

УДК 546.59

## КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА ЗОЛОТА(I) С 4-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНИЛИЗОЦИАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ\*

© 2020 г. Г. А. Гаврилов, К. Н. Давлетбаева, М. А. Кинжалов\*\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,  
Российская Федерация

\*\*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Поступила в редакцию 00.00.2020 г.

Серия моноизоцианидных  $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  **2a**,  $\text{Br}$  **2b**,  $\text{I}$  **2c**) и бисизоцианидных  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})_2](\text{PF}_6)$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  **3a**,  $\text{Br}$  **3b**,  $\text{I}$  **3c**) комплексов золота(I) синтезирована взаимодействием  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  ( $\text{tht} =$  тетрагидротиофен) и соответствующего изоцианида. Молекулярное строение **2a–c** установлено с помощью РСА (**2a** CCDC 2253450, **2b** CCDC 2253447, **2c** CCDC 2253448). Кристаллы **2b** и **2c** изоструктурны; в них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно галогенные связи  $\text{C-X}\cdots\text{Cl-Au}$ , «π-дырка» $(\text{C}_{\text{CN}})\cdots d_{z^2}(\text{Au})$  взаимодействия и  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  ауорофильные взаимодействия, совместное действие которых приводит к двухслойному 2D супрамолекулярному полимеру. Кристаллы **2b,c** и **3a,b** фосфоресцируют при комнатной температуре; соединения **2a** и **3c** люминесцентными свойствами не обладают; механическое измельчение порошков **2a–c** и **3a–c** не приводит к изменению их фотофизических свойств.

*Ключевые слова:* фотолюминесценция, комплексы золота, изоцианиды, нековалентные взаимодействия

\* К 300-летию со дня основания Санкт-Петербургского государственного университета

Координационные соединения золота востребованы для создания функциональных материалов и медицинских препаратов. Большое многообразие фотофизических свойств, которые проявляют комплексы золота сделало этот класс соединений одним из наиболее перспективных типов металлосодержащих люминофоров [1-6]; люминесцирующие комплексы золота применяются в качестве эмиссионных слоев в органических светоизлучающих диодах [1, 7, 8], люминесцентных хемосенсоов в аналитической химии [1], фотохромных соединений в оптоэлектронных материалах [9-11] и в органических устройствах хранения данных [12]. Фотофизические свойства комплексов золота в первую очередь задаются свойствами органического лиганда; однако в твердой фазе фотофизические свойства также связаны с межмолекулярными нековалентными взаимодействиями [13]. В частности, значительное влияние на фотофизические свойства оказывают межмолекулярные Au $\cdots$ Au ауорофильные взаимодействия, которые являются частным случаем нековалентных металл-металл взаимодействий [14-16].

В последние десятилетия активно изучаются комплексы золота(I) с изоцианидными лигандами [17]. Благодаря линейной конфигурации изоцианидного фрагмента в значительной части изученных соединений в твердой фазе происходит образование коротких контактов Au $\cdots$ Au, при этом вариация изоцианидного заместителя способствует образованию различных супрамолекулярных агрегатов – димеры [18], тетрамеры [19], 1D [20] и 2D полимеры. [21-28]. Широкому использованию изоцианидных комплексов золота(I) в создании материалов препятствует неконтролируемое изменение фотофизических характеристик, связанное с образованием нескольких кристаллических форм [29], поскольку различные кристаллические формы имеют разные фотофизические свойства [20]. Введение дополнительных центров нековалентного связывания в состав органических лигандов может стабилизировать определенную кристаллическую форму за счет образования структуру-определяющих нековалентных взаимодействий и, таким образом, решить проблему получения материалов с воспроизводимыми фотофизическими характеристиками [30-34].

В недавних исследованиях нами предложен новый класс металлоорганических синтонов для кристаллохимического дизайна с участием галогенных связей, а именно комплексы палладия(II) и платины(II) с галогензамещенными фенилизотиоцианидами [MX<sup>M</sup><sub>2</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-X)L] (M = Pd, Pt, X<sup>M</sup> = Br, I, X = Cl, Br, I, L = CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-X, PPh<sub>3</sub>) [35-37]. В серии экспериментальных и теоретических исследований нами показано, что ковалентносвязанные атомы галогенов в составе в арилизоцианидных лигандов имеют электрофильную область с положительным значением молекулярного электростатического потенциала, соответствующую положению «σ-дырки» [38], что делает эти атомы галогенов

потенциальными донорами галогенной связи [36]. В то же время галогениды  $X^M$ , связанные с металлоцентром, демонстрируют отрицательный молекулярный электростатический потенциал по всей поверхности и могут действовать исключительно как нуклеофильные компоненты в образовании галогенной связи. Мы предположили, что кристаллические формы комплексов хлорида золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами могут быть стабилизированы за счет образования межмолекулярной галогенной связи, так как такие соединения одновременно содержат электрофильные и нуклеофильные центры, пригодные для образования нековалентных взаимодействий. В представленной работе получена серия моноизоцианидных  $[AuCl(C_6H_4-4-X)]$  ( $X = Cl$  **2a**,  $Br$  **2b**,  $I$  **2c**) и бисизоцианидных  $[Au(C_6H_4-4-X)_2](PF_6)$  ( $X = Cl$  **3a**,  $Br$  **3b**,  $I$  **3c**) комплексов золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами, изучена кристаллическая структура, фотофизические свойства в твердой фазе (люминесценция, время жизни возбужденного состояния и квантовый выход фотолуминесценции), а также влияние механического воздействия на люминесцентные свойства в твердой фазе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители использовались коммерческие (фирма «Aldrich») без дополнительной очистки. Элементный анализ (C,H,N) проведён на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ. Масс-спектрометрический анализ проведен на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением (ЭРИМС). Растворитель – метанол. Значения  $m/z$  приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. Инфракрасные спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR 8400S ( $4000-400\text{ см}^{-1}$ , образцы таблетированы с KBr). Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ [24] регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ (рабочая частота  $400.13\text{ МГц}$  ( $^1H$ ),  $100.61\text{ МГц}$  ( $^{13}C$ )) при комнатной температуре, растворитель –  $CDCl_3$ . Форма сигналов: с – синглет, д – дублет, т – триплет, м – мультиплет.

**Синтез комплексов 2a–c.** К раствору  $[AuCl(tht)]$  (50 мг, 0.16 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (2 мл) по каплям добавляли раствор CNR (0.16 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (2 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 20 минут, после чего реакционную массу упаривали при пониженном давлении досуха. Твердый продукт промывали гексаном (2 мл), кристаллизовали из смеси  $CH_2Cl_2$ :гексан (4 мл, 3:1 об.) и сушили на воздухе.

**2a.** Выход 48 мг (98%). Белый порошок. Рассчитано для  $C_7H_4NCl_2Au$ : C, 22.72; H, 1.09; N, 3.79; найдено: C, 22.93; H, 1.11; N, 3.68. Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_7H_4NCl_2AuNa^+$  391.9284, найдено  $[M + Na]^+$  391.9289. ИК (KBr, избранные полосы,  $cm^{-1}$ ):

2236  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.50–7.56 (м, 4H).  $^{13}\text{C}$ [24] ЯМР (125.73 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 122.90 ( $\text{C}_{\text{isocyanide}}$ ), 128.17 ( $\text{C}^3$  и  $\text{C}^5$ ), 130.52 ( $\text{C}^2$  и  $\text{C}^6$ ), 138.27 ( $\text{C}^4$ ). Сигнал атома  $\text{C}^1$  зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

**2b.** Выход 47 мг (97%). Белый порошок. Рассчитано для  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NBrClAu}$ : С, 20.29; Н, 0.97; N, 3.38; найдено: С, 20.64; Н, 1.12; N, 3.22. Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NAuBrClNa}^+$  435.8779, найдено  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  435.8778. ИК (KBr, избранные полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2225  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.44 (д, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Гц), 7.66–7.70 (м, 2H).  $^{13}\text{C}$ [24] ЯМР (125.73 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 126.43 ( $\text{C}^4$ ), 128.23 ( $\text{C}^3$  и  $\text{C}^5$ ), 133.51 ( $\text{C}^2$  и  $\text{C}^6$ ). Сигналы атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}_{\text{isocyanide}}$  зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

**2c.** 48 мг (93%). Светло-желтый порошок. Рассчитано для  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NClAu}$ : С, 18.22; Н, 0.87; N, 3.04; найдено: С, 18.83; Н, 0.90; N, 2.95. Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NAuClNa}^+$  483.8640, найдено  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  483.8640. ИК (KBr, избранные полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2225  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.27–7.31 (м, 2H), 7.89–7.93 (м, 2H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100.61 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\delta$ ): 98.24 ( $\text{C}^4$ ), 128.77 ( $\text{C}^3$  и  $\text{C}^5$ ), 139.36 ( $\text{C}^2$  и  $\text{C}^6$ ). Сигналы атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}_{\text{isocyanide}}$  зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

**Синтез комплексов 3a–c.** К раствору  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  (50 мг, 0.16 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл) добавили раствор  $\text{KPF}_6$  (0.50 ммоль, 90 мг) в  $\text{MeOH}$  (2 мл) и далее по каплям добавили раствор  $\text{CNR}$  (0.32 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 30 минут, после чего осадок отделили декантацией и декантат фильтровали через заполненный целитом стеклянный пористый фильтр. Фильтрат упаривали на ротонном испарителе досуха; твердый продукт кристаллизовали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :гексан (4 мл, 3:1 об.).

**3a.** Выход 41 мг (81%). Светло-желтый порошок. Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{PAu}$ : С, 27.25; Н, 1.31; N, 4.54; найдено: С, 27.33; Н, 1.45; N, 4.48. Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuCl}_2^+$  470.9725, найдено  $[\text{M}]^+$  470.9719. ИК (KBr, избранные полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2238  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.37–7.41 (м, 4H), 7.43–7.47 (м, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (125.73 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 124.49 ( $\text{C}^3$  и  $\text{C}^5$ ), 129.51 ( $\text{C}^2$  и  $\text{C}^6$ ), 133.86 ( $\text{C}^4$ ). Сигналы атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}_{\text{isocyanide}}$  зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

**3b.** 42 мг (83%). Белый порошок. Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{F}_6\text{PAu}$ : С, 23.82; Н, 1.14; N, 3.97; найдено: С, 24.04; Н, 1.12; N, 3.91. Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuBr}_2^+$  558.8720, найдено  $[\text{M}]^+$  558.8718. ИК (KBr, избранные полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2231  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.38 (д, 4H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Гц), 7.54 (д, 4H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Гц).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

ЯМР (125.73 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ) 124.71 (C<sup>3</sup> и C<sup>5</sup>), 132.50 (C<sup>2</sup> и C<sup>6</sup>). Сигналы атомов C<sup>1</sup>, C<sup>4</sup> и C<sub>isocyanide</sub> зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

**3c.** 35 мг (70%). Светло-желтый порошок. Рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>F<sub>6</sub>I<sub>2</sub>PAu: C, 21.02; H, 1.01; N, 3.50; найдено: C, 20.86; H, 0.91; N, 2.91. Масс-спектр, *m/z*: вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub><sup>+</sup> 654.8442, найдено [M]<sup>+</sup> 654.8442. ИК (KBr, избранные полосы, см<sup>-1</sup>): 2224 ν(C≡N). <sup>1</sup>H ЯМР (400.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.33 (д, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Гц), 7.74 (д, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Гц). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (125.73 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ): 125.34 (C<sup>3</sup> и C<sup>5</sup>), 138.69 (C<sup>2</sup> и C<sup>6</sup>). Сигналы атомов C<sup>1</sup>, C<sup>4</sup> и C<sub>isocyanide</sub> зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

Монокристаллы соединений **2a–c** получены медленным упариванием растворителя из раствора комплексов в дихлорметане. Рентгеноструктурный анализ **2a** (CCDC 2253450), **2b** (CCDC 2253447) и **2c** (CCDC 2253448) выполняли на дифрактометре Xcalibur, Eos. Измерения проводили при 100 К с использованием монохроматического Cu(Kα)-излучения (λ = 1.54184 нм). Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [39] встроенной в комплекс OLEX2 [40]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [41]. Атомы водорода уточнены в расчётных позициях. Структуры размещены в Кембриджской базе структурных данных, дополнительные кристаллографические данные могут быть получены бесплатно на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллоструктурные данные:

**2a** C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>AuCl<sub>2</sub>N, M = 369.98, сингония моноклиная, пространственная группа P2<sub>1</sub>/m, a = 4.9552(2) Å, b = 7.4712(2) Å, c = 11.4845(3) Å, β = 94.729(2)°, V = 423.72(2) Å<sup>3</sup>, Z = 2, d<sub>calc</sub> = 2.900 г/см<sup>3</sup>, μ = 37.848 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.21 × 0.15 × 0.14 мм<sup>3</sup>, всего отражений 3196, независимых отражений с I > 2σ(I) 817 (R<sub>int</sub> = 0.0508), R<sub>1</sub>(|F<sub>o</sub>| ≥ 4σF)/R<sub>1</sub> (все данные) 0.0369/0.0983, wR<sub>2</sub>(|F<sub>o</sub>| ≥ 4σF)/wR<sub>2</sub> (все данные) 0.0375/0.0992, ρ<sub>min</sub>/ρ<sub>max</sub> = 2.81/-2.02 e/Å<sup>3</sup>.

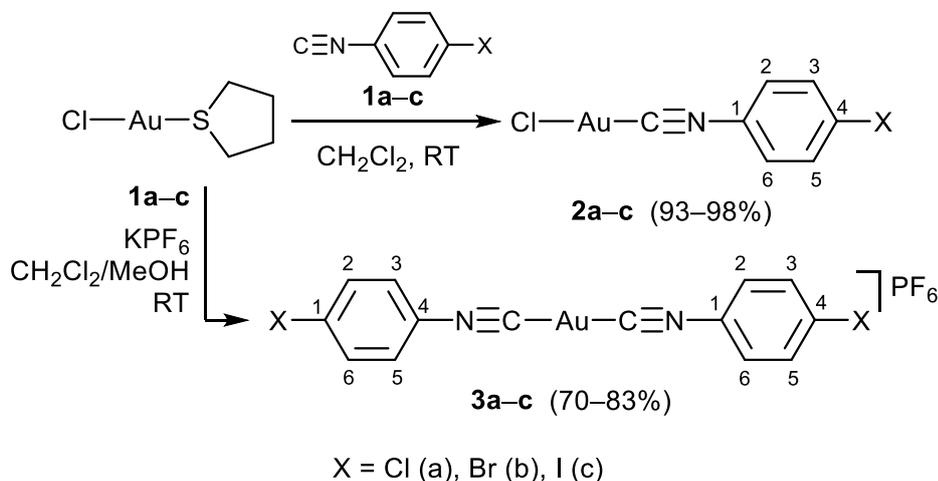
**2b** C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>AuBrClN, M = 414.44, сингония моноклиная, пространственная группа P2<sub>1</sub>/c, a = 8.8202(2) Å, b = 11.6797(4) Å, c = 15.6346(5) Å, β = 94.573(3)°, V = 865.63(6) Å<sup>3</sup>, Z = 4, d<sub>calc</sub> = 3.180 г/см<sup>3</sup>, μ = 39.622 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.12 × 0.08 × 0.05 мм<sup>3</sup>, всего отражений 7182, независимых отражений с I > 2σ(I) 1514 (R<sub>int</sub> = 0.0741), R<sub>1</sub>(|F<sub>o</sub>| ≥ 4σF)/R<sub>1</sub> (все данные) 0.0349/0.0909, wR<sub>2</sub>(|F<sub>o</sub>| ≥ 4σF)/wR<sub>2</sub> (все данные) 0.0382/0.0934, ρ<sub>min</sub>/ρ<sub>max</sub> = 1.10/-1.76 e/Å<sup>3</sup>.

**2c** C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>AuClIN, M = 461.43, сингония моноклиная, пространственная группа P2<sub>1</sub>/c, a = 4.0864(2) Å, 16.1494(5) Å, 13.8148(4) Å, β = 96.679(3)°, V = 905.49(6) Å<sup>3</sup>, Z = 4, d<sub>calc</sub> =

3.385 г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 59.479$  мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.09 × 0.05 × 0.03 мм<sup>3</sup>, всего отражений 7073, независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  1590 ( $R_{\text{int}} = 0.0588$ ),  $R_1(|F_o| \geq 4\sigma F)/R_1$  (все данные) 0.0317/0.0811,  $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma F)/wR_2$  (все данные) 0.0346/ 0.0829,  $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.62/-1.34$  е/Å<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез **2a–c** проводили взаимодействием прекурсора [AuCl(tht)] (**1**, tht – тетрагидротиофен) со стехиометрическим количеством соответствующего изоцианида в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре; после перекристаллизации выход целевых соединений составил 93–98% (Рисунок 1). Комплексы **3a–c** получены взаимодействием **1** с двумя эквивалентами изоцианида в присутствии четырех эквивалентов KPF<sub>6</sub> (выход 70–83%).



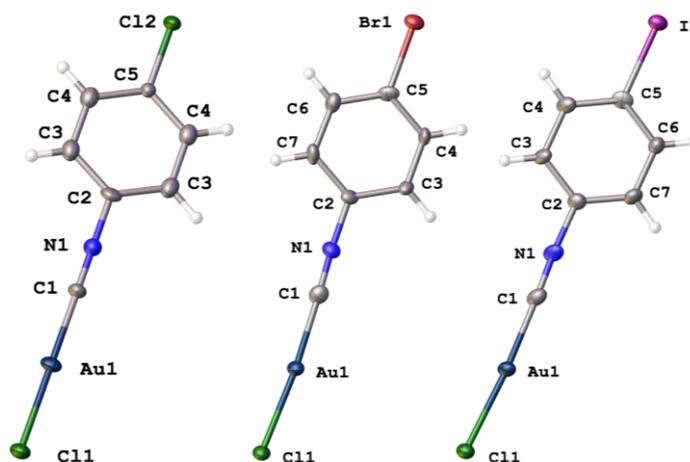
**Рис. 1.** Схема синтеза **2a–c** и **3a–c**.

Соединения выделены в виде бесцветных (**2a–b**, **3b**) или светло-желтых (**2c**, **3a,c**) мелкокристаллических порошков и идентифицированы с помощью элементного анализа ЭРИМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. Структура **2a–c** в твердой фазе также дополнительно подтверждена методом монокристалльного РСА. Соединение **2c** ранее было получено в качестве промежуточного соединения [42, 43], однако его кристаллическая структура не изучалась; соединения **2a,b** и ранее не описаны.

Масс-спектры **2a–c** и **3a–c** содержат пики, соответствующие ионам [M+Na]<sup>+</sup> (**2a–c**) и [M–PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (**3a–c**); пики имеют характерное изотопное распределение, однозначно указывающее на содержание атомов галогенов в ионах, соответствующее предположенной структуре. В ИК-спектрах **2a–c** и **3a–c** наблюдается одна интенсивная полоса поглощения в области 2214–2238 см<sup>-1</sup> валентных колебаний связи C≡N. Максимум полос поглощения

$\nu(\text{CN})$  в спектрах **2a–c** и **3a–c** сдвинуты в сторону больших частот на 90–112  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению со спектрами не координированных изоцианидов ( $\nu(\text{CN})$  в CNR 2125–2228  $\text{cm}^{-1}$  [44]), что указывает на произошедшее при координации увеличение электрофильного характера изоцианидного атома углерода, характерное в случае комплексов поздних переходных металлов [45]. Во всех случаях, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  содержат один набор сигналов, что свидетельствует о существовании данных комплексов в растворе только в одной форме. Координация изоцианида к атому золота сопровождается резким изменением химического сдвига конечного углеродного атома в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  в область более низких частот ( $\delta_{\text{C}}$  в CNR 165–169 м.д.,  $\delta_{\text{C}}$  в **2a** 122.9 м.д.), что характерно и в случае других подобных изоцианидных комплексов [46].

Молекулярные структуры **2a–c** подтверждены методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа (рисунки 2–4). Значения наиболее важных длин связей и валентных углов приведены в **таблице 1**.



**Рис. 2.** Структуры комплексов **2a** (слева), **2b** (в центре) и **2c** (справа) по данным РСА со схемой нумерации атомов.

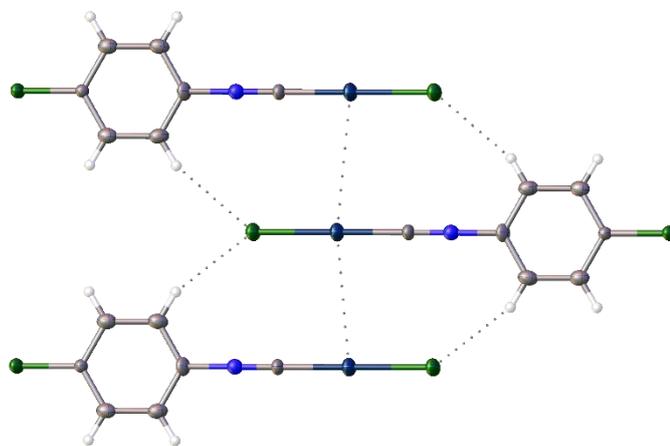
**Таблица 1.** Избранные длины связей ( $\text{\AA}$ ) и валентные углы (deg) для **2a–c**.

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>
Длины связей ( $\text{\AA}$ )			
Au1–C11	2.259(3)	2.267(2)	2.2611(17)
Au1–C1	1.918(10)	1.923(9)	1.920(8)
C1–N1	1.150(14)	1.150(12)	1.163(11)
N1–C2	1.403(13)	1.392(10)	1.392(10)
Валентные углы (deg)			
C11–Au1–C1	179.7(3)	175.2(3)	175.7(2)

Au1–C1–N1	177.7(9)	178.4(8)	178.0(8)
C1–N1–C2	179.9(10)	176.5(8)	176.3(8)

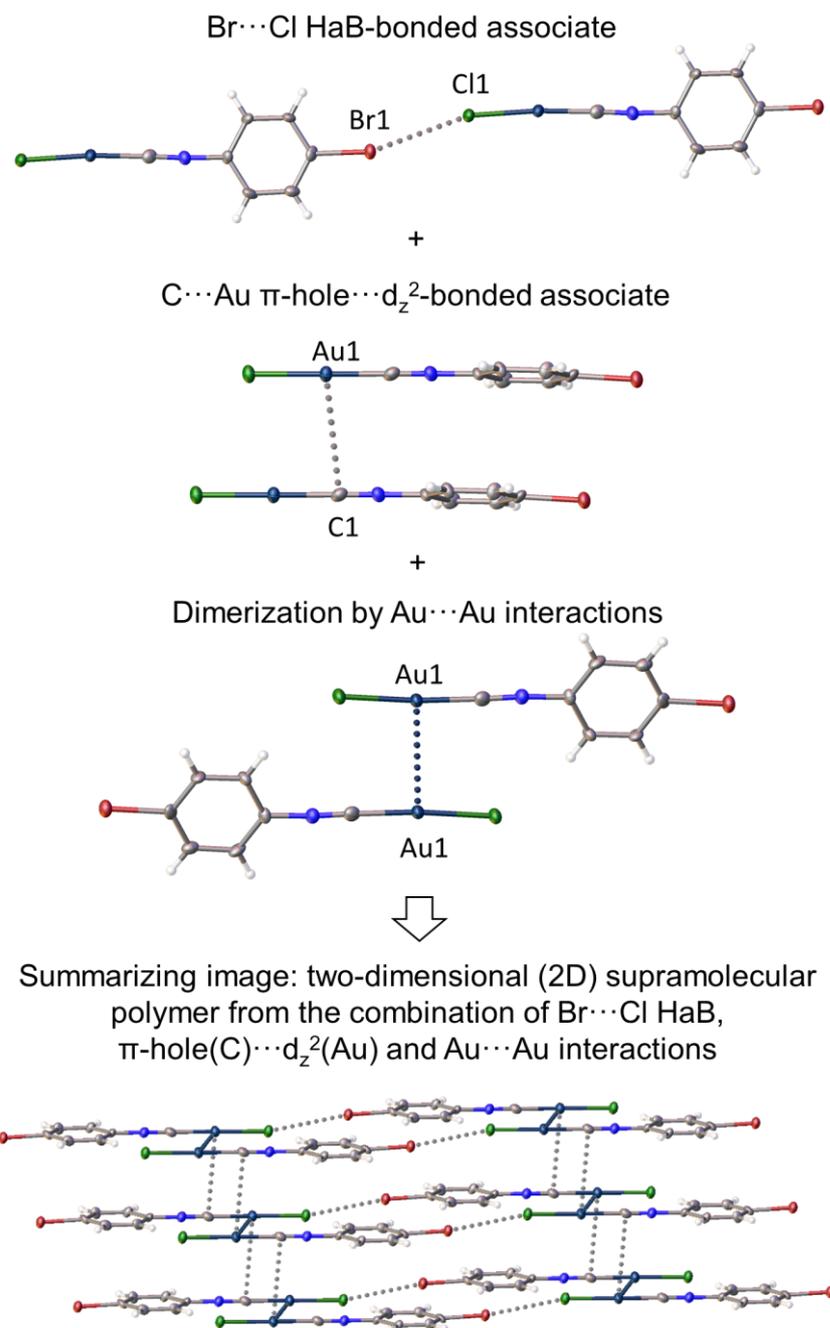
Металлоцентр в **2a–c** имеют линейную геометрию лигандного окружения и связан с атомами углерода хлора (угол Cl–Au–C равен 178°). Расстояние Au–C составляет 1.918(10)- 1.923(9) Å, что характерно для изоцианидных комплексов [47]. Фрагменты Au–C–N–C практически линейные, в изоцианидных фрагментах CN тройные связи имеют длины сходные с длинами аналогичных связей в других изоцианидных комплексах.

В структуре соединения **2a** расстояния между атомами золота составляет 3.8411(19) Å, что больше удвоенного значения вандерваальсового радиуса золота, предложенного Бонди ( $2R_{vdw}(Au) = 3.32 \text{ Å}$  [48],  $r_{Au,Au} = d(Au \cdots Au)/2R_{vdw}(Au) = 1.16$ ). В то же время, **2a** расстояния между атомами золота меньше удвоенного значения вандерваальсового радиуса золота, предложенного Алварез ( $2R_{vdw}(Au) = 4.64 \text{ Å}$  [49],  $r_{Au,Au} = 0.76$ ). Таким образом в структуре **2a** скорее всего присутствуют слабые ауофильные взаимодействия, однако сделать однозначное заключение можно только на основании квантово-химических расчетов. Также в структуре **2a** наблюдается слабые водородные связи между атомом водорода арильного фрагмента и хлоридным лигандом ( $d(C3-H \cdots Cl) = 2.833 \text{ Å}$ ) (рис. 3).



**Рис. 3.** Межмолекулярные взаимодействия в **2a**.

Кристаллы соединений **2b** и **2c** оказались изоструктурными, являясь примером изоморфизма Br/I [24]. В них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно (а) галогенные связи C–X $\cdots$ Cl–Au, (б) « $\pi$ -дырка»(C<sub>CNR</sub>) $\cdots$   $d_{z^2}$ (Au) взаимодействия и (в) Au $\cdots$ Au ауофильные взаимодействия (рисунок 4).



**Рис. 4.** Двумерная (2D) супрамолекулярная архитектура **2b**, образующаяся в результате комбинации нековалентных взаимодействий. Кристалле **2c** имеет аналогичные нековалентные взаимодействия.

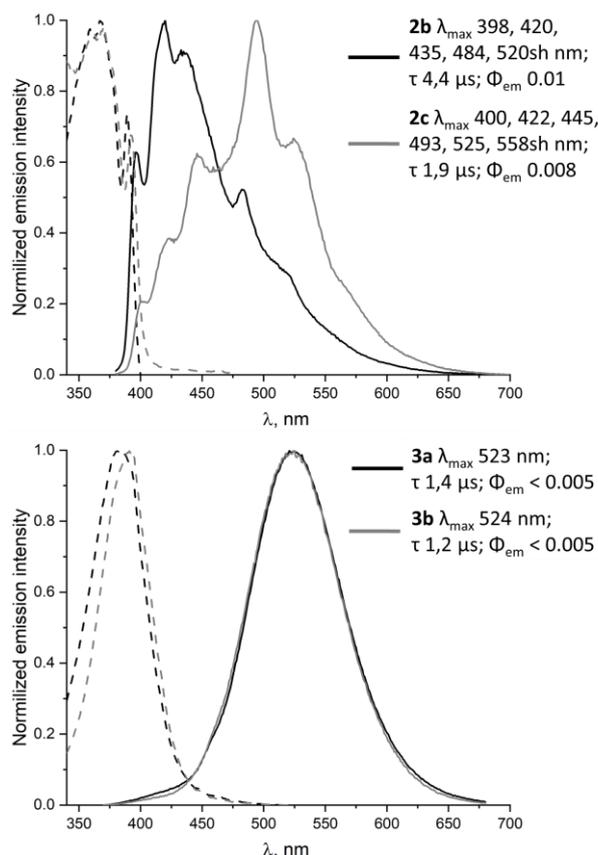
Длина контактов C–X···Cl–Au (X = Br, I) между атомом галогена – заместителем в фенильном кольце и хлоридным лигандом ( $d(\text{Br}1\cdots\text{Cl}1) = 3.48712(12) \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Br,Cl}} = 0.97$  для **3b**,  $d(\text{I}1\cdots\text{Cl}1) = 3.53555(9) \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{I,Cl}} = 0.96$  **3c**) для меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и  $\angle(\text{C}–\text{X}\cdots\text{Cl})$  близок к  $180^\circ$  ( $158.1(2)^\circ$  для **3b**,  $157.4628(9)^\circ$  для **3c**) что соответствуют геометрическим критериям IUPAC для галогенной связи [50]; атом галогена

X является донором галогенной связи, а хлоридный лиганд – нуклеофильным партнером – акцептором галогенной связи. Протяженные цепи C–X…Cl–Au галогенных связей формируют 1D супрамолекулярный полимер. Отметим, что ранее образование супрамолекулярных 1D и 2D полимеров за счет галогенных связей было описано для комплексов палладия(II) и платины(II) с галогензамещёнными арилизоцианидами  $[MX^1_2(CNC_6H_4-4-X^2)_2]$  (M = Pd, Pt; X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> = Cl, Br, I) [35, 37]. Отсутствие галогенных связей в структуре **2a** и их наличие в структурах **2b–c** вероятно связано с увеличением поляризуемости атома галогена в составе изоцианида в ряду 4-хлорфенизоцианид – 4-бромфенизоцианид – 4-йодфенизоцианид, и, как следствие, со способностью образовывать межмолекулярные связи галогенные связи [51].

Между 1D слоями идентифицированы короткие контакты C1…Au1, которые можно интерпретировать как «π-дырка»(C1<sub>CNR</sub>)…*d*<sub>z<sup>2</sup></sub>(Au1) взаимодействия между *d*<sub>z<sup>2</sup></sub>-орбиталью золота и «π-дыркой» изоцианидного фрагмента [52, 53] (*d*(C1…Au1) = 3.530–3.618 Å меньше суммы вандерваальсовых радиусов по Алварезу (*R*<sub>vdw</sub>(N) + *R*<sub>vdw</sub>(Au) = 3.98 Å, *r*<sub>N,Au</sub> = 0.88). В супрамолекулярном димере расстояние Au1…Au1 между двумя соседними молекулами комплекса меньше удвоенного значения вандерваальсового радиуса золота, предложенного Бонди (3.2659(6) Å и 3.2793(8) Å для **3b** для **3c**, соответственно, *r*<sub>Au,Au</sub> = 0.98), что позволяет отнести контакт Au1…Au1 к аурофильному взаимодействию.<sup>29, 41-43</sup> Комбинация идентифицированных взаимодействий в структурах **3b** для **3c** приводит к двухслойному 2D супрамолекулярному полимеру (рисунок 4).

При УФ-облучении (360 нм) кристаллы соединений **2b,c** и **3a,b** при комнатной температуре проявляют визуально-детектируемую люминесценцию (рис 5). Соединения **2a** и **3c** люминесценцию не проявляют, как и растворы всех изученных соединений в дихлорметане. Большой стоксовский сдвиг и время жизни возбужденного состояния в микросекундном диапазоне свидетельствуют о триплетной природе люминесценции этих комплексов, то есть фосфоресценции. Основываясь на литературных данных по люминесценции изоцианидных комплексов золота(I) [54-60], можно заключить, что в **2b,c** орбитали изоцианида вносят существенный вклад в излучательное возбуждённое состояние и эмиссия связана с внутрелигандными <sup>3</sup>IL (CNR) переходами с участием <sup>3</sup>MLCT переходов. Неструктурированный спектр люминесценции для бисизоцианидных комплексов **3a,b**, вероятно, связан с эксимерным излучением, образующимся за счет присутствующих в твёрдой фазе аурофильных и/или π-π взаимодействий [55, 59, 61]. Продолжительное измельчение кристаллов **2a–c** и **3a–c** в ступке не приводит к видимому

изменению окраски образца и цвета фотолюминесценции, что указывает на отсутствие механолюминесцентных свойств.



**Рис. 5.** Нормализованные спектры возбуждения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) для кристаллических образцов **2b,c** и **3a,b** при 298 К.

Таким образом, в работе изучена серия моноизоцианидных  $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})]$  и бисизоцианидных  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})_2](\text{PF}_6)$  комплексов золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами. Кристаллы  $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})]$  (**2b**) и  $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-I})]$  (**2c**) оказались изоструктурными, являясь примером Вт/І изоморфизма; в них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно (а) галогенные связи  $\text{C-X}\cdots\text{Cl-Au}$ , (б)  $\pi$ -дырка»( $\text{C}_{\text{N}R}$ ) $\cdots d_{z^2}(\text{Au})$  взаимодействия и (в)  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  ауروفильные взаимодействия, совместное действие которых приводит к двухслойному 2D супрамолекулярному полимеру. Кристаллы **2b,c** и **3a,b** фосфоресцируют при комнатной температуре; соединения **2a** и **3c** люминесцентными свойствами не обладают; механическое измельчение порошков **2a-c** и **3a-c** не приводит к изменению их фотофизических свойств.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проведена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Образовательный центр по направлению химия», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», а также «Криогенный отдел» и «Вычислительный центр». Авторы выражают благодарность Кетовой А. С. за проведение тестовых экспериментов на начальных этапах работы. Авторы признательны Ю. Р. Шакировой за ценные замечания и продуктивные дискуссии.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (21-73-10083).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yam, V.W.W. and A.S.Y. Law // Coord. Chem. Rev., 2020. 414: p. 213298.*
2. *Seifert, T.P., et al. // Nanoscale, 2020. 12(39): p. 20065-20088.*
3. *Kinzhalov, M.A., E.V. Grachova, and K.V. Luzyanin // Inorg. Chem. Front., 2022. 9: p. 417-439.*
4. *Pazderski, L. and P.A. Abramov // Inorganics, 2023. 11(3): p. 100.*
5. *Wing-Wah Yam, V. and E. Chung-Chin Cheng, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Gold. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. 269-309.*
6. *Yam, V.W.-W., V.K.-M. Au, and S.Y.-L. Leung // Chem. Rev., 2015. 115(15): p. 7589-7728.*
7. *Tang, M.-C., M.-Y. Chan, and V.W.-W. Yam // Chem. Rev., 2021. 121(13): p. 7249-7279.*
8. *Tang, M.-C., et al. // Top. Curr. Chem., 2016. 374(4): p. 46.*
9. *Shmelev, N.Y., et al. // Dalton Trans., 2021. 50(36): p. 12448-12456.*
10. *Lin, Y., et al. // Dyes Pigm., 2013. 99(3): p. 995-1003.*
11. *Lu, T., et al. // Dyes Pigm., 2021. 186: p. 108964.*
12. *Au, V.K.-M., D. Wu, and V.W.-W. Yam // J. Am. Chem. Soc., 2015. 137(14): p. 4654-4657.*
13. *Shmelev, N.Y., et al. // Cryst. Growth Des., 2022. 22(6): p. 3882-3895.*
14. *Chan, M.H.-Y. and V.W.-W. Yam // J. Am. Chem. Soc., 2022. 144(50): p. 22805-22825.*
15. *Girish, Y.R., K. Prashantha, and K. Byrappa // Emerg. Mater., 2021. 4(3): p. 673-724.*
16. *Pykkö, P. // Chem. Rev., 1997. 97(3): p. 597-636.*
17. *Dyadchenko, V.P., et al. // Russ. Chem. Bull., 2010. 59(3): p. 539-543.*
18. *Fujisawa, K., et al. // J. Mater. Chem. C., 2013. 1(34): p. 5359-5366.*
19. *Mathieson, T., A. Schier, and H. Schmidbaur // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001(8): p. 1196-1200.*
20. *Seki, T., et al. // Chem. Eur. J., 2016. 22(6): p. 1968-1978.*
21. *Bonati, F. and G. Minghetti // Chem. Inf.-Dienst . 1973. 4(41): p. no-no.*

22. Eggleston, D.S., et al. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1986. 42(1): p. 36-38.
23. Irwin, M.J., et al. // *Organometallics*, 1996. 15(1): p. 51-57.
24. Lentz, D. and S. Willemssen // *J. Organomet. Chem.*, 2000. 612(1): p. 96-105.
25. Liao, R.-Y., et al. // *Z. fur Naturforsch. - B J. Chem. Sci.*, 2002. 57(8): p. 881-889.
26. Schneider, W., et al. // *Z. fur Naturforsch. - B J. Chem. Sci.*, 1996. 51(6): p. 790-800.
27. White-Morris, R.L., et al. // *Inorg. Chem.*, 2003. 42(21): p. 6741-6748.
28. White-Morris, R.L., et al. // *Inorg. Chem.*, 2003. 42(10): p. 3237-3244.
29. Schmidbaur, H. and A. Schier // *Chem. Soc. Rev.*, 2008. 37(9): p. 1931-1951.
30. Wang, C. and Z. Li // *Mater. Chem. Front.*, 2017. 1(11): p. 2174-2194.
31. Varughese, S. // *J. Mater. Chem. C*, 2014. 2(18): p. 3499-3516.
32. Sokolova, E.V., et al. // *ACS Omega*, 2022. 7(38): p. 34454-34462.
33. Wang, W., Y. Zhang, and W.J. Jin // *Coord. Chem. Rev.*, 2020. 404: p. 213107.
34. Koshevoy, I.O., M. Krause, and A. Klein // *Coord. Chem. Rev.*, 2020. 405: p. 213094.
35. Kinzhalov, M.A., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018. 57(39): p. 12785-12789.
36. Kashina, M.V., et al. // *Chem. Asian J.*, 2019. 14: p. 3915-3920.
37. Kryukova, M.A., et al. // *Chem. Eur. J.*, 2019. 25: p. 13671-13675.
38. Kashina, M.V., D.M. Ivanov, and M.A. Kinzhalov // *Crystals*, 2021. 11(7): p. 799.
39. Hubschle, C.B., G.M. Sheldrick, and B. Dittrich // *J. Appl. Crystallogr.*, 2011. 44(6): p. 1281-1284.
40. Dolomanov, O.V., et al. // *J. Appl. Crystallogr.*, 2009. 42(2): p. 339-341.
41. *CrysAlis, P.* // Yarnton, England, 2009.
42. Seki, T., Y. Takamatsu, and H. Ito // *J. Am. Chem. Soc.*, 2016. 138(19): p. 6252-6260.
43. Wang, M.-J., et al. // *Cryst. Growth Des.*, 2019. 19(2): p. 538-542.
44. Stephany, R.W., M.J.A. de Bie, and W. Drenth // *Org. Magn. Reson.*, 1974. 6(1): p. 45-47.
45. Kinzhalov, M.A. and V.P. Boyarskii // *Russ J Gen Chem*, 2015. 85(10): p. 2313-2333.
46. Anisimova, T.B., et al. // *New J. Chem.*, 2017. 41(9): p. 3246-3250.
47. Eggleston, D.S., et al. // *Acta Crystallogr. C*, 1986. 42(1): p. 36-38.
48. Bondi, A. // *J. Phys. Chem.*, 1964. 68(3): p. 441-451.
49. Alvarez, S. // *Dalton Trans.*, 2013. 42(24): p. 8617-8636.
50. Novikov, A.S., et al. // *CrystEngComm*, 2017. 19(18): p. 2517-2525.
51. Ivanov, D.M., et al. // *Cryst. Growth Des.*, 2017. 17: p. 1353-1362.
52. Katkova, S.A., et al. // *Chem. Eur. J.*, 2019. 25: p. 8590-8598.
53. Katkova, S.A., et al. // *J. Mol. Struct.*, 2022. 1253: p. 132230.
54. Carlos Lima, J. and L. Rodríguez // *Chem. Soc. Rev.*, 2011. 40(11): p. 5442-5456.
55. Coco, S., et al. // *Dalton Trans.*, 2008(48): p. 6894-6900.
56. Dong, Y.-B., et al. // *Dyes Pigm.*, 2018. 150: p. 315-322.
57. Irwin, M.J., J.J. Vittal, and R.J. Puddephatt // *Organometallics*, 1997. 16(15): p. 3541-3547.
58. Seki, T., et al. // *Chem. Europ. J.*, 2020. 26(3): p. 735-744.
59. Xiao, H., K.-K. Cheung, and C.-M. Che // *Dalton Trans.*, 1996(18): p. 3699-3703.
60. Yam, V.W.-W. and E.C.-C. Cheng // *Chem. Soc. Rev.*, 2008. 37(9): p. 1806-1813.
61. Shakirova, J.R., et al. // *Dalton Trans.*, 2017. 46(8): p. 2516-2523.