УДК 546.593+547.491+546.162'14+546.185+547.53.024+548.312.2

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОДИИОДОАУРАТОВ ТЕТРА(*napa*-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] И АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ [Ph<sub>3</sub>PAlk][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>], Alk = Me, CH<sub>2</sub>CN

© 2020 г. В. В. Шарутин<sup>1</sup>, О. К. Шарутина<sup>1</sup>, А. Н. Ефремов<sup>1, \*</sup>, О. С. Ельцов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия <sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

> \*e-mail: efremov\_an94@mail.ru Поступила в редакцию 26.11.2019 г. После доработки 10.02.2020 г. Принята к публикации 11.03.2020 г.

Взаимодействием дицианодииодоаурата калия с галогенидами тетра(*пара*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония в водном растворе синтезированы кристаллические комплексы золота красного цвета [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (I), [Ph<sub>3</sub>PMe][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (II), [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CN][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (III), строение которых установлено методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РСА (CIF files CCDC № 1901681 (I), 1912903 (II), 1912919 (III)). Катионы тетра(*пара*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Дицианодииодоауратные анионы имеют плоское строение с квадратной координацией атома золота. Образование пространственной сетки кристаллов обусловлено слабыми водородными связями CN···H−C между катионами и анионами (2.39, 2.59 Å (I), 2.70, 2.48, 2.52, 2.68 Å (II), 2.73, 2.50, 2.67, 2.44 Å (III)). В комплексе III анионы одного из двух типов взаимодействуют между собой, образуя 1D ступенчатые цепочки вдоль направления кристаллографической оси *а* благодаря взаимодействиям I···I.

*Ключевые слова:* дицианодииодоаурат калия, дицианодииодоаурат тетра(*napa*-толил)сурьмы, дицианодииодоаурат метилтрифенилфосфония, дицианодииодоаурат цианометилтрифенилфосфония, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20090030

Внимание исследователей к дицианидным комплексам золота вызвано их использованием при получении материалов с различными фотохимическими и фотофизическими свойствами [1-8]. Также показано, что они являются действующими метаболитами некоторых лекарственных препаратов [9]. Анионы [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> могут образовывать каркасные полимеры и олигомеры, обладающие люминесцентными свойствами [4, 5, 8-11]. Цианогалогенидные комплексы трехвалентного золота применяются в качестве сенсоров летучих органических соединений (ДМФА, диоксан, пиридин, этиленгликоль) [12] и как прекурсоры в синтезе дицианидов [13]. В настоящее время известно несколько цианидных комплексов одновалентного золота [14–16] и цианогалогенидных комплексов трехвалентного золота с органическими и неорганическими катионами [12, 13, 17-20], однако комплексы [Kat]<sup>+</sup>[Au(CN)<sub>2</sub>Hal<sub>2</sub>]<sup>-</sup> с элементоорганическими катионами не изучены.

С целью установления особенностей синтеза и строения дицианодииодоауратных комплексов тетраарилсурьмы и тетраорганилфосфония в настоящей работе впервые синтезированы и структурно охарактеризованы дицианодииодоаураты тетра(*napa*-толил)сурьмы [*p*-Tol<sub>4</sub>Sb][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (I) и алкилтрифенилфосфония [Ph<sub>3</sub>PAlk][Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>], Alk = Me (II), CH<sub>2</sub>CN (III).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дицианодииодоаурата тетра(*пара*-толил)сурьмы (I). К раствору 100 мг (0.192 ммоль) хлорида тетра(*пара*-толил)сурьмы в 10 мл воды прибавляли раствор 104 мг (0.192 ммоль) дицианодииодоаурата калия в 5 мл воды, перемешивали и выдерживали при 20°С в течение 14 ч. После испарения воды, твердый остаток сушили и перекристаллизовывали из смеси растворителей ацетонитрил—этиловый спирт (2 : 1 объемн.). При медленном испарении растворителей наблюдали образование красных кристаллов. Выход I 179 мг (94%). *Т*<sub>разл</sub> = 161°С.

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3047, 3020, 2980, 2916, 2862, 2166, 2156, 1913, 1643, 1589, 1492, 1442, 1396,

1317, 1211, 1190, 1118, 1068, 1039, 1012, 848, 796, 696, 632, 584, 480, 439, 430.

ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d<sub>6</sub>; 600 МГц;  $\delta$ , м.д.): 2.41 (с., 12H, -CH<sub>3</sub>), 7.48 (д., 8H, аром. *m*-H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.86 Гц), 7.63 (д., 8H, аром. *o*-H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.86 Гц). ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-d<sub>6</sub>; 151 МГц;  $\delta$ , м.д.): 21.16 (-CH<sub>3</sub>), 102.41 (CN), 124.69 (C<sub>i</sub>), 130.97 (C<sub>m</sub>), 135.04 (с., C<sub>o</sub>), 142.68 (C<sub>o</sub>).

Найдено, %:	C 36.39;	H 2.90.
Для C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> I <sub>2</sub> SbAu		
вычислено, %:	C 36.43;	H 2.86.

Соединения II и III синтезировали по аналогичной методике.

II: темно-красные кристаллы, выход 96%,  $T_{\text{пл}} = 143^{\circ}\text{C}.$ 

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3049, 2991, 2978, 2908, 2164, 1585, 1483, 1436, 1334, 1321, 1190, 1159, 1112, 1028, 997, 923, 910, 850, 786, 744, 719, 688, 503, 491, 443, 432, 418.

ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d<sub>6</sub>; 600 МГ;  $\delta$ , м.д.): 3.15 (д., 3H,  $J_{\text{H}-\text{P}}$  = 14.61 Гц, -CH<sub>3</sub>), 7.79–7.76 (м., 12H, аром. *m*- и *o*-H), 7.91–7.89 (м., 3H, аром. *p*-H). ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-d<sub>6</sub>; 151 МГц;  $\delta$ , м.д.): 7.26 (д., CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{C}-\text{P}}$  = 56.07 Гц), 102.45 (CN), 119.86 (д.,  $C_i$ ,  $J_{\text{C}-\text{P}}$  = 88.17 Гц), 130.10 (д.,  $C_o$ ,  $J_{\text{C}-\text{P}}$  = 13.00 Гц), 133.22 (д.,  $C_m$ ,  $J_{\text{C}-\text{P}}$  = 10.75 Гц), 134.82 (д.,  $C_p$ ,  $J_{\text{C}-\text{P}}$  = = 3.16 Гц).

Найдено, %:	C 32.28;	H 2.42.
Для C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> PI <sub>2</sub> Au		
вычислено, %:	C 32.33;	H 2.33.

III: темно-красные кристаллы, выход 93%,  $T_{nn} = 128^{\circ}$ C.

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3059, 2900, 2866, 2254, 2160, 1585, 1483, 1436, 1382, 1342, 1317, 1247, 1236, 1188, 1163, 1111, 1026, 995, 842, 827, 771, 752, 740, 719, 688, 549, 499, 493, 459, 445, 420.

ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d<sub>6</sub>; 600 МГц;  $\delta$ , м.д.): 5.70 (д., 2H,  $J_{H-P} = 15.87$  Гц,  $-CH_2CN$ ), 7.87–7.83 (м., 12H, аром. *m*- и *o*-H), 8.02–8.00 (м., 9H, аром. *p*-H). ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-d<sub>6</sub>; 151 МГц;  $\delta$ , м.д.): 14.04 (д., C-7,  $J_{C-P} = 55.05$  Гц), 102.45 (CN), 112.78 (д., CN,  $J_{C-P} =$ = 9.06 Гц), 116.11 (д.,  $C_i$ ,  $J_{C-P} = 88.64$  Гц), 130.65 (д.,  $C_o$ ,  $J_{C-P} = 13.42$  Гц), 133.75 (д.,  $C_m$ ,  $J_{C-P} = 11.01$  Гц), 136.11 (д.,  $C_p$ ,  $J_{C-P} = 3.07$  Гц).

Найдено, %:	C 32.78;	H 2.23.
Для C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> PI <sub>2</sub> Au		
вычислено, %:	C 32.82;	H 2.13.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 46 № 9 2020

ИК-спектры комплексов I–III регистрировали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в области 4000–400 см<sup>-1</sup> (таблетки KBr). Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н (600 МГц), <sup>13</sup>С (151 МГц) регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE NEO в ДМСО-d<sub>6</sub>. Для спектров ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С использовали в качестве внутреннего стандарта сигналы растворителя.

РСА кристаллов I-III проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Мо $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [22] и OLEX2 [23]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода определены геометрически по модели "наездника". Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы - в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CIF files CCDC № 1901681 (I), 1912903 (II), 1912919 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/ structures).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс I синтезировали из дицианодииодоаурата калия и хлорида тетра(*пара*-толил)сурьмы в водном растворе:

Получение комплексов II и III, содержащих фосфорорганические катионы, осуществляли по аналогичной методике из дицианодииодоаурата калия и бромида или хлорида алкилтрифенил-фосфония соответственно:

$$K[Au(CN)_{2}I_{2}] + [Ph_{3}PAlk]X \rightarrow$$
  

$$\rightarrow [Ph_{3}PAlk][Au(CN)_{2}I_{2}] + KX,$$
  

$$Alk = Me, X = Br(II);$$
  

$$Alk = CH_{2}CN, X = Cl(III).$$

После испарения воды, высушивания твердого остатка и перекристаллизации его из смеси ацетонитрила с этиловым спиртом получали устойчивые на воздухе кристаллы красного цвета.

ИК-спектроскопия — надежный метод для идентификации органических соединений, со-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Пополоти	Значение			
параметр	I	II	III	
М	989.06	780.11	805.12	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	
<i>Т</i> , К	293.15	293.15	293.15	
Пр. гр.	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	$P\overline{1}$	
a, Å	12.870(7)	11.225(6)	8.681(3)	
b, Å	15.510(6)	12.300(4)	12.433(7)	
<i>c</i> , Å	16.600(6)	17.280(5)	13.016(6)	
α, град	90.00	90.00	66.61(2)	
β, град	104.91(2)	92.764(17)	84.32(2)	
ү, град	90.00	90.00	70.89(2)	
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3202(3)	2383.0(16)	1217.5(10)	
Ζ	4	4	2	
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	2.051	2.174	2.196	
μ, мм <sup>-1</sup>	7.367	8.840	8.656	
<i>F</i> (000)	1832.0	1432.0	740.0	
Размер кристалла, мм	$0.23\times0.18\times0.15$	$0.3 \times 0.15 \times 0.08$	$0.22 \times 0.19 \times 0.12$	
20, град	5.72-58.54	6.62–67.58	5.92-80.7	
Интервалы индексов отражений	$-17 \le h \le 17, -21 \le k \le 21, -22 \le l \le 22$	$-17 \le h \le 17, -18 \le k \le 19, -27 \le l \le 26$	$-15 \le h \le 15, -22 \le k \le 22, -23 \le l \le 23$	
Всего отражений	78498	88941	103809	
Независимых отражений	8664 ( $R_{\rm int} = 0.0422$ )	9510 ( $R_{\rm int} = 0.0438$ )	15357 ( $R_{\rm int} = 0.0623$ )	
Отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	6450	6193	7476	
Число уточняемых параметров	329	245	265	
GOOF	1.040	1.009	1.008	
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0490,$ $wR_2 = 0.1136$	$R_1 = 0.0440,$ $wR_2 = 0.0917$	$R_1 = 0.0530,$ $wR_2 = 0.0806$	
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0719,$ $wR_2 = 0.1286$	$R_1 = 0.0849,$ $wR_2 = 0.1084$	$R_1 = 0.1465,$ $wR_2 = 0.1000$	
Остаточная электронная плотность (max/min), <i>e</i> /Å <sup>3</sup>	3.56/-2.96	2.29/-2.55	1.36/-1.50	

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОДИИОДОАУРАТОВ

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах I-III\*

	-		
Связь	Длина, Å	Угол	ω, град
Au(1)–I(1)	2.6112(10)	I = 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)
N(1)-C(8)	1.133(11)	C(1)Sb(1)C(11)	109.9(3)
N(2)-C(9)	1.133(11)	C(21)Sb(1)C(31)	106.4(3)
C(34)–C(37)	1.526(14)	C(21)Sb(1)C(11)	112.5(3)
C(4)–C(7)	1.497(10)	C(31)Sb(1)C(11)	108.9(3)
		ÍÍ	
$\operatorname{Au}(1) - I(1)$	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)
N(2)-C(9)	1.132(7)	C(21)P(1)C(1)	109.4(2)
N(1)-C(8)	1.075(8)	C(21)P(1)C(7)	108.5(2)
C(4) - C(3)	1.364(10)	C(7)P(1)C(11)	109.9(2)
C(1) - C(2)	1.379(7)	C(7)P(1)C(1)	109.9(3)
	1	111	
$Au(1)-I(1)^{1}$	2.6199(11)	$I(1)^{1}Au(1)I(1)$	180.000(14)
$\operatorname{Au}(1) - I(1)$	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)	$C(10)^2Au(2)I(2)^2$	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)u(2)I(2)	90.30(12)
P(1)-C(7)	1.826(3)	$C(10)Au(2)C(10)^2$	179.999(1)
N(1)-C(9)	1.137(5)	C(11)P(1)C(7)	110.26(16)
N(3)–C(8)	1.137(5)	C(1)P(1)C(11)	108.76(16)
N(2)-C(10)	1.120(5)	C(1)P(1)C(21)	110.21(15)
C(7)–C(8)	1.452(5)	C(1)P(1)C(7)	110.41(16)
C(2)–C(1)	1.388(5)	C(21)P(1)C(11)	111.65(15)
C(1)–C(6)	1.379(5)	C(21)P(1)C(7)	105.53(16)

\* Преобразования симметрии: <sup>1</sup> -*x*, -*y*, 1 - *z*; <sup>2</sup> -*x*, 2 - *y*, -*z*.

держащих цианогруппу, так как область поглощения данной группы находится в достаточно узком интервале значений от 2200 до 2000 см<sup>-1</sup> [24]. Поэтому цианилы легко идентифицировать по наличию полосы средней интенсивности в указанной области. Так, полосы поглощения валентных колебаний связи C≡N обнаружены при 2156, 2164, 2160 см $^{-1}$  в спектрах соединений I, II и III соответственно. В ИК-спектре соединения I при 480 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей Sb-C, также присутствуют полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний метильных групп при 2916 и 2862 см<sup>-1</sup> соответственно. Полоса поглощения связей P-Ph в спектрах соединений II и III зарегистрирована при 1436 см<sup>-1</sup> в обоих случаях, что соответствует области поглощения 1450—1435 см<sup>-1</sup>, приведенной в [24].

В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н соединения І наблюдаются характерные для толильного фрагмента дублеты *m*- и *о*-протонов при 7.48 и 7.63 м.д. соответственно, а также синглет метильной группы при 2.41 м.д. Сигналы протонов фенильных колец комплексов алкилтрифенилфосфония представляют собой мультиплеты *p*-протонов при 7.91-7.89 (II) и 8.02-8.00 (III) м.д., *m*- и *о*-протонов при 7.79-7.76 (II) и 7.87-7.83 (III) м.д. Протоны алкильных фрагментов комплексов II и III обнаруживаются в спектрах ЯМР H<sup>1</sup> в виде дублетов с расщеплением на атоме фосфора при 3.15 и 5.70 м.д. с КССВ 14.61 и 15.87 Гц соответственно. В спектре ЯМР <sup>13</sup>С комплекса I все сигналы наблюдаются в виде синглетов, в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С комплексов II и III – в виде дублетов с соответствующими константами за счет спин-спинового взаимодействия с атомом фосфора. Углерод цианогруппы обнаруживается при 102.41 (I), 102.45 (II) и 102.45 (III) м.д. Сигнал углерода цианогруппы при катионе представляет собой дублет при 112.78 м.д. с КССВ 9.06 Гц.

По данным PCA, соединения I—III представляют собой ионные комплексы с тетраэдрической координацией центрального атома в катионе и плоским дицианодииодоауратным анионом. В кристалле III присутствуют по два типа центросимметричных кристаллографически независимых дицианодииодоауратных анионов (рис. 1).

Тетраэдрическая координация атомов сурьмы в катионе соединения I и фосфора – в II и III искажена в незначительной степени. Углы CSbC или CPC отклоняются от теоретического значения и варьируются в пределах  $106.4(3)^{\circ}-112.5(3)^{\circ}$  (I),  $108.4(2)^{\circ}-110.8(2)^{\circ}$  (II),  $105.53(16)^{\circ}-111.65(15)^{\circ}$ (III). В катионе тетра(*пара*-толил)сурьмы среднее значение длин связей Sb–C составляет 2.091(8) Å. В фосфорорганическом катионе комплекса II расстояния P–C близки между собой вне зависимости от природы заместителя (1.796(4) (Ph), 1.787(5) (Ph), 1.798(5) (Ph), 1.791(5) (CH<sub>3</sub>) Å). Наличие цианогруппы в катионе структуры III обусловливает большую длину связи P–C<sub>Alk</sub> (1.826(3) Å) по сравнению с расстояниями P–C<sub>Ph</sub> (1.790(3), 1.781(3), 1.786(3) Å). Квадратные анионы [Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> отклоняются от плоской конфигурации незначительно, углы CAuC равны 179.2(4)° (I), 178.7(2)° (II), 180.0°, 179.999(1)° (III). Расстояния Au–C в анионах I, II и III меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и углерода (2.03 Å [25]) и составляют соответственно 2.001(8), 1.999(9) Å (I), 2.002(6), 2.026(6) Å (II), 2.004(4), 2.004(4) и 2.008(4), 2.008(4) Å (III). Длины связей Au–I равны 2.6112(10), 2.5977(10) Å (I), 2.6030(8), 2.6118(7) Å (II), 2.6199(11) и 2.6194(11) Å (III).

Образование пространственной сетки кристаллов обусловлено слабыми водородными связями СМ-Н-С между катионами и анионами (2.39, 2.59 Å (I), 2.70, 2.48, 2.52, 2.68 Å (II), 2.73, 2.50, 2.67, 2.44 Å (III)). Катионы комплексов І и ІІ связаны между собой С-Н-л-взаимодействиями, расстояние от атома водорода до плоскости бензольного кольца составляет 2.77 и 2.82 Å соответственно (рис. 2a, 2б). Катионы комплекса III взаимодействуют между собой посредством водородных связей С<sub>Рh</sub>-H···NC<sub>Alk</sub> (2.72 Å). В данном комплексе анионы одного из двух типов также взаимодействуют между собой, образуя 1D цепочки вдоль направления кристаллографической оси а благодаря взаимодействиям I…I (рис. 2в). Расстояния І…І меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода (4.30 Å) и составляют 3.93 Å, что указывает на взаимодействия галоген…галоген. Как показано на рис. 2в, анионы одного из двух типов ориентированы таким образом, что иодидные лиганды образуют ступенчатую цепь. Это, в свою очередь, приводит к параллельному выравниванию групп [Au(CN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> вдоль направления кристаллографической оси *а*. Углы Au–I···I между связанными парами анионов составляют 141.90°, что обеспечивает ступенчатый мотив. Данное І…І взаимодействие относится к типу І, так как разность углов Au-I…I равна 0° [26].

Таким образом, дицианодииодоауратные комплексы тетра(*пара*-толил)сурьмы и алкилтрифенилфосфония, полученные из соответствующих галогенидов тетра(*пара*-толил)сурьмы, алкилтрифенилфосфония и дицианодииодоаурата калия в воде, имеют ионное строение с мономерными дицианодииодоауратными анионами. Структурная организация комплекса III обусловлена не только водородными связями с участием цианогруппы, как и в других комплексах, но и галоген–галогеновыми взаимодействиями между атомами иода.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



Рис. 1. Общий вид комплексов I (а), II (б), III (в).











Рис. 2. Взаимодействия между ионами комплекса I (а), II (б), III (в). Вид с плоскости *ab*.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ФИНАНСИРОВАНИЕ

нистерства образования и науки Российской Федера-

Работа выполнена при финансовой поддержке Ми-

- 1. Xiaobo L., Patterson H. // Materials. 2013. V. 6. P. 2595. https://doi.org/10.3390/ma6072595
- Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N. et al. // Cryst-EngComm. 2011. V. 13. P. 1922. https://doi.org/10.1039/C0CE00607F
- Hill J.A., Thompson A.L., Goodwin A.L. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 138. P. 5886. https://doi.org/10.1021/jacs.5b13446
- Assefa Z., Haire R.G., Sykora R.E. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 382. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.036
- Brown M.L., Ovens J.S., Leznoff D.B. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 7169. https://doi.org/10.1039/C7DT00942A
- Chorazy S., Wyczesany M., Sieklucka B. // Molecules. 2017. V. 22. P. 1902. https://doi.org/10.3390/molecules22111902
- 7. *Shaw C.F.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 9. P. 2589. https://doi.org/10.1021/cr9804310
- Roberts R.J., Le D., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 14. P. 7948. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00735
- 9. *Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Shankle G.E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 26. P. 6143. https://doi.org/10.1021/jp000563x
- 10. Colis J.C.F., Larochelle C., Fernández E.J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 10. P. 4317. https://doi.org/10.1021/jp045868g
- Assefaa Z., Kalachnikova K., Hairec R.G. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 3121. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.032
- Ovens J.S., Leznoff D.B. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 5. P. 1465. https://doi.org/10.1021/cm502998w
- Ovens J.S., Leznoff D.B. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 4140. https://doi.org/10.1039/c0dt01772h

- Шарутин В.В., Попкова М.А., Тарасова Н.М. // Вест. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. хим. 2018. Т. 10. № 1. С. 55 (Sharutin V.V., Popkova М.А., Tarasova N.M. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2018. V. 10. № 1. Р. 55). https://doi.org/10.14529/chem180107
- Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 607. https://doi.org/10.1134/S0036023619060147
- 16. Cambridge Crystallographic Data Center. 2018. http://www.ccdc.cam.ac.uk.
- Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9609. https://doi.org/10.1021/ic101357y
- Pitteri B., Bortoluzzi M., Bertolasi V. // Transition Met. Chem. 2008. V. 33. P. 649. https://doi.org/10.1007/s11243-008-9092-9
- 19. *Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V. et al.* // Dalton Trans. 1987. № 1. P. 2235. https://doi.org/10.1039/DT9870002235
- Ovens J.S., Truong K.N., Leznoff D.B. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 1345. https://doi.org/10.1039/c1dt11741f
- 21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- 24. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 440 с.
- Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 (*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 3. Р. 1694).
- 26. *Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R.* // Accounts Chem. Res. 2014. V. 47. № 8. P. 2514. https://doi.org/10.1021/ar5001555