

Ermakova V.A. Bromoaurate complexes of tetraorganil-phosphonium – Chelyabinsk: SUSU, ET-241, 2020. – 53 p., 19 fig., 14 tables, 36 references, 1 app.

Complexes, potassium dibromodicyanoaurate, tetraorganylphosphonium bromides and chlorides, synthesis, structure, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The objects of study are dibromodicyanoaurate complexes with tetraorganylphosphonium cations.

The aim of the work was to study the substitution reactions of potassium dibromodicyanoaurate with bromides and tetraorganylphosphonium chlorides and to establish the structure of the synthesized compounds.

To achieve this goal, the following tasks were solved:

1. Search and analysis of information on the topic of research in domestic and international journals;

2. Synthesized dibromodicyanoaurate complexes with various tetraorganylphosphonium cations by the substitution reaction;

3. Received 6 single crystals of synthesized complexes;

4. The IR spectra of the compounds are decoded;

5. By the method of X-ray diffraction analysis (XRD), the structure of 6 obtained compounds was established.

Scope - the developed methods for the synthesis of dibromodicyanoaurate complexes, obtained with a good degree of purity and high yield, based on the substitution reaction, can be used in laboratory practice. The structural data of the synthesized compounds was deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) and made available to the international community.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Основные кристаллографические данные, значения длин связей и валентных углов для структур I-V.

Таблица А.1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Формула	$C_{23}H_{20}N_2Br_2AuO_2P$
M	744,17
T, K	293,15
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	P2/c
a, Å	17,87(3)
b, Å	7,833(10)
c, Å	19,10(3)
α , °	90,00
β , °	112,11(8)
γ , °	90,00
V, Å ³	2477(6)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,995
μ , мм ⁻¹	9,251
F(000)	1408,0
Размер кристалла, мм	0,63×0,52×0,45
Излучение	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Область сбора данных по 2 θ , град	5,68–55,32°
Интервалы индексов отражений	$-23 \leq h \leq 23, -9 \leq k \leq 9, -21 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	34113
Независимых отражений	4592 [$R_{int} = 0,1535, R_{sigma} = 0,0783$]
Число уточняемых параметров	4592/0/283
GOOF	1,030
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0916, wR_2 = 0,1997$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1279, wR_2 = 0,2234$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ⁻³	3,99/-3,52

Таблица А.2 – Длины связей и валентные углы для структуры I

Связь	Длина связи, Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
1	2	3	4	5	6
Au(1)–Br(03 ¹)	2,518(4)	Br(03)Au(1)Br(03 ¹)	180,00(10)	C(23)C(24)C(25)	119(2)
Au(1)–Br(03)	2,518(4)	C(7 ¹)Au(1)Br(03)	95,5(7)	C(5)C(6)C(1)	118(2)
Au(1)–C(7)	1,97(2)	C(7)Au(1)Br(03)	84,5(7)	C(2)C(1)P(1)	121,5(14)
Au(1)–C(7 ¹)	1,97(2)	C(7 ¹)Au(1)Br(03 ¹)	84,5(7)	C(6)C(1)P(1)	115,6(16)
Au(2)–Br(1 ²)	2,559(5)	C(7)Au(1)Br(03 ¹)	95,5(7)	C(6)C(1)C(2)	122,9(18)
Au(2)–Br(1)	2,559(5)	C(7 ¹)Au(1)C(7)	179,998(4)	C(16)C(11)P(1)	115,3(16)
Au(2)–C(8)	2,11(2)	Br(1)Au(2)Br(1 ²)	179,06(16)	C(16)C(11)C(12)	122,4(18)
Au(2)–C(8 ²)	2,11(2)	C(8 ²)Au(2)Br(1)	82,5(7)	C(12)C(11)P(1)	122,0(14)
P(1)–C(17)	1,82(2)	C(8)Au(2)Br(1)	97,5(7)	O(2)C(19)C(18)	119,0(18)
P(1)–C(21)	1,850(18)	C(8 ²)Au(2)Br(1 ²)	97,5(7)	O(1)C(19)O(2)	121,5(19)
P(1)–C(1)	1,746(18)	C(8)Au(2)Br(1 ²)	82,5(7)	O(1)C(19)C(18)	120(2)
P(1)–C(11)	1,736(18)	C(8)Au(2)C(8 ²)	172,7(15)	C(12)C(13)C(14)	115(2)
O(2)–C(19)	1,27(2)	C(17)P(1)C(21)	110,1(9)	N(2)C(8)Au(2)	157(9)
O(1)–C(19)	1,15(2)	C(1)P(1)C(17)	107,3(10)	–	–
N(1)–C(7)	1,11(3)	C(1)P(1)C(21)	113,6(8)	–	–
C(4)–C(3)	1,41(4)	C(11)P(1)C(17)	114,1(9)	–	–
C(4)–C(5)	1,36(4)	C(11)P(1)C(21)	106,0(9)	–	–
C(3)–C(2)	1,32(3)	C(11)P(1)C(1)	105,7(8)	–	–
C(15)–C(14)	1,42(4)	N(1)C(7)Au(1)	174(2)	–	–
C(15)–C(16)	1,33(3)	C(5)C(4)C(3)	125(2)	–	–
C(18)–C(17)	1,48(3)	C(2)C(3)C(4)	117(2)	–	–
C(18)–C(19)	1,46(3)	C(16)C(15)C(14)	122(2)	–	–
C(5)–C(6)	1,36(3)	C(19)C(18)C(17)	120,6(17)	–	–
C(14)–C(13)	1,37(4)	C(4)C(5)C(6)	119(2)	–	–
C(23)–C(22)	1,40(3)	C(13)C(14)C(15)	124(2)	–	–
C(23)–C(24)	1,25(3)	C(24)C(23)C(22)	118(2)	–	–
C(25)–C(26)	1,43(3)	C(24)C(25)C(26)	123(2)	–	–
C(25)–C(24)	1,34(3)	C(15)C(16)C(11)	116(3)	–	–
C(16)–C(11)	1,38(3)	C(18)C(17)P(1)	120,2(15)	–	–
C(26)–C(21)	1,27(2)	C(21)C(26)C(25)	119(2)	–	–
C(2)–C(1)	1,46(3)	C(3)C(2)C(1)	118(2)	–	–
C(12)–C(11)	1,45(3)	C(13)C(12)C(11)	121(2)	–	–
C(12)–C(13)	1,36(3)	C(23)C(22)C(21)	124(2)	–	–
C(22)–C(21)	1,38(3)	C(26)C(21)P(1)	119,7(15)	–	–
C(6)–C(1)	1,37(3)	C(26)C(21)C(22)	116,5(19)	–	–
C(8)–N(2)	0,41(5)	C(22)C(21)P(1)	123,7(14)	–	–

Таблица А.3 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры II

Параметр	Значение
Формула	$C_{54}H_{44}O_2P_2Br_4Au_2N_4$
M	1556,45
T, K	293,15
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	12,672(9)
b, Å	12,729(7)
c, Å	18,303(9)
α , °	105,14(2)
β , °	102,34(3)
γ , °	104,72(3)
V, Å ³	2629(3)
Z	2
ρ (выч.), г/см ³	1,966
μ , мм ⁻¹	8,718
F(000)	1480,0
Размер кристалла, мм	0,24 × 0,16 × 0,08
Излучение	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Область сбора данных по 2 θ , град	5,86–61,14
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18, -26 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	160074
Независимых отражений	16036 [$R_{int} = 0,0790, R_{sigma} = 0,0458$]
Число уточняемых параметров	16036/0/615
GOOF	1,023
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0415, wR_2 = 0,0728$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0849, wR_2 = 0,0860$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ⁻³	2,89/-2,04

Таблица А.4 – Длины связей и валентные углы для структуры II

Связь	Длина связи, Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
1	2	3	4	5	6
Au(1)–Br(1)	2,4141(16)	Br(1)Au(1)Br(2)	178,38(2)	C(74)C(73)C(72)	120,2(5)
Au(1)–Br(2)	2,4259(16)	C(8)Au(1)Br(1)	89,62(16)	O(2)C(72)C(71)	117,0(4)
Au(1)–C(8)	2,009(6)	C(8)Au(1)Br(2)	91,50(16)	O(2)C(72)C(73)	122,9(5)
Au(1)–C(7)	2,009(6)	C(7)Au(1)Br(1)	89,51(18)	C(73)C(72)C(71)	120,1(5)
Au(2)–Br(3)	2,4086(14)	C(7)Au(1)Br(2)	89,38(18)	C(52)C(51)P(2)	121,0(4)
Au(2)–Br(4)	2,4095(14)	C(7)Au(1)C(8)	179,0(2)	C(56)C(51)P(2)	119,4(4)
Au(2)–C(10)	2,015(7)	Br(3)Au(2)Br(4)	179,10(3)	C(56)C(51)C(52)	119,5(4)
Au(2)–C(9)	2,001(7)	C(10)Au(2)Br(3)	91,2(2)	C(53)C(52)C(51)	120,1(5)
P(1)–C(37)	1,825(5)	C(10)Au(2)Br(4)	89,4(2)	C(54)C(53)C(52)	120,0(5)
P(1)–C(11)	1,799(5)	C(9)Au(2)Br(3)	89,05(17)	C(53)C(54)C(55)	120,1(5)
P(1)–C(1)	1,791(5)	C(9)Au(2)Br(4)	90,34(17)	C(54)C(55)C(56)	120,5(5)
P(1)–C(21)	1,800(5)	C(9)Au(2)C(10)	178,8(2)	C(55)C(56)C(51)	119,8(5)
P(2)–C(77)	1,825(4)	C(11)P(1)C(37)	113,1(2)	C(64)C(63)C(61)	120,2(5)
P(2)–C(61)	1,790(4)	C(11)P(1)C(21)	108,0(2)	C(42)C(41)P(2)	119,4(5)
P(2)–C(51)	1,793(5)	C(1)P(1)C(37)	104,8(2)	C(42)C(41)C(46)	119,5(4)
P(2)–C(41)	1,796(5)	C(1)P(1)C(11)	108,4(2)	C(46)C(41)P(2)	119,9(4)
O(1)–C(32)	1,356(6)	C(1)P(1)C(21)	108,2(2)	C(41)C(42)C(43)	120,3(4)
O(2)–C(72)	1,362(6)	C(21)P(1)C(37)	114,1(2)	C(44)C(43)C(42)	119,7(5)
N(2)–C(8)	1,121(7)	C(61)P(2)C(77)	110,2(2)	C(45)C(44)C(43)	120,8(5)
N(4)–C(10)	1,129(9)	C(61)P(2)C(51)	110,2(2)	C(44)C(45)C(46)	120,0(6)
N(3)–C(9)	1,111(8)	C(61)P(2)C(41)	108,1(2)	C(41)C(46)C(45)	119,4(5)
C(34)–C(33)	1,367(8)	C(51)P(2)C(77)	105,2(2)	N(2)C(8)Au(1)	176,5(5)
C(34)–C(35)	1,385(8)	C(51)P(2)C(41)	110,3(2)	N(1)C(7)Au(1)	178,7(6)
C(33)–C(32)	1,383(7)	C(41)P(2)C(77)	113,0(2)	N(4)C(10)Au(2)	178,0(7)
C(32)–C(31)	1,396(7)	C(33)C(34)C(35)	120,8(5)	N(3)C(9)Au(2)	178,9(6)
C(31)–C(37)	1,511(6)	C(34)C(33)C(32)	120,2(5)	–	–
C(31)–C(36)	1,382(7)	O(1)C(32)C(33)	122,7(4)	–	–
C(11)–C(16)	1,396(6)	O(1)C(32)C(31)	117,2(4)	–	–
C(11)–C(12)	1,390(7)	C(33)C(32)C(31)	120,0(5)	–	–
C(16)–C(15)	1,384(7)	C(32)C(31)C(37)	119,3(4)	–	–
C(15)–C(14)	1,378(8)	C(36)C(31)C(32)	118,7(5)	–	–
C(14)–C(13)	1,372(9)	C(36)C(31)C(37)	121,7(4)	–	–
C(13)–C(12)	1,380(8)	C(31)C(37)P(1)	120,3(3)	–	–
C(1)–C(6)	1,399(6)	C(16)C(11)P(1)	119,4(4)	–	–
C(1)–C(2)	1,392(6)	C(12)C(11)P(1)	120,9(4)	–	–
C(6)–C(5)	1,378(7)	C(12)C(11)C(16)	119,6(5)	–	–
C(5)–C(4)	1,374(7)	C(15)C(16)C(11)	119,8(5)	–	–
C(4)–C(3)	1,376(7)	C(14)C(15)C(16)	119,9(5)	–	–
C(3)–C(2)	1,382(7)	C(13)C(14)C(15)	120,5(5)	–	–
C(21)–C(22)	1,396(6)	C(14)C(13)C(12)	120,5(5)	–	–
C(21)–C(26)	1,397(7)	C(13)C(12)C(11)	119,7(5)	–	–

C(22)–C(23)	1,395(7)	C(6)C(1)P(1)	120,8(3)	–	–
-------------	----------	--------------	----------	---	---

Продолжение таблицы А.4

C(23)–C(24)	1,367(8)	C(2)C(1)P(1)	120,2(4)	–	–
C(24)–C(25)	1,382(8)	C(2)C(1)C(6)	118,9(4)	–	–
C(25)–C(26)	1,384(7)	C(5)C(6)C(1)	120,0(4)	–	–
C(36)–C(35)	1,379(8)	C(4)C(5)C(6)	120,5(5)	–	–
C(74)–C(75)	1,366(8)	C(5)C(4)C(3)	120,2(5)	–	–
C(74)–C(73)	1,383(8)	C(4)C(3)C(1)	120,1(5)	–	–
C(75)–C(76)	1,391(7)	C(3)C(2)C(1)	120,2(5)	–	–
C(76)–C(71)	1,388(6)	C(22)C(21)P(1)	120,4(4)	–	–
C(71)–C(77)	1,507(6)	C(22)C(21)C(26)	119,5(4)	–	–
C(71)–C(72)	1,396(6)	C(26)C(21)P(1)	119,7(3)	–	–
C(61)–C(66)	1,390(6)	C(23)C(22)C(21)	119,3(5)	–	–
C(61)–C(62)	1,399(6)	C(24)C(23)C(22)	120,8(5)	–	–
C(66)–C(65)	1,382(7)	C(23)C(24)C(25)	120,2(5)	–	–
C(65)–C(64)	1,380(8)	C(24)C(25)C(26)	120,2(5)	–	–
C(64)–C(63)	1,376(8)	C(25)C(26)C(21)	120,0(5)	–	–
C(73)–C(72)	1,387(7)	C(35)C(36)C(31)	121,4(5)	–	–
C(51)–C(52)	1,393(6)	C(36)C(35)C(34)	118,9(5)	–	–
C(51)–C(56)	1,391(7)	C(75)C(74)C(73)	120,7(5)	–	–
C(52)–C(53)	1,387(7)	C(74)C(75)C(76)	119,0(5)	–	–
C(53)–C(54)	1,378(8)	C(71)C(76)C(75)	121,7(5)	–	–
C(54)–C(55)	1,381(8)	C(76)C(71)C(77)	121,2(4)	–	–
C(55)–C(56)	1,382(7)	C(76)C(71)C(72)	118,2(4)	–	–
C(63)–C(62)	1,386(7)	C(72)C(71)C(77)	120,4(4)	–	–
C(41)–C(42)	1,389(7)	C(71)C(77)P(2)	118,2(3)	–	–
C(41)–C(46)	1,395(6)	C(66)C(61)P(2)	121,4(3)	–	–
C(42)–C(43)	1,389(7)	C(66)C(61)C(62)	120,0(4)	–	–
C(43)–C(44)	1,375(9)	C(66)C(61)P(2)	118,6(3)	–	–
C(44)–C(45)	1,371(9)	C(65)C(66)C(61)	119,5(5)	–	–
C(45)–C(46)	1,397(8)	C(64)C(65)C(66)	120,5(5)	–	–
C(7)–N(1)	1,122(7)	C(63)C(64)C(65)	120,4(5)	–	–

Таблица А.5 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **III**

Параметр	Значение
Формула	$C_{29}H_{29}N_2PBr_2Au$
M	793,30
T, K	293,15
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	7,834(7)
b, Å	9,857(9)
c, Å	20,990(15)
α , °	94,58(3)
β , °	97,06(3)
γ , °	110,96(4)
V, Å ³	1489(2)
Z	2
ρ (выч.), г/см ³	1,770
μ , мм ⁻¹	7,699
F(000)	762,0
Размер кристалла, мм	0,2 × 0,15 × 0,08
Излучение	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Область сбора данных по 2 θ , град	5,76-54,72
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -26 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	31522
Независимых отражений	6627 [$R_{int} = 0,0515, R_{sigma} = 0,0388$]
Число уточняемых параметров	6627/0/319
GOOF	1,071
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0385, wR_2 = 0,0836$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0686, wR_2 = 0,0933$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ⁻³	0,87/-1,42

Таблица А.6 – Длины связей и валентные углы для структуры III

Связь	Длина связи, Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
1	2	3	4	5	6
Au(1)–Br(1 ¹)	2,412(2)	Br(1)Au(1)Br(1 ¹)	179,999(1)	C(23)C(24)C(25)	119,9(7)
Au(1)–Br(1)	2,412(2)	C(7 ¹)Au(1)Br(1 ¹)	90,4(2)	C(5)C(6)C(1)	120,9(8)
Au(1)–C(7)	2,070(8)	C(7)Au(1)Br(1)	90,4(2)	C(2)C(1)P(1)	120,4(8)
Au(1)–C(7 ¹)	2,070(8)	C(7 ¹)Au(1)Br(1)	89,6(2)	C(6)C(1)P(1)	121,4(7)
Au(2)–Br(2 ²)	2,4276(18)	C(7)Au(1)Br(7 ¹)	89,6(2)	C(6)C(1)C(2)	178,5(11)
Au(2)–Br(2)	2,4276(18)	C(7 ¹)Au(1)C(7)	180,0(4)	C(16)C(11)P(1)	118,9(9)
Au(2)–C(8)	2,142(8)	Br(2 ²)Au(2)Br(2)	179,999(2)	C(16)C(11)C(12)	120,8(9)
Au(2)–C(8 ²)	2,142(8)	C(8 ²)Au(2)Br(2)	90,2(2)	C(12)C(11)P(1)	120,3(9)
P(1)–C(1)	1,799(6)	C(8)Au(2)Br(2)	89,8(2)	O(2)C(19)C(18)	109,5(6)
P(1)–C(11)	1,791(6)	C(8 ²)Au(2)Br(2 ²)	89,8(2)	O(1)C(19)O(2)	110,4(7)
P(1)–C(21)	1,798(7)	C(8)Au(2)Br(2 ²)	90,2(2)	O(1)C(19)C(18)	114,3(8)
P(1)–C(31)	1,806(7)	C(8)Au(2)C(8 ²)	180,0(5)	C(12)C(13)C(14)	113,5(8)
C(2)–C(1)	1,378(9)	C(1)P(1)C(31)	110,7(3)	N(2)C(8)Au(2)	111,5(8)
C(2)–C(3)	1,402(10)	C(11)P(1)C(1)	110,5(3)	–	–
C(1)–C(6)	1,405(9)	C(11)P(1)C(21)	110,8(3)	–	–
C(11)–C(16)	1,386(9)	C(11)P(1)C(31)	108,1(3)	–	–
C(11)–C(12)	1,395(9)	C(21)P(1)C(1)	106,0(3)	–	–
C(21)–C(22)	1,403(9)	C(21)P(1)C(31)	110,7(3)	–	–
C(21)–C(26)	1,373(9)	C(1)C(2)C(3)	120,8(7)	–	–
C(16)–C(15)	1,391(10)	C(2)C(1)P(1)	120,1(5)	–	–
C(3)–C(4)	1,379(11)	C(2)C(1)C(6)	119,1(6)	–	–
C31–C(36)	1,530(9)	C(16)C(11)P(1)	120,6(5)	–	–
C31–C(32)	1,507(9)	C(16)C(11)C(12)	120,6(5)	–	–
C7–N(1)	0,957(9)	C(12)C(11)P(1)	119,5(6)	–	–
C6–C(5)	1,387(10)	C(22)C(21)P(1)	119,5(5)	–	–
C5–C(4)	1,360(11)	C(26)C(21)P(1)	119,6(5)	–	–
C12–C(13)	1,379(9)	C(26)C(21)C(22)	121,2(5)	–	–
C25–C(24)	1,384(12)	C(15)C(16)C(11)	118,1(6)	–	–
C25–C(26)	1,377(10)	C(18)C(17)P(1)	119,5(7)	–	–
C13–C(14)	1,375(11)	C(21)C(26)C(25)	119,0(7)	–	–
C14–C(15)	1,365(11)	C(3)C(2)C(1)	112,3(5)	–	–
C22–C(23)	1,384(10)	C(13)C(12)C(11)	114,5(5)	–	–
C24–C(23)	1,345(12)	C(23)C(22)C(21)	111,3(6)	–	–
C8–N(2)	0,838(9)	C(26)C(21)P(1)	178,3(8)	–	–
C38–C(39)	1,331(13)	C(26)C(21)C(22)	119,3(7)	–	–
C38–C(37)	1,364(14)	C(22)C(21)P(1)	121,1(7)	–	–
C39–C(37 ³)	1,349(13)	C(23)C(24)C(25)	120,1(7)	–	–
C37–C(39 ³)	1,349(13)	C(5)C(6)C(1)	119,1(7)	–	–
C36–C(35)	1,513(10)	C(2)C(1)P(1)	119,8(7)	–	–
C32–C(33)	1,512(11)	C(6)C(1)P(1)	120,7(7)	–	–
C35–C(34)	1,482(13)	C(6)C(1)C(2)	120,7(7)	–	–
C33–C(34)	1,499(14)	C(16)C(11)C(12)	120,3(7)	–	–

Таблица А.7 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **IV**

Параметр	Значение
Формула	$C_{27}H_{22}N_2PBr_2Au$
M	762,22
T, K	293,15
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	9,726(8)
b, Å	11,636(9)
c, Å	13,549(10)
α , °	67,30(3)
β , °	71,11(3)
γ , °	70,08(3)
V, Å ³	1296,9(17)
Z	2
ρ (выч.), г/см ³	1,952
μ , мм ⁻¹	8,833
F(000)	724,0
Размер кристалла, мм	0,44 × 0,14 × 0,1
Излучение	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Область сбора данных по 2 θ , град	6,24-56,84
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	36900
Независимых отражений	6469 [$R_{int} = 0,0448, R_{sigma} = 0,0309$]
Число уточняемых параметров	6469/0/301
GOOF	1,116
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0440, wR_2 = 0,1056$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0687, wR_2 = 0,1166$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ⁻³	2,58/-1,26

Таблица А.8 – Длины связей и валентные углы для структуры IV

Связь	Длина связи, Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
1	2	3	4	5	6
Au(1)–Br(03 ¹)	2,4228(18)	Br(03)Au(1)Br(03 ¹)	180,00(3)	C(23)C(24)C(25)	120,4(10)
Au(1)–Br(03)	2,4228(18)	C(7 ¹)Au(1)Br(03)	89,5(2)	C(5)C(6)C(1)	119,9(9)
Au(1)–C(7)	2,065(8)	C(7)Au(1)Br(03)	90,5(2)	C(2)C(1)P(1)	119,7(7)
Au(1)–C(7 ¹)	2,065(8)	C(7 ¹)Au(1)Br(03 ¹)	90,5(2)	C(6)C(1)P(1)	119,7(8)
Au(2)–Br(1 ²)	2,412(2)	C(7)Au(1)Br(03 ¹)	89,5(2)	C(6)C(1)C(2)	120,1(7)
Au(2)–Br(1)	2,412(2)	C(7 ¹)Au(1)C(7)	180,0	C(16)C(11)P(1)	121,2(7)
Au(2)–C(8)	2,065(10)	Br(1)Au(2)Br(1 ²)	180,0	C(16)C(11)C(12)	177,6(8)
Au(2)–C(8 ²)	2,065(10)	C(8 ²)Au(2)Br(1)	90,1(3)	C(12)C(11)P(1)	178,6(11)
P(1)–C(17)	1,811(7)	C(8)Au(2)Br(1)	89,9(3)	–	–
P(1)–C(21)	1,799(7)	C(8 ²)Au(2)Br(1 ²)	90,1(3)	–	–
P(1)–C(1)	1,802(7)	C(8)Au(2)Br(1 ²)	89,9(3)	–	–
P(1)–C(11)	1,782(6)	C(8)Au(2)C(8 ²)	179,999(1)	–	–
O(2)–C(19)	1,380(16)	C(17)P(1)C(21)	110,1(3)	–	–
O(1)–C(19)	1,391(16)	C(1)P(1)C(17)	106,8(3)	–	–
N(1)–C(7)	1,371(11)	C(1)P(1)C(21)	110,8(3)	–	–
C(4)–C(3)	1,394(9)	C(11)P(1)C(17)	108,7(3)	–	–
C(4)–C(5)	1,351(10)	C(11)P(1)C(21)	110,3(3)	–	–
C(3)–C(2)	1,518(10)	C(11)P(1)C(1)	110,1(3)	–	–
C(15)–C(14)	1,382(10)	N(1)C(7)Au(1)	119,4(8)	–	–
C(15)–C(16)	1,368(10)	C(5)C(4)C(3)	120,1(9)	–	–
C(18)–C(17)	1,378(12)	C(2)C(3)C(4)	119,2(8)	–	–
C(18)–C(19)	1,349(12)	C(16)C(15)C(14)	117,9(6)	–	–
C(5)–C(6)	1,352(12)	C(19)C(18)C(17)	121,1(6)	–	–
C(14)–C(13)	1,368(11)	C(4)C(5)C(6)	121,0(7)	–	–
C(23)–C(22)	1,371(11)	C(13)C(14)C(15)	112,2(5)	–	–
C(23)–C(24)	1,368(11)	C(24)C(23)C(22)	122,0(7)	–	–
C(25)–C(26)	1,399(10)	C(24)C(25)C(26)	118,4(6)	–	–
C(25)–C(24)	1,375(10)	C(15)C(16)C(11)	119,6(7)	–	–
C(16)–C(11)	1,385(9)	C(18)C(17)P(1)	119,6(8)	–	–
C(26)–C(21)	1,386(9)	C(21)C(26)C(25)	120,2(8)	–	–
C(2)–C(1)	1,369(10)	C(3)C(2)C(1)	121,1(8)	–	–
C(12)–C(11)	1,362(11)	C(13)C(12)C(11)	119,5(7)	–	–
C(12)–C(13)	1,362(11)	C(23)C(22)C(21)	120,2(7)	–	–
C(22)–C(21)	1,366(10)	C(26)C(21)P(1)	120,3(7)	–	–
C(6)–C(1)	1,366(13)	C(26)C(21)C(22)	121,7(5)	–	–
C(8)–N(2)	1,392(11)	C(22)C(21)P(1)	119,5(5)	–	–
C32–C(33)	1,363(10)	C(3)C(2)C(1)	118,7(6)	–	–
C35–C(34)	0,955(9)	C(13)C(12)C(11)	120,9(5)	–	–
C33–C(34)	0,955(11)	C(23)C(22)C(21)	119,7(6)	–	–

Таблица А.9 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры V

Параметр	Значение
Формула	C ₂₈ H ₂₁ N ₃ PBr ₂ Au
M	787,23
T, K	293,15
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	10,452(5)
b, Å	10,699(8)
c, Å	13,798(7)
α, °	69,05(3)
β, °	74,741(19)
γ, °	78,23(3)
V, Å ³	1379,8(14)
Z	2
ρ(выч.), г/см ³	1,895
μ, мм ⁻¹	8,306
F(000)	748,0
Размер кристалла, мм	0,13 × 0,13 × 0,1
Излучение	MoKα (λ = 0,71073)
Область сбора данных по 2θ, град	5,98-64,24
Интервалы индексов отражений	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
Измерено отражений	89930
Независимых отражений	9619 [R _{int} = 0,0848, R _{sigma} = 0,0636]
Число уточняемых параметров	9619/0/319
GOOF	1,012
R-факторы по F ² > 2σ(F ²)	R ₁ = 0,0454, wR ₂ = 0,0657
R-факторы по всем отражениям	R ₁ = 0,1178, wR ₂ = 0,0795
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ⁻³	0,67/-0,92

Таблица А.10 – Длины связей и валентные углы для структуры V

Связь	Длина связи, Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
1	2	3	4	5	6
Au(1)–Br(03 ¹)	2,4138(14)	Br(03)Au(1)Br(03 ¹)	180,0	C(23)C(24)C(25)	119,3(5)
Au(1)–Br(03)	2,4138(13)	C(7 ¹)Au(1)Br(03)	89,38(18)	C(5)C(6)C(1)	120,3(3)
Au(1)–C(7)	2,019(6)	C(7)Au(1)Br(03)	90,62(18)	C(2)C(1)P(1)	119,6(3)
Au(1)–C(7 ¹)	2,019(6)	C(7 ¹)Au(1)Br(03 ¹)	90,62(18)	C(6)C(1)P(1)	120,0(4)
Au(2)–Br(1 ²)	2,4254(12)	C(7)Au(1)Br(03 ¹)	89,38(18)	C(6)C(1)C(2)	118,9(5)
Au(2)–Br(1)	2,4254(12)	C(7 ¹)Au(1)C(7)	180,0(4)	C(16)C(11)P(1)	119,9(5)
Au(2)–C(8)	2,057(5)	Br(1)Au(2)Br(1 ²)	180,0	C(16)C(11)C(12)	119,9(4)
Au(2)–C(8 ²)	2,057(5)	C(8 ²)Au(2)Br(1)	90,74(12)	C(12)C(11)P(1)	120,3(4)
P(1)–C(17)	1,818(4)	C(8)Au(2)Br(1)	89,26(12)	O(2)C(19)C(18)	119,4(4)
P(1)–C(21)	1,797(4)	C(8 ²)Au(2)Br(1 ²)	89,26(12)	O(1)C(19)O(2)	120,8(4)
P(1)–C(1)	1,796(4)	C(8)Au(2)Br(1 ²)	90,74(12)	O(1)C(19)C(18)	120,8(3)
P(1)–C(11)	1,792(4)	C(8)Au(2)C(8 ²)	179,999(1)	C(12)C(13)C(14)	119,2(4)
O(2)–C(19)	1,128(5)	C(17)P(1)C(21)	107,44(17)	N(2)C(8)Au(2)	119,5(3)
O(1)–C(19)	1,444(6)	C(1)P(1)C(17)	108,84(19)	C(1)P(1)C(21)	120,0(4)
N(1)–C(7)	1,385(6)	C(1)P(1)C(21)	111,44(18)	–	–
C(4)–C(3)	1,380(5)	C(11)P(1)C(17)	110,94(18)	–	–
C(4)–C(5)	1,382(5)	C(11)P(1)C(21)	108,15(17)	–	–
C(3)–C(2)	1,383(5)	C(11)P(1)C(1)	110,01(18)	–	–
C(15)–C(14)	1,508(5)	N(1)C(7)Au(1)	179,1(6)	–	–
C(15)–C(16)	1,386(6)	C(5)C(4)C(3)	120,3(4)	–	–
C(18)–C(17)	1,387(5)	C(2)C(3)C(4)	119,2(4)	–	–
C(18)–C(19)	1,385(5)	C(16)C(15)C(14)	120,4(4)	–	–
C(5)–C(6)	1,386(5)	C(19)C(18)C(17)	119,8(4)	–	–
C(14)–C(13)	1,372(6)	C(4)C(5)C(6)	120,3(4)	–	–
C(23)–C(22)	1,371(6)	C(13)C(14)C(15)	120,8(4)	–	–
C(23)–C(24)	1,348(8)	C(24)C(23)C(22)	119,3(3)	–	–
C(25)–C(26)	1,367(8)	C(24)C(25)C(26)	119,8(3)	–	–
C(25)–C(24)	1,383(6)	C(15)C(16)C(11)	113,0(3)	–	–
C(16)–C(11)	1,390(6)	C(18)C(17)P(1)	120,0(3)	–	–
C(26)–C(21)	1,389(5)	C(21)C(26)C(25)	120,6(3)	–	–
C(2)–C(1)	1,398(7)	C(3)C(2)C(1)	119,4(3)	–	–
C(12)–C(11)	1,378(5)	C(13)C(12)C(11)	119,7(3)	–	–
C(12)–C(13)	1,381(5)	C(23)C(22)C(21)	120,1(4)	–	–
C(22)–C(21)	1,385(5)	C(26)C(21)P(1)	120,4(4)	–	–
C(6)–C(1)	1,395(5)	C(26)C(21)C(22)	121,3(5)	–	–
C(8)–N(2)	1,384(6)	C(22)C(21)P(1)	120,5(5)	–	–