

УДК 547.255.9

ХИМИЯ ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Б. Армер и Х. Шмидбаур

Золотоорганические соединения, содержащие, по крайней мере, одну σ - или π -связь Au—C, а также дикарболлидные производные золота привлекают к себе в последнее время все большее внимание как в теоретическом и структурном отношении, так и с точки зрения практического использования. Возникают, в частности, новые проблемы в связи с открывающимися интересными возможностями применения золота и его производных в качестве гетерогенных или гомогенных катализаторов органической химии. Библиография — 109 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1211
II. Золотоорганические соединения, содержащие σ -связь Au—C	1211
III. Изоцианидные комплексы золота	1230
IV. Золотоорганические соединения, содержащие π -связь Au—C	1231
V. Дикарболлидные производные золота	1232

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы органические производные благородных металлов приобретают все возрастающее значение в химии этих элементов¹. Особенно показательны в этом отношении иридий и платина²⁻⁴. Золотоорганические соединения также привлекали к себе повышенный интерес, причем не столько возможностями использования в будущем, сколько известными и сегодня примерами каталитической активности металлического золота в многочисленных реакциях синтеза и использования термически нестабильных золотоорганических соединений для получения особо чистых и прочных золотых покрытий на соответствующих подложках.

Более чем за 30 лет со времени появления классической работы Краузе и Гросса⁵, охватывающей литературу по металлоорганической химии до 1936 г., не было опубликовано ни одного обзора по золотоорганическим соединениям. Даже в новых монографиях этот вопрос или совсем не затрагивается² или обсуждается кратко^{3,4}. В настоящей статье обобщены работы по химии золотоорганических соединений, опубликованные до 1969 г. По общепринятому определению² здесь рассматриваются только такие соединения, которые содержат по крайней мере одну связь золото — углерод. Из соединений, отвечающих этому определению, исключены лишь простые и сложные цианиды золота.

II. ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ,
СОДЕРЖАЩИЕ σ -СВЯЗЬ Au—C

1. Соединения триалкилзолота (III) и их производные

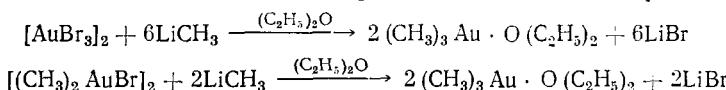
Хотя попытки получения золотоорганических соединений были предприняты уже в первых работах^{6,7} по металлоорганической химии более 100 лет назад, их образование было надежно доказано лишь в начале

* Angew. Chem., 82, 129—133 (1970). Перев. с нем. Д. З. Левина.

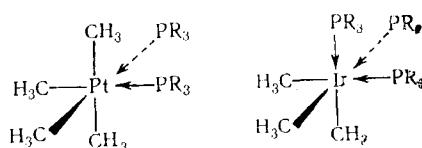
нашего века⁸. Однако тогда еще не было возможности выделить основные типы соединений. Это удалось сделать Гильману^{9,10} и Коутсу¹¹ в сороковых — шестидесятых годах. Почти все исследования первых доступных функциональных соединений типа R_2AuX и $RAuX_2$ были проведены в лаборатории Гибсона, который практически и заложил основы для последующих и более обширных работ (см. разделы 2 и 3).

a. Триметилзолото

Триметилзолото^{9,10} образуется при взаимодействии бромного золота или бромистого диметилзолота в эфире с метиллитием при -65° :

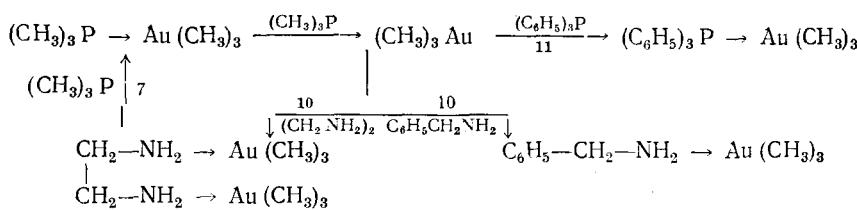


Эфирные растворы, содержащие продукты реакции в виде эфиратов, уже при $-40^{\circ}\div-35^{\circ}$ обнаруживают первые признаки разложения: образование золотого зеркала и смеси метана и этана. $(CH_3)_3Al$ не удалось отделить от растворителя даже при низкой температуре, так что до сегодняшнего дня физические свойства этого соединения неизвестны. В этой связи уместно провести параллель с платиной и иридием, для которых также пока не удается выделить чистые алкилметаллические соединения¹². $(CH_3)_4Pt$ и $(CH_3)_3Ir$ оказались устойчивы только в виде комплексов:



6. Комpleксы trimетилзолота с *n*-донорами

Соединение $(CH_3)_3Au$ устойчиво при нормальных условиях не только в виде эфирата, но и в виде координационных соединений с азот-, а особенно фосфорсодержащими лигандами^{10, 11}, которые можно выделить в твердом кристаллическом состоянии:



Эти аддукты были получены во всех случаях взаимодействием эфирного раствора триметилзолота с основаниями^{10,11}. Аддукт триметилзолота и триметилfosфина может быть также получен реакцией замещения из этилендиаминового аддукта. С анилином, диметиланилином, *p*-фенилендиамином, пиперидином, этиламином, диметиламином и глюкозином эфират триметилзолота не реагирует. Проведено отнесение частот в ИК-спектрах фосфиновых комплексов $(CH_3)_3Au$, а также найдены dipольные моменты соответствующих соединений¹¹. Характеристические значения температур для аддуктов триметилзолота представлены в табл. 1.

По-видимому, эти соединения представляют собой комплексы четырехковалентного золота (dsp^2 !), обладающего плоской конфигурацией.

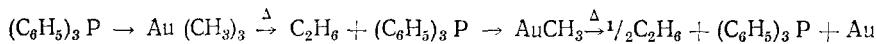
ТАБЛИЦА 1

Аддукты триметилзолота

Соединения	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$(CH_3)_3 Au \cdot O(C_6H_5)_2$	—	от -40 до -35	9,10
$[(CH_3)_3 Au \cdot NH_2CH_2]_2$	—	94-98	10
$(CH_3)_3 Au \cdot 2\text{-аминопирдин}$	—	—	10
$(CH_3)_3 Au \cdot NH_2CH_2-C_6H_5$	51,5-53	—	10
$(CH_3)_3 Au \cdot P(C_6H_5)_3$	120 разл. 119	—	11 13-15
$(CH_3)_3 Au \cdot P(CH_3)_3$	23 (т. субл. 25/0,004 мм рт. ст.)	—	11

однако ни для одного соединения это предположение экспериментально не подтверждено.

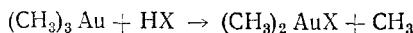
Термическое разложение аддукта триметилзолота и трифенилfosфида протекает ступенчато ¹¹:



При этом исключительно образуется этан (не метан!).

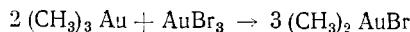
в. Реакции триметилзолота с кислотами

Триметилзолото реагирует с кислотами HX с расщеплением связи Au—C и образованием метана:



где X=Cl, SC_6H_5 , SCH_2COOH .

В присутствии бромида расщепление под действием HCl ведет к образованию не хлорида, а бромида диметилзолота. По отношению к фенолу и трихлоруксусной кислоте триметилзолото неожиданно оказалось устойчиво. Взаимодействие с кислотой Льюиса $AuBr_3$ ¹⁰ протекает по уравнению:



В соответствии с ожидаемым в предположении, что это соединение ведет себя аналогично алкилметаллическим соединениям Al, Ga, In и Tl³.

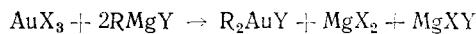
Относительно существования высших гомологов триметилзолота, а особенно триарилзолота, в настоящее время имеются довольно противоречивые данные. Здесь перед исследователем находится совершенно не изученная область.

2. Галогениды диалкилизолота (III) и родственные соединения

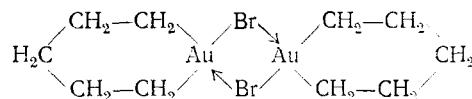
Давно известны многочисленные золотоорганические соединения общей формулы R_2AuX , где X может быть как однозарядным (Hal, CN), так и многозарядным лигандом (например, 2,4-пентадионат, 8-хинолинолат, сульфат).

а. Диалкилгалогениды- и псевдогалогениды золота

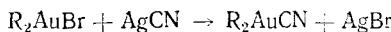
Получение. Диалкилгалогениды золота (табл. 2) получают обычно взаимодействием галогенида золота (III)^{8,16} с алкилмагнийгалогенидами в эфире:



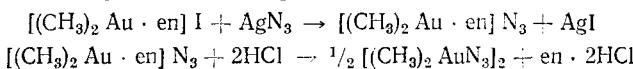
Вместо галогенида золота можно использовать как золотобромистоводородную кислоту¹⁷, так и пиридиновые комплексы бромного (хлорного) золота^{18, 19}. Из $\text{AuCl}_3 \cdot \text{Py}$ и реактива Гриньяра, полученного из 1,5-дигалогенпентана и $\text{Mg}^{20,21}$, образуется главным образом бромистое циклодекаметилензолото и (в малом количестве) бромистое циклопентаметилензолото, которые выделяются в виде комплексов с этилендиамином. При действии бромистоводородной кислоты на эти комплексы образуются бесцветные кристаллы димера ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{AuBr}_2$)₂:



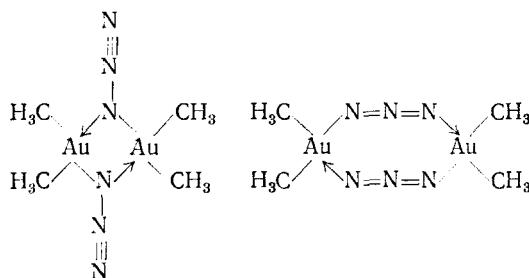
Цианиды диалкилзолота были получены реакцией соответствующих бромидов с цианидом серебра¹⁶:



Недавно был получен легко взрывающийся метилазид золота²²:



На основании определения молекулярного веса и по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии для структуры этого соединения предложены две модели (обе $D_{2n}!$):



Фториды диалкилзолота до сих пор не описаны. Многочисленные попытки получения фтористого диметилзолота, структура которого особенно интересна, принимая во внимание пространственное строение трехфтористого золота²³, были мало успешны²⁴. Это соединение не удалось выделить в чистом кристаллическом виде, хотя его образование убедительно доказано с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Проблема получения диметильного производного AuF_3 , изостерного $(\text{CH}_3)_2\text{AuOH}$ (см. раздел 2), остается до сих пор нерешенной.

Свойства. Характеристические значения температур для галогенидов и цианидов диалкилзолота представлены в табл. 2. Все соединения светочувствительны. Данные измерений молекулярного веса в бензole и бромоформе^{17, 18, 27} отвечают димерной структуре этих соединений. Малое значение дипольного момента для бромистого диэтилзолота (1,37D)^{28, 29}, а также результаты рентгеноструктурного анализа²⁹ подтверж-

дают для галогенидов диалкилзолота плоское четырехчленное циклическое строение:

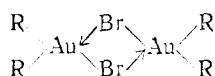
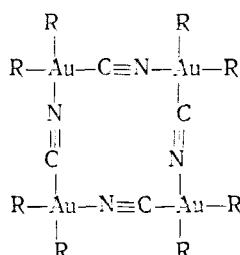


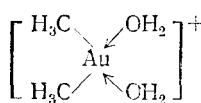
ТАБЛИЦА 2

Аналогично построены и цианиды диэтил(дипропил)золота; соединения тетрамерны в растворе²⁵. Дипольный момент цианида дипропилзолота — только 1,47 D²⁹. Рентгенографические исследования показали³¹, что четыре мономерные единицы образуют общий квадрат со стороной 5,18 Å, на углах и сторонах которого размещаются двенадцать атомов:



Лишь немногие галогениды диалкилзолота исследованы спектральными методами. Спектры ПМР бромида³⁷ (иодида)^{32,37} диметилзолота в CCl₄/CHCl₃, а также нитрата (перхлората) диметилзолота³² в водных растворах содержат только один сигнал, что подтверждает симметричное расположение лигандов в олигомерах.

Из спектров КР нитрата (перхлората) диметилзолота, а также диметилдиоксиураната натрия³² в водных растворах следует, что структурная единица (CH₃)₂Au не линейна, а изогнута. В сольватированном ионе диметилзолота метильные группы находятся в *цис*-положении:



Гидролизное равновесие этого катиона было подробно изучено в работе³³.

Галогениды и цианиды диалкилзолота, R₂AuX

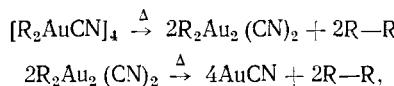
R	Cl			Br			I			CN		
	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу
Метил	71—72 48	— 48	10 16	68—69 58	— 95	10, 18, 25, 26 8, 16, 17, 27—30 16, 17, 28, 29	95—96 67—68	70—71 —	32—36 27	103—105 94—95	110—120 105	— 16, 25
Этил	107	—	жидк.	100—130	100—130	—	—	—	—	38—99	121—123	16
Пропил	95	—	разл.	65	65	16, 17	—	—	—	—	125—130	16
Изопропил	—	—	жидк.	—	—	16	—	—	—	—	160	16
Бутил	—	—	жидк.	—	—	16	—	—	—	—	112—113	16
Изобутил	—	—	жидк.	—	—	16	—	—	—	—	70	16
Изопентил	—	—	жидк.	140—148 148	140—148 77	16	—	—	—	—	135—140	16
Циклогексил	—	—	разл.	180—190 70—140	180—190 16	16	—	—	—	—	152	16
Бензил	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—	122	16
Фенилэтил	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—
Неопентил	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	121—123	—	—	—	—	—	—

Бромид(иодид)метилзолота были также исследованы методом ИК-спектроскопии^{32–35, 37}. Из температурной (90–298° К) зависимости интенсивности полосы поглощения, соответствующей антисимметричным деформационным колебаниям СН₃-группы в (CH₃)₂Au была определена величина энергетического барьера внутреннего вращения, которая составила ~700 кал/моль³⁵. Хакраворти³⁶ на основании УФ-спектроскопических исследований алкильных соединений золота пришел к выводу, что алкильные группы образуют более сильное лигандное поле, чем галогенидные; бромид диэтилзолота, в отличие от тетрабромауруата, бесцветен. Энергия орбитали $d_{x^2-y^2}$ в алкильных соединениях золота поэтому может оказаться выше, чем в тетрабромаурате. При пропускании метилхлорида через расплав эвтектической смеси золото—кремний (380°)³⁰, получено летучее соединение золота, образующее при –196° бесцветные кристаллы и распадающееся уже при температуре выше –70° с выделением золота.

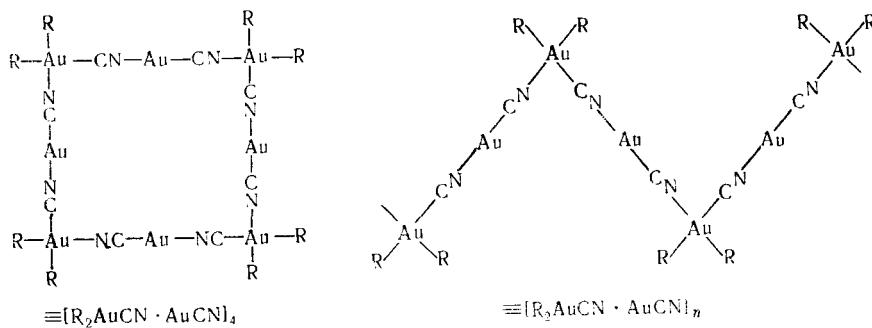
Предполагается²⁶, что золотоорганические соединения промежуточно образуются в реакциях алкиллюмбанов с AuCl₃, однако выделить их до сих пор не удалось.

Термическая устойчивость. Галогениды (цианиды) диалкилзолота термически неустойчивы. Бромистое диметилзолото, например, разлагается при 48-часовом кипячении в эфире^{9, 38} с образованием этана, металлического золота и следов дигромида метилзолота и AuBr₃.

Цианиды диэтил(дипропил)золота разлагаются аналогично²⁵: цианид диэтилзолота — медленно уже при комнатной температуре, цианид дипропилзолота, напротив, лишь в кипящем бензole. Алкильные группы при этом отщепляются ступенчато:



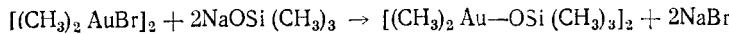
где R = C₂H₅ или n-C₃H₇. Образующиеся промежуточно продукты состава R₂Au₂(CN)₂ были выделены; для этих соединений, нерастворимых во всех устойчивых растворителях, можно предположить следующее строение³⁹:



Они являются координационными соединениями диалкилзолота (III) и цианида золота (I).

6. Диалкильные соединения золота, содержащие связь Au—O

Простейшим в структурном отношении из всех известных диалкильных соединений золота, имеющих Au—O-связь (табл. 3), является (триметилсиликси) диметилзолото, которое образуется из бромида диметилзолота и триметилсиланолята натрия³⁷:



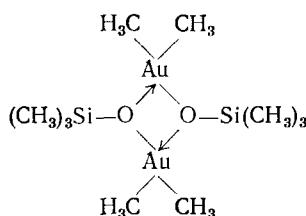
Результаты определения молекулярного веса, а также данные ЯМР- и ИК-спектроскопии отвечают димерной четырехзвенной циклической структуре с плоской конфигурацией четырехкоординационного золота.

ТАБЛИЦА 3

Соединения диалкилизолота (III) со связью Au—C

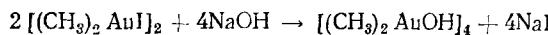
Соединения	Т. ил., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$(CH_3)_2Au(C_5H_7O_2)$	84	—	18
Ацетилацетонат	80—81	—	32, 34
$(C_2H_5)_2Au(C_5H_7O_2)$	9—10	—	27
$[(CH_3)_2AuOH]_4$	—	120	32, 40
$[(CH_3)_2AuOSi(CH_3)_3]_2$	39—40	120	37
	субл. 40/0,1 мм рт. ст.	—	
$(CH_3)_2Au(C_6H_6NO)$ (8-хинолинолат)	131	—	41
$[(CH_3)_2Au(OOCCH_3)]_2$ (-ацетат)	97—97,5	175	42
$\{[C_2H_5)_2Au]SO_4\}_2$	96—97	96—97	43—45
$\{[C_3H_7)_2Au]_2SO_4\}_2$	—	—	43
$[(C_6H_5CH_2CH_2)_2Au]_2SO_4$	—	108	16
$[(C_2H_5)_2Au]_2C_2O_4$ (-оксалат)	81	120	43
$Na[(C_2H_5)_2Au]C_2O_4$	—	—	43
$\{[C_2H_5)_2Au\}_2CH_2(COO_2)\}_2$ (-малонат)	136	—	43
$\{[C_2H_5)_2Au\}_2CH_3CH(COO_2)\}_2$ (-метилмалонат)	90—100	140	43
$[(C_2H_5)_2Au]_2C_nH_{2n}(COO_2)_2$	—	—	
$n=2$ (-сукинат)	145—146	—	43
$n=3$ (-глутарат)	90	—	43
$n=4$ (-адипинат)	124—132	—	43
$n=5$ (-пимелинат)	97—81	100	43
$n=6$ (суберат)	86—88	110	43
Сахарят диэтилизолота	—	—	43
$[(C_2H_5)_2Au]_2C_6H_4(COO_2)_2$ (-фталат)	—	120	43
$[(C_2H_5)_2C_6H_3(COO_2)_2NO_2$ (-3-нитрофталат)	—	—	43
$[(C_2H_5)_2Au]_2C_6H_4(COO_2)_2$ (-изофталат)	—	—	43
$[(C_2H_5)_2Au]_2C_6H_3(COO_2)_2NO_2$ (-3-нитроизофталат)	—	—	
$[(C_2H_5)_2Au]_2C_6H_4(COO_2)_2$ (-терефталат)	—	—	43
$\{[C_2H_5)_2Au\}_2O_3POC_6H_5\}_2$ (-фенилfosфат)	130	160	47
$\{[C_2H_5)_2Au\}_2O_3AsO_3C_6H_5\}_2$ (-фениларсенат)	128	133	47
$[(C_2H_5)_2Au]_2Cr_2O_7$ (-бихромат)	186	—	47
$[(C_2H_5)_2AuO_2P(OC_6H_5)_2]_2$ (-дифенилfosфат)	70—71	—	47
$[(C_2H_5)_2Au]_2PO_4$	—	—	40
$[(n-C_4H_9)_2Au]_2PO_4$	145	—	40

Диамагнетизм этого соединения подтверждает предложенную структуру:



Бесцветные кристаллы этого соединения сублимируются в глубоком вакууме без разложения. При 120° происходит разложение со вспышкой и образованием золотого зеркала на стенках сосуда.

Особый интерес представляет гидрат окиси диметилзолота. Его получают из иодида диметилзолота и NaOH³²:



По данным определения молекулярного веса в растворе, это соединение не димерно, а тетрамерно⁴⁰. Спектр ПМР содержит вместо ожидаемого синглета CH_3 -группы два сигнала равной интенсивности. По данным рентгеноструктурного анализа⁴⁰ соединение имеет восьмичленную Au—O циклическую структуру с плоской конфигурацией четырехкоординационного золота. В этой структуре (рис. 1) метильные группы каждого атома золота находятся в структурно отличающемся окружении и поэтому магнитно не эквивалентны

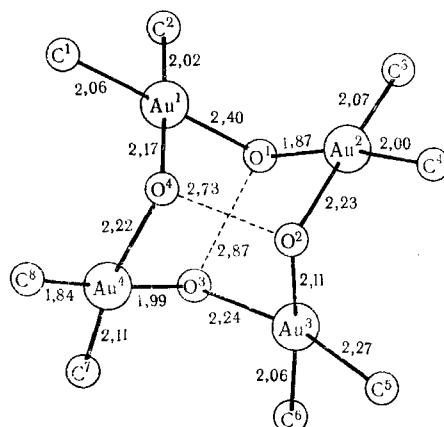


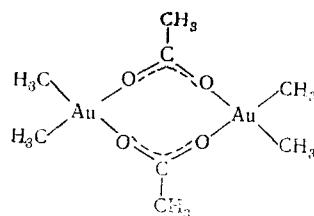
Рис. 1. Структура цикло-тетракис(оксидиметилзолота). Длины связей даны в Å

Изостерное соединение $(\text{CH}_3)_2\text{AuF}$ должно быть построено аналогично (см. раздел 2, а).

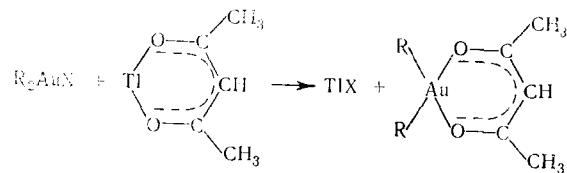
Гидрат окиси триметилплатины также устойчив в виде тетрамера, но является кубическим комплексом⁴⁶. Недавно полученный из бромистого диметилзолота и ацетата серебра в тетрагидрофуране (ТГФ) бесцветный ацетат диметилзолота на основании определения молекулярного веса димерен:



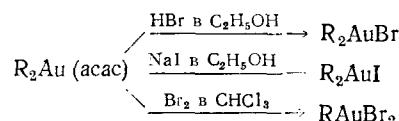
Данные ИК- и ЯР-спектроскопии свидетельствуют о том, что в молекулах димера ацетатные группы выступают в качестве бидентатных лигандов; при этом образуется плоская восьмичленная циклическая структура с копланарным расположением (точечная группа D_{2h}) всех тяжелых атомов (Au, O, C). Димагнетизм пластинчатых кристаллов, осаждающихся в виде тонкого налета, подтверждает предложенную структуру:



Ацетилацетонаты диалкилзолота были получены гораздо раньше из галогенидов диалкилзолота и ацетилацетоната таллия^{19, 29}.

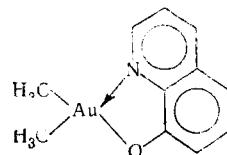


Эти соединения кристалличны, бесцветны, растворимы во многих органических растворителях. Они вступают в характерные реакции разложения:

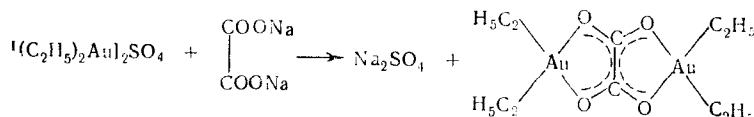


По данным ИК-спектроскопии ацетилацетонаты диалкилзолота представляют собой типичные хелатные комплексы³². Кинетика реакции обмена лигандов была изучена на примере ацетилацетоната диметилзолота³⁴; температурная зависимость ЯМР-спектров растворов в ацетилацетоне дала информацию о параметрах активации обменного процесса, в котором лиганд и растворитель конкурируют за место около атома золота.

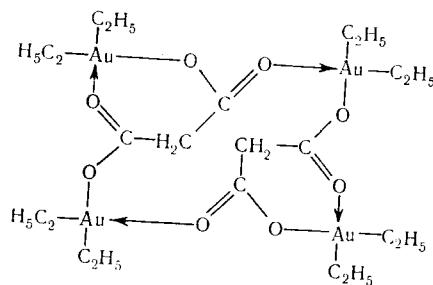
8-Оксихинолин в соответствующих соединениях также является бидентатным хелатообразующим лигандом⁴¹:



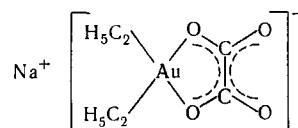
Диалкилзолотопроизводные карбоновых кислот известны уже давно⁴³. Они образуются при взаимодействии водных растворов сульфатов диалкилзолота с натриевой солью соответствующей дикарбоновой кислоты, например:



Оксалат диэтилзолота кристаллизуется в виде длинных бесцветных игл. Результат определения молекулярного веса согласуется с приведенной структурой из двух пятичленных циклических систем. Переход от щавелевой кислоты к малоновой вызывает коренное изменение структуры. Малонат диэтилзолота содержит, по-видимому, не два, а четыре атома золота в молекуле; соединение имеет димерный характер. Можно предположить следующую структуру:



Высшие гомологи также существуют в виде димеров. Оксалат диэтилзолота растворяется в водном растворе оксалата натрия, образуя соль состава:



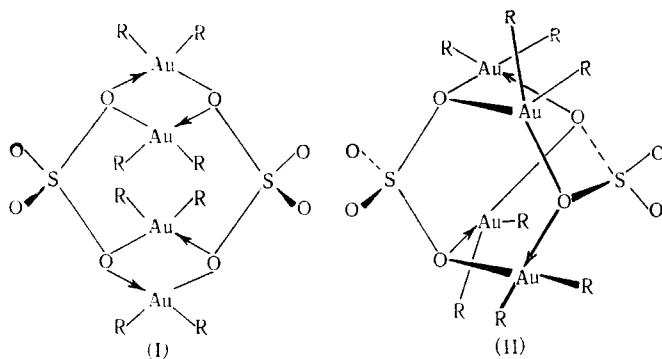
Фталат диэтилзолота⁴³ имеет, вероятно, такую же структуру, как и оксалат. Производное изофталевой кислоты — тример, производное терефталевой — нерастворимый полимер.

При взаимодействии бромида диалкилзолота с сульфатом серебра образуется сульфат диалкилзолота¹⁶:



где $R = C_2H_5$ или $n-C_3H_7$.

Строение димерных сульфатов не установлено; обсуждаются две структуры⁴⁴:



Первая структура по стерическим соображениям считается менее вероятной⁴⁴.

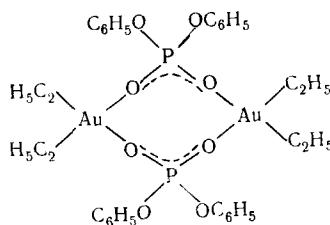
Из сульфата диэтилзолота и 2,2'-бипиридила образуется комплексная соль состава:



в которой анион, по всей вероятности, имеет структуру, подобную приведенной ниже структуре дифенилfosфата диэтилзолота.

Родственные соединения были получены также при использовании двузамещенных монофенилfosфатов (арсенатов) серебра⁴⁷. Они, как и

сульфаты, димерны и, очевидно, обладают аналогичным строением. Упомянем также димерный дифенилfosфат диэтилзолота, для которого, без сомнения, следует принять структуру циклической восьмичленной системы:



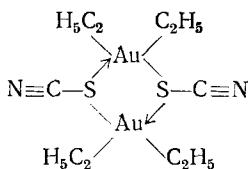
При взаимодействии бромида диэтил(ди-*n*-бутил)золота с фосфатом серебра во всех растворителях образуются труднорастворимые полимеры состава $(R_2Au)_3PO_4$ ⁴⁰.

в. Соединения диалкилзолота со связью Au—S

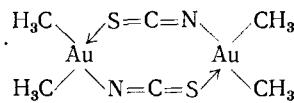
Тиолаты диметилзолота уже упоминались при рассмотрении реакций триметилзолота (раздел 1, в). Они могут образовываться также из галогенидов диалкилзолота и тиоспиртов в присутствии оснований¹⁶. Димерный тиоцианат диэтилзолота был получен при взаимодействии бромида диэтилзолота с тиоцианатом серебра⁴⁸:



Главной особенностью этого соединения является отсутствие в его молекуле связей Au—N. Соединению приписана следующая структура:

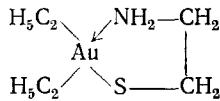


Тиоцианат диэтилзолота разлагается при температуре выше 80° с образованием тиоцианата Au^I. Был получен и подробно исследован тиоцианат диметилзолота⁴⁹. Это соединение также димерно, но обладает двойной мостиковой структурой:

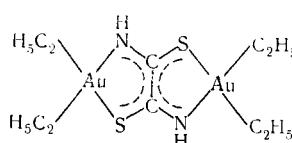


Этим и объясняется магнитная неэквивалентность метильных групп в тиоцианате диметилзолота.

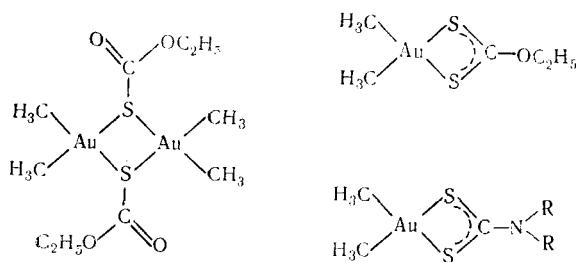
Из бромида диэтилзолота и 2-аминоэтилмеркаптана получено соединение, в котором атом азота проявляет донорные свойства⁵⁰:



Дитиооксамид диэтилзолота⁵⁰ образуется при взаимодействии бромида диэтилзолота и дитиооксамида. Строение этого соединения отвечает формуле:



Соединениями диалкилзолота, содержащими связь Au—S (табл. 4) являются также соответствующие производные тиоуксусной, моно- и дитиоугольной кислот ⁴²:



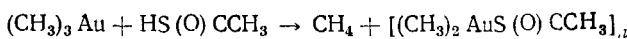
N,N-Диалкилдитиокарбаматы Au^{III}, могут быть получены из N,N-диалкилдитиокарбаматов Au^I ⁵¹:



ТАБЛИЦА 4
Соединения диалкилзолота (III) со связью Au—S

Соединения	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN}]_2$	—	—	49
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSCN}]_2$	62—64	—	48
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	—	173—180	16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	172—173	—	50
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH})_2$	142—143	—	59
$(\text{CH}_3)_2\text{AuSC(S)N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ (-N, N-диалкилдитиокарбамат)			
$n=1$	168		51
$n=2$	90	90	51
$n=3$	47,5	—	51
$n=4$	41	—	51
$n=9$	54—57	—	51
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSC(S)N}(\text{CH}_3)_2$	59—62	—	51
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSC(S)N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	—	—	51
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AuSC(S)N}(\text{CH}_3)_2$	87,5—89	—	51
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{AuSC(S)N}(\text{CH}_3)_2$	109—110	—	51
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuOC(S)OC}_2\text{H}_5]_2$ (-O-этилтиокарбонат)	—	115	42
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuSC(S)OC}_2\text{H}_5]_2$ (-O-этилдитиокарбонат)	3—4	—	42
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuSC(O)CH}_3]_n$	—	90	42

Тиоуксусная кислота и триметилзолото реагируют с образованием полимерного монотиоацетата диметилзолота ⁴²:



3. Дигалогениды алкил- и арилзолота (III) и родственные соединения

а. Дигалогениды алкилзолота

Алкильные производные золота типа $RAuX_2$, как ни странно, мало устойчивы. Известны пока, в основном, лишь дигалогениды алкилзолота (табл. 5). Они образуются при взаимодействии бромидов диалкилзолота

ТАБЛИЦА 5

Дигалогениды алкил- и арилзолота $RAuX_2$

Соединения	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$[CH_3AuBr_2]_2$	—	19, 38
$[C_2H_5AuBr_2]_2$	80—85	7, 16, 18, 38
$[C_6H_5CH_2AuBr_2]_2$	140	16
$[C_6H_5CH_2CH_2AuBr_2]_2$	150—160	16
$[n-C_3H_7AuBr_2]_2$	54 (т. пл.)	28
$[n-C_6H_{13}AuBr_2]_2$	150	16
$C_6H_5AuCl_2$	73—75	52
$CH_3C_6H_4AuCl_2$	—	52
$C_6H_5C_6H_4AuCl_2$	65	52
$NCC_6H_4AuCl_2$	—	53

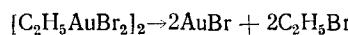
с бромом в хлороформе или CCl_4 ^{8, 16, 18, 19, 28}:



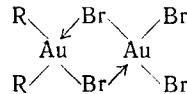
а также с малым выходом по реакции¹⁸:



Эти соединения плохо растворимы в органических растворителях и отличаются повышенной реакционной способностью по отношению к партнерам с олефиновыми двойными связями — таким, как, например, бензол. При взаимодействии дигалогида этилзолота с бензолом образуются бромбензол, бромид диэтилизолота и $AuBr$ ¹⁸. Диборомид этилизолота разлагается при 80—85° по схеме



Дигалогиды алкилзолота, как и бромиды диалкилзолота, существуют в виде димеров^{18, 28}. Их дипольный момент в сравнении с таковыми для диалкильных соединений необычно высок²⁸, что указывает на несимметричную структуру:



Эта структура подтверждается и тем, что при взаимодействии, например, дигалогида этилзолота с водным раствором KBr получаются $K[AuBr_4]$ и $(C_2H_5)AuBr$ ¹⁸, а такие *n*-доноры, как этилендиамин¹⁸ и пиридин²⁸ реагируют с дигалогидами алкилзолота с образованием комплексов $AuBr_3$ и бромидов диалкилзолота.

6. Дигалогениды арилзолота

Бензол бурно реагирует с безводным хлоридом золота (III) с образованием 1,2,4,5-тетрахлорбензола; при большом избытке бензола получаются хлорбензол и AuCl. Если прервать ход реакции путем добавления эфира, уксусной кислоты, этилацетата или спирта, то удается выделить с малым выходом дихлорид фенилзолота⁵² — промежуточный продукт в давно известной реакции «аурирования» бензола⁵². Дихлорид фенилзолота ограниченно растворим в воде и эфире, однако хорошо растворим в растворах солей и спирте. Соответствующие производные были получены также и для замещенных бензола^{52, 53}. Однако эти соединения до сих пор исследованы недостаточно; в табл. 5 поэтому приведены не все опубликованные данные.

Хлорид золота (III) и пиррол реагируют с образованием золотосодержащего труднорастворимого черного красителя, строение которого неизвестно⁵⁴.

4. Комплексы золото (III) органических соединений с *n*-донорами

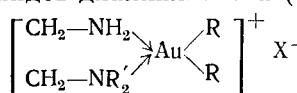
Молекулярная структура различных типов золотоорганических соединений обнаруживает ярко выраженную тенденцию трехвалентного золота к комплексообразованию. Если выбран недостаточно сильный донор, то золотоорганическое соединение олигомерно или полимерно.

ТАБЛИЦА 6
Этилендиаминовые комплексы галогенидов диалкилзолота (III)

R	R'	X	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
C ₂ H ₅	H	Br	—	182	27
C ₃ H ₇	H	Br	—	190	17, 28
C ₄ H ₉	H	Br	—	190	17
CH ₃	H	I	168	—	16, 19, 32, 45
C ₂ H ₅	H	I	162	—	27
C ₃ H ₇	H	AuBr ₂	—	140	28, 45
C ₂ H ₅	H	(C ₂ H ₅) ₂ AuBr ₂	—	113—114	43, 45
C ₂ H ₅	H	Au(CN) ₂	161—162	—	25, 45
C ₃ H ₇	H	Au(CN) ₂	151—152	—	25, 45
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	83, 5—84	—	19, 45
C ₂ H ₅	H	1/2[(C ₂ H ₅) ₂ AuSO ₄] ₂ *	—	147	45
CH ₃	H	N ₃	—	—	22

* Структура приведена в тексте.

Строение аддуктов, образующихся в присутствии комплексообразователей, долгое время было неизвестно или установлено неверно; дальнейшие работы внесли необходимую ясность⁴⁵. Многие соединения вопреки ранним представлениям обладают ионной структурой, прежде всего — в случае полидентатных лигандов. Типичные примеры — этилендиаминовые комплексы галогенидов диалкилзолота (см. табл. 6).



Комплексы аналогичного строения образуются с 2,2'-бипиридилом (см. табл. 7).

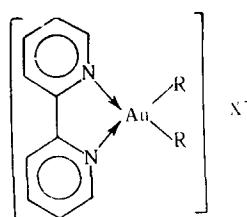


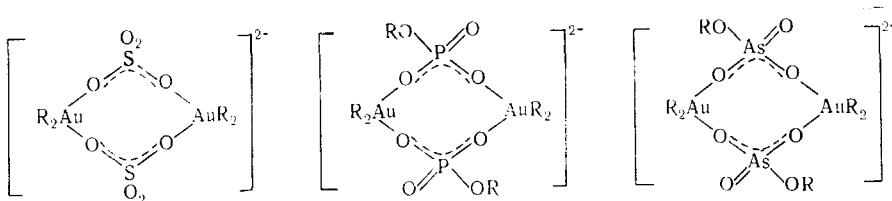
ТАБЛИЦА 7
Комплексы производных диалкилзолота (III) с 2,2'-бипиридилем

R	X	Темп. пл., °C	Ссылки на литературу
C ₂ H ₅	NO ₃	191—192	45
C ₂ H ₅	пикрат	190—191	45
C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ AuBr ₂	168 (121)	19, 45
C ₂ H ₅	AuBr ₂	169	45
C ₂ H ₅	1/2[(C ₂ H ₅) ₂ AuSO ₄] ₂ *	162—163	43, 45
C ₂ H ₅	1/2[(C ₂ H ₅) ₂ AuO ₃ POC ₆ H ₅] ₂ *	120	47
C ₂ H ₅	1/2[(C ₂ H ₅) ₂ AuO ₃ AsOC ₆ H ₅] ₂ *	138	47

* Структура приведена в тексте.

Комплексы того же типа были получены с 1,10-фенантролином ⁴⁵. Доказательство ионного характера комплексов основывается, прежде всего, на результатах измерения электропроводности и двойного разложения, при котором происходит обмен противоиона.

В качестве противоионов в некоторых случаях выступают интересные золотоорганические комплексные ионы, содержащие сульфатные, фенилфосфатные и фениларсеноатные группы в качестве бидентатных лигандов.



Принципиально их структура в первом приближении не отличается от структуры незаряженных золотоорганических сульфатов, фосфатов и т. п. При плоскостном строении эти циклические системы наиболее выгодны, так как валентные углы у них больше, чем в возможных четырехчленных циклах. К тому же в восьмичленном цикле можно отказаться от трехкоординационных атомов кислорода. Много аналогий этому имеется в химии неорганических гетероциклов ^{55—60}. Бромид диэтилзолота образует аддукты с аммиаком ^{7, 27}, пиридином ²⁷ и дифенилсульфидом ^{19, 61}. Состав некоторых таких комплексов приводится в табл. 8; структура их неизвестна.

Недавно был получен трифенилфосфиновый комплекс хлорида ди(пентафторфенил)золота ⁶⁴:



Этот комплекс — первое перфторарилзамещенное соединение Au^{III}; при его восстановлении гидразином образуется трифенилфосфиновый комплекс пентафторфенилзолота (I) ^{64, 66}, синтезированный впервые

ТАБЛИЦА 8
Аддукты галогенидов алкилизолота (III) с монофункциональными донорами

Соединения	T. пл., °C	Ссылки на литературу
(C ₂ H ₅) ₂ AuBr·NH ₃	60 (разл.)	7, 27
(C ₂ H ₅) ₂ AuBr·py	59—60 (разл.)	27
(C ₃ H ₇) ₂ AuBr·py	61—62	28
(C ₂ H ₅) ₂ AuBr·S(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	91	19, 61
(CH ₃) ₂ AuBr·P(C ₆ H ₅) ₃	151	12
(CH ₃) ₂ AuJ·S(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	77—78 (разл.)	19
[(CH ₃) ₂ Au(OH) ₂]NO ₃ , ClO ₄	—	32, 62, 63
(C ₆ F ₅) ₂ BuCl·P(C ₆ H ₅) ₃	159	64
C ₆ F ₅ AuBr ₂ ·P(C ₆ H ₅) ₃	199—201 (разл.)	65

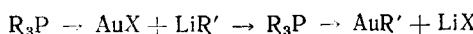
взаимодействием AuCl·P(C₆H₅)₃ с C₆F₅MgBr ⁶⁷. Трифенилфосфиновый комплекс бромида диметилзолота был получен обработкой (CH₃)₃Au··P(C₆H₅)₃ бромом или HgBr₂¹², соответствующий комплекс дибромида пентафторфенилзолота — бромированием C₆F₅Au·P(C₆H₅)₃ ⁶⁷. Галогениды диалкилизолота с водой образуют гидраты. Предполагавшееся для бромида диэтилизолота существование дигидрата (C₂H₅)₂AuBr·2H₂O ²⁷ подтверждено новыми исследованиями ^{32, 33, 37, 62, 63}.

Данные колебательных спектров указывают на *цис*-расположение лигандов (см. разд. 1, б). В настоящее время с помощью спектров ЯМР ¹⁷O была определена константа равновесия сольватации катионов диметилзолота и скорость обмена молекул воды в первой координационной сфере атома золота ⁶³. Для H₂O-обмена энергия активации составила 8,4±1,8 ккал/моль. Было найдено, что средняя продолжительность нахождения молекул воды у атомов золота (время жизни переходного состояния) составляет 2,2·10⁻⁵ сек. при 25°. Обе эти величины для аналогичного катиона триметилплатины заметно выше (соответственно, 9,4±±1,0 ккал/моль и 8,0·10⁻⁵ сек. также при 25°). Это различие объясняется, прежде всего, стерическими фактами.

5. Золото (I) органические соединения

a. Стабильные фосфиновые комплексы алкил- и арилпроизводных Au^I

σ-Алкил- и арилпроизводные Au^I, как и Au^{III} устойчивы только в присутствии стабилизирующих комплексообразователей. Во всяком случае, все известные соединения этого типа содержат такие лиганды, в частности, третичные фосфины. Впервые эти соединения были получены Коутсом с сотр. ⁶⁸ взаимодействием литийалкилов (арилов) с фосфиновыми комплексами галогенидов Au^I:



где R=CH₃, C₂H₅, мезитил; X=Cl, Br; R'=C₂H₅, C₆H₅.

Некоторые из соединений, синтезированных этим методом, представлены в табл. 9*.

Многие из этих соединений обладают значительной термической и химической устойчивостью, мономерны в органических растворителях и

ТАБЛИЦА 9

σ-Алкил и арилпроизводные Au^I

Соединения	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
CH ₃ Au·P(C ₂ H ₅) ₃	62	68, 69
CH ₃ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	175	11, 68, 69
C ₂ H ₅ Au·P(C ₂ H ₅) ₃	173—175	12
C ₂ H ₅ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	51	68, 69
i-C ₄ H ₉ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	130	68, 69
(CH ₃ O) ₂ CHAu·P(C ₆ H ₅) ₃	150—152	12
(CN)(C ₂ H ₅)(C ₂ H ₅ OCO)CAu·P(C ₆ H ₅) ₃	0 (разл.)	12
(CN)(C ₂ H ₅ OCO)CHAu·P(C ₆ H ₅) ₃	164—165	12
(C ₂ H ₅ OCO) ₂ (C ₄ H ₉)CAu·P(C ₆ H ₅) ₃	131—132	12
(C ₂ H ₅ OCO) ₂ (C ₄ H ₉)CAu·P(C ₆ H ₅) ₃	253—255	12
C ₆ H ₅ Au·P(C ₂ H ₅) ₃	212	12
C ₆ H ₅ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	68	68, 69
p-FC ₆ H ₄ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	152 (164)	68, 70
m-FC ₆ H ₄ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	154	67
m-CF ₃ C ₆ H ₄ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	141	67
(мезитил) Au·P(C ₆ H ₅) ₃	150	67
(асас) Au·PR ₃	разл. 100	68, 69
C ₅ H ₅ Au	—	71
C ₅ H ₅ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	—	72
CH ₃ C ₅ H ₄ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	разл. >100	72
C ₆ F ₅ Au·P(C ₆ H ₅) ₃	—	72
	разл. 160	64
	171—172	67

диамагнитны. Соединения слабо полярны (дипольный момент 5,4—5,6 D⁶⁹). Данные ИК-спектроскопии, хотя интенсивность некоторых рабочих полос поглощения и была мала, позволили установить строение комплексов¹¹. Эти соединения были использованы в лаборатории Ингольда в качестве моделей исследования механизмов реакций¹². Они были отнесены к довольно редким типам реагентов, вступающих в реакцииmono- и бимолекулярного электрофильного замещения (*S_E1* и *S_E2*); реагентами того же типа являются, например, ртутьорганические соединения. В кинетическом аспекте реакция



где R'=C₆H₅; X=Cl, Br, I, CH₃COO, NO₃, при R=CH₃, C₂H₅ проходит по механизму *S_E2*, а при R=C(CN)(C₄H₉)(OCOC₂H₅), как и ожидалось, по механизму *S_E1*. Замещение у углеродного атома в комплексах алкилзолота (III) типа R₃Au·PR₃' протекает по механизму *S_E2*^{12 **}.

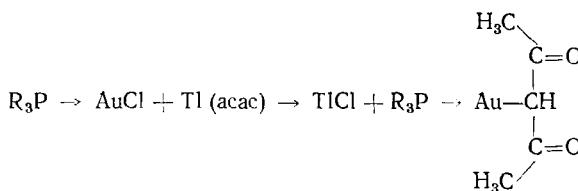
Для этих соединений принята линейная структура с атомом золота в *sp*-гибридизированном состоянии. По-видимому, в образовании связи Au—P большую роль играет (*d*→*d*) π-«обратное связывание»^{11, 69}. На

* Несмеянов и сотр. из соответствующих литиевых производных и комплекса (C₆H₅)₃P→AuCl получили трифенилfosфиновые комплексы ферроценилзолота¹⁰⁷ и золотоциклогептадиенилмаганецтрикарбонила¹⁰⁸. (Прим. ред.)

** Недавно было показано¹⁰⁹, что связь Au—C в трифенилfosфиновом комплексе фенилзолота легко разрывается при действии галенводородных кислот, галогенов, сульфидов, органических кислот, их хлорангидридов и ангидридов. (Прим. ред.)

основании этих теоретических соображений, а также принципа SHAB^{73, 74} удалось объяснить стабилизирующее действие фосфиновых лигандов.

В реакции трифенилфосфинового комплекса хлористого золота (I) с ацетилацетонатом таллия (I) образуется соответствующий комплекс Au^I, в котором, однако, металл связан с атомом углерода, а не с хелатообразующими атомами кислорода⁷¹:



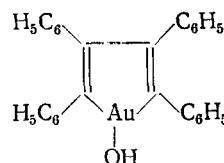
где R₃ = (C₆H₅)₃, (C₆H₅)₂C₂H₅ или (C₂H₅)₃.

Данные ЯМР- и ИК-спектроскопии подтверждают состав и строение соединений. Образование связи C—Me—чрезвычайно редкий случай в химии ацетилацетонатов металлов⁷⁵. Аналогичные явления описаны лишь для платины⁷⁶ и родия⁷⁷.

б. Алкенильные и алкинильные соединения Au^I

Производные цикlopентадиенилзолота. Хюттель с сотр. описали соединение состава C₅H₅Au⁷², стерев тем самым последнее белое пятно в ряду цикlopентадиенильных производных металлов⁷⁸. Это весьма лабильное соединение было получено в виде желтого порошка при взаимодействии некоторых олефиновых комплексов AuCl с NaC₅H₅ в ТГФ при —60°. На основании спектральных данных можно было допустить как существование структуры типа ферроцена, так и ионное строение; кроме того, следовало иметь в виду возможность образования Au—C σ-связи. Последнее предположение было отвергнуто при изучении с помощью метода ЯМР растворимого фосфинового комплекса⁷², образующегося при взаимодействии (C₆H₅)₃P·AuCl с NaC₅H₅ или с C₅H₆ в присутствии оснований, а также из C₅H₅Au и (C₆H₅)₃P. Для протонов C₅H₅ был зарегистрирован один единственный сигнал, что характерно для цикlopentадиенильных соединений металлов, имеющих «нестационарную» M—C связь^{79–85}. Поэтому цикlopентадиенилзолото и его производные можно отнести к классу стереохимически-динамичных металлоорганических соединений^{78, 80}. Этому также не противоречат данные спектров ЯМР производных метилцикlopентадиенилзолота⁷², в которых обнаруживаются три группы сигналов с относительной интенсивностью 2:2:3⁸³. В обоих случаях, однако, отсутствуют низкотемпературные измерения, необходимые для надежных доказательств.

Золотосодержащие ненасыщенные гетероциклы. При взаимодействии 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиенил-1, 4-дилития с хлорным золотом было получено желтое кристаллическое соединение (т. пл. 190—195° с разл.), которому авторы⁸⁶ чисто умозрительно приписали строение 1-аурацикlopентадиена:



Однако эта структура еще нуждается в доказательствах.

Алкинильные соединения. Этинильным производным Au¹ посвящен ряд обширных исследований⁸⁷⁻⁹⁰. Ацетиленид (карбид) золота (1) известен давно и представляет собой сильно взрывчатое вещество^{88, 89}. Относительно стабильный аддукт с аммиаком для Au₂C₂ был получен Настом⁸⁸ взаимодействием AuI с KC₂H в жидким NH₃. В избытке KC₂H образуются комплексные ацетилениды золота, например,



последний — при одновременном пропускании ацетилена (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10
Этинильные соединения золота

Соединения	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
Au ₂ C ₂ · (NH ₃) _x	—	взрывч.	88, 89
K[Au(C ₂ H) ₂]	—	—	88
K ₂ [Au ₂ C ₂ (C ₂ H) ₂]	—	—	88
[C ₆ H ₅ ≡CAu] _x	—	105	87, 88
[(CH ₃) ₃ CC≡CAu] ₄	—	150	87
(CH ₃) ₃ CC≡CAu · NH ₃	—	155	87
(CH ₃) ₃ CC≡CAu · P(CH ₃) ₃	194—195	—	87
K[Au(C≡CC ₆ H ₅) ₂]	—	—	88

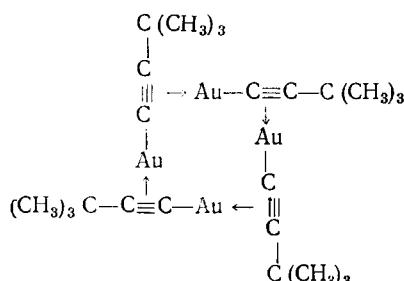
В 1962 г. Коутс и Паркин⁸⁷ впервые синтезировали арилэтинильные соединения золота и их комплексы общей формулы ArC=C₂Au · L, отличающиеся большой устойчивостью (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11
Комплексы фенилэтинилзолота C₆H₅C≡CAu · L

L	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
(C ₆ H ₅) ₃ P	83—85	—	87
(C ₆ H ₅) ₃ P	163—164	—	87
(C ₆ H ₅ O) ₃ P	113—114	—	87
(C ₆ H ₅) ₃ As	67—68	—	87
(C ₆ H ₅) ₃ Sb	96—97	—	87
Пирдин	—	80	87
Пиперидин	111,5—112	—	87
NH ₃	—	120	87, 88
i-C ₃ H ₇ NH ₂	—	115	87, 90
C ₆ H ₁₁ NH ₂	124—125	—	87
C ₈ H ₁₇ NH ₂	—	120	87
C ₉ H ₁₉ NH ₂	117—118	—	87
(C ₄ H ₉) ₂ NH	91—92 (разл.)	—	87
C ₄ H ₉ NC	40,5—41,5	—	87
o-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ NC	107—108	—	87
p-CH ₃ C ₆ H ₄ NC	176—177	—	87
1/2[(C ₆ H ₅) ₂ PC ₆ H ₅] ₂	—	200	87

Арилацетилениды золота образуются при взаимодействии свежевосстановленного хлорного золота с соответствующим ацетиленидом щелочного металла; продукты реакции желтые, трудно растворимые полимеры. В присутствии доноров (аминов, фосфинов или арсинов) были получены,

однако, низкомолекулярные комплексы, которые в органических растворителях чаще всего мономерны. Исключение составляют аминные комплексы, представляющие собой олигомеры, образованные, вероятно, за счет водородных связей. Для комплекса фенилацетиленида золота с изопропиламином это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа⁹⁰. В отличие от соответствующих соединений меди и серебра, даже в твердом состоянии во всех этих комплексах отсутствует *d*-п-координация атомов золота с этинильными группами соседних молекул^{90 в,с}. Из этого можно сделать важный вывод об относительно слабой тенденции золота к образованию π -связи металл — олефин (см. раздел IV). Однако существование в растворе олигомерного *трет.*-бутилацетиленида золота не может быть объяснено без принятия подобных связей:



Правда, по данным ИК-спектроскопии координационные связи золота в этом случае слабы^{87, 88}.

III. ИЗОЦИАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА

Около 10 лет назад Сакко и Френи описали изоцианидные комплексы одно- и трехвалентного золота (табл. 12)⁶⁶. Эти соединения содержат координационные связи золото — углерод, например, $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}\rightarrow\text{AuX}$.

ТАБЛИЦА 12

Изоцианидные комплексы галогенидов золота и золотоорганических соединений
(ср. с табл. 11)

Соединения	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NC} \cdot \text{AuCl}$	—	66
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$	—	66
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCN}$	244 (разл.)	66
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$	—	66
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_4\text{Au}] \text{Cl}$	—	66
$[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{Au}] \text{Cl}$	190	66
$[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{Au}] [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	175 (разл.)	66
$[(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{Au}] \text{Cl}$	—	66
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}_3$	—	66
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}_3$	—	66
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$	247—248 (разл.)	67
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$	223—225	67
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(p\text{-F})$	153—155 (разл.)	67
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(p\text{-F})$	126—128 (разл.)	67
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(m\text{-F})$	138—140 (разл.)	67
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(m\text{-F})$	110—111 (разл.)	67

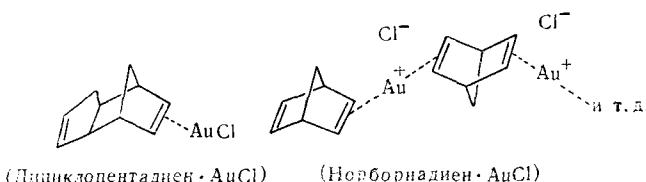
После того, как Воген и Шеппартд⁶⁷ получили фторфенилизоцианидные производные фторфенилзолота (I) (табл. 12), интерес к такого рода комплексам вновь вырос.

Данные спектров ЯМР ^{19}F (зависимость химсдвига атома F в фенильном кольце от изменения характера связи в ароматической системе) служат особенно убедительным доказательством «обратного связывания» атома золота.

IV. ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ π -СВЯЗЬ Au — C

Примечательно, что существование олефиновых комплексов соединений золота удалось доказать сравнительно недавно, в то время как соответствующие соединения платины (соль Цейзе) относятся к классическим представителям этого типа соединений. Правда, ранее предполагалось, что подобные соединения промежуточно образуются в ряде реакций, однако выделить их не удавалось⁹¹. Лишь исследования Хюттеля и сотрудников^{92–96} и Чска⁹⁷ показали, что золото может входить в состав ограниченно устойчивых π -комплексов. Это относится в большой степени к Au^{I} , чем к Au^{III} , что согласуется с относительной устойчивостью π -комплексов Pt^{II} по сравнению с Pt^{IV} . Все же устойчивость комплексов Au^{I} очень мала, что проявляется в легкости обратимого присоединения и отщепления олефиновых лигандов. Поэтому эти комплексы особенно интересны как промежуточные продукты реакций олефинов, проходящих в присутствии золота и его соединений в качестве гомогенных или гетерогенных катализаторов⁹⁸.

Известные олефиновые комплексы соединений золота образуются, главным образом, при взаимодействии хлорного золота или золотохлористоводородной кислоты и ее солей с олефином^{92, 97} (при этом Au^{III} сначала восстанавливается до Au^{I}), а также из AuCl и олефина^{92, 97}. Реакции гладко протекают при низкой температуре (от -60 до $+20^\circ$). При восстановлении AuCl_3 в мягких условиях или в присутствии комплексообразователей были выделены в качестве промежуточных продуктов смешанные олефиновые комплексы AuCl и AuCl_3 ^{94–96}. Их состав отвечает брутто формуле $\text{олефин} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$; однако их диамагнетизм (ЯМР) указывает на то, что речь идет о соединениях $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$, а не Au^{II} . Связь олефиновых лигандов с золотом так ослаблена, что, например, для комплекса циклопентена с AuCl отщепление углеводорода можно наблюдать (гравиметрически) уже при комнатной температуре⁹⁸.



В ИК-спектрах комплексов частота валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связи понижается по сравнению с исходным олефином ($\Delta\nu \approx 120$ — 140 см^{-1}); спектры ЯМР олефиновой составляющей также изменяются. Однако строение комплексов детально установлено далеко не во всех случаях. Отсутствуют прежде всего рентгенографические исследования. Табл. 13

ТАБЛИЦА 13

Олефиновые комплексы хлоридов золота (I)

Лиганд	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
Комплексы типа $L \rightarrow AuCl$		
Циклопентен	55—60	92, 93
Циклогексен	55 (60)	92, 93
Циклогептен	93—98	93
<i>цис</i> -Циклооктен	81—85 (93—96)	92, 93
<i>транс</i> -Циклодецен	75—80 (90—93)	92, 93
1-Октен	0	94
1-Децен	0	94
1-Додецен	23—24	94
1-Тетрадецин	33—35	94
1-Гексадецин	43—45	94
1-Октаадецин	49—51	94
1,5-Циклооктадиен	110—114	93
<i>цис</i> , <i>транс</i> -1,5-Циклодекадиен	73—74	93
Норборнадиен	75—78	93
Дициклопентадиен	90—95	90, 96
1, 4-Гексадиен	50	94
1, 5-Гексадиен	50	94
<i>транс</i> -1, 4, 9-Декатриен	58—60	94
<i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>транс</i> -1, 5, 9-Циклодекатриен	102—103	93
<i>транс</i> , <i>транс</i> , <i>транс</i> -1, 5, 9-Циклодекатриен	98—100	93
Комплексы типа $L_nAu_2Cl_4$		
L-Норборнадиен ($n=1$)	50	95, 96
Норборнадиен ($n=2$)	62—64	95
Норборнадиен ($n=3$)	78—80	95, 96
Норборнен ($n=3$)	65—70	96
<i>цис</i> -Бутен ($n=3$)	—40	96
1, 5-Циклооктадиен ($n=2$)	98—102	96
Дициклопентадиен ($n=3$)	80—85	96
<i>транс</i> -Циклодецен ($n=2$)	30	96

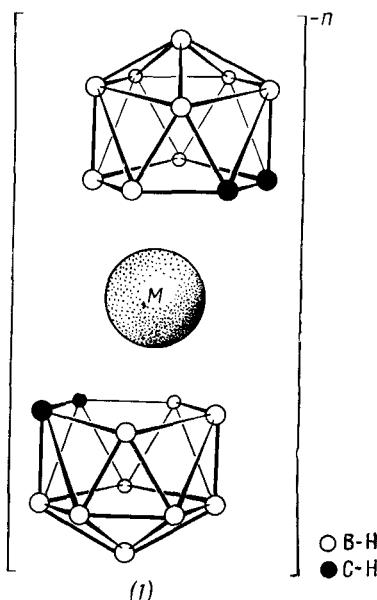
поэтому не содержит данных о структуре соединений; приводимые формулы отражают лишь общепринятые представления^{92—97}.

V. ДИКАРБОЛЛИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЗОЛОТА

Недавно было установлено, что анионные фрагменты икосаэдра карборана могут образовывать с ионами переходных металлов устойчивые, совершенно своеобразные в структурном и валентно-теоретическом отношении комплексы^{99—104}. Эти исследования охватили также и благородные металлы — золото и платину^{105, 106}. «Золото — дикарболлид» содержит связи золото — углерод совершенно нового типа и поэтому приводится нами в заключении. Основываясь на рентгеноструктурных исследованиях¹⁰⁶ изоморфного медного соединения $(C_6H_5)_3PCH_3[Cu \cdot (C_2B_9H_{11})_2]$, для соответствующего соединения золота можно принять строение аниона (I) ($M=Au$; $n=1$).

Такие структуры, по-видимому, являются типичными для d^8 - и d^9 -комплексов, поскольку у них обе карболлидные группы сдвинуты относительно друг друга (у d^3 - и d^7 -комплексов — преимущественно симмет-

ричное расположение). Винг объясняет такое расположение как результат координации π -аллильного типа¹⁰⁶. Возможны также и другие объяснения¹⁰⁵.



Ион $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ красного цвета можно электролитически восстановить до соответствующего парамагнитного комплекса — $[\text{Au}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{2-}$ ярко-голубого цвета, который, вообще говоря, является единственным известным «металлоорганическим» соединением Au^{II} .

ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Griffith, *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals*. Interscience, London, 1967.
2. M. Dub, *Organometallic Compounds*, Springer, N. Y., 1966, 2-е изд., т. I.
3. M. L. H. Green, в книге G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1968, т. 2, стр. 28, 208, 255—257, 274, 277—280.
4. G. E. Coates, F. Glockling, в книге H. H. Zeiss, *Organometallic Chemistry*, Reinhold, N. Y., 1960, стр. 426.
5. E. Krause, A. V. Grosse, *Die Chemie der metall-organischen Verbindungen*, Bornträger, Berlin, 1937.
6. R. Jones, *Chem. Rev.*, **68**, 785 (1968).
7. E. Frankland, D. F. Duppia, Lieb. Ann. Chem., **130**, 125 (1864); *J. Chem. Soc.*, **17**, 21 (1864).
8. W. J. Pope, C. S. Gibson, *J. Chem. Soc.*, **91**, 2061 (1907).
9. L. A. Woods, H. Gilman, *Proc. Iowa Acad. Sci.*, **49**, 286 (1943); *C. A.*, **37**, 5696 (1943).
10. H. Gilman, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 550 (1948).
11. G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 421.
12. B. J. Gregory, C. K. Ingold, Там же, А, **1969**, 276.
13. J. D. Ruddick, B. L. Shaw, *Chem. Commun.*, **1967**, 2025.
14. J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1836.
15. B. L. Shaw, A. C. Smithies, Там же, А, **1967**, 1047.
16. M. S. Kharasch, H. S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2701 (1931).
17. C. S. Gibson, W. M. Colles, *J. chem. Soc.*, **1931**, 2407.
18. A. Buraway, G. S. Gibson, Там же, **1934**, 860.
19. F. H. Brain, C. S. Gibson, Там же, **1939**, 762.
20. C. S. Gibson, *Nature*, **131**, 130 (1933).
21. A. Buraway, C. S. Gibson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 324.

22. W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pölmann, R. S. Tobias, Inorg. Chim. Acta, **2**, 467 (1968).
23. F. W. B. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, J. Chem. Soc., A, **1967**, 478.
24. M. Bergfeld, H. Schmidbaur (неопубликованные данные).
25. A. Buraway, C. S. Gibson, S. Holt, J. Chem. Soc., **1935**, 1024.
26. U. Bellucco, L. Riccoboni, G. Tagliavini, Recerca Sci., **30**, 1255 (1960); C. A., **55**, 7273 (1961); Ric. sci., Parte II, Sez. A2, 323 (1962); C. A., **58**, 13976 (1963).
27. C. S. Gibson, J. L. Simonsen, J. Chem. Soc., **1930**, 2531.
28. A. Buraway, C. S. Gibson, Там же, **1935**, 219.
29. A. Buraway, C. S. Gibson, G. C. Hampson, H. M. Powell, Там же, **1937**, 1690.
30. E. W. Krahe, E. G. Rochow, Inorg. nuclear Chem. Letters, **1**, 117 (1965).
31. R. F. Phillips, H. M. Powell, Proc. Roy. Soc., Ser. A **173**, 147 (1939).
32. M. G. Miles, G. E. Glass, R. S. Tobias, J. Am. chem. Soc., **88**, 5738 (1966).
33. S. J. Harris, R. S. Tobias, Inorg. Chem., **8**, 2259 (1969).
34. G. E. Glass, R. S. Tobias, J. Organometal. Chem., **15**, 481 (1968).
35. R. C. Leech, D. B. Powell, N. Sheppard, Spectrochim. acta, **21**, 559 (1965); **22**, 1931 (1966).
36. A. Chakravorty, Naturwiss., **48**, 643 (1961).
37. H. Schmidbaur, M. Bergfeld, Inorg. Chem., **5**, 2069 (1966).
38. L. W. Woods, Iowa State Coll. J. Sci., **19**, 61 (1944); C. A., **39**, 693 (1949).
39. C. S. Gibson, Proc. Roy. Soc., (A) **173**, 160 (1939); C. A., **34**, 1578 (1940).
40. G. E. Glass, J. H. Konnert, M. G. Miles, D. Britton, R. S. Tobias, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1131 (1968).
41. E. Rivarola, G. C. Stocco, B. L. Pepe, R. Barbieri, J. organometal. Chem., **14**, 467 (1968).
42. M. Bergfeld, H. Schmidbaur, Chem. Ber., **102**, 2408 (1969).
43. C. S. Gibson, W. P. Weller, J. Chem. Soc., **1941**, 102.
44. R. V. G. Ewens, C. S. Gibson, Там же, **1941**, 109.
45. M. E. Foss, C. S. Gibson, Там же, **1949**, 3063.
46. R. E. Rundle, J. H. Sturdivant, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1561 (1947); см. также 3а, в.
47. M. E. Foss, C. S. Gibson, J. Chem. Soc., **1949**, 3075.
48. W. L. G. Gent, C. S. Gibson, Там же, **1949**, 1835.
49. R. S. Tobias и др. (неопубликованное сообщение), цит. по ¹³.
50. R. V. G. Ewens, C. S. Gibson, J. Chem. Soc., **1949**, 431.
51. H. J. A. Blaauw, R. J. F. Nivard, G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem., **2**, 236 (1964).
52. M. S. Kharasch, H. S. Isbell, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3053 (1931).
53. M. S. Kharasch, P. M. Beck, Там же, **56**, 2057 (1934).
54. G. Giuliani, Gazz. chim. ital., **64**, 894 (1934).
55. H. Schmidbaur, Allg. prakt. Chem., **18**, 138 (1967); Fortschr. chem. Forschi., **13**, 167 (1969).
56. M. Schmidt, H. Schmidbauer, Chem. Ber., **93**, 878 (1960); **94**, 2446 (1961).
57. H. Schmidbaur, H. F. Klein, Chem. Ber., **101**, 2278 (1968).
58. H. Schmidbaur, G. Kammel, J. Organometal. Chem., **14**, P28 (1968).
59. J. Goubeau, Pure appl. Chem., **13**, 81 (1966).
60. G. E. Coates, R. N. Mukherjee, J. Chem. Soc., **1964**, 1295.
61. C. G. Gibson, Britt. Assoc. Advancement Sci., Rep. annu. Meeting, **1938**, 35; C. A., **33**, 2838 (1939).
62. R. S. Tobias, Organomet. Chem. Rev., **1**, 93 (1966).
63. G. E. Glass, W. B. Schwabacher, R. S. Tobias, Inorg. Chem., **7**, 2471 (1968).
64. R. S. Nyholm, P. Royo, Chem. Commun., **1969**, 421.
65. R. W. Baker, P. Pauling, Там же, **1969**, 745.
66. A. Sacco, M. Freni, Gazz. chim. ital., **86**, 195 (1956).
67. L. G. Vaughan, W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6161 (1969).
68. G. Calvin, G. E. Coates, P. S. Dixon, Chem. a. Ind., **1959**, 1628.
69. G. E. Coates u. C. Parkin, J. Chem. Soc., **1962**, 3220.
70. F. Glocking u. K. A. Hooton, Там же, **1962**, 2658.
71. D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, C. Oldham, Chem. a. Ind., **1966**, 342.
72. R. Hüttel, U. Raffay, H. Reinheimer, Angew. Chem., **79**, 859 (1967); Angew. Chem. internat. Edit., **6**, 862 (1967).
73. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
74. S. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davies, Quart. Rev., **12**, 265 (1958).
75. J. P. Collman, Adv. Chem. Ser., **37**, 78 (1963); Angew. Chem., **77**, 154 (1965), Angew. Chem. internat. Edit., **4**, 132 (1965).

76. A. G. Swallow, M. R. Truter, Proc. Roy. Soc., Ser. A **254**, 205 (1960).
 77. G. W. Parshall, F. N. Jones, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5356 (1965).
 78. См. ^{3а}, стр. 90 сл.; J. M. Birmingham, Adv. organometal. Chem., **2**, 365 (1964).
 79. S. J. Lippard, Trans. New York Acad. Sci., **29**, 917 (1967); C. A., **68**, 3862 (1968).
 80. M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4371 (1966).
 81. H. P. Fritz, C. G. Kreiter, J. organometal. Chem., **4**, 313 (1965).
 82. Ch. S. Kraihanzel, M. L. Losee, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4701 (1968).
 83. A. Davison, P. E. Rakita, Там же, **90**, 4479 (1968).
 84. F. A. Cotton, A. Musco, G. Yagursky, Там же, **89**, 6136 (1967).
 85. Г. А. Щемболович Ю. А. Устинюк, ДАН, **173**, 847, 1364 (1967).
 86. E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4406 (1961).
 87. G. E. Coates, C. Parkin, J. Chem. Soc., **1962**, 3220.
 88. R. Nast, U. Kirner, Ztschr. anorg. allg. Chem., **330**, 311 (1964).
 89. A. Matthews, L. L. Waters, J. Am. Chem. Soc., **22**, 108 (1900).
 90. P. W. R. Corfield, H. M. M. Shearer, Acta crystallogr., **23**, 156 (1967); b **20**, 502 (1966); c **21**, 957 (1966).
 91. F. H. Brain, C. S. Gibson, J. A. J. Jarvis, R. F. Phillips, H. M. Powell, A. Tyalji, J. Chem. Soc., **1952**, 3686.
 92. R. Hüttel, H. Dietl, Angew. Chem., **77**, 456 (1965); Angew. Chem. internat. Edit., **4**, 438 (1965).
 93. R. Hüttel, H. Reinheimer, H. Dietl, Chem. Ber., **99**, 462 (1966).
 94. R. Hüttel, H. Reinheimer, Там же, **99**, 2778 (1966).
 95. R. Hüttel, H. Reinheimer, H. Dietl, Tetrahedron Letters, **1967**, 1019.
 96. R. Hüttel, H. Reinheimer, K. Nowak, Chem. Ber., **101**, 3761 (1968).
 97. H. J. Chalk, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4733 (1964).
 98. S. Carrasco, R. Ugo, Inorg. chim. Acta Rev., **1**, 49 (1967).
 99. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **89**, 470 (1967).
 100. M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Phillips, A. D. Pitts, M. Reitjes, L. F. Warren, P. A. Wagner, Там же, **90**, 879 (1968).
 101. D. E. Hyatt, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer, L. J. Todd, Там же, **89**, 3342 (1967).
 102. W. H. Knotth, Там же, **89**, 3342 (1967).
 103. H. W. Ruhle, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., **7**, 2279 (1968).
 104. B. G. De Boer, B. G. Zankin, D. H. Templeton, Там же, **7**, 2288 (1968).
 105. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, J. Am. chem. Soc., **90**, 4823 (1968).
 106. R. M. Wing, Там же, **90**, 4828 (1968); **89**, 5599 (1967).

Дополнительная литература *

107. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Д. А. Леменовский, А. Н. Косина, К. И. Гриндберг, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2030.
 108. А. Н. Несмеянов, К. И. Гриндберг, Т. В. Баукова, А. И. Косина, Э. Г. Перевалова, Там же, **1969**, 2032.
 109. Э. Г. Перевалова, Т. В. Баукова, Е. И. Горюнов, К. И. Гриндберг, Там же, **1970**, 2148.

Ин-т неорганической химии,
Бюргфург ФРГ

* Составлена редактором перевода.