

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.591+546.185+547.53.024+548.312.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЦИАНОАУРАТОВ
ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$,
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$, CHCHMe , $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$

© 2019 г. В. В. Шарутин¹, *, О. К. Шарутина¹, М. А. Попкова¹

¹ Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
пр-т им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.05.2018 г.

После доработки 05.07.2018 г.

Принята к публикации 10.07.2018 г.

Взаимодействием дицианоаурата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде синтезированы и структурно исследованы комплексы $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, где $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ (I), CHCHMe (II) и $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ (III). Атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы СРС $107.14(13)^\circ$ – $112.29(17)^\circ$ (I), $107.38(15)^\circ$ – $110.84(16)^\circ$ (II), $107.5(3)^\circ$ – $112.1(3)^\circ$ (III), связи Р–С $1.792(3)$ – $1.828(3)$ (I), $1.768(4)$ – $1.800(4)$ (II) и $1.787(5)$ – $1.799(5)$ Å (III). В практически линейных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ углы САuС равны $179.38(13)^\circ$ (I), $177.41(18)^\circ$ (II), $178.2(3)^\circ$ (III), расстояния Au–С составляют $1.967(6)$ – $2.010(4)$ Å.

Ключевые слова: синтез, дицианоаурат органилтрифенилфосфония, комплексообразование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0044457X1906014X

ВВЕДЕНИЕ

Дицианоауратные комплексы находят широкое применение в различных областях химии. Например, дицианоаурат калия использовался для получения искусственного рубинового стекла [1]. Подобные соединения золота являются действующими метаболитами некоторых лекарственных препаратов на основе Au(I) [2], применяются в качестве прекурсоров для получения магнитно- и оптически активных материалов [3]. Кроме того, было показано, что некоторые комплексы золота с олигомерными дицианоауратными анионами обладают люминесцентными свойствами [4–9]. Отметим, что к настоящему времени синтезированы и структурно охарактеризованы два дицианоауратных комплекса с тетраорганиламмонийными катионами [10] и один – с тетрафенилфосфониевым катионом [11].

В настоящей работе впервые синтезированы и структурно исследованы дицианоауратные комплексы $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, где $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ (I), CHCHMe (II), $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (I). К водному раствору 217 мг (0.52 ммоль) хлорида

трифенилбензоилметилфосфония добавляли раствор 150 мг (0.52 ммоль) дицианоаурата калия в 5 мл воды. Удаляли воду, остаток экстрагировали ацетонитрилом (3 раза по 5 мл). При медленном испарении растворителя наблюдали образование бесцветных кристаллов. Получили 312 мг (95%) комплекса I с $t_{\text{разл}} = 146^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3066, 3053, 3043, 3022, 2918, 2881, 2137, 1674, 1597, 1579, 1483, 1448, 1436, 1361, 1323, 1303, 1201, 1180, 1161, 1149, 1107, 1074, 1028, 987, 931, 856, 808, 779, 748, 715, 688, 615, 507, 489, 453, 439, 424.

	C	H
Найдено, %:	53.21;	3.53.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}^+\text{Au}$		
вычислено, %:	53.30;	3.49.

Соединения II и III синтезировали по аналогичной методике.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHCH}_3]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (II) (бесцветные прозрачные кристаллы, выход 97%, $t_{\text{разл}} = 110^\circ\text{C}$).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3082, 3057, 3024, 3007, 2916, 2214, 2156, 2141, 2100, 1649, 1614, 1587, 1485, 1438, 1375, 1338, 1315, 1255, 1184, 1163, 1112, 1026,

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i>	630.42	552.35	647.29
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Ромбическая
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
<i>a</i> , Å	9.593(8)	10.013(5)	8.014(5)
<i>b</i> , Å	9.708(10)	14.575(7)	16.797(11)
<i>c</i> , Å	13.762(11)	14.618(11)	17.544(5)
α , град	98.26(5)	90.00	90.00
β , град	102.00(3)	92.16(2)	90.00
γ , град	90.65(5)	90.00	90.00
<i>V</i> , Å ³	1239.5(19)	2132(2)	2362(3)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.689	1.721	1.821
μ , мм ⁻¹	6.021	6.985	8.001
<i>F</i> (000)	612.0	1064.0	1240.0
Размер кристалла, мм	0.36 × 0.28 × 0.18	0.47 × 0.22 × 0.07	0.56 × 0.26 × 0.18
Область сбора данных по 2 θ , град	6.12–61.1	5.6–63.12	6.1–47.78
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 19$	$-14 \leq h \leq 14, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 21$	$-9 \leq h \leq 9, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	76454	87383	25478
Независимых отражений	7522	7107	3617
	($R_{\text{int}} = 0.0352$)	($R_{\text{int}} = 0.0483$)	($R_{\text{int}} = 0.0394$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6189	5065	3415
Переменных уточнения	298	245	263
<i>GOOF</i>	1.045	1.124	1.050
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0283, wR_2 = 0.0666$	$R_1 = 0.0385, wR_2 = 0.0775$	$R_1 = 0.0223, wR_2 = 0.0552$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0396, wR_2 = 0.0708$	$R_1 = 0.0669, wR_2 = 0.0901$	$R_1 = 0.0252, wR_2 = 0.0565$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	0.45/–1.49	0.89/–1.68	0.43/–0.77

997, 975, 954, 839, 823, 742, 723, 684, 615, 538, 514, 501, 459, 428.

806, 786, 744, 727, 709, 686, 563, 526, 507, 501, 453, 426.

Найдено, %: С 58.57; Н 3.76.
Для C₂₃H₂₀N₂PAu
вычислено, %: 58.66; 3.62.

Найдено, %: С 44.37; Н 3.63.
Для C₂₄H₂₃N₂PBrAu
вычислено, %: 44.49; 3.55.

[Ph₃P(CH₂)₄Br]₂⁺[Au(CN)₂]₂⁻ (III) (бесцветные прозрачные кристаллы, выход 97%, $t_{\text{разл}} = 112^\circ\text{C}$).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3080, 3057, 3022, 2966, 2933, 2897, 2873, 2808, 2218, 2140, 1963, 1901, 1818, 1587, 1483, 1456, 1435, 1435, 1332, 1313, 1280, 1242, 1226, 1186, 1114, 1070, 1026, 1012, 995, 974, 918, 848,

ИК-спектры комплексов I–III записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr.

РСА кристаллов I–III проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор,

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах I–III

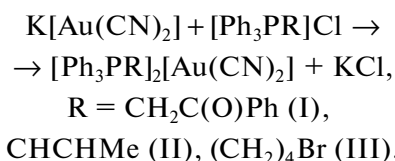
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
I			
Au(1)–C(7)	2.010(4)	C(7)Au(1)C(8)	179.38(13)
Au(1)–C(8)	1.998(4)	C(1)P(1)C(38)	109.60(12)
P(1)–C(1)	1.792(3)	C(1)P(1)C(21)	112.03(11)
P(1)–C(38)	1.828(3)	C(1)P(1)C(11)	108.16(13)
P(1)–C(21)	1.806(3)	C(21)P(1)C(38)	112.29(12)
P(1)–C(11)	1.800(3)	C(11)P(1)C(38)	107.40(12)
N(1)–C(7)	1.134(5)	C(11)P(1)C(21)	107.14(13)
N(2)–C(8)	1.150(5)	C(37)C(38)P(1)	111.92(16)
II			
Au(1)–C(17)	1.978(6)	C(18)Au(1)C(17)	177.41(18)
Au(1)–C(18)	1.967(6)	C(21)P(1)C(1)	107.38(15)
P(1)–C(21)	1.795(3)	C(11)P(1)C(21)	110.84(16)
P(1)–C(1)	1.800(4)	C(11)P(1)C(1)	109.49(16)
P(1)–C(11)	1.789(3)	C(7)P(1)C(21)	108.41(18)
P(1)–C(7)	1.768(4)	C(7)P(1)C(1)	109.81(18)
N(1)–C(17)	1.158(7)	C(7)P(1)C(11)	110.83(18)
N(2)–C(18)	1.165(7)	C(22)C(21)P(1)	118.8(3)
III			
Au(1)–C(17)	1.967(7)	C(17)Au(1)C18	178.2(3)
Au(1)–C(18)	1.994(7)	C(21)P(1)C7	107.7(3)
Br(1)–C(10)	1.953(7)	C(21)P(1)C11	110.5(2)
P(1)–C(21)	1.787(5)	C(21)P(1)C1	110.1(2)
P(1)–C(7)	1.796(5)	C(7)P(1)C11	108.9(3)
P(1)–C(11)	1.799(5)	C(1)P(1)C7	112.1(3)
P(1)–C(1)	1.791(5)	C(1)P(1)C11	107.5(3)
N(1)–C(17)	1.141(8)	C(26)C(21)P(1)	118.6(4)
N(2)–C(18)	1.113(8)	C(22)C(21)P(1)	121.6(4)

редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [12]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [13] и OLEX2 [14]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–III 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 (№ 1839771 (I), 1836099 (II), 1836088 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I–III синтезировали из дицианоаурата калия и хлоридов органилтрифенилфосфония в воде:



Последующая перекристаллизация целевого продукта из ацетонитрила приводила к образованию устойчивых на воздухе бесцветных кристаллов.

Как известно, в ИК-спектрах как органических, так и неорганических соединений область поглощения C≡N-групп находится в узком интервале значений: 2200–2000 см⁻¹, что указывает на отсутствие сильного влияния окружения на колебания этих связей [15]. Поэтому цианиды легко идентифицировать по поглощению в указанной области. В спектрах соединений I–III интенсивные полосы обнаружены при 2137, 2141, 2140 см⁻¹. Полосы поглощения связей P–C_{Ar} характеризуются областью поглощения 1450–1435 см⁻¹ [15]. В спектрах соединений I, II и III соответствующие полосы находятся при 1437, 1538 и 1435 см⁻¹. Кроме того, в спектре I присутствует характерная интенсивная полоса поглощения колебаний карбонильной группы C=O (1674 см⁻¹), а в спектре II – средняя полоса поглощения C=C-связи при 1614 см⁻¹.

По данным РСА, кристаллы I–III относятся к разным кристаллографическим системам: триклинной, моноклинной и ромбической соответственно. Кристаллы образованы катионами органилтрифенилфосфония и дицианоауратными анионами (рис. 1–3). Тетраэдрическая конфигурация катионов несколько искажена: углы при атомах фосфора CPC составляют 107.14(13)°–112.29(12)° (I), 107.38(15)°–110.84(16)° (II), 107.5(3)°–112.1(3)° (III), длины связей P–C_{Ph} (1.792(3)–1.806(3) Å (I), 1.789(3)–1.800(4) Å (II) и 1.787(5)–1.799(5) Å (III)) близки между собой. В I связь P–C(38) (1.828(3) Å) с радикалом, содержащим электроотрицательную карбонильную группу, превышает связи с фенильными радикалами. В катионе II связь P–C(7) с алкенильным радикалом самая короткая (1.768(4) Å). В катионе III расстояние P–C(7) (1.796(5) Å) в пределах погрешности эксперимента совпадает с двумя из трех расстояний P–C_{Ph}.

Анионы [Au(CN)₂]⁻ практически линейны: углы SAuC равны 179.38(13)° (I), 177.41(18)° (II), 178.2(3)° (III), углы AuCN составляют 177.4(4)°, 179.6(3)°, 177.3(5)°, 178.1(5)°, 177.0(7)°, 177.4(8)° в I, II и III соответственно. Расстояния Au–C (1.998(4) и 2.010(4) в I, 1.967(6) и 1.978(6) в II,

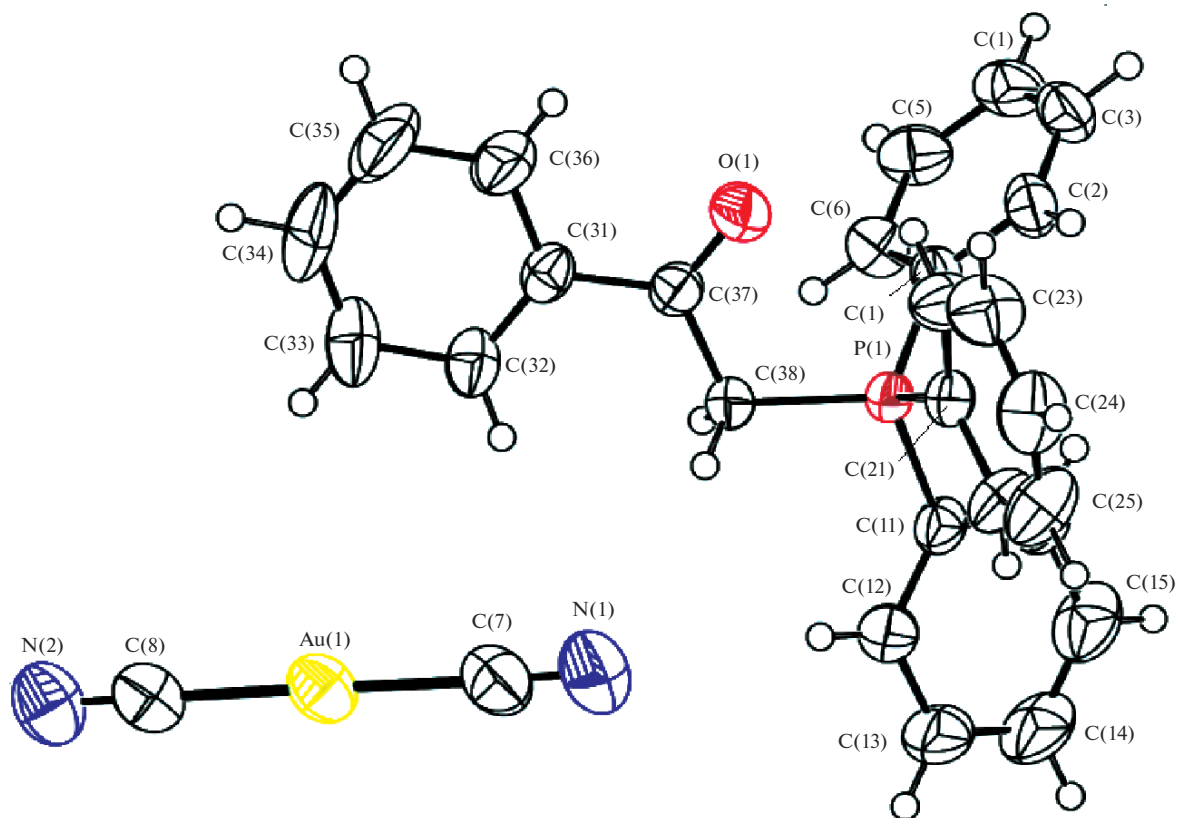


Рис. 1. Строение комплекса I.

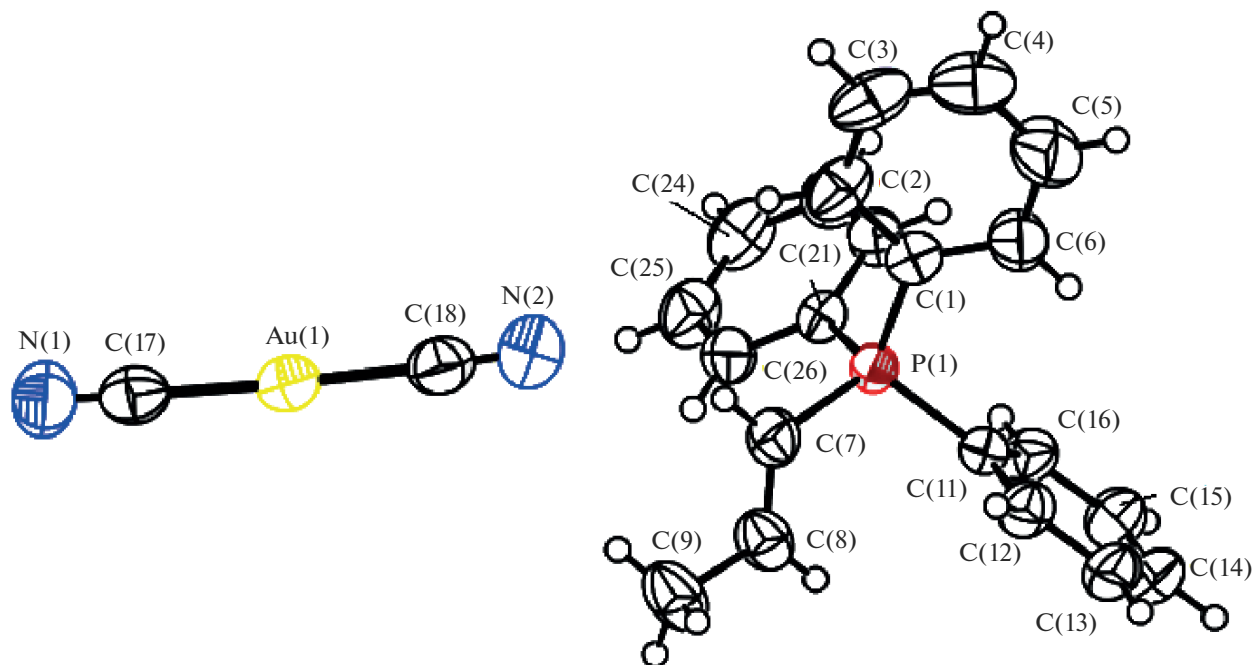


Рис. 2. Строение комплекса II.

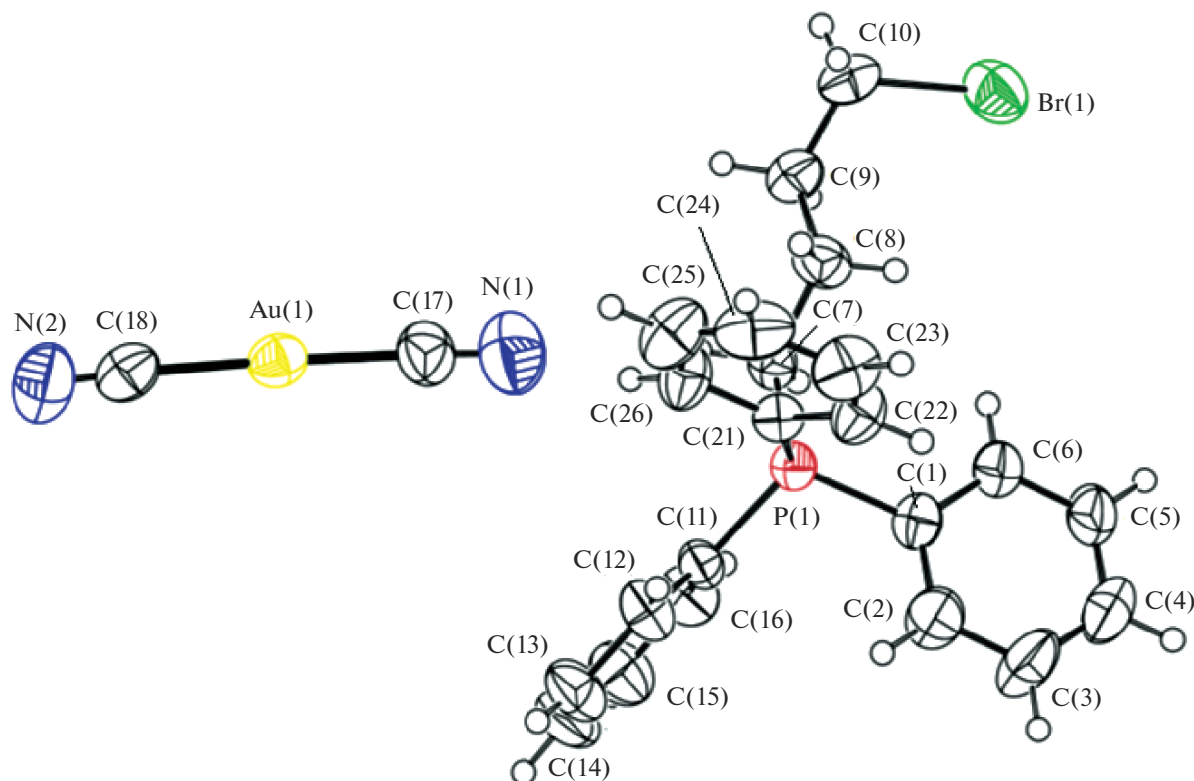


Рис. 3. Строение комплекса III.

1.967(7) и 1.994(7) Å в III) близки к сумме ковалентных радиусов указанных элементов 2.02 Å [16]. Тройные связи C≡N в цианидных лигандах равны 1.150(5) и 1.134(5) Å, 1.165(7) и 1.158(7) Å, 1.141(8) и 1.113(8) Å в I, II и III соответственно. Отметим, что во всех анионах меньшему значению связи C≡N соответствует большее расстояние Au–C.

Структурная организация кристаллов I, II и III обусловлена в основном слабыми водородными связями N⋯H–C (2.50–2.68 Å).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы три новых дицианоаурата органилтрифенилфосфония реакцией обмена соответствующих солей в воде. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований, получены из ацетонитрила. Выявлены некоторые особенности в структурах катионов, связанные с различной природой алкильных радикалов. Варьирование расстояний Au–C и C≡N в анионах, возможно, обусловлено различными параметрами элементарных ячеек и особенностями кристаллической упаковки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner F.E., Haslbeck L., Stievano S. et al. // Nature. 2000. V. 407. P. 691. doi 10.1038/35037661
2. Shaw III C.F. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2589. doi 10.1021/cr980431o
3. Leznoff D.B., Lefebvre J. // Gold Bull. 2005. V. 38. № 2. P. 47. doi 10.1007/BF03215233
4. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Patterson H.H. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 10371. doi 10.1021/ja001545w
5. Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Shankle G.E. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6143. doi 10.1021/jp000563x
6. Assefaa Z., Haireb R.G., Sykorac R.E. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 382. doi 10.1016/j.jssc.2007.11.036
7. Colis J.C.F., Larochelle Ch., Fernández E.J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 4317. doi 10.1021/jp045868g
8. Assefaa Z., Kalachnikova K., Hairec R.G. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 3121. doi 10.1016/j.jssc.2007.08.032
9. Roberts R.J., Le D., Leznoff D.B. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 14. P. 7948. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00735
10. Cambridge Crystallographic Data Center. 2017 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

11. Шарутин В.В., Попкова М.А., Тарасова Н.М. // Вестн. ЮУрГУ. Серия "Химия". 2018. Т. 10. № 1. С. 55. doi 10.14529/chem180107
12. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
13. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
14. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
15. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 440 с.
16. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.