

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

© 2024 г. Г. А. Гаврилов¹, К. Н. Давлетбаева¹, М. А. Кинжалов^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: m.kinzhlov@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Серия моноизоцианидных $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})]$ ($X = \text{Cl}$ (**IIa**), Br (**IIb**), I (**IIc**) и бис-изоцианидных $[\text{Au}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})_2](\text{PF}_6)$ ($X = \text{Cl}$ (**IIIa**), Br (**IIIb**), I (**IIIc**)) комплексов золота(I) синтезирована взаимодействием $[\text{AuCl}(\text{Tht})]$ ($\text{Tht} =$ тетрагидротиофен) и соответствующего изоцианида. Молекулярное строение **IIa** – **IIc** установлено с помощью РСА (CCDC № 2253450 (**IIa**), 2253447 (**IIb**), 2253448 (**IIc**)). Кристаллы **IIb** и **IIc** изоструктурны; в них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно галогенные связи $\text{C} - \text{X} \cdots \text{Cl} - \text{Au}$, взаимодействия “π-дырка” ($\text{C}_{\text{CNR}} \cdots d_{z^2}(\text{Au})$) и ауофильные взаимодействия $\text{Au} \cdots \text{Au}$, совместное действие которых приводит к двухслойному 2D-супрамолекулярному полимеру. Кристаллы **IIb**, **IIc** и **IIIa**, **IIIb** фосфоресцируют при комнатной температуре; соединения **IIa** и **IIIc** люминесцентными свойствами не обладают; механическое измельчение порошков **IIa** – **IIc** и **IIIa** – **IIIc** не приводит к изменению их фотофизических свойств.

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

DOI: 10.31857/S0132344X24010079 EDN: OSGWNJ

Координационные соединения золота требуются 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 хемосенсоров 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 ауофильные взаимодействия $\text{Au} \cdots \text{Au}$, которые являются частным случаем нековалентных взаимодействий металл – металл [14–16].

В последнее десятилетие 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 $\text{Au} \cdots \text{Au}$, 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 не-

скольких 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 фенилизоцианидами $[M(X^M)_2(CNC_6H_4-4-X)L]$ ($M = Pd, Pt$; $X^M = Br, I$; $X = Cl, Br, I$; $L = CNC_6H_4-4-X, PPh_3$) [35–37]. В серии экспериментальных и теоретических исследований нами показано, что ковалентносвязанные атомы галогенов в составе 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 $[AuCl(CNC_6H_4-4-X)]$ ($X = Cl$ **IIa**, Br **IIb**, I **IIc**) и бис-изоцианидных $[Au(CN_6H_4-4-X)_2](PF_6)$ ($X = Cl$ **IIIa**, Br **IIIb**, I **IIIc**) 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

В работе использовали коммерческие исходные вещества и растворители (фирма Aldrich) без дополнительной очистки. Элементный анализ (C, H, N) проводили на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ. Масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением (ЭРИМС). Растворитель – метанол. Значения m/z приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. Инфракрасные спектры записывали на спектрометре Shimadzu FTIR8400S ($4000-400\text{ см}^{-1}$, образцы таблетировали с KBr). Спектры ЯМР 1H и $^{13}C\{^1H\}$ регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ (рабочая частота 400.13 МГц (1H), 100.61 МГц (^{13}C)) при комнатной температуре, растворитель – $CDCl_3$.

Синтез комплексов IIa–IIc. К раствору $[AuCl(Tht)]$ (I) (50 мг, 0.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) по каплям добавляли раствор изоцианида (CNR) (0.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин, 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.

IIa. Выход – 48 мг (98%). Белый порошок.

Найдено, %: C 22.93; H 1.11; N 3.68.

Для $C_7H_4NCl_2Au$

вычислено, %: C 22.72; H 1.09; N 3.79.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_7H_4NCl_2AuNa^+$ 391.9284, найдено $[M + Na]^+$ 391.9289. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2236 $\nu(C\equiv N)$. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ): 7.50–7.56 (м., 4H). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (125.73 МГц, $CDCl_3$): 122.90 (C_{CNR}), 128.17 (C^3 и C^5), 130.52 (C^2 и C^6), 138.27 (C^4). Сигнал атома C^1 зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

IIb. Выход – 47 мг (97%). Белый порошок.

Найдено, %: C 20.64; H 1.12; N 3.22.

Для $C_7H_4NClBrAu$

вычислено, %: C 20.29; H 0.97; N 3.38.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_7H_4NAuBrClNa^+$ 435.8779, найдено $[M + Na]^+$ 435.8778. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2225 $\nu(C\equiv N)$. 1H ЯМР (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 7.44 (д, 2H, $^3J_{H,H} = 8.7\text{ Гц}$), 7.66–7.70 (м, 2H).

ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 126.43 (C^4), 128.23 (C^3 и C^5), 133.51 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 и C_{CNR} зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

Ис. Выход – 48 мг (93%). Светло-желтый порошок.

Найдено, %: C 18.83; H 0.90; N 2.95.

Для $\text{C}_7\text{H}_4\text{NClAu}$

вычислено, %: C 18.22; H 0.87; N 3.04.

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; ν , cm^{-1}): 2225 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.27–7.31 (м, 2H), 7.89–7.93 (м, 2H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (100.61 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{CH}_2\text{Br}_2$, δ): 98.24 (C^4), 128.77 (C^3 и C^5), 139.36 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 и C_{CNR} зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

Синтез комплексов IIIa – IIIc. К раствору $[\text{AuCl}(\text{Tht})]$ (I) (50 мг, 0.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) добавляли раствор KPF_6 (0.50 ммоль, 90 мг) в MeOH (2 мл) и далее по каплям добавили раствор CNR (0.32 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 30 мин., после чего осадок отделяли декантацией и декантат фильтровали через заполненный целитом стеклянный пористый фильтр. Фильтрат упаривали на ротонном испарителе досуха; твердый продукт кристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 -гексан (4 мл, 3 : 1 об.).

IIIa. Выход – 41 мг (81%). Светло-желтый порошок.

Найдено, %: C 27.33; H 1.45; N 4.48.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{PAu}$

вычислено, %: C 27.25; H 1.31; N 4.54.

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; ν , cm^{-1}): 2238 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.37–7.41 (м, 4H), 7.43–7.47 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 124.49 (C^3 и C^5), 129.51 (C^2 и C^6), 133.86 (C^4). Сигналы атомов C^1 и C_{CNR} зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

IIIb. Выход – 42 мг (83%). Белый порошок.

Найдено, %: C 24.04; H 1.12; N 3.91.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_6\text{PBr}_2\text{Au}$

вычислено, %: C 23.82; H 1.14; N 3.97.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuBr}^+$ 558.8720, найдено $[\text{M}]^+$ 558.8718. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2231 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 7.38 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Гц), 7.54 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Гц). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 124.71 (C^3 и C^5), 132.50 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 , C^4 и $\text{C}_{\text{isocyanide}}$ зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

IIIc. Выход – 35 мг (70%). Светло-желтый порошок.

Найдено, %: C 20.86; H 0.91; N 2.91.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_6\text{PI}_2\text{Au}$

вычислено, %: C 21.02; H 1.01; N 3.50.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuI}_2^+$ 654.8442, найдено $[\text{M}]^+$ 654.8442. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2224 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.33 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Гц), 7.74 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Гц). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 125.34 (C^3 и C^5), 138.69 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 , C^4 и $\text{C}_{\text{isocyanide}}$ зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

Монокристаллы соединений IIIa – IIIc получали медленным упариванием растворителя из раствора комплексов в дихлорметане.

РСА IIIa, IIIb и IIIc проведен на дифрактометре Xcalibur, Eos (монокроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) при 100 К. 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 расчетных позициях.

Структуры размещены в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 2253450 (IIIa), 2253447 (IIIb) и 2253448 (IIIc)); дополнительные кристаллографические данные могут быть получены на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

IIIa. $\text{C}_7\text{H}_4\text{NCl}_2\text{Au}$, $M = 369.98$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/m$, $a = 4.9552(2)$, $b = 7.4712(2)$, $c = 11.4845(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.729(2)^\circ$, $V = 423.72(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 2.900 \text{ г/см}^3$, $\mu = 37.848 \text{ мм}^{-1}$, размер кристалла $0.21 \times 0.15 \times 0.14 \text{ мм}^3$, всего отражений 3196, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 817 ($R_{\text{int}} = 0.0508$),

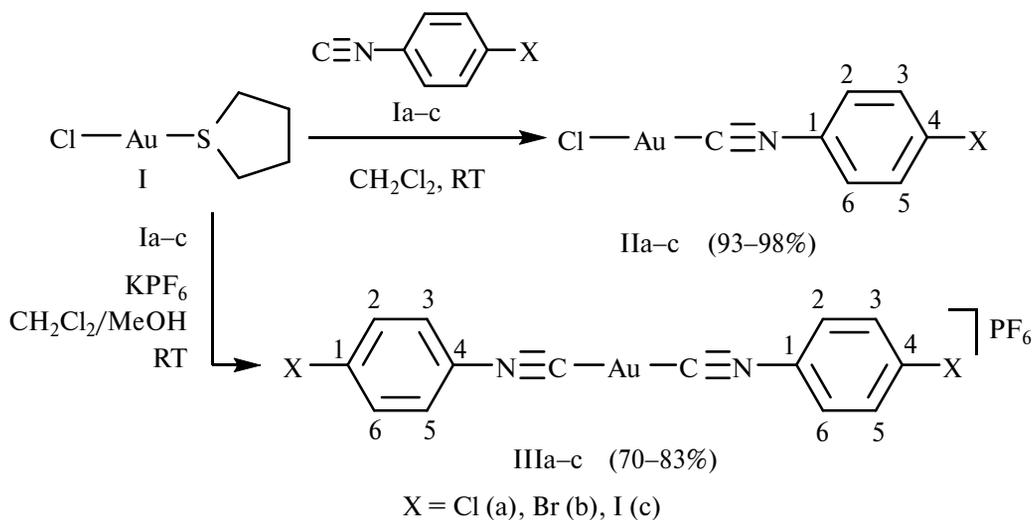


Схема 1.

$R_1(|F_0| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0369/0.0983,
 $wR_2(|F_0| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0375/0.0992,
 $\rho_{\min}/\rho_{\max} = 2.81/-2.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Пб. $C_7H_4NCIBrAu$, $M = 414.44$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 8.8202(2)$, $b = 11.6797(4)$, $c = 15.6346(5) \text{ \AA}$, $\beta = 94.573(3)^\circ$, $V = 865.63(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 3.180 \text{ г/см}^3$, $\mu = 39.622 \text{ мм}^{-1}$, размер кристалла $0.12 \times 0.08 \times 0.05 \text{ мм}^3$, всего отражений 7182, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 1514 ($R_{\text{int}} = 0.0741$), $R_1(|F_0| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0349/0.0909, $wR_2(|F_0| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0382/0.0934, $\rho_{\min}/\rho_{\max} = 1.10/-1.76 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Пс. $C_7H_4NCIIAu$, $M = 461.43$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 4.0864(2)$, $b = 16.1494(5)$, $c = 13.8148(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.679(3)^\circ$, $V = 905.49(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 3.385 \text{ г/см}^3$, $\mu = 59.479 \text{ мм}^{-1}$, размер кристалла $0.09 \times 0.05 \times 0.03 \text{ мм}^3$, всего отражений 7073, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 1590 ($R_{\text{int}} = 0.0588$), $R_1(|F_0| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0317/0.0811, $wR_2(|F_0| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0346/0.0829, $\rho_{\min}/\rho_{\max} = 1.62/-1.34 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез IIa – IIc проводили взаимодействием прекурсора $[AuCl(Tht)]$ (I, Tht = тетрагидротиофен) со стехиометрическим количеством соответствующего изоцианида (Ia-c) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре; после перекристаллизации выход целевых соединений составил 93–98%. Комплексы IIIa – IIIc получены взаимодействием I с двумя эквивалентами изоцианида

(Ia-c) в присутствии четырех эквивалентов KPF_6 (выход 70–83%). Синтез IIa – IIc и IIIa – IIIc представлен на схеме 1.

Соединения выделены в виде бесцветных (IIa – IIb, IIIb) или светло-желтых (IIc, IIIa, IIIc) мелкокристаллических порошков и идентифицированы с помощью элементного анализа ЭРИМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$. Структура IIa – IIc в твердой фазе также дополнительно подтверждена методом монокристалльного РСА. Соединение IIc ранее было получено в качестве промежуточного соединения [42, 43], однако его кристаллическая структура не изучалась; соединения IIa, IIb и IIIa – IIIc ранее не были описаны.

Масс-спектры комплексов IIa – IIc и IIIa – IIIc содержат пики, соответствующие ионам $[M+Na]^+$ (IIa – IIc) и $[M-PF_6]^+$ (IIIa – IIIc); пики имеют характерное изотопное распределение, однозначно указывающее на содержание атомов галогенов в ионах, соответствующее предположенной структуре. В ИК-спектрах IIa – IIc и IIIa – IIIc наблюдается одна интенсивная полоса поглощения в области $2214-2238 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связи $C\equiv N$. Максимум полос поглощения $\nu(CN)$ в спектрах IIa – IIc и IIIa – IIIc сдвинуты в сторону больших частот на $90-112 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектрами некоординированных изоцианидов ($\nu(CN)$ в CNR2125–2228 см^{-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 1H и $^{13}C\{^1H\}$ со-

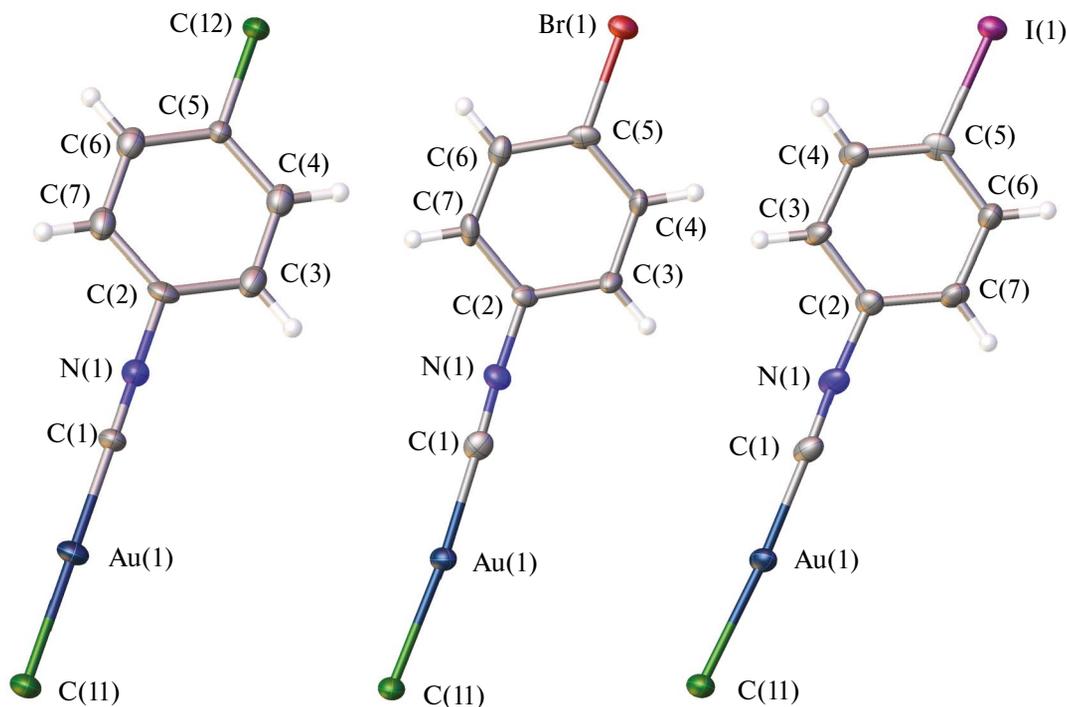


Рис. 1. Структуры комплексов Па (слева), Пб (в центре) и Пс (справа) по данным РСА со схемой нумерации атомов.

Таблица 1. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) для Па – Пс

Связь	Па	Пб	Пс
<i>d</i> , Å			
Au(1)–Cl(1)	2.259(3)	2.267(2)	2.2611(17)
Au(1)–C(1)	1.918(10)	1.923(9)	1.920(8)
C(1)–N(1)	1.150(14)	1.150(12)	1.163(11)
N(1)–C(2)	1.403(13)	1.392(10)	1.392(10)
ω , град			
Cl(1)Au(1)C(1)	179.7(3)	175.2(3)	175.7(2)
Au(1)C(1)N(1)	177.7(9)	178.4(8)	178.0(8)
C(1)N(1)C(2)	179.9(10)	176.5(8)	176.3(8)

держат 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 концевой углеродного атома в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ в область более низких частот (δ_{C} в CNR165–169 м.д., δ_{C} в Па 122.9 м.д.), что характерно и в случае других подобных изоцианидных комплексов [46]_ENREF_18.

Молекулярные структуры Па – Пс подтверждены методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа (рис. 1–3). Значения наиболее важных длин связей и валентных углов приведены в табл. 1.

Металлоцентр в Па – Пс имеют линейную геометрию лигандного окружения и связан с атомами углерода хлора (угол ClAuC 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 тройные связи CN имеют длины, сходные с длинами аналогичных связей в других изоцианидных комплексах.

В структуре соединения Па расстояния между атомами золота составляют 3.8411(19) Å, что больше удвоенного значения ван-дер-валясового радиуса (R_{vdw}) золота, предложенного Бонди ($2R_{\text{vdw}}(\text{Au}) = 3.32 \text{ Å}$ [48],

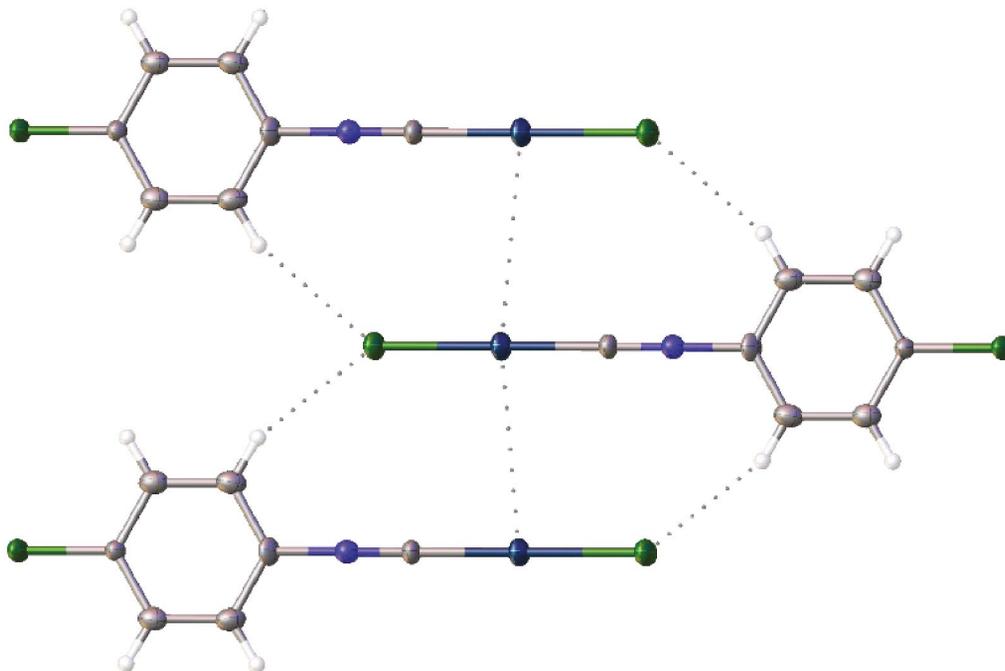


Рис. 2. Межмолекулярные взаимодействия в Па.

$r_{\text{Au},\text{Au}} = d(\text{Au}\cdots\text{Au}) / 2R_{\text{vdW}}(\text{Au}) = 1.16$). В то же время обсуждаемое расстояние меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса золота, предложенного Алварез ($2R_{\text{vdW}}(\text{Au}) = 4.64 \text{ \AA}$ [49], $r_{\text{Au},\text{Au}} = 0.76$). Таким образом, в структуре Па, скорее всего, присутствуют слабые ауофильные взаимодействия, однако сделать однозначное заключение можно только на основании квантово-химических расчетов. Также в структуре Па наблюдаются слабые водородные связи между атомом водорода арильного фрагмента и хлоридным лигандом ($\text{C}(3)\text{—H}\cdots\text{Cl}$) = 2.833 \AA) (рис. 3).

Кристаллы соединений Пб и Пс оказались изоструктурными, являясь примером изоморфизма Вг/И [24]. В них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно: галогенные связи $\text{C—X}\cdots\text{Cl—Au}$, взаимодействия “ π -дырка” ($\text{C}_{\text{CNR}}\cdots d_{z^2}(\text{Au})$) и ауофильные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{Au}$.

Длина контактов $\text{C—X}\cdots\text{Cl—Au}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) между атомом галогена — заместителем в фенильном кольце и хлоридным лигандом ($\text{Br}(1)\cdots\text{Cl}(1) = 3.48712(12) \text{ \AA}$, $r_{\text{Br},\text{Cl}} = 0.97$ для Пб, $\text{I}(1)\cdots\text{Cl}(1) = 3.53555(9) \text{ \AA}$, $r_{\text{I},\text{Cl}} = 0.96$ Пс) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и угол $\text{C—X}\cdots\text{Cl}$ близок к 180° ($158.1(2)^\circ$ для Пб, $157.4628(9)^\circ$ для Пс), что соответствует геометрическим критериям IUPAC для галогенной связи [50]; атом галогена X является донором галогенной свя-

зи, а хлоридный лиганд — нуклеофильным партнером — акцептором галогенной связи. Протяженные цепи $\text{C—X}\cdots\text{Cl—Au}$ 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 галогензамещенными арилизонидами $[\text{MX}_2(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{—}4\text{—X})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}^1, \text{X}^2 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [35, 37]. Отсутствие галогенных связей в структуре Па и их наличие в структурах Пб — Пс, вероятно, связано с увеличением поляризуемости атома галогена в составе изоцианида в ряду 4-хлорфенилизонида — 4-бромфенилизонида — 4-йодфенилизонида и, как следствие, со способностью образовывать межмолекулярные галогенные связи [51].

Между 1D-слоями идентифицированы короткие контакты $\text{Cl}\cdots\text{Au}(1)$, которые можно интерпретировать как взаимодействия “ π -дырка” ($\text{Cl}_{\text{CNR}}\cdots d_{z^2}(\text{Au}1)$) между d_{z^2} -орбиталью золота и “ π -дыркой” изоцианидного фрагмента [52, 53] ($\text{Cl}\cdots\text{Au}(1) = 3.530\text{—}3.618 \text{ \AA}$, меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Алварезу ($R_{\text{vdW}}(\text{N}) + R_{\text{vdW}}(\text{Au}) = 3.98 \text{ \AA}$, $r_{\text{N},\text{Au}} = 0.88$). В супрамолекулярном димере расстояние $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(1)$ между двумя соседними молекулами комплекса меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса золота, предложенного Бонди ($3.2659(6)$

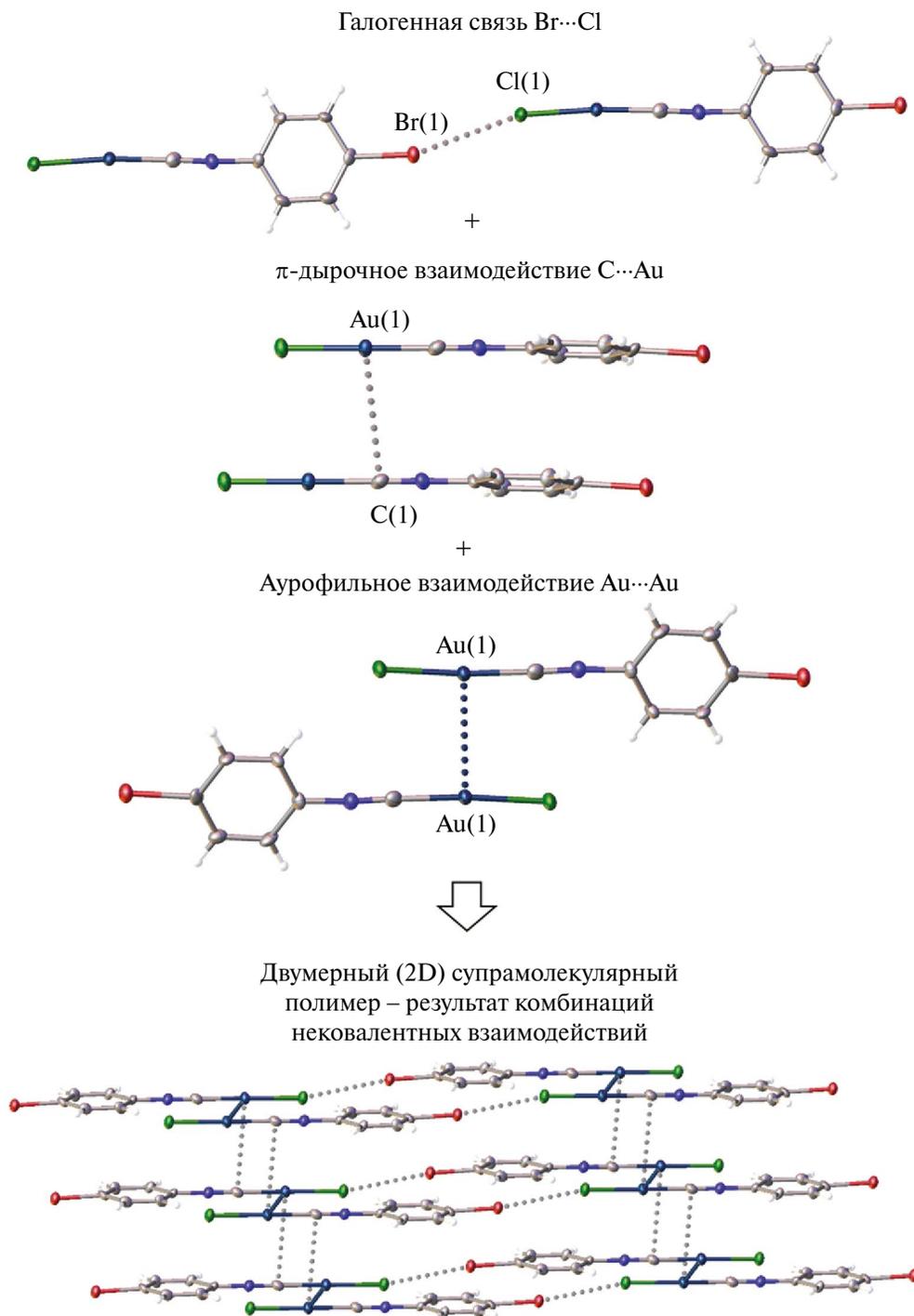


Рис. 3. Двухслойная 2D-супрамолекулярная архитектура **IIIb**, образующаяся в результате комбинации нековалентных взаимодействий. Кристаллы **IIIc** имеют схожую супрамолекулярную структуру с аналогичными нековалентными взаимодействиями.

и 3.2793(8) Å для **IIIb** и **IIIc** соответственно ($r_{\text{Au,Au}} = 0.98$), что позволяет отнести контакт Au(1)⋯Au(1) к ауорофильному взаимодействию [29, 41–43]. Комбинация идентифицированных взаимодействий в структурах **IIIb** и **IIIc** приво-

дит к двухслойному 2D-супрамолекулярному полимеру (см. рис. 3).

При УФ-облучении (360 нм) кристаллы соединений **IIIb**, **IIIc** и **IIIa**, **IIIc** при комнатной температуре

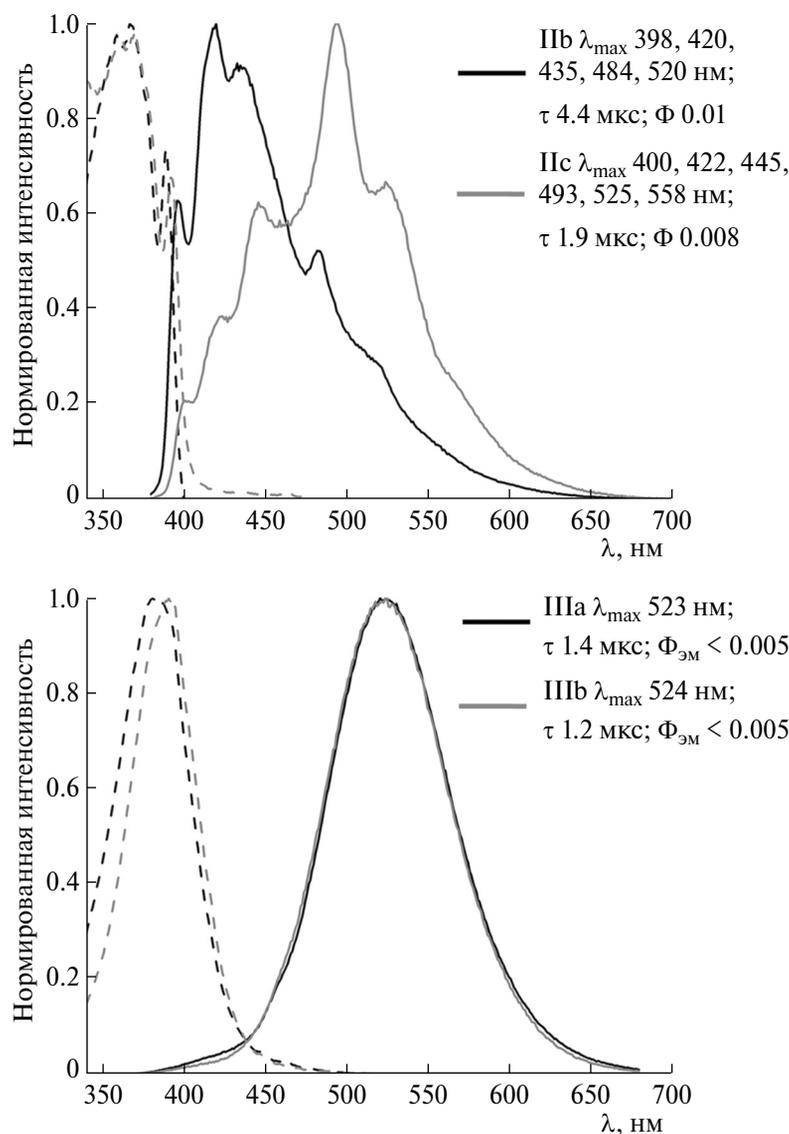


Рис. 4. Нормализованные спектры возбуждения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) для кристаллических образцов Пб, Пс и IIIа, IIIб при 298 К.

проявляют визуально-детектируемую люминесценцию (рис. 4). Соединения IIIа и IIIс 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, т.е. фосфоресценции. Основываясь на литературных данных по люминесценции изоцианидных комплексов золота(I) [54–60], можно заключить, что в Пб, Пс орбитали изоцианида вносят существенный вклад в излучательное возбужденное состояние и эмиссия связана с внутрiligандными ^3IL (CNR) переходами с участием $^3\text{MLCT}$ -переходами. Неструк-

турированный спектр люминесценции для *бис*-изоцианидных комплексов IIIа, IIIб, вероятно, связан с эксимерным излучением, образующимся за счет присутствующих в твердой фазе ауофильных и/или π – π -взаимодействий [55, 59, 61]. Продолжительное измельчение кристаллов IIIа – IIIс в ступке не приводит к видимому изменению окраски образца и цвета фотолюминесценции, что указывает на отсутствие механолюминесцентных свойств.

Таким образом, в работе изучена серия моно-изоцианидных $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})]$ и *бис*-изоцианидных $[\text{Au}(\text{CN}_6\text{H}_4\text{-4-X})_2](\text{PF}_6)$ комплексов

золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами. Кристаллы $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4-4-\text{Br})]$ (IIb) и $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4-4-\text{I})]$ (IIc) оказались изоструктурными, являясь примером Вг/Г-изоморфизма; в них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно: галогенные связи $\text{C}-\text{X}\cdots\text{Cl}-\text{Au}$ (см. рис. 3), взаимодействия “ π -дырка” $(\text{C}_{\text{CNR}})\cdots d_{z^2}(\text{Au})$ и аурофильные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{Au}$, совместное действие которых приводит к двухслойному 2D-супрамолекулярному полимеру. Кристаллы IIb, IIc и IIIa, IIIb фосфоресцируют при комнатной температуре; соединения IIa и IIIc люминесцентными свойствами не обладают; механическое измельчение порошков IIa – IIc и IIIa – IIIc 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 нанoeлектроники”, а также “Криогенный отдел” и “Вычислительный центр”. Авторы выражают благодарность А. С. Кетовой 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., Law A.S.Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213298.
2. Seifert T.P., Naina V.R., Feuerstein T.J. et al. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 39. P. 20065.
3. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. P. 417.
4. Pazderski L., Abramov P.A. // *Inorganics*. 2023. V. 11. № 3. P. 100.
5. Wing-Wah Y.V., Chung-Chin C.E. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Gold. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. P. 269.
6. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S. Y.-L. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7589.
7. Tang M.-C., Chan M.-Y., Yam V.W.-W. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 13. P. 7249.
8. Tang M.-C., Chan A.K.-W., Chan M.-Y. et al. // *Top. Curr. Chem.* 2016. V. 374. № 4. P. 46.
9. Shmelev N.Y., Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 36. P. 12448.
10. Lin Y., Jiang C., Hu F. et al. // *Dyes Pigm.* 2013. V. 99. № 3. P. 995.
11. Lu T., Zhang F., Wang X.-Y. et al. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 186. P. 108964.
12. Au V.K.-M., Wu D., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 14. P. 4654.
13. Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 6. P. 3882.
14. Chan M.H.-Y., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 50. P. 22805.
15. Girish Y.R., Prashantha K., Byrappa K. // *Emerg. Mater.* 2021. V. 4. № 3. P. 673.
16. Pyykkö P. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 3. P. 597.
17. Dyadchenko V.P., Belov N.M., Dyadchenko M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 3. P. 539.
18. Fujisawa K., Kawakami N., Onishi Y. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 34. P. 5359.
19. Mathieson T., Schier A., Schmidbaur H. // *Dalton Trans.* 2001. № 8. P. 1196.
20. Seki T., Sakurada K., Muromoto M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 6. P. 1968.
21. Minghetti G., Bonati F. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. № 7. P. 1600.
22. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1986. V. 42. № 1. P. 36.
23. Irwin M.J., Jia G., Payne N. C. et al. // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 1. P. 51.
24. Lentz D., Willemsen S. // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 612. № 1. P. 96.
25. Liao R.-Y., Mathieson T., Schier A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 2002. V. 57. № 8. P. 881.
26. Schneider W., Angermaier K., Sladek A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1996. V. 51. № 6. P. 790.
27. White-Morris R.L., Olmstead M. M., Balch A. L. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 21. P. 6741.
28. White-Morris R.L., Stender M., Tinti D.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 10. P. 3237.
29. Schmidbaur H., Schier A. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. № 9. P. 1931.
30. Wang C., Li Z. // *Mater. Chem. Front.* 2017. V. 1. № 11. P. 2174.
31. Varughese S. // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. № 18. P. 3499.

32. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 38. P. 34454.
33. Wang W., Zhang Y., Jin W.J. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 404. P. 213107.
34. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. P. 213094.
35. Kashina M. V., Mikherdov A. S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 39. P. 12785.
36. Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // Chem. Asian J. 2019. V. 14. P. 3915.
37. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 13671.
38. Kashina M.V., Ivanov D. M., Kinzhalov M. A. // Crystals. 2021. V. 11. № 7. P. 799.
39. Hubschle C.B., Sheldrick G. M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. 44. № 6. P. 1281.
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
41. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.36.20 (release 27–06–2012). Yarnton, England, 2009.
42. Seki T., Takamatsu Y., Ito H. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 19. P. 6252.
43. Wang M.-J., Wang Z.-Y., Luo P. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 2. P. 538.
44. Stephany R.W., de Bie M.J.A., Drenth W. // Org. Magn. Reson. 1974. V. 6. № 1. P. 45.
45. Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 10. P. 2313.
46. Anisimova T.B., Kinzhalov M. A., Guedes da Silva M. F.C. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3246.
47. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // Acta Crystallogr. C. 1986. V. 42. № 1. P. 36.
48. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
49. Alvarez S. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
50. Desiraju G. R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 1711.
51. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 1353.
52. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 8590.
53. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Sokolova E.V. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1253. P. 132230.
54. Carlos L.J., Rodríguez L. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 11. P. 5442.
55. Coco S., Cordovilla C., Domínguez C. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 48. P. 6894.
56. Dong Y.-B., Chen Z., Yang L. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 150. P. 315.
57. Irwin M.J., Vittal J.J., Puddephatt R.J. // Organometallics. 1997. V. 16. № 15. P. 3541.
58. Seki T., Ida K., Sato H. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 3. P. 735.
59. Xiao H., Cheung K.-K., Che C.-M. // Dalton Trans. 1996. V. 18. P. 3699.
60. Yam V.W.-W., Cheng E. C.-C. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 9. P. 1806.
61. Shakirova J.R., Grachova E. V., Sizov V.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 8. P. 2516.

Gold(I) Chloride Complexes with 4-Halo-substituted Phenyl Isocyanide Ligands

G. A. Gavrilov¹, K. N. Davletbaeva¹, and M. A. Kinzhalov^{1, *}

¹Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

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

A series of gold(I) monoisocyanide [AuCl(C₆H₄-4-X)] (X = Cl (**IIa**), Br (**IIb**), I (**IIc**) and bis-isocyanide [Au(C₆H₄-4-X)₂](PF₆) (X = Cl (**IIIa**), Br (**IIIb**), I (**IIIc**)) complexes were prepared by the reaction of [AuCl(Tht)] (Tht = tetrahydrothiophene) with the specified isocyanide. The molecular structure of **IIa** – **IIc** was established by X-ray diffraction (CCDC no. 2253450 (**IIa**), 2253447 (**IIb**), 2253448 (**IIc**)). The crystals of **IIb** and **IIc** are isostructural; they were found to have several types of intermolecular interactions, particularly, C–X...Cl – Au halogen bonds, π -hole (CCNR) ... (Au) interactions, and Au...Au aurophilic contacts, which form together a two-layer 2D supramolecular polymer. The crystals of **IIb**, **IIc** and **IIIa**, **IIIb** exhibit phosphorescence at room temperature; compounds **IIa** and **IIIc** do not possess luminescent properties; and mechanical grinding of **IIa** – **IIc** and **IIIa** – **IIIc** powders does not change the photophysical properties.

Keywords: photoluminescence, gold complexes, isocyanides, non-covalent interactions

REFERENCES

1. Yam V.W.W., Law A.S.Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213298.
2. Seifert T.P., Naina V.R., Feuerstein T.J. et al. // *Nano-scale.* 2020. V. 12. № 39. P. 20065.
3. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. P. 417.
4. Pazderski L., Abramov P.A. // *Inorganics.* 2023. V. 11. № 3. P. 100.
5. Wing-Wah Y.V., Chung-Chin C.E. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Gold. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. P. 269.
6. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S.Y.-L. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7589.
7. Tang M.-C., Chan M.-Y., Yam V.W.-W. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 13. P. 7249.
8. Tang M.-C., Chan A.K.-W., Chan M.-Y. et al. // *Top. Curr. Chem.* 2016. V. 374. № 4. P. 46.
9. Shmelev N.Y., Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 36. P. 12448.
10. Lin Y., Jiang C., Hu F. et al. // *Dyes Pigm.* 2013. V. 99. № 3. P. 995.
11. Lu T., Zhang F., Wang X.-Y. et al. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 186. P. 108964.
12. Au V.K.-M., Wu D., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 14. P. 4654.
13. Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 6. P. 3882.
14. Chan M.H.-Y., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 50. P. 22805.
15. Girish Y.R., Prashantha K., Byrappa K. // *Emerg. Mater.* 2021. V. 4. № 3. P. 673.
16. Pyykkö P. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 3. P. 597.
17. Dyadchenko V.P., Belov N.M., Dyadchenko M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 3. P. 539.
18. Fujisawa K., Kawakami N., Onishi Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. № 34. P. 5359.
19. Mathieson T., Schier A., Schmidbaur H. // *Dalton Trans.* 2001. № 8. P. 1196.
20. Seki T., Sakurada K., Muromoto M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 6. P. 1968.
21. Minghetti G., Bonati F. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. № 7. P. 1600.
22. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1986. V. 42. № 1. P. 36.
23. Irwin M.J., Jia G., Payne N.C. et al. // *Organometallics.* 1996. V. 15. № 1. P. 51.
24. Lentz D., Willemsen S. // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 612. № 1. P. 96.
25. Liao R.-Y., Mathieson T., Schier A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 2002. V. 57. № 8. P. 881.
26. Schneider W., Angermaier K., Sladek A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1996. V. 51. № 6. P. 790.
27. White-Morris R.L., Olmstead M.M., Balch A.L. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 21. P. 6741.
28. White-Morris R.L., Stender M., Tinti D.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 10. P. 3237.
29. Schmidbaur H., Schier A. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. № 9. P. 1931.
30. Wang C., Li Z. // *Mater. Chem. Front.* 2017. V. 1. № 11. P. 2174.
31. Varughese S. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 18. P. 3499.
32. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 38. P. 34454.
33. Wang W., Zhang Y., Jin W.J. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 404. P. 213107.
34. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. P. 213094.
35. Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. № 39. P. 12785.
36. Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. P. 3915.
37. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 13671.
38. Kashina M.V., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. // *Crystals.* 2021. V. 11. № 7. P. 799.
39. Hubschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. 44. № 6. P. 1281.
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
41. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012). Yarnton, England, 2009.
42. Seki T., Takamatsu Y., Ito H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 19. P. 6252.
43. Wang M.-J., Wang Z.-Y., Luo P. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2019. V. 19. № 2. P. 538.
44. Stephany R.W., de Bie M.J.A., Drenth W. // *Org. Magn. Reson.* 1974. V. 6. № 1. P. 45.
45. Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 10. P. 2313.
46. Anisimova T.B., Kinzhalov M.A., Guedes da Silva M.F.C. et al. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 9. P. 3246.
47. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // *Acta Crystallogr. C.* 1986. V. 42. № 1. P. 36.
48. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
49. Alvarez S. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
50. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. P. 1711.
51. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. P. 1353.
52. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A. et al. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 8590.
53. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Sokolova E.V. et al. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1253. P. 132230.

54. *Carlos L.J., Rodríguez L.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 11. P. 5442.
55. *Coco S., Cordovilla C., Domínguez C. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 48. P. 6894.
56. *Dong Y.-B., Chen Z., Yang L. et al.* // Dyes Pigm. 2018. V. 150. P. 315.
57. *Irwin M.J., Vittal J.J., Puddephatt R.J.* // Organometallics. 1997. V. 16. № 15. P. 3541.
58. *Seki T., Ida K., Sato H. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 3. P. 735.
59. *Xiao H., Cheung K.-K., Che C.-M.* // Dalton Trans. 1996. V. 18. P. 3699.
60. *Yam V.W.-W., Cheng E. C.-C.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 9. P. 1806.
61. *Shakirova J.R., Grachova E. V., Sizov V.V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 8. P. 2516.