

УДК 547.255.9

## ХИМИЯ ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ \*

*Б. Армер и Х. Шмидбаур*

Золотоорганические соединения, содержащие, по крайней мере, одну  $\sigma$ - или  $\pi$ -связь Au—C, а также дикарболидные 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 $\sigma$ -связь Au—C	1211
III. Изоцианидные комплексы золота	1230
IV. Золотоорганические соединения, содержащие $\pi$ -связь Au—C	1231
V. Дикарболидные производные золота	1232

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы органические производные благородных металлов приобретают все возрастающее значение в химии этих элементов<sup>1</sup>. Особенно показательны в этом отношении иридий и платина<sup>2-4</sup>. 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 Гросса<sup>5</sup>, 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 затрагивается<sup>2</sup> или обсуждается кратко<sup>3,4</sup>. В настоящей статье обобщены работы по химии золотоорганических соединений, опубликованные до 1969 г. По общепринятому определению<sup>2</sup> 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  $\sigma$ -СВЯЗЬ Au—C

## 1. Соединения триалкилзолота (III) и их производные

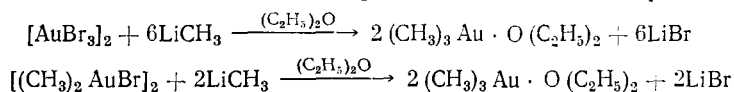
Хотя попытки получения золотоорганических соединений были предприняты уже в первых работах<sup>6,7</sup> по металлоорганической химии более 100 лет назад, их образование было надежно доказано лишь в начале

\* Angew. Chem., 82, 120—133 (1970). Перев. с нем. Д. З. Левина.

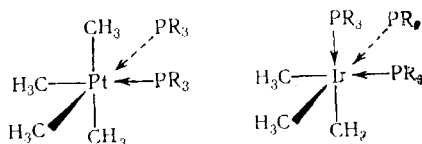
нашего века <sup>8</sup>. Однако тогда еще не было возможности выделить основные типы соединений. Это удалось сделать Гильману <sup>9,10</sup> и Коутсу <sup>11</sup> в сороковых — шестидесятых годах. Почти все исследования первых доступных функциональных соединений типа  $R_2AuX$  и  $RAuX_2$  были проведены в лаборатории Гибсона, который практически и заложил основы для последующих и более обширных работ (см. разделы 2 и 3).

#### а. Триметилзолото

Триметилзолото <sup>9,10</sup> образуется при взаимодействии бромного золота или бромистого диметилзолота в эфире с метиллитием при  $-65^\circ$ :

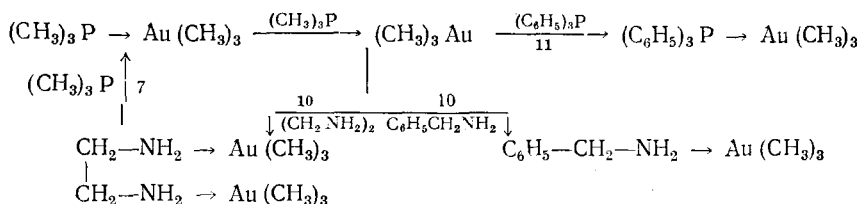


Эфирные растворы, содержащие продукты реакции в виде эфиров, уже при  $-40^\circ \div -35^\circ$  обнаруживают первые признаки разложения: образование золотого зеркала и смеси метана и этана.  $(CH_3)_3Au$  не удалось отделить от растворителя даже при низкой температуре, так что до сегодняшнего дня физические свойства этого соединения неизвестны. В этой связи уместно провести параллель с платиной и иридием, для которых также пока не удается выделить чистые алкилметаллические соединения <sup>12</sup>.  $(CH_3)_4Pt$  и  $(CH_3)_3Ir$  оказались устойчивы только в виде комплексов:



#### б. Комплексы триметилзолота с *n*-донорами

Соединение  $(CH_3)_3Au$  устойчиво при нормальных условиях не только в виде эфира, но и в виде координационных соединений с азот-, а особенно фосфорсодержащими лигандами <sup>10, 11</sup>, которые можно выделить в твердом кристаллическом состоянии:



Эти аддукты были получены во всех случаях взаимодействием эфирного раствора триметилзолота с основаниями <sup>10,11</sup>. Аддукт триметилзолота и триметилфосфина может быть также получен реакцией замещения из этилендиаминового аддукта. С анилином, диметиланилином, *p*-фенилендиамином, пиперидином, этиламино, диметиламино и глюкозином эфират триметилзолота не реагирует. Проведено отнесение частот в ИК-спектрах фосфиновых комплексов  $(CH_3)_3Au$ , а также найдены дипольные моменты соответствующих соединений <sup>11</sup>. Характеристические значения температур для аддуктов триметилзолота представлены в табл. I.

По-видимому, эти соединения представляют собой комплексы четырехвалентного золота ( $dsp^2$ ), обладающего плоской конфигурацией,

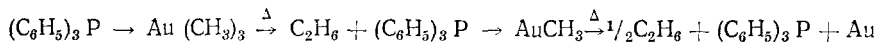
ТАБЛИЦА 1

## Аддукты триметилзолота

Соединения	Т. пл., °С	Т. разл., °С	Ссылки на литературу
$(\text{CH}_3)_3\text{Au} \cdot \text{O} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	от —40 до —35	9, 10
$[(\text{CH}_3)_3\text{Au} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3]_2$	—	94—98	10
$(\text{CH}_3)_3\text{Au} \cdot 2\text{-аминопиридин}$	—	—	10
$(\text{CH}_3)_3\text{Au} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	51,5—53	—	10
$(\text{CH}_3)_3\text{Au} \cdot \text{P} (\text{C}_6\text{H}_5)_3$	120 разл.	—	11
	119	—	13—15
$(\text{CH}_3)_3\text{Au} \cdot \text{P} (\text{CH}_3)_3$	23 (т. сублим.)	—	11
	25/0,004 мм рт. ст.)	—	

однако ни для одного соединения это предположение экспериментально не подтверждено.

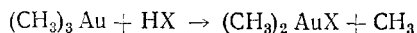
Термическое разложение аддукта триметилзолота и трифенилфосфина протекает ступенчато <sup>11</sup>:



При этом исключительно образуется этан (не метан!).

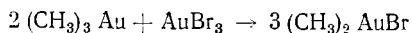
## в. Реакции триметилзолота с кислотами

Триметилзолото реагирует с кислотами  $\text{HX}$  с расщеплением связи  $\text{Au—C}$  и образованием метана:



где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{SC}_6\text{H}_5, \text{SCH}_2\text{COOH}$ .

В присутствии бромида расщепление под действием  $\text{HCl}$  ведет к образованию не хлорида, а бромида диметилзолота. По отношению к фенолу и трихлоруксусной кислоте триметилзолото неожиданно оказалось устойчиво. Взаимодействие с кислотой Льюиса  $\text{AuBr}_3$  <sup>10</sup> протекает по уравнению:



в соответствии с ожидаемым в предположении, что это соединение ведет себя аналогично алкилметилаллическим соединениям  $\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  и  $\text{Tl}$  <sup>3</sup>.

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 диалкилзолота (III)  
и родственные соединения

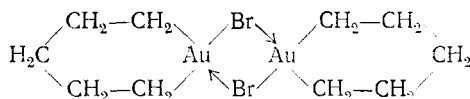
Давно известны многочисленные золотоорганические соединения общей формулы  $\text{R}_2\text{AuX}$ , где  $\text{X}$  может быть как однозарядным ( $\text{Hal}, \text{CN}$ ), так и многозарядным лигандом (например, 2,4-пентадионат, 8-хинолинолат, сульфат).

## а. Диалкилгалогениды- и псевдогалогениды золота

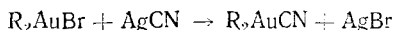
**Получение.** Диалкилгалогениды золота (табл. 2) получают обычно взаимодействием галогенида золота (III) <sup>8,16</sup> с алкилмагнилгалогенидами в эфире:



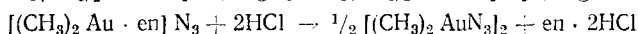
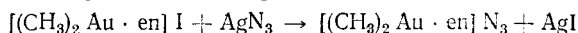
Вместо галогенида золота можно использовать как золотобромистоводородную кислоту <sup>17</sup>, так и пиридиновые комплексы бромного (хлорного) золота <sup>18, 19</sup>. Из  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{Py}$  и реактива Гриньяра, полученного из 1,5-дибромпентана и  $\text{Mg}$  <sup>20, 21</sup>, образуется главным образом бромистое циклодекаметилензолото и (в малом количестве) бромистое циклопентаметилензолото, которые выделяются в виде комплексов с этилендиаминном. При действии бромистоводородной кислоты на эти комплексы образуются бесцветные кристаллы димера  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{AuBr})_2$ :



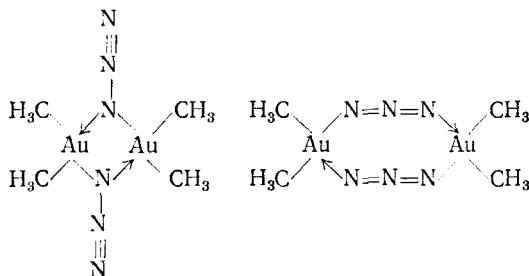
Цианиды диалкилзолота были получены реакцией соответствующих бромидов с цианидом серебра <sup>16</sup>:



Недавно был получен легко взрывающийся метилазид золота <sup>22</sup>:



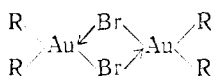
На основании определения молекулярного веса и по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии для структуры этого соединения предложены две модели (обе  $D_{2n}$ ):



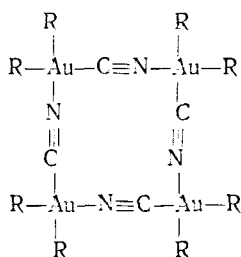
Фториды диалкилзолота до сих пор не описаны. Многочисленные попытки получения фтористого диметилзолота, структура которого особенно интересна, принимая во внимание пространственное строение трехфтористого золота <sup>23</sup>, были мало успешны <sup>24</sup>. Это соединение не удалось выделить в чистом кристаллическом виде, хотя его образование убедительно доказано с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Проблема получения диметильного производного  $\text{AuF}_3$ , 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 бензоле и бромформе <sup>17, 18, 27</sup> отвечают димерной структуре этих соединений. Малое значение дипольного момента для бромистого диэтилзолота (1,37D) <sup>28, 29</sup>, а также результаты рентгеноструктурного анализа <sup>29</sup> подтверж-

дают для галогенидов диалкилзолота плоское четырехчленное циклическое строение:

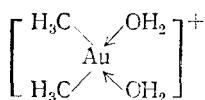


Аналогично построены и цианиды диэтил(дипропил)золота; соединения тетрамерны в растворе<sup>25</sup>. Дипольный момент цианида дипропилзолота — только 1,47 D<sup>29</sup>. Рентгенографические исследования показали<sup>31</sup>, что четыре мономерные единицы образуют общий квадрат со стороной 5,18 Å, на углах и сторонах которого размещаются двенадцать атомов:



Лишь немногие галогениды диалкилзолота исследованы спектральными методами. Спектры ПМР бромида<sup>37</sup> (йодида)<sup>32, 37</sup> диметилзолота в  $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ , а также нитрата (перхлората) диметилзолота<sup>32</sup> в водных растворах содержат только один сигнал, что подтверждает симметричное расположение лигандов в олигомерах.

Из спектров КР нитрата(перхлората)диметилзолота, а также диметилдиокснаурата натрия<sup>32</sup> в водных растворах следует, что структурная единица  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}$  не линейная, а изогнута. В сольватированном ионе диметилзолота метильные группы находятся в *цис*-положении:



Гидролизное равновесие этого катиона было подробно изучено в работе<sup>33</sup>.

ТАБЛИЦА 2

Галогениды и цианиды диалкилзолота,  $\text{R}_2\text{AuX}$ 

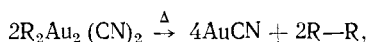
R	Cl			Br			I			CN		
	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу	т. пл., °C	т. разл., °C	Ссылки на литературу
Метил	71—72	—	10	68—69	—	10, 18, 25, 26	—	—	32—36	—	—	—
Этил	48	48	16	58	—	8, 16, 17, 27—30	95—96	70—71	27	140—140	16, 25, 31	16, 25, 31
Пропил	жидк.	107	16	жидк.	95	16, 17, 28, 29	67—68	—	—	105	16	16
Изопропил	разл.	95	16	разл.	100—130	16, 17	—	—	—	121—133	16	16
Бутил	—	—	16	жидк.	65	16, 17	—	—	—	125—130	16	16
Изобутил	—	—	16	жидк.	—	16	—	—	—	140	16	16
Изоамил	—	—	16	жидк.	—	16	—	—	—	135—140	16	16
Циклогексил	—	180—190	16	жидк.	148	16	—	—	—	155	16	16
Бензил	разл.	70—110	16	разл.	77	16	—	—	—	122	16	16
Фенилэтил	—	—	16	121—123	405—415	16	—	—	—	—	—	—
Неопентил	—	—	16	—	—	10	—	—	—	—	—	—

Бромид (иодид) метилзолота были также исследованы методом ИК-спектроскопии<sup>32–35, 37</sup>. Из температурной (90—298° К) зависимости интенсивности полосы поглощения, соответствующей антисимметричным деформационным колебаниям  $\text{CH}_3$ -группы в  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}$  была определена величина энергетического барьера внутреннего вращения, которая составила  $\sim 700$  кал/моль<sup>35</sup>. Хакраворти<sup>36</sup> 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 тетрабромаурата, 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°)<sup>30</sup>, получено летучее соединение золота, образующее при  $-196^\circ$  бесцветные кристаллы и распадающееся уже при температуре выше  $-70^\circ$  с выделением золота.

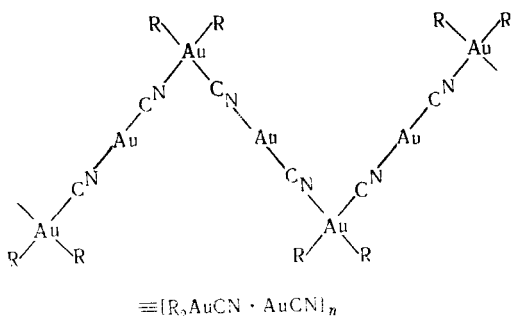
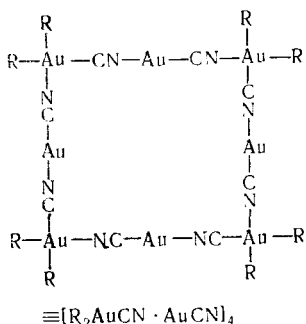
Предполагается<sup>26</sup>, что золотоорганические соединения промежуточно образуются в реакциях алкилплатинов с  $\text{AuCl}_3$ , однако выделить их до сих пор не удалось.

**Термическая устойчивость.** Галогениды (цианиды) диалкилзолота термически неустойчивы. Бромистое диметилзолото, например, разлагается при 48-часовом кипячении в эфире<sup>9, 38</sup> с образованием этана, металлического золота и следов дибромидида метилзолота и  $\text{AuBr}_3$ .

Цианиды диэтил(дипропил)золота разлагаются аналогично<sup>25</sup>: цианид диэтилзолота — медленно уже при комнатной температуре, цианид дипропилзолота, напротив, лишь в кипящем бензоле. Алкильные группы при этом отщепляются ступенчато:



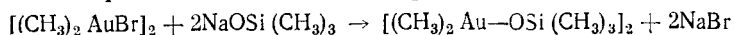
где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  или  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ . Образующиеся промежуточно продукты состава  $\text{R}_2\text{Au}_2(\text{CN})_2$  были выделены; для этих соединений, нерастворимых во всех устойчивых растворителях, можно предположить следующее строение<sup>39</sup>:



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

#### б. Диалкильные соединения золота, содержащие связь $\text{Au}-\text{O}$

Простейшим в структурном отношении из всех известных диалкильных соединений золота, имеющих  $\text{Au}-\text{O}$ -связь (табл. 3), является (триметилсилокси) диметилзолото, которое образуется из бромидида метилзолота и триметилсиланолята натрия<sup>37</sup>:



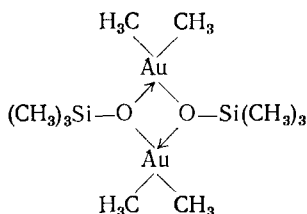
Результаты определения молекулярного веса, а также данные ЯМР- и ИК-спектроскопии отвечают димерной четырехзвенной циклической структуре с плоской конфигурацией четырехкоординационного золота.

ТАБЛИЦА 3

## Соединения диалкилзолота (III) со связью Au—C

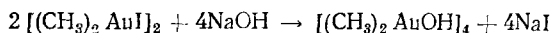
Соединения	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$	84	—	18
Ацетилацетонат	80—81	—	32, 34
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$	9—10	—	27
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuOH}]_4$	—	120	32, 40
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuOSi}(\text{CH}_3)_3]_2$	39—40	120	37
	субл. 40/0,1 мм рт. ст.		
$(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})$ (8-хинолинолат)	131	—	41
$[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OOCCH}_3)]_2$ (-ацетат)	97—97,5	175	42
$\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{SO}_4\}_2$	96—97	96—97	43—45
$\{[(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{Au}]_2\text{SO}_4\}_2$	—	—	43
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Au}]_2\text{SO}_4$	—	108	16
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_2\text{O}_4$ (-оксалат)	81	120	43
$\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuC}_2\text{O}_4]$	—	—	43
$\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{CH}_2(\text{COO}_2)\}_2$ (-малонат)	136	—	43
$\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}_2)\}_2$ (-метилмалонат)	90—100	140	43
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COO})_2$			
$n=2$ (-сукцинат)	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
Сахарат диэтилзолото	—	—	43
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ (-фталат)	—	120	43
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2\text{NO}_2$ (-3-нитрофталат)	—	—	43
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ (-изофталат)	—	—	43
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2\text{NO}_2$ (-3-нитроизофталат)	—	—	—
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ (-терефталат)	—	—	43
$\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{O}_3\text{POC}_6\text{H}_5\}_2$ (-фенилфосфат)	130	160	47
$\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{O}_3\text{AsOC}_6\text{H}_5\}_2$ (-фениларсенат)	128	133	47
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (-бихромат)	186	—	47
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuO}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$ (-дифенилфосфат)	70—71	—	47
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_3\text{PO}_4$	—	—	40
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Au}]_3\text{PO}_4$	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 NaOH <sup>32</sup>:



По данным определения молекулярного веса в растворе, это соединение не димерно, а тетрамерно <sup>40</sup>. Спектр ПМР содержит вместо ожидаемого синглета  $\text{CH}_3$ -группы два сигнала равной интенсивности. По данным рентгеноструктурного анализа <sup>40</sup> соединение имеет восьмичленную  $\text{Au}-\text{O}$  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

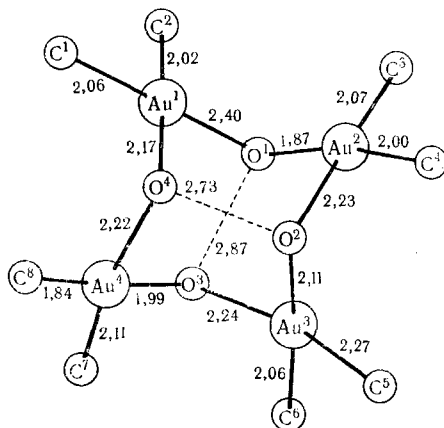
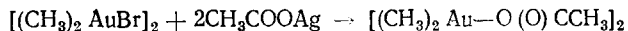


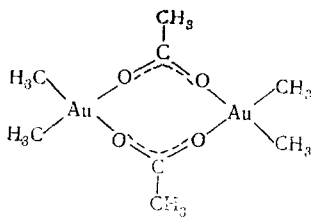
Рис. 1. Структура *цикло-тетракис(оксидиметилзолота)*. Длины связей даны в Å

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

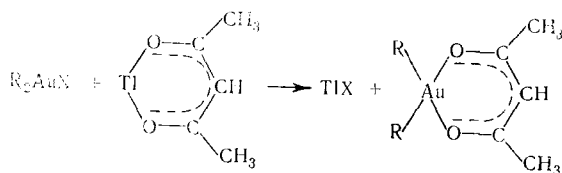
Гидрат окиси триметилплатины также устойчив в виде тетрамера, но является кубическим комплексом <sup>46</sup>. Недавно полученный из бромистого диметилзолота и ацетата серебра в тетрагидрофуране (ТГФ) бесцветный ацетат диметилзолота на основании определения молекулярного веса димерен:



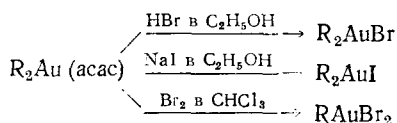
Данные ИК- и ЯР-спектроскопии свидетельствуют о том, что в молекулах димера ацетатные группы выступают в качестве бидентатных лигандов; при этом образуется плоская восьмичленная циклическая структура с копланарным расположением (точечная группа  $D_{2n}$ ) всех тяжелых атомов (Au, O, C). Димагнетизм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



Ацетилацетонаты диалкилзолота были получены гораздо раньше из галогенидов диалкилзолота и ацетилацетоната таллия<sup>19, 29</sup>:

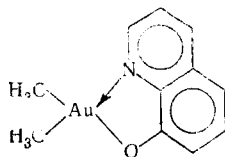


Эти соединений кристалличны, бесцветны, растворимы во многих органических растворителях. Они вступают в характерные реакции разложения:

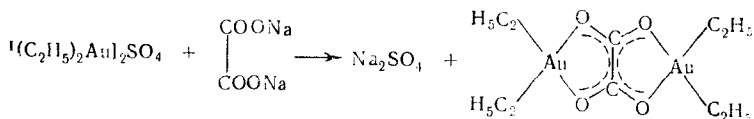


По данным ИК-спектроскопии ацетилацетонаты диалкилзолота представляют собой типичные хелатные комплексы<sup>32</sup>. Кинетика реакции обмена лигандов была изучена на примере ацетилацетоната диметилзолота<sup>34</sup>; температурная зависимость ЯМР-спектров растворов в ацетилацетоне дала информацию о параметрах активации обменного процесса, в котором лиганд и растворитель конкурируют за место около атома золота.

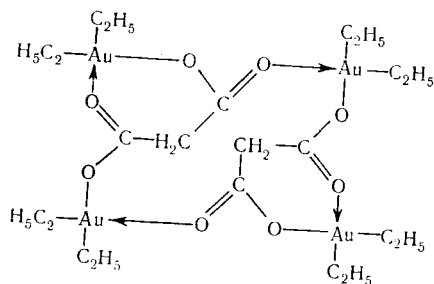
8-Оксихиолин в соответствующих соединениях также является бидентатным хелатообразующим лигандом<sup>41</sup>:



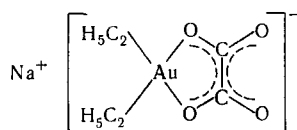
Диалкилзолотопроизводные карбоновых кислот известны уже давно<sup>43</sup>. Они образуются при взаимодействии водных растворов сульфатов диалкилзолота с натриевой солью соответствующей дикарбоновой кислоты, например:



Оксалат диэтилзолота кристаллизуется в виде длинных бесцветных игол. 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:

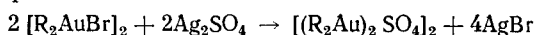


Высшие гомологи также существуют в виде димеров. Оксалат диэтилзолота растворяется в водном растворе оксалата натрия, образуя соль состава:



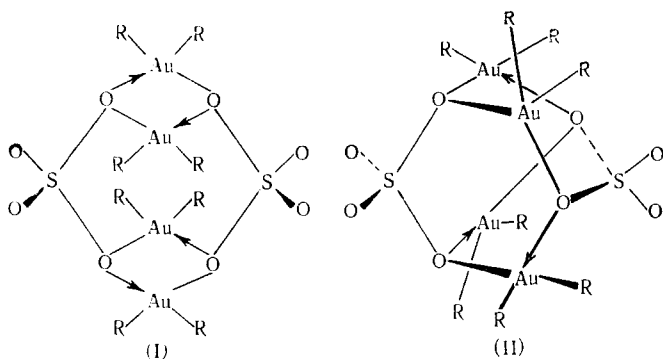
Фталат диэтилзолота <sup>43</sup> имеет, вероятно, такую же структуру, как и оксалат. Производное изофталевой кислоты — тример, производное терефталевой — нерастворимый полимер.

При взаимодействии бромида диалкилзолота с сульфатом серебра образуется сульфат диалкилзолота <sup>16</sup>:



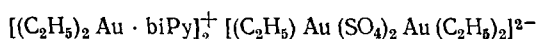
где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  или  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ .

Строение димерных сульфатов не установлено; обсуждаются две структуры <sup>44</sup>:



Первая структура по стерическим соображениям считается менее вероятной <sup>44</sup>.

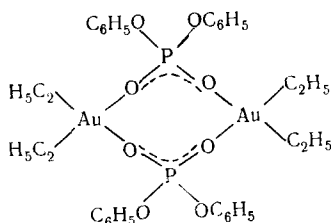
Из сульфата диэтилзолота и 2,2'-бипиридила образуется комплексная соль состава:



в которой анион, по всей вероятности, имеет структуру, подобную приводимой ниже структуре дифенилфосфата диэтилзолота.

Родственные соединения были получены также при использовании двузамещенных монофенилфосфатов (арсенатов) серебра <sup>47</sup>. Они, как и

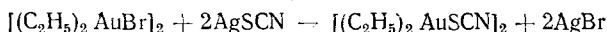
сульфаты, димерны и, очевидно, обладают аналогичным строением. Упомянем также димерный дифенилфосфат диэтилзолота, для которого, без сомнения, следует принять структуру циклической восьмичленной системы:



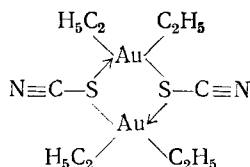
При взаимодействии бромида диэтил(ди-*n*-бутил)золота с фосфатом серебра во всех растворителях образуются труднорастворимые полимеры состава  $(R_2Au)_3PO_4$  <sup>40</sup>.

#### в. Соединения диалкилзолота со связью Au—S

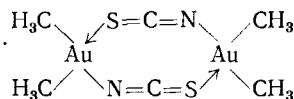
Тиолаты диметилзолота уже упоминались при рассмотрении реакций триметилзолота (раздел I, в). Они могут образовываться также из галогенидов диалкилзолота и тиоспиртов в присутствии оснований <sup>16</sup>. Димерный тиоцианат диэтилзолота был получен при взаимодействии бромида диэтилзолота с тиоцианатом серебра <sup>48</sup>:



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

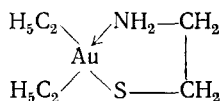


Тиоцианат диэтилзолота разлагается при температуре выше 80° с образованием тиоцианата Au<sup>I</sup>. Был получен и подробно исследован тиоцианат диметилзолота <sup>49</sup>. Это соединение также димерно, но обладает двойной мостиковой структурой:

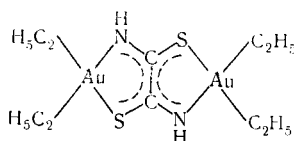


Этим и объясняется магнитная неэквивалентность метильных групп в тиоцианате диметилзолота.

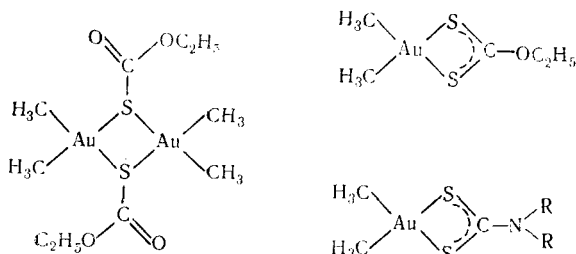
Из бромида диэтилзолота и 2-аминоэтилмеркаптана получено соединение, в котором атом азота проявляет донорные свойства <sup>50</sup>:



Дитиооксамид диэтилзолота <sup>50</sup> 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 <sup>42</sup>:



N,N-Диалкилдитиокарбаматы Au<sup>III</sup>, могут быть получены из N,N-диалкилдитиокарбаматов Au<sup>I</sup> <sup>51</sup>:

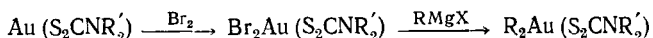
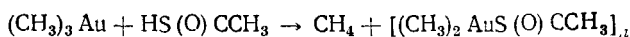


ТАБЛИЦА 4

## 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
$(\text{CH}_3)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ (-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
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	59—62	—	51
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	—	—	51
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	87,5—89	—	51
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	109—110	—	51
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuOC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ (-O-этилтиокарбонат)	—	115	42
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ (-O-этилдитиокарбонат)	3—4	—	42
$[(\text{CH}_3)_2\text{AuSC}(\text{O})\text{CH}_3]_n$	—	90	42

Тиоуксусная кислота и триметилзолото реагируют с образованием полимерного монотиоацетата диметилзолота <sup>42</sup>:



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

#### а. Дигалогениды алкилзолота

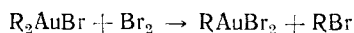
Алкильные производные золота типа  $\text{RAuX}_2$ , как ни странно, мало устойчивы. Известны пока, в основном, лишь дибромиды алкилзолота (табл. 5). Они образуются при взаимодействии бромидов диалкилзолота

ТАБЛИЦА 5

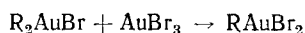
Дигалогениды алкил- и арилзолота  $\text{RAuX}_2$ 

Соединения	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$[\text{CH}_3\text{AuBr}_2]_2$	—	19, 38
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{AuBr}_2]_2$	80—85	7, 16, 18, 38
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{AuBr}_2]_2$	140	16
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AuBr}_2]_2$	150—160	16
$[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{AuBr}_2]_2$	54 (т. пл.)	28
$[n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{AuBr}_2]_2$	150	16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{AuCl}_2$	73—75	52
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AuCl}_2$	—	52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{AuCl}_2$	65	52
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{AuCl}_2$	—	53

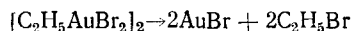
с бромом в хлороформе или  $\text{CCl}_4$  8, 16, 18, 19, 28:



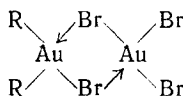
а также с малым выходом по реакции 18:



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 дибромиды этилзолота с бензолом образуются бромбензол, бромид диэтилзолота и  $\text{AuBr}$  18. Дибромид этилзолота разлагается при 80—85° по схеме



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



Эта структура подтверждается и тем, что при взаимодействии, например, дибромиды этилзолота с водным раствором  $\text{KBr}$  получают  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AuBr}$  18, а такие  $n$ -доноры, как этилендиамин 18 и пиридин 28 реагируют с дибромиды алкилзолота с образованием комплексов  $\text{AuBr}_3$  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 получают хлорбензол и AuCl. Если прервать ход реакции путем добавления эфира, уксусной кислоты, этилацетата или спирта, то удается выделить с малым выходом дихлорид фенилзолота<sup>52</sup> — промежуточный продукт в давно известной реакции «аурирования» бензола<sup>52</sup>. 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<sup>52, 53</sup>. 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 неизвестно<sup>54</sup>.

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

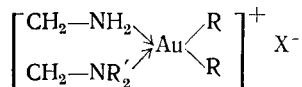
Молекулярная структура различных типов золотоорганических соединений обнаруживает ярко выраженную тенденцию трехвалентного золота к комплексообразованию. Если выбран недостаточно сильный донор, то золотоорганическое соединение олигомерно или полимерно.

ТАБЛИЦА 6  
Этилендиаминовые комплексы галогенидов диалкилзолота (III)

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

\* Структура приведена в тексте.

Строение аддуктов, образующихся в присутствии комплексообразователей, долгое время было неизвестно или установлено неверно; дальнейшие работы внесли необходимую ясность<sup>45</sup>. 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'-бипиридилем (см. табл. 7).

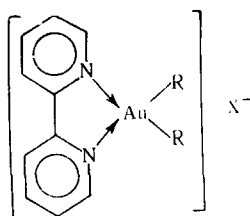


ТАБЛИЦА 7

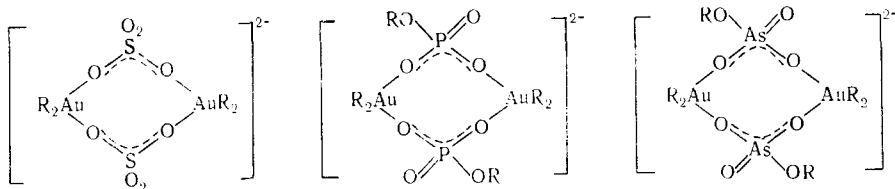
Комплексы производных диалкилзолота (III) с 2,2'-бипиридилом

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

\* Структура приведена в тексте.

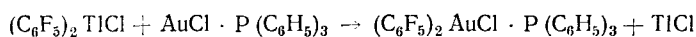
Комплексы того же типа были получены с 1,10-фенантролином <sup>45</sup>. Доказательство ионного характера комплексов основывается, прежде всего, на результатах измерения электропроводности и двойного разложения, при котором происходит обмен противоиона.

В качестве противоионов в некоторых случаях выступают интересные золотоорганические комплексные ионы, содержащие сульфатные, фенилфосфатные и фениларсенатные 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 <sup>55–60</sup>. Бромид диэтилзолота образует аддукты с аммиаком <sup>7, 27</sup>, пиридином <sup>27</sup> и дибензилсульфидом <sup>19, 61</sup>. Состав некоторых таких комплексов приводится в табл. 8; структура их неизвестна.

Недавно был получен трифенилфосфиновый комплекс хлорида ди(пентафторфенил)золота <sup>64</sup>:



Этот комплекс — первое перфторарилзамещенное соединение  $\text{Au}^{\text{III}}$ ; при его восстановлении гидразином образуется трифенилфосфиновый комплекс пентафторфенилзолота (I) <sup>64, 66</sup>, синтезированный впервые

ТАБЛИЦА 8

Аддукты галогенидов алкилзолота (III) с монофункциональными донорами

Соединения	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr} \cdot \text{NH}_3$	60 (разл.)	7, 27
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr} \cdot \text{py}$	59—60 (разл.)	27
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AuBr} \cdot \text{py}$	61—62	28
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuBr} \cdot \text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	91	19, 61
$(\text{CH}_3)_2\text{AuBr} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	151	12
$(\text{CH}_3)_2\text{AuJ} \cdot \text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	77—78 (разл.)	19
$[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OH})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{ClO}_4$	—	32, 62, 63
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BuCl} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	159	64
$\text{C}_6\text{F}_5\text{AuBr}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	199—201 (разл.)	65

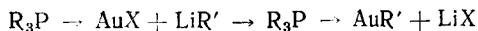
взаимодействием  $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  с  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$  <sup>67</sup>. Трифенилфосфиновый комплекс бромиды диметилзолота был получен обработкой  $(\text{CH}_3)_2\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  бромом или  $\text{HgBr}_2$  <sup>12</sup>, соответствующий комплекс дибромиды пентафторфенилзолота — бромированием  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  <sup>67</sup>. Галогениды диалкилзолота с водой образуют гидраты. Предполагавшееся для бромиды диэтилзолота существование дигидрата  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  <sup>27</sup> подтверждено новыми исследованиями <sup>32, 33, 67, 62, 63</sup>.

Данные колебательных спектров указывают на *цис*-расположение лигандов (см. разд. 1, б). В настоящее время с помощью спектров ЯМР <sup>17</sup>O была определена константа равновесия сольватации катионов диметилзолота и скорость обмена молекул воды в первой координационной сфере атома золота <sup>63</sup>. Для  $\text{H}_2\text{O}$ -обмена энергия активации составила  $8,4 \pm 1,8$  ккал/моль. Было найдено, что средняя продолжительность нахождения молекул воды у атомов золота (время жизни переходного состояния) составляет  $2,2 \cdot 10^{-5}$  сек. при 25°. Обе эти величины для аналогичного катиона триметилплатины заметно выше (соответственно,  $9,4 \pm 1,0$  ккал/моль и  $8,0 \cdot 10^{-5}$  сек. также при 25°). Это различие объясняется, прежде всего, стерическими фактами.

## 5. Золото (I) органические соединения

### а. Стабильные фосфиновые комплексы алкил- и арилпроизводных $\text{Au}^{\text{I}}$

$\sigma$ -Алкил- и арилпроизводные  $\text{Au}^{\text{I}}$ , как и  $\text{Au}^{\text{III}}$  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. <sup>68</sup> взаимодействием литийалкилов (ариллов) с фосфиновыми комплексами галогенидов  $\text{Au}^{\text{I}}$ :



где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{мезитил}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ .

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

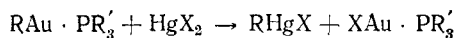
Многие из этих соединений обладают значительной термической и химической устойчивостью, мономерны в органических растворителях и

ТАБЛИЦА 9

 $\sigma$ -Алкил и арилпроизводные Au<sup>I</sup>

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

диамагнитны. Соединения слабо полярны (дипольный момент 5,4—5,6 D<sup>69</sup>). Данные ИК-спектроскопии, хотя интенсивность некоторых рабочих полос поглощения и была мала, позволили установить строение комплексов<sup>11</sup>. Эти соединения были использованы в лаборатории Ингольда в качестве моделей исследования механизмов реакций<sup>12</sup>. Они были отнесены к довольно редким типам реагентов, вступающих в реакции моно- и бимолекулярного электрофильного замещения (S<sub>E</sub>1 и S<sub>E</sub>2); реагентами того же типа являются, например, ртутьорганические соединения. В кинетическом аспекте реакция



где R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>COO, NO<sub>3</sub>, при R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> проходит по механизму S<sub>E</sub>2, а при R = C(CN) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), как и ожидалось, по механизму S<sub>E</sub>1. Замещение у углеродного атома в комплексах алкилзолота (III) типа R<sub>3</sub>Au · PR'<sub>3</sub> протекает по механизму S<sub>E</sub>2<sup>12\*\*</sup>.

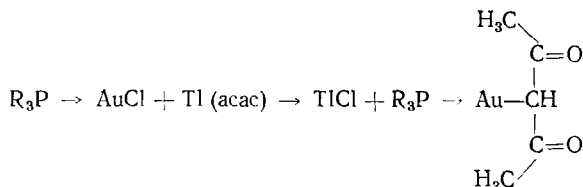
Для этих соединений принята линейная структура с атомом золота в *sp*-гибридизованном состоянии. По-видимому, в образовании связи Au—P большую роль играет (*d*→*d*) π-«обратное связывание»<sup>11, 69</sup>. На

\* Несмеянов и сотр. из соответствующих литиевых производных и комплекса (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P→AuCl получили трифенилфосфиновые комплексы ферроцензолота<sup>107</sup> и золотопентагидридилмарганецтрикарбонила<sup>108</sup>. (Прим. ред.)

\*\* Недавно было показано<sup>109</sup>, что связь Au—C в трифенилфосфиновом комплексе ферроцензолота легко разрывается при действии галеноводородных кислот, галогенов, сульфидов, органических кислот, их хлорангидридов и ангидридов. (Прим. ред.)

основании этих теоретических соображений, а также принципа SHAB<sup>73, 74</sup> удалось объяснить стабилизирующее действие фосфиновых лигандов.

В реакции трифенилфосфинового комплекса хлористого золота (I) с ацетилацетонатом таллия (I) образуется соответствующий комплекс Au<sup>I</sup>, в котором, однако, металл связан с атомом углерода, а не с хелатообразующими атомами кислорода<sup>71</sup>:



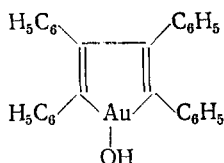
где  $\text{R}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$  или  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Данные ЯМР- и ИК-спектроскопии подтверждают состав и строение соединений. Образование связи С—Ме—чрезвычайно редкий случай в химии ацетилацетонатов металлов<sup>75</sup>. Аналогичные явления описаны лишь для платины<sup>76</sup> и родия<sup>77</sup>.

### 6. Алкенильные и алкинильные соединения Au<sup>I</sup>

*Производные циклопентадиенилзолота.* Хюттель с сотр. описали соединение состава  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Au}$ <sup>72</sup>, стерев тем самым последнее белое пятно в ряду циклопентадиенильных производных металлов<sup>78</sup>. Это весьма лабильное соединение было получено в виде желтого порошка при взаимодействии некоторых олефиновых комплексов  $\text{AuCl}$  с  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  в ТГФ при  $-60^\circ$ . На основании спектральных данных можно было допустить как существование структуры типа ферrocена, 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 комплекса<sup>72</sup>, образующегося при взаимодействии  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$  с  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  или с  $\text{C}_5\text{H}_6$  в присутствии оснований, а также из  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Au}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ . Для протонов  $\text{C}_5\text{H}_5$  был зарегистрирован один единственный сигнал, что характерно для циклопентадиенильных соединений металлов, имеющих «нестационарную» М—С-связь<sup>79–85</sup>. Поэтому циклопентадиенилзолото и его производные можно отнести к классу стереохимически-динамичных металлоорганических соединений<sup>78, 80</sup>. Этому также не противоречат данные спектров ЯМР производных метилциклопентадиенилзолота<sup>72</sup>, в которых обнаруживаются три группы сигналов с относительной интенсивностью 2:2:3<sup>83</sup>. В обоих случаях, однако, отсутствуют низкотемпературные измерения, необходимые для надежных доказательств.

*Золотосодержащие ненасыщенные гетероциклы.* При взаимодействии 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиенилен-1, 4-дигидрата с хлорным золотом было получено желтое кристаллическое соединение (т. пл.  $190-195^\circ$  с разл.), которому авторы<sup>86</sup> чисто умозрительно приписали строение 1-аурациклопентадиена:



Однако эта структура еще нуждается в доказательствах.

**Алкильные соединения.** Этинильным производным  $Au^I$  посвящен ряд обширных исследований<sup>87-90</sup>. Ацетиленид (карбид) золота (1) известен давно и представляет собой сильно взрывчатое вещество<sup>88, 89</sup>. Относительно стабильный аддукт с аммиаком для  $Au_2C_2$  был получен Настом<sup>88</sup> взаимодействием  $AuI$  с  $KC_2H$  в жидком  $NH_3$ . В избытке  $KC_2H$  образуются комплексные ацетилениды золота, например,



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

ТАБЛИЦА 10

## Этинические соединения золота

Соединения	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$Au_2C_2 \cdot (NH_3)_x$	—	взрывч.	88, 89
$K[Au(C_6H_5)_2]$	—	—	88
$K_2[Au_2C_2(C_2H)_2]$	—	—	88
$[C_6H_5\equiv CAu]_x$	—	105	87, 88
$[(CH_3)_3CC\equiv CAu]_4$	—	150	87
$(CH_3)_3CC\equiv CAu \cdot NH_3$	—	155	87
$(CH_3)_3CC\equiv CAu \cdot P(CH_3)_3$	194—195	—	87
$K[Au(C\equiv CC_6H_5)_2]$	—	—	88

В 1962 г. Коутс и Паркин<sup>87</sup> впервые синтезировали арилэтинические соединения золота и их комплексы общей формулы  $AgC\equiv CAu \cdot L$ , отличающиеся большой устойчивостью (табл. 11).

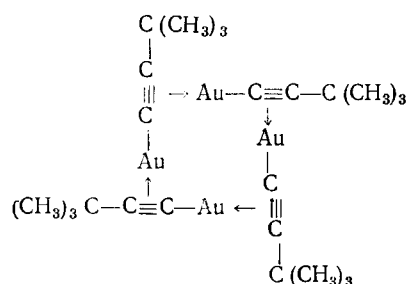
ТАБЛИЦА 11

Комплексы фенилэтинилзолота  $C_6H_5C\equiv CAu \cdot L$ 

L	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки на литературу
$(C_2H_5)_3P$	83—85	—	87
$(C_6H_5)_3P$	163—164	—	87
$(C_6H_5O)_3P$	113—114	—	87
$(C_6H_5)_3As$	67—68	—	87
$(C_2H_5)_3Sb$	96—97	—	87
Пиридин	—	80	87
Пиперидин	111,5—112	—	87
$NH_3$	—	120	87, 88
$i-C_3H_7NH_2$	—	115	87, 90
$C_5H_{11}NH_2$	124—125	—	87
$C_8H_{17}NH_2$	—	120	87
$C_9H_{19}NH_2$	117—118	—	87
$(C_4H_9)_2NH$	91—92 (разл.)	—	87
$C_4H_9NC$	40,5—41,5	—	87
$o-C_6H_5C_6H_4NC$	107—108	—	87
$p-CH_3C_6H_4NC$	176—177	—	87
$1/2[(C_6H_5)_2PCH_2]_2$	—	200	87

Арилацетилениды золота образуются при взаимодействии свежевосстановленного хлорного золота с соответствующим ацетиленидом щелочного металла; продукты реакции желтые, труднорастворимые 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 анализа<sup>90</sup>. В отличие от соответствующих соединений меди и серебра, даже в твердом состоянии во всех этих комплексах отсутствует *d*- $\pi$ -координация атомов золота с этинильными группами соседних молекул<sup>90 в,с</sup>. Из этого можно сделать важный вывод об относительно слабой тенденции золота к образованию  $\pi$ -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<sup>87, 88</sup>.

### III. ИЗОЦИАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА

Около 10 лет назад Сакко и Френи описали изоцианидные комплексы одно- и трехвалентного золота (табл. 12)<sup>66</sup>. 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

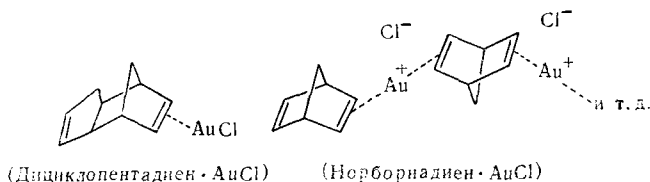
После того, как Воген и Шеппард<sup>67</sup> получили фторфенилизонианидные производные фторфенилзолота (I) (табл. 12), интерес к такого рода комплексам вновь вырос.

Данные спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  (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 $\pi$ -СВЯЗЬ $\text{Au} - \text{C}$

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 удавалось<sup>91</sup>. Лишь исследования Хюттеля и сотрудников<sup>92-96</sup> и Чока<sup>97</sup> показали, что золото может входить в состав ограниченно устойчивых  $\pi$ -комплексов. Это относится в большей степени к  $\text{Au}^{\text{I}}$ , чем к  $\text{Au}^{\text{III}}$ , что согласуется с относительной устойчивостью  $\pi$ -комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  по сравнению с  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ . Все же устойчивость комплексов  $\text{Au}^{\text{I}}$  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 катализаторов<sup>98</sup>.

Известные олефиновые комплексы соединений золота образуются, главным образом, при взаимодействии хлорного золота или золотохлористоводородной кислоты и ее солей с олефином<sup>92, 97</sup> (при этом  $\text{Au}^{\text{III}}$  сначала восстанавливается до  $\text{Au}^{\text{I}}$ ), а также из  $\text{AuCl}$  и олефина<sup>92, 97</sup>. Реакции гладко протекают при низкой температуре (от  $-60$  до  $+20^\circ$ ). При восстановлении  $\text{AuCl}_3$  в мягких условиях или в присутствии комплексообразователей были выделены в качестве промежуточных продуктов смешанные олефиновые комплексы  $\text{AuCl}$  и  $\text{AuCl}_3$ <sup>94-96</sup>. Их состав отвечает брутто формуле 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  $\text{Au}^{\text{II}}$ . Связь олефиновых лигандов с золотом так ослаблена, что, например, для комплекса циклопентена с  $\text{AuCl}$  отщепление углеводорода можно наблюдать (гравиметрически) уже при комнатной температуре<sup>93</sup>.



В ИК-спектрах комплексов частота валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ -связи понижается по сравнению с исходным олефином ( $\Delta\nu \approx 120-140 \text{ см}^{-1}$ ); 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-Тетрадецен	33—35	94
1-Гексадецен	43—45	94
1-Октадецен	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 ( $n=3$ )	—10	96
1, 5-Циклооктадиен ( $n=2$ )	98—102	96
Дициклопентадиен ( $n=3$ )	80—85	96
<i>транс</i> -Циклодецен ( $n=2$ )	30	96

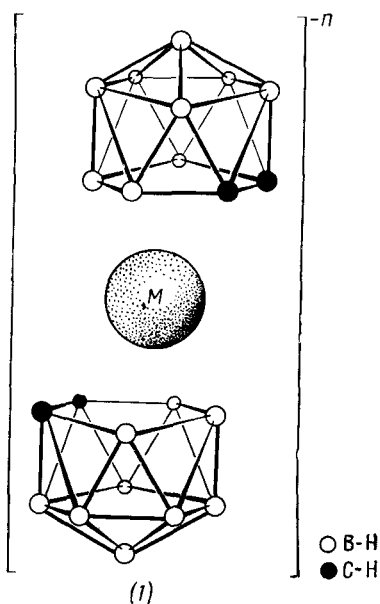
поэтому не содержит данных о структуре соединений; приводимые формулы отражают лишь общепринятые представления<sup>92-97</sup>.

## 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<sup>99-104</sup>. Эти исследования охватили также и благородные металлы — золото и платину<sup>105, 106</sup>. «Золото — дикарболлид» содержит связи золото — углерод совершенно нового типа и поэтому приводится нами в заключении. Основываясь на рентгеноструктурных исследованиях<sup>106</sup> изоморфного медного соединения  $(C_6H_5)_3PClH_3[Si \cdot (C_2B_9H_{11})_2]$ , 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  $\pi$ -аллильного типа<sup>106</sup>. Возможны также и другие объяснения<sup>105</sup>.



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  $\text{Au}^{\text{II}}$ .

#### 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. 1.
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. Duppa, *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, **A**, **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, **A**, **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. Belluco, L. Riccoboni, G. Tagliavini, *Ricerca 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, **1927**, 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. Rivaola, 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 <sup>13</sup>.
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. Guiliiani, *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. Ahrland, 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.<sup>3а</sup>, стр. 90 сл.; J. M. Birmigham, *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. Щембелов и Ю. А. Устынюк, *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. Carra, 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. Reijtes, L. F. Warren, P. A. Wagner, Там же, **90**, 879 (1968).
101. D. E. Hyart, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer, L. J. Todd, Там же, **89**, 3342 (1967).
102. W. H. Knoth, 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,  
Вюрцбург ФРГ

---

\* Составлена редактором перевода.