

УДК 547.13

## ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ОДНОВАЛЕНТНОГО ЗОЛОТА

*Грандберг К. И.*

Рассмотрены работы по синтезу и реакционной способности комплексов одновалентного золота  $\sigma$ -связанных с алкильными, арильными, непредельными и карбонилсодержащими лигандами,  $\pi$ -комплексов с олефинами и ацетиленами, анионных, илидных и карбеновых комплексов, а также соединений золота с мостиковым атомом углерода органического радикала.

Библиография — 167 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	438
II. $\sigma$ -Комплексы типа $RAuL$ . . . . .	438
III. $\pi$ -Олефиновые и $\pi$ -ацетиленовые комплексы золота . . . . .	453
IV. Анионные комплексы золота . . . . .	454
V. Илидные комплексы золота . . . . .	456
VI. Карбеновые комплексы золота . . . . .	457
VII. Золотоорганические соединения с мостиковым атомом углерода . . . . .	459

## I. ВВЕДЕНИЕ

Химия органических комплексов одновалентного золота весьма интенсивно развивается в последние годы. Первые устойчивые металлоорганические производные одновалентного золота типа  $RAuL$ , где L — лиганд, содержащий фосфор, мышьяк, азот или серу, получены в 1959 г.; в первое десятилетие работы развивались в основном в направлении синтеза их традиционными методами — с использованием литий-, натрий- или магнийорганических соединений. Однако в 70-х годах произошло качественное изменение характера работ. Были открыты новые типы органических комплексов одновалентного золота:  $\pi$ -олефиновые,  $\pi$ -ацетиленовые, карбеновые, анионные и илидные комплексы, соединения золота с мостиковым атомом углерода. Разработаны принципиально новые методы синтеза золотоорганических соединений, найдены неизвестные ранее аурирующие агенты, что позволило получить широкий набор алкильных и арильных комплексов Au (I) с различными, в том числе и функциональными, заместителями в органическом радикале. Кроме того, появился повышенный интерес к изучению механизма реакций органических производных золота, что вызвано в первую очередь более широким использованием благородных металлов и их соединений в качестве катализаторов, а также их применением в медицине и радиоэлектронике.

В настоящее время опубликовано несколько обзорных работ, большинство которых включает материал по органическим комплексам как одно-, так и трехвалентного золота [1—5]. В 1978 г. издана монография Падефатта [6], содержащая обширные сведения об органических производных золота в различных валентных состояниях. Однако пока не имеется ни одного обзора по органическим комплексам одновалентного золота.

Данный обзор посвящен химии органических комплексов одновалентного золота. Материал обзора систематизирован по типам органических комплексов одновалентного золота.

II.  $\sigma$ -КОМПЛЕКСЫ ТИПА  $RAuL$ 1.  $\sigma$ -Алкильные и  $\sigma$ -арильные комплексы Au(I)

Исторически первым и наиболее обширным классом органических комплексов одновалентного золота являются линейные  $\sigma$ -алкильные и

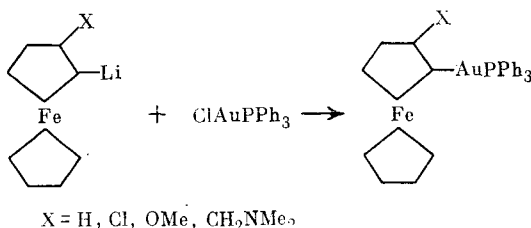
$\sigma$ -арильные комплексы типа  $RAuL$ . В качестве стабилизирующего лиганда  $L$  чаще всего используются фосфины [7]; известны весьма немногочисленные примеры комплексов с фосфитами [8], арсинами [9] и изонитрилами [10].

#### а) Методы синтеза

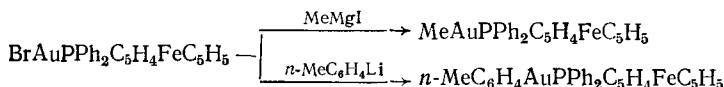
Первые фосфиновые комплексы алкил- и арилзолота получены в 1959 г. из комплексных галогенидов золота и Li- или Mg-органических соединений. В течение долгого времени этот способ оставался единственным путем синтеза соединений такого типа [7, 11—13]



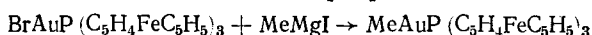
Литиевые производные ароматических  $\pi$ -комплексов — ферроцена и цимантрена при действии трифенилфосфиновых комплексов галогенидов золота с высокими выходами образуют золотоорганические  $\sigma$ -комплексы [14—16]



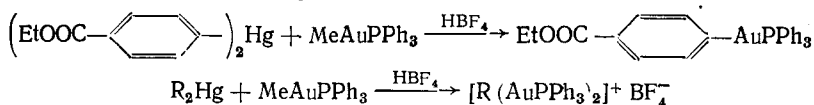
Через Li- и Mg-органические соединения получены золотоорганические комплексы с такими лигандами, как дифенилферроценил- и триферроценилфосфин. Дифенилферроценилфосфиновый комплекс бромиды золота подобно своему трифенилфосфиновому аналогу реагирует с Li- и Mg-органическими соединениями [17]:



Триферроценилфосфиновый комплекс бромиды золота реагирует с метилмагниййодидом, но не реагирует с арильными и алкенильными литий- и магнийорганическими соединениями [17]:

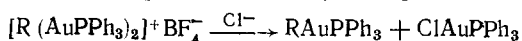


В 1978 г. предложен препаративный метод синтеза золотоорганических комплексов с широким набором органических радикалов через ртутьорганические производные [18—21]. При действии на ртутьорганические соединения  $R_2Hg$  фосфинового комплекса метилзолота  $MeAuPR_3'$  в присутствии  $HBFe_4$  в зависимости от радикалов  $R$  и  $R'$  и от условий реакции образуются либо моно-, либо биядерные золотоорганические комплексы [21, 22]:



где  $R$  — ферроценил,  $\beta$ -нафтил,  $\alpha$ -тиенил, стирил, цимантренил, толил, фенил.

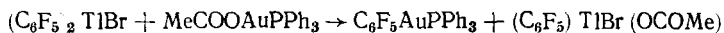
Превращение биядерных золотоорганических комплексов в моноядерные легко осуществляется при действии нуклеофильных агентов [21, 22]:



Синтез монозолотоорганических комплексов из биядерных имеет существенное препаративное значение, поскольку разнообразные биядер-

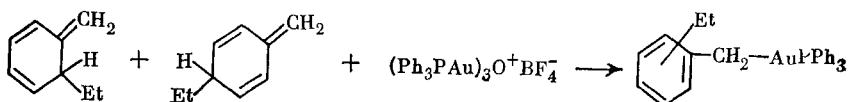
ные комплексы получают с высокими выходами из ртутьорганических производных или аурированием ферроценов (см. ниже).

Пергалогенированные арильные производные Au (I) образуются при взаимодействии фосфиновых комплексов солей одновалентного золота с органическими производными трехвалентного таллия [23, 24]:

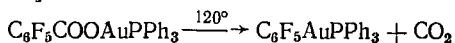


Кроме перечисленных методов синтеза  $\sigma$ -комплексов золота, основанных на использовании различных металлоорганических производных или на реакции аурирования, описаны единичные примеры получения комплексов алкил- и арилзолота другими методами.

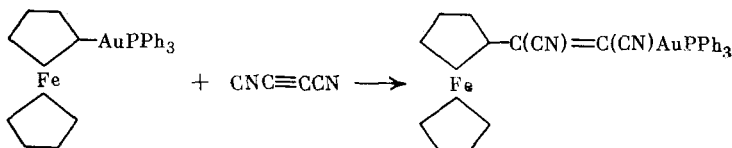
Изомерные триены, генерированные из *o* и *n*-этилтолуолов, с борафторидом *трис*(трифенилфосфинзолото)оксония реагируют по типу ароматизационного металлирования [25] с образованием бензильного производного золота [26]:



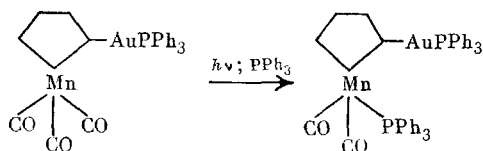
Нагревание трифенилфосфинового комплекса пентафторбензоата золота приводит к его декарбоксилированию и образованию пентафторфенилзолота [27, 28]:



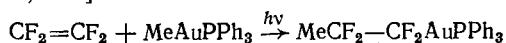
Из ферроценильного, цимантренильного и метильного производных золота получены другие золотоорганические соединения [30—32]. Так, при действии на ферроценил(трифенилфосфин)золото динитрила ацетилендикарбоновой кислоты происходит внедрение последнего по связи  $\text{Au}-\text{C}$  и образуется золотоорганическое производное ферроценилдицианэтилена [30]:



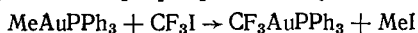
В цимантренилзолоте при действии на него трифенилфосфина при УФ-облучении одна из  $\text{CO}$ -групп замещается на  $\text{PPh}_3$  [31]:



Фторированные алкены реагируют с фосфиновыми комплексами метилзолота при УФ-облучении с внедрением фторалкильной группы по связи  $\text{Au}-\text{C}$  [28, 29]:



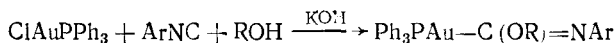
В фосфиновом комплексе метилзолота при действии  $\text{CF}_3\text{I}$  происходит обмен метильной группы на трифторметильную [32]:



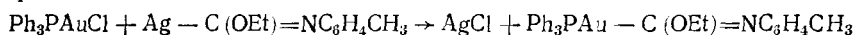
Диазометан взаимодействует с трифенилфосфиновым комплексом хлорида золота с внедрением метилена по связи золото — хлор и образованием хлорметильного производного золота [33]:



Ароматические изонитрилы с  $\text{ClAuPPh}_3$  в спирте в присутствии щелочи образуют  $\sigma$ -органические производные золота [34—36]:



Эти же комплексы получены обменной реакцией хлорида золота с сереброорганическими соединениями [37]:

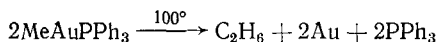


Фосфиновые комплексы арилзолота выделены при добавлении фосфина к олигомерным ароматическим комплексам типа  $(\text{XAgAu})_n$  [38].

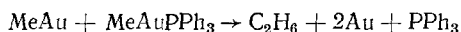
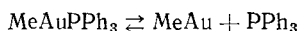
#### б). Свойства

Фосфиновые  $\sigma$ -комплексы металлоорганических производных одновалентного золота представляют собой твердые вещества, хорошо растворимые в бензоле, хлороформе, хлористом метиле, тетрагидрофуране. Комплексы мономерны в растворах, диамагнитны, имеют линейную структуру [7, 38, 39]. Дипольные моменты алкильных и арильных фосфиновых комплексов ниже, чем соответствующих галогенных комплексов:  $\text{MeAuPEt}_3$  (5,5 Д),  $\text{MeAuPPh}_3$  (5,6 Д),  $\text{C}_6\text{F}_5\text{AuPEt}_3$  (6,2 Д),  $\text{ClAuPEt}_3$  (8,4 Д), что указывает на слабую полярность связи  $\text{Au}-\text{C}$  [6, 7, 40, 41].

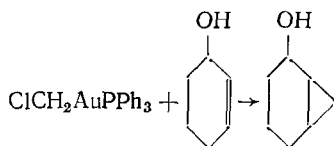
Большинство фосфиновых комплексов типа  $\text{RAuL}$  легко разлагаются при нагревании в твердом состоянии и особенно в растворах. Наиболее термоустойчивы ферроценилфосфиновые комплексы [17]. Трифенилфосфиновый комплекс метилзолота при нагревании до  $100^\circ$  разрушается с образованием этана, металлического золота и трифенилфосфина,



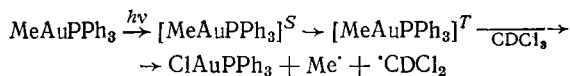
а этилзолота при нагревании дает *n*-бутан. Показано, что скорость реакции не зависит от присутствия кислорода и замедляется при добавлении трифенилфосфина. Предполагается, что на первой стадии происходит диссоциация комплекса с образованием свободного фосфина и метилзолота, которое реагирует далее с исходным комплексом [41, 42]:



Трифенилфосфиновый комплекс хлорметилзолота легко разлагается при нагревании его бензольного раствора [33]. Если разложение проводить в присутствии циклогексенола-3, то промежуточно образующаяся карбеноидная частица присоединяется по двойной связи с образованием бицикло [4, 1, 0] гептанола-2:



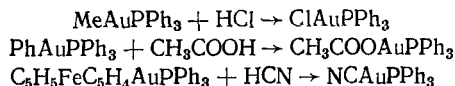
Многие органические комплексы золота светочувствительны. При фотоллизе  $\text{MeAuPPh}_3$  в дейтерохлороформе зафиксировано промежуточное образование метильных радикалов, которые образуют набор продуктов:  $\text{MeD}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{MeCDCl}_2$  и т. д. [43]:



Реакционная способность золотоорганических комплексов аналогична реакционной способности ртутьорганических соединений, но золотоорганические производные более химически активны и круг их реакций значительно шире. Ниже приведены реакции комплексов алкил-, арилзолота с разнообразными реагентами, сгруппированные по нескольким типам.

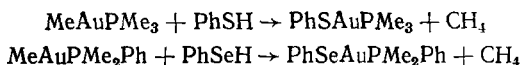
## А. Реакции с разрывом связи Au—C

Реакции с протонными кислотами. Протонные кислоты легко расщепляют связь Au—C в алкильных и арильных комплексах золота. Так, Me- [7], Ph [44], ферроценил- [14] и цимантренилзолото [15] реагируют с галогенводородными, карбоновыми и синильной кислотами. Отмечено, что триэтилфосфиновый комплекс фенилзолота устойчив к действию водно-этанольного раствора хлористого водорода [7].

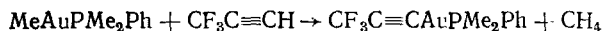


Специфично протекает реакция ароматических комплексов золота с  $\text{HBF}_4$ ; при этом образуются биядерные катионные комплексы золота (см. ниже).

При реакции фосфиновых комплексов метилзолота с бензтиолом [45] и бензселенолом [46] образуются метан и меркаптит или селенид золота. Методом ЭПР в реакционной смеси зафиксировано образование метильного радикала.



При взаимодействии с трифторметилацетиленом и фенилацетиленом, выступающими в роли протонных кислот, образуется соответствующий ацетиленид золота [28, 29, 47]:



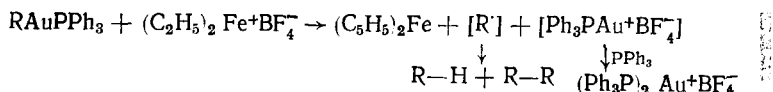
Даже такие слабые протонные кислоты, как дифенилфосфин и дифениларсин, расщепляют связь Au—C; при этом выделяется метан и образуются нерастворимые золотосодержащие полимеры [46].

Реакции с галогенангидридами и ангидридами кислот. При взаимодействии ферроценил- и фенилзолота с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот происходит разрыв связи Au—C, но продукты электрофильного замещения атома золота не образуются [48].

Так, при действии на ферроценилзолото ангидрида или хлорангидрида уксусной кислоты образуются ферроцен, диферроценил, соль одновалентного золота и уксусный альдегид [48]. При действии сильных электрофильных агентов, например борофторидов ацетилия и нитрония, также получают ферроцен, диферроценил и образуется биядерный катионный золотоорганический комплекс  $[\text{R}(\text{AuPPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$  (см. ниже) [48].

При реакции фенилзолота с хлорангидридами карбоновых кислот и борофторидом нитрония продукты электрофильного замещения — кетоны и нитробензол не образуются [48]. Полученные результаты хорошо объясняются с точки зрения механизма, включающего одноэлектронный перенос в качестве первого элементарного акта перечисленных выше реакций.

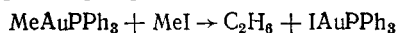
Наиболее убедительный пример этого — реакция ферроценил-, фенил- или цимантренилзолота с борофторидом ферроценния, ярко проявляющим свойство одноэлектронного акцептора. На первой стадии реакции катион ферроценния, принимая электрон, превращается в ферроцен, а золотоорганическое соединение, потеряв электрон, распадается на радикал и борофторид трифенилфосфинзолота. Это координационно ненасыщенное соединение реагирует с молекулой исходного золотоорганического соединения или трифенилфосфином, если его добавить в реакционную смесь: [48].



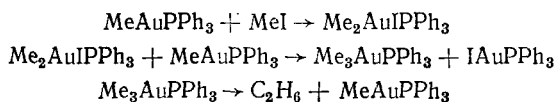
Реакции с алкилгалогенидами. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал дает основание полагать, что

многие реакции органических комплексов Au (I) протекают по типу окислительного присоединения с последующим восстановительным элиминированием получившегося комплекса Au(III) и образованием новых комплексов одновалентного золота<sup>1</sup>. Детально изучен лишь механизм реакций фосфиновых комплексов алкилзолота с алкилгалогенидами [32, 49—54].

Взаимодействие комплексов алкилзолота с алкилгалогенидами протекает по типу окислительного присоединения, характерному не только для органических производных одновалентного золота, но и для комплексов других переходных металлов [55]. Конечными продуктами реакции иодистого метила с трифенилфосфиновым комплексом метилзолота являются этан и трифенилфосфиновый комплекс иодида золота:

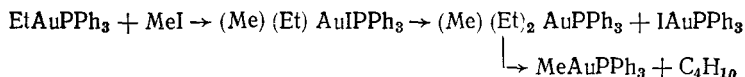


Экспериментально установлено, что реакция протекает по следующей схеме:

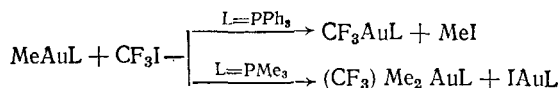


Начальная стадия реакции — окислительное присоединение иодистого метила к атому одновалентного золота. Образовавшийся диметилзолото-иодид затем быстро реагирует с комплексом исходного метилзолота, давая комплекс триметилзолота, который в условиях реакции претерпевает восстановительное элиминирование с образованием этана и комплекса иодида золота [49—52].

Предложенная схема подтверждена реакциями других производных алкилзолота. Так, конечными продуктами реакции трифенилфосфиновых комплексов этилзолота с иодистым метилом являются комплекс иодида золота и бутан [51]:



При использовании триметил- и диметилфенилфосфиновых комплексов метилзолота из реакционной смеси выделен лишь продукт окислительного присоединения иодистого метила —  $\text{Me}_2\text{AuIL}$  [53, 54]. Комплексы метилзолота реагируют также с  $\text{CF}_3\text{I}$ ; природа конечных продуктов реакции, как и в случае иодистого метила, зависит от характера лиганда [32]. В случае триметилфосфинового комплекса выделено соединение трехвалентного золота, в случае трифенилфосфинового комплекса происходит переалкилирование. С метилдифенилфосфиновым лигандом образуется смесь  $\text{CF}_3$ -производных одно- и трехвалентного золота [32]:



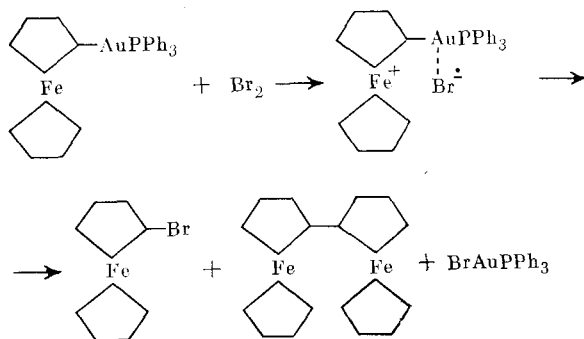
Трифениларсиновый комплекс пентахлорфенилзолота реагирует с  $\text{MeI}$  с образованием продукта окислительного присоединения [9].

Можно предполагать, что и другие реакции, в частности взаимодействие комплексов Au (I) с галогенами и солями металлов, протекают аналогично, так как в отдельных случаях были выделены промежуточные образующиеся продукты окислительного присоединения.

Реакции с галогенами. Реакции с бромом и хлором подробно исследованы на примере золотоорганических производных ферроценового, цимантренового и бензольного рядов [14, 15, 44, 56, 57]. При этой реакции наряду с галогенпроизводными ароматических систем образуются соединения типа  $\text{RH}$  или  $\text{R}-\text{R}$ . Для ферроценильных соединений золота

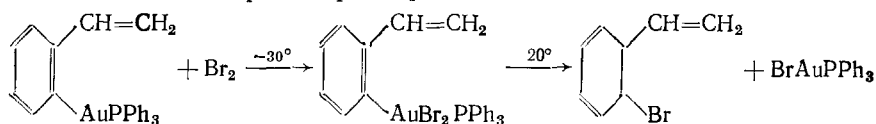
<sup>1</sup> Материал по этому вопросу подробно изложен в обзоре В. П. Дядченко (см. стр. 467 этого выпуска журнала).

соотношение бромферроцена и диферроценила меняется в зависимости от скорости и порядка смешения реагентов. При быстром прибавлении брома к ферроценилзолоту образуется преимущественно бромферроцен, при медленном — значительно возрастает количество диферроценила. Реакция ферроценилзолота с бромом и хлором протекает специфично и в другом отношении; при низких температурах в органических растворителях сначала образуется неустойчивый продукт присоединения молекулы галогена к золотоорганическому соединению [56, 57]:

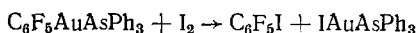


Возможно, что промежуточно образующийся комплекс ферроценилзолота с молекулой галогена имеет строение соли ферроения, в которой анион-радикал координирован на атоме золота. Косвенно это подтверждается тем, что в случае менее реакционноспособных ртутьорганических производных ферроцена выделен и исследован комплекс такого типа [58].

Однако не исключено, что замена группы  $\text{AuPPh}_3$  на бром или хлор в ароматическом ряду происходит по типу окислительного присоединения галогена по атому золота с последующим восстановительным диспропорционированием образовавшегося соединения трехвалентного золота. Возможность протекания реакции по такому механизму подтверждается тем, что при реакции *o*-винилферроценилзолота с бромом при  $-30^\circ$  был выделен продукт присоединения галогена к золоту. При комнатной температуре происходит восстановительное элиминирование с образованием бромида золота и *o*-бромстирола [59]:



Пергалогенарильные комплексы золота в зависимости от природы галогена и исходного комплекса реагируют либо с расщеплением связи  $\text{Au}-\text{C}$ , либо с сохранением этой связи и образованием арилгалогенных комплексов трехвалентного золота [9, 10, 60—64]. Так, арсиновый комплекс пентафторфенилзолота с хлором образует только продукт окислительного присоединения; при взаимодействии с бромом наряду с этим идет частично расщепление связи  $\text{Au}-\text{C}$ , а с иодом — связь  $\text{Au}-\text{C}$  расщепляется нацело [9].



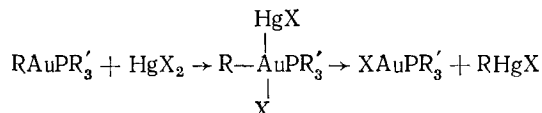
Изонитрильные комплексы пергалогенариллов [62] и трифениларсиновый комплекс пентахлорфенилзолота с галогенами образуют только продукты окислительного присоединения [9].

Реакции с солями металлов и металлоорганическими соединениями. Органические комплексы золота реагируют с солями металлов чаще всего с расщеплением связи  $\text{Au}-\text{C}$ , однако иногда реакции идут с сохранением этой связи и образованием продуктов окислительного присоединения к атому золота. Наиболее детально изучена реакция фосфиновых комплексов алкил- и арилзолота с солями ртути.

Сулема в мягких условиях с высокими выходами реагирует с метил-, этил- [65], фенил- [44], бензил-, ферроценил-, цимантренилзолотом [2] с расщеплением связи золото — углерод.

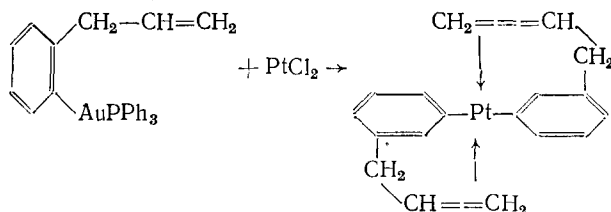
Эта реакция послужила моделью для изучения механизма электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. В работе [65] показано, что для большинства алкильных комплексов золота реакция протекает по механизму  $S_N2$ . С комплексами алкилзолота, несущими сильные электроноакцепторные заместители, в полярных растворителях сулема реагирует по механизму  $S_N1$ .

До появления работы [65] данные по механизму замещения в металлоорганических соединениях были получены главным образом на примере ртутьорганических соединений. Однако позже [49] в качестве альтернативы был предложен механизм типа «окислительное присоединение — восстановительное элиминирование»:

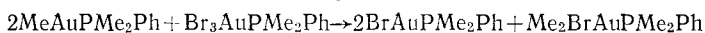


Известно, что для фосфиновых комплексов иридия получены аддукты, соответствующие интермедиату такого типа [61]. На основании имеющихся в настоящее время экспериментальных данных нет возможности сделать выбор между этими двумя механизмами.

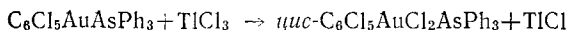
Как галогениды платины [59], так и комплексные галогениды платины и палладия [67] реагируют с комплексами типа  $RAuL$  с замещением атома золота на платину или палладий



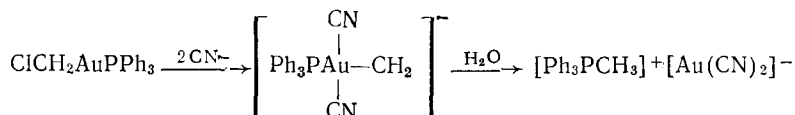
Комплексы метилзолота с галогенидами и комплексными галогенидами трехвалентного золота реагируют с образованием галогенида одновалентного золота и алкильного производного трехвалентного золота [50, 52, 54, 67]. Реакция протекает по типу алкильного переноса метильной группы от атома Au (I) к атому Au (III) [52, 68]:



В трифенилфосфиновых комплексах этил- и фенилзолота под действием  $TiCl_3$  связь Au — C расщепляется [60], в то время как пергалогенарильные производные Au (I) с галогенидами таллия реагируют по типу окислительного присоединения с образованием пергалогенарильных производных Au (III) [9, 60, 62—64, 67].



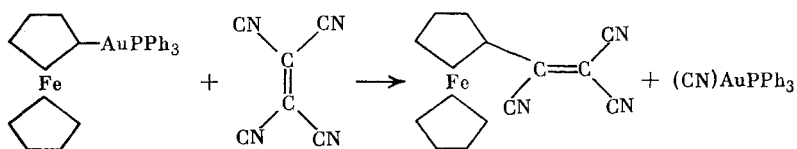
При действии на хлорметилзолото KI и NaCN продукты замещения хлора не образуются. Реакция хлорметилзолота с KI с высоким выходом дает трифенилфосфинзолотоиодид, а с NaCN образуется дицианоаурат метилтрифенилфосфония [33]. Образование последней соли связано, вероятно, с тем, что при взаимодействии хлорметилзолота с NaCN происходит координация анионов  $CN^-$  по атому золота, которая сопровождается выбросом хлорид-иона и стабилизацией промежуточно образующейся частицы за счет захвата протона из растворителя с последующей миграцией метильного катиона, приводящей к образованию соли фосфония:



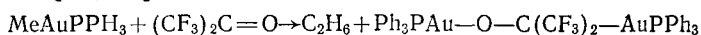


Трифенилфосфиновый комплекс фенилзолота при действии  $(C_6F_5)_2TiRg$  обменивает фенильную группу на перфторфенильную [24].

Другие реакции. Реакции фосфиновых комплексов ферроценил- и фенилзолота с тетрацианэтиленом (ТЦЭ) при комнатной температуре протекают по-разному. В случае ферроценилзолота одна из CN-групп заменяется на ферроценильный остаток, а в случае фенилзолота происходит присоединение двух  $AuPPh_3$ -группировок по кратной связи ТЦЭ [2, 29]:



С гексафторацетоном фосфиновые комплексы метилзолота образуют продукт присоединения по карбонильной группе, содержащей две  $AuPPh_3$ -группировки [27, 28]:

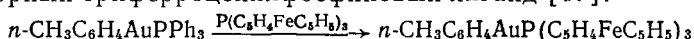


При реакции с гидратом гексафторацетона образуется  $(CF_3)_2C-(OAU PPh_3)_2$  [28].

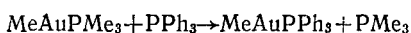
#### Б. Реакции с сохранением связи Au — C

Реакции  $RAuL$  с сохранением связи золото — углерод, но с изменением окислительного состояния золота протекают при взаимодействии комплексов с алкилгалогенидами, галогенами и солями металлов (см. выше стр. 444—445).

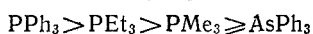
Для комплексов типа  $RAuL$  описаны реакции замены лиганда L на другой, более прочно связанный, без разрыва связи Au—C. Для арильных соединений золота осуществлена замена  $Ph_3P$ -лиганда на более электронодонорный триферроценилфосфиновый лиганд [17]:



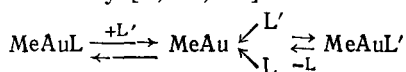
Алкилфосфины легко вытесняются из комплекса трифенилфосфином [68]:



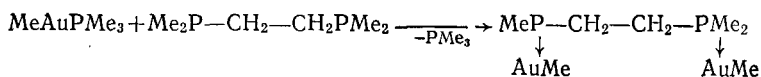
На основании таких реакций обмена был установлен ряд донорности лигандов в комплексах метилзолота [68]:



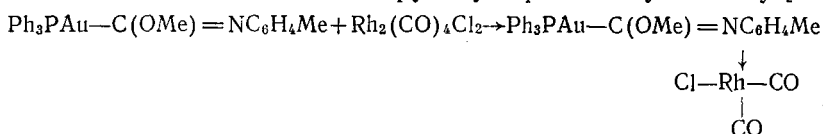
Показано, что обмен лигандов в комплексах метилзолота протекает по ассоциативному механизму [8, 69, 70]:



Для комплексов метилзолота осуществлен обмен монодентатного лиганда на бидентатный [68]:

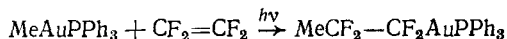


В  $\sigma$ -связанных комплексах  $Ph_3PAu-C(OR)=NAr$  имеется атом азота, способный к комплексообразованию. Комплексы такого типа легко образуют пикраты, а также выступают в роли необычных металлоорганических лигандов по отношению к другому переходному металлу [71]

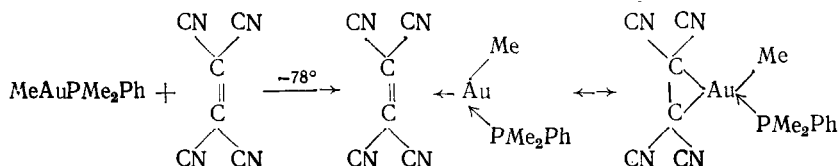


## В. Реакции внедрения по связи Au — С

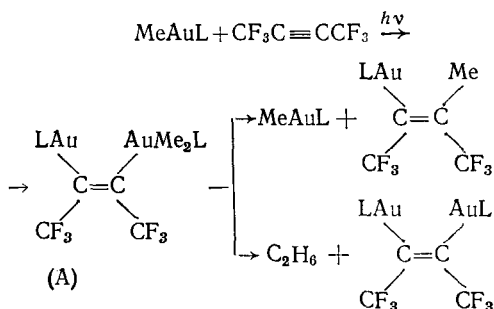
Комплексы метилзолота реагируют с фторированными алкенами при УФ-облучении с внедрением фторалкильного фрагмента по связи Au—С [27—29]. Возможно, что реакция протекает через промежуточное образование  $\pi$ -комплекса с олефином.



С ТЦЭ фосфиновые комплексы метилзолота при низких температурах образуют очень неустойчивый комплекс состава 1 : 1 [29, 47]. Параметры ИК- и УФ-спектров этого комплекса не соответствуют обычному КПЗ или продукту внедрения фрагмента ТЦЭ по связи Au—С. На основании этих спектральных данных и по аналогии с изоэлектронным ему фосфиновым комплексом платины [72], тетрацианэтиленовому комплексу метилзолота приписана структура металлоцикла:



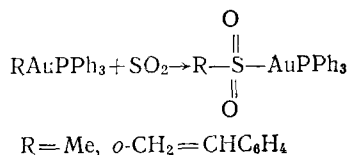
Реакции с алкинами лишь иногда приводят только к продукту внедрения алкина по связи углерод — металл; в большинстве случаев образуется смесь продуктов [28]. При реакции фосфиновых комплексов метилзолота с гексафторбутином-2 при УФ-облучении или нагревании образуется вначале продукт (А), включающий *цис*-мостиковый фрагмент  $\text{C}_6\text{F}_8$  и два атома золота в различных окисленных состояниях [27, 47, 73, 74]. Для этого продукта с  $\text{L}=\text{PMe}_3$  есть данные ПМР-, ЯГР- и рентгеновского спектров, подтверждающие предложенную структуру [47, 73, 75]



В присутствии избытка гексафторбутина-2 полученный интермедиат (А) может разлагаться в зависимости от природы лиганда и растворителя: либо с отщеплением  $\text{MeAuL}$  и образованием продукта внедрения группы  $\text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3$  по связи Au—С, либо претерпевает восстановительное элиминирование у центра Au (III) с образованием этана и  $(\text{AuL})\text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3(\text{AuL})$ . В обоих случаях образуются *цис*-производные гексафторбутена-2.

При реакции бутина-2 с метилзолотом выделен с низким выходом лишь  $\text{Ph}_3\text{PAuMeC}=\text{CMeAuPPh}_3$  [28], а при взаимодействии с  $\text{MeOOC}\equiv\text{CCOOMe}$  происходит разложение до металлического золота и выделение двух продуктов, один из которых является продуктом внедрения ацетилена по связи Au—С, а другой — *цис*- $\text{LAuMe}_2(\text{MeOOC})\text{C}=\text{C}(\text{COOMe})\text{Me}$  [29]. С динитрилом ацетилендикарбоновой кислоты ферроцинозолото образует продукт внедрения алкина по связи Au—С (см. выше).

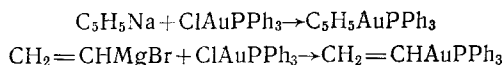
Метил- [29] и арилзолото [59, 76, 77] с  $\text{SO}_2$  реагируют при низких температурах с внедрением  $\text{SO}_2$ -группировки по связи Au—С и образованием сульфидных комплексов золота.



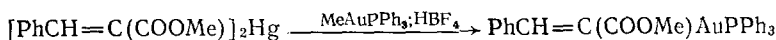
Показано, что в отличие от сульфидных комплексов меди и серебра, в которых атом металла связан с атомом кислорода, сульфидные комплексы золота имеют связь  $\text{Au}-\text{S}$  [29, 59, 76, 77].

## 2. $\sigma$ -Алкенильные комплексы $\text{Au(I)}$

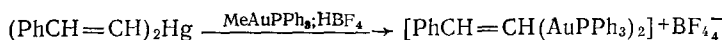
$\sigma$ -Алкенильные комплексы получены взаимодействием комплексных галогенидов золота с натрий- [79] или магнийорганическими соединениями [13, 79, 80].



Более общий характер имеет синтез через ртутьорганические производные [22, 81]. При реакции ртутьорганических соединений с комплексом метилзолота в присутствии  $\text{HBF}_4$  в зависимости от природы алкенильного радикала и лиганда образуются либо моно-,



либо биядерные золотоорганические комплексы, от которых легко перейти к моноядерным действием различных нуклеофильных агентов.

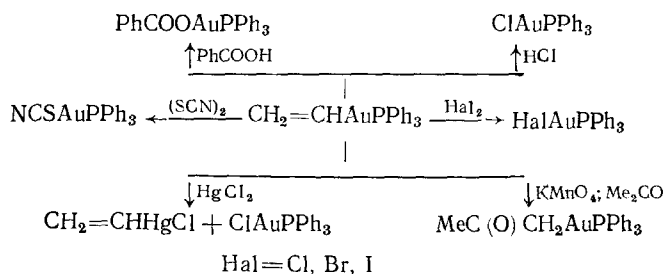


$\sigma$ -Алкенильные комплексы образуются также при взаимодействии метилзолота с соединениями ацетиленового ряда, путем внедрения непредельной группировки по связи  $\text{Au}-\text{C}$  (см. выше стр. 447).

$\sigma$ -Алкенильные комплексы золота представляют собой устойчивые на воздухе твердые вещества, хорошо растворимые в хлороформе, хлористом метиле и бензоле; в растворе бензола они ассоциированы. Стирильные производные золота окрашены в желтый цвет.

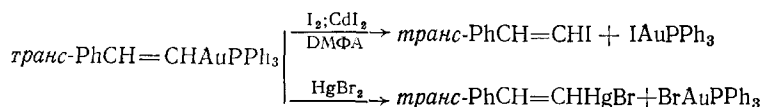
Для циклопентадиенильных производных золота можно ожидать либо  $\eta^5$ -структуру, подобную той, которая реализуется для трифенилфосфинового комплекса циклопентадиенилмеди [82], либо  $\eta^1$ -структуру, установленную для циклопентадиенильных производных ртути. Тщательный анализ полученных при разных температурах ИК- и ПМР-спектров триэтил- и трифенилфосфиновых комплексов циклопентадиенил- и метилциклопентадиенилзолота показал, что эти соединения, подобно циклопентадиенильным производным ртути, представляют собой пример стереохимически нежестких металлоорганических соединений с  $\eta^1$ -координацией циклопентадиенильного лиганда [78, 84, 85].

Реакционная способность алкенильных производных золота изучена главным образом на примере винилзолота. Связь золото — углерод легко разрывается под действием галогенводородных кислот, галогенов, диоксида и солей ртути. Винильное производное золота устойчиво к действию разбавленных уксусной и соляной кислот.



При действии ацетонового раствора  $\text{KMnO}_4$  на винилзолото не было выделено устойчивого продукта окисления винильной группы, а был получен аурированный ацетон [86].

Реакции расщепления связи золото — углерод были использованы для подтверждения конфигурации стирильных производных золота. Так, при взаимодействии *транс*-стирилзолота с иодом в ДМФА или с бромной ртутью получены *транс*-изомеры соответствующих производных стирола [80]:



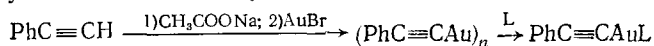
*транс*-Стирил (трифенилфосфин)золото необычно легко превращается в *цис*-изомер. Если для ртутных производных такой переход требует высокой температуры, УФ-облучения или действия перекисей, то превращение *транс*-стирилзолота в *цис*-изомер происходит при стоянии его растворов при комнатной температуре или при хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [80].

Для установления конфигурации фосфиновых комплексов (1-карбо-метокси-2-фенилвинил) золота в работе [22] был проведен их протолиз, и с высоким выходом выделена *транс*-коричная кислота и соответствующие комплексы хлорида золота.

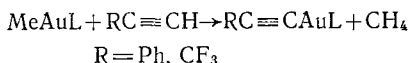
### 3. $\sigma$ -Алкильные комплексы Au(I)

Ацетиленид золота  $\text{C}_2\text{Au}_2$  был получен еще в 1900 г.; он представляет собой взрывчатое порошкообразное вещество, имеющее полимерное строение [87]. Более устойчивыми оказались другие алкильные комплексы, например фенилацетиленид золота. Эти комплексы получены при действии ацетиленидов щелочного металла на галогениды золота [88]. Фенилацетиленид золота выделен при действии фенилацетилена на кетенид золота [89].

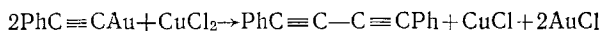
В 1962 г. была получена серия очень устойчивых комплексов фенилацетилениды золота с фосфинами, арсинами, аминами и изонитрилами, которые легко образуются из фенилацетилениды натрия и галогенида золота в присутствии соответствующего лиганда [40]:



Еще один метод синтеза этих соединений — взаимодействие алкина с комплексами метилзолота [28, 29, 47]:



Фенилацетилениды золота, стабилизированные *n*-донорными лигандами, представляют собой термически устойчивые твердые вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях; в растворах обычно мономерны, за исключением аминных комплексов [6, 40]. Аминные комплексы ассоциированы за счет образования водородных связей [90]. Реакционная способность  $\sigma$ -алкильных комплексов не изучена. Известно лишь, что фенилацетиленид золота в присутствии  $\text{CuCl}_2$  образует дифенилбутадиин [91]:

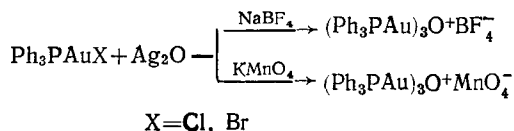


### 4. Карбонилсодержащие производные Au(I)

В настоящее время известны  $\alpha$ -аурированные кетоны, аурированный ацетальдегид,  $\beta$ -дикарбонильные золотосодержащие комплексы и кетенид золота. Аурированные карбонильные соединения различных типов стали легко доступны после открытия нового аурирующего агента — солей *трис* (трифенилфосфинзолото) оксония [92, 93].

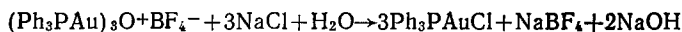
Соли золотосодержащего оксония с высокими выходами получаются при взаимодействии координационно ненасыщенного катиона  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$  с водой в щелочной или кислой среде. Ион  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$  в растворе генерируется при взаимодействии трифенилфосфинзолотохлорида с борофторидом серебра [5].

Наиболее удобным методом синтеза солей *трис*(трифенилфосфинзолото)оксония является реакция трифенилфосфинзолотогалогенидов с окисью серебра и борофторидом натрия или перманганатом калия [93]:

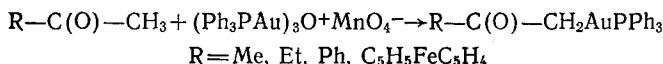


Рентгеноструктурное исследование борофторида *трис*(трифенилфосфинзолото)оксония показало, что фрагмент  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}$  имеет пирамидальное строение: атом кислорода выходит из плоскости, образованной тремя атомами золота. Расстояния  $\text{Au} - \text{Au}$  составляют 3,03 и 3,215 Å, что позволяет говорить о взаимодействии  $\text{Au} - \text{Au}$  в катионе оксония [5].

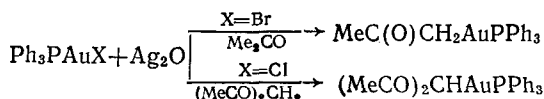
Золотосодержащие оксониевые соли представляют собой кристаллические вещества, плавящиеся с разложением и разрушающиеся под действием галогенид-ионов. Так, при обработке раствора соли *трис*(трифенилфосфинзолото)оксония в хлороформе водным раствором  $\text{NaCl}$  с количественным выходом образуются трифенилфосфинзолотохлорид и едкий натр [93]:



Золотосодержащие оксониевые соли оказались прекрасными аурирующими агентами — это первый пример использования металлсодержащих оксониевых солей в качестве металлирующих агентов. Перманганат золотосодержащего оксония реагирует с ацетоном и другими кетонами, содержащими метильную группу, образуя аурированные по метильной группе кетоны [94]:

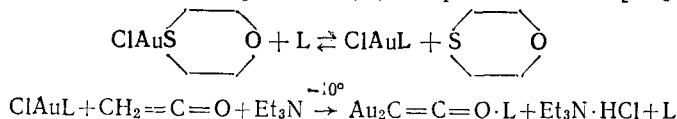


Аурированный ацетон и ацетилацетон получены также при взаимодействии золотобромидтрифенилфосфина, окиси серебра и соответствующего кетона [95]:



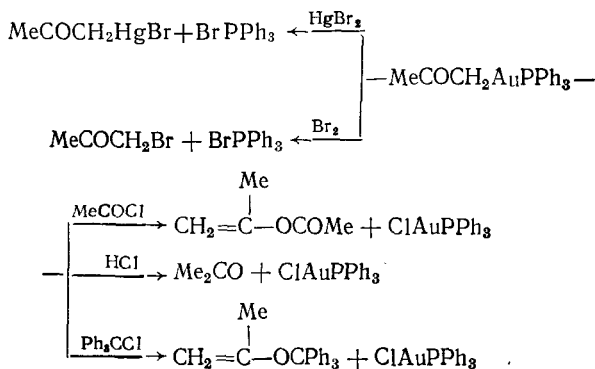
Катион  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$  — структурная единица многих соединений золота, является «мягкой» Льюисовой кислотой и обычно не образует связи с «жесткими» кислородсодержащими анионами. Так, в ацетилацетонате золота атом золота связан с атомом углерода, в то время как атомы большинства переходных металлов, в том числе меди и серебра, в дикетонатах связаны с атомом кислорода [96]. Связь золото — углерод реализуется также в аурированных кетонах и аурированном ацетальдегиде [94, 97].  $\alpha$ -Аурированные карбонильные соединения получены и при взаимодействии соли золотосодержащего оксония с эфирами енолов [5]. При действии борофторида оксония на простые и сложные виниловые эфиры образуется аурированный уксусный альдегид [94, 97].

Подобно меди и серебру золото образует кетенид  $\text{Au}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  при действии кетена на комплекс хлорида золота при  $-10^\circ$  в ацетонитриле в присутствии 2,6-диметилпиридина (L) и триэтиламина [89]:



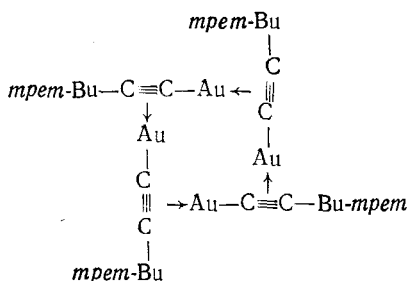
Комплексный кетенид золота при комнатной температуре легко теряет лиганд и образует взрывчатый в твердом состоянии практически нерастворимый в большинстве органических растворителей полимерный кетенид золота. С фенилацетиленом в присутствии анилина кетенид золота образует ацетанилид и фенилацетиленид золота.

Более подробно изучены реакции  $\alpha$ -аурированных карбонильных соединений на примере аурированного ацетона. Так, трифенилфосфинзолотоацетон реагирует с электрофильными агентами, подобно  $\alpha$ -меркурированным карбонильным соединениям, с расщеплением связи металл — углерод и образованием соответствующих С- и О-производных. Реакции по С-атому идут с кислотами, сулемой, diaзометаном и бромом [5, 33, 98]. По атому О реакция протекает с галогенангидридами карбоновых кислот и трифенилхлорметаном.



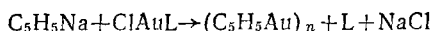
## 5. Комплексы (RAu)<sub>n</sub>

Примеры органических комплексов золота типа (RAu)<sub>n</sub>, существующих без внешнего стабилизирующего лиганда L немногочисленны. Обычно в таких комплексах  $\sigma$ -связанный с атомом золота радикал содержит либо кратную связь, либо гетероатом, которые играют роль комплексообразователя для другого атома золота, вызывая олиго- или полимеризацию соединения. Примерами таких соединений являются  $\sigma$ -алкенильные и  $\sigma$ -алкинильные производные золота. Предполагается, что *трет*-бутилацетиленид золота существует в виде тетрамера, для которого предложена следующая структура [1]:



Изучение ИК-спектров этого и других алкинильных комплексов золота свидетельствует о том, что  $\pi$ -координация атома золота по тройной связи является крайне слабой [40, 88]. Эта связь в олигомерах легко разрушается при добавлении лиганда, обладающего даже очень слабыми электронодонорными свойствами, например Et<sub>3</sub>As [6].

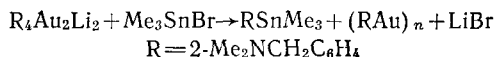
Примером соединения, в котором межмолекулярная координация осуществляется по двойной связи, является циклопентадиенилзолото, полученное при действии на олефиновый комплекс хлорида золота циклопентадиенилнатрия или циклопентадиена в присутствии триэтиламина [78].



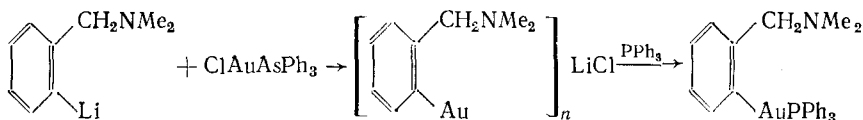
Циклопентадиенилзолото представляет собой желтое порошкообразное вещество, устойчивое лишь до  $-30^\circ$ , практически нерастворимое в органических растворителях и имеющее полимерное строение. При действии  $\text{PPh}_3$  легко образуется его трифенилфосфиновый комплекс [78].

Другая группа комплексов типа  $(\text{RAu})_n$  включает те соединения, в которых в  $\sigma$ -связанном лиганде есть атом азота, выступающий в роли комплексообразователя.

Единственным фенильным производным золота, существующим без внешнего стабилизирующего лиганда, является (2-диметиламинометил)-фенилзолото [38], полученное из смешанного  $\text{Au-Li}$ -кластера арилзолота:

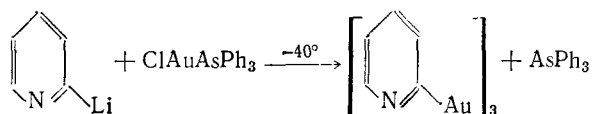


Это же соединение образуется и при реакции  $\text{Li}$ -производного диметиламинометилбензола с трифениларсиновым комплексом хлорида золота. При этом с количественным выходом выделен трифениларсин и получен твердый остаток, представляющий собой смесь  $\text{LiCl-RAu}$ , однако чистое производное арилзолота из этой смеси выделить не смогли. Образование последнего было подтверждено выделением его устойчивого трифенилфосфинового комплекса при добавлении к реакционной смеси  $\text{PPh}_3$  [38].

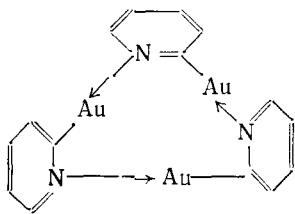


(2-Диметиламинометил)фенилзолото представляет собой бесцветное вещество, термически устойчивое до  $117^\circ$ , имеющее полимерное строение и практически нерастворимое в органических растворителях.  $\sigma$ -Связанный с атомом золота радикал, содержащий атом азота, играет роль стабилизирующего лиганда для атома золота другой молекулы.

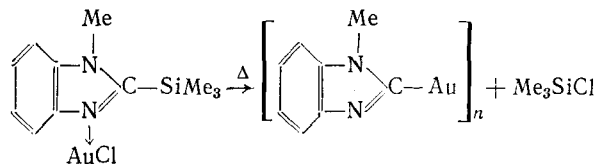
Такого же типа координацию можно предположить для пиридилзолота и других азотсодержащих ароматических гетероциклов. Производные пиридил- и хинолилзолота получены через их  $\text{Li}$ -производные и трифениларсиновые комплексы хлорида золота [99, 100]:



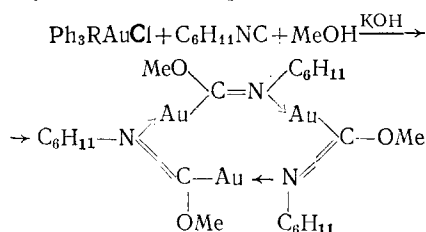
Эти соединения представляют собой твердые, трудно растворимые полимерные вещества, устойчивые на воздухе при комнатной температуре, чувствительные к действию света. Для пиридилзолота предложена структура циклического тримера с координацией атомов золота по атомам азота:



Еще одним примером комплексов такого типа являются золотосодержащие производные 1-метилбензимидазола [101]:



При реакции алифатических изонитрилов с комплексами хлорида золота в присутствии спирта и щелочи образуются тримерные в растворах комплексы алкокси(алкиламино)метилзолота [34—36], имеющие, подобно пиридилзолоту, плоский гетероатомный цикл:



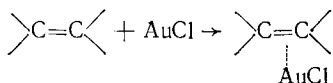
Такие же циклические тримеры получены из карбеновых комплексов золота [102] (см. ниже гл. V).

Циклические тримеры являются устойчивыми твердыми веществами, при нормальных условиях не реагируют с CO и  $\text{PPh}_3$  [36], с бромом и иодом взаимодействуют по типу окислительного присоединения, образуя циклические тримерные комплексы трехвалентного золота [103].

### III. $\pi$ -ОЛЕФИНОВЫЕ И $\pi$ -АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА

Первые олефиновые  $\pi$ -комплексы одновалентного золота описаны в работах [104, 105]. Комплексы такого типа являются промежуточными продуктами в реакциях, проходящих с участием олефина и соединений золота в качестве катализатора [106].

Образование  $\pi$ -комплексов Au(I) происходит при низких температурах в результате взаимодействия олефина с хлоридом золота [107, 108].



В реакцию вступают как ациклические, так и циклические олефины [107—109].  $\pi$ -Комплексы Au(I) малоустойчивы и легко отщепляют олефиновый лиганд. Устойчивость их возрастает с увеличением молекулярного веса олефина [107]. Устойчивый комплекс выделен лишь для  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$  и более высокомолекулярных олефинов [107]. Для циклических олефинов устойчивые  $\pi$ -комплексы выделены лишь для циклогептена и высших циклов [109]. Комплексы с ди- и триенами более устойчивы, чем соответствующие комплексы с моноолефинами [107, 109, 110].

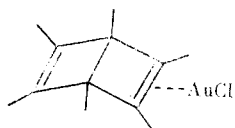
Строение комплексов нельзя считать надежно установленным, так как отсутствуют данные рентгеноструктурного анализа, и заключение о строении комплексов сделано на основании данных ИК- и ПМР-спектроскопии. Для дициклопентадиенильного  $\pi$ -комплекса предложена структура с координацией золота по одной из двух кратных связей; в норборнадиене в образовании  $\pi$ -комплекса участвуют обе кратные связи [109].



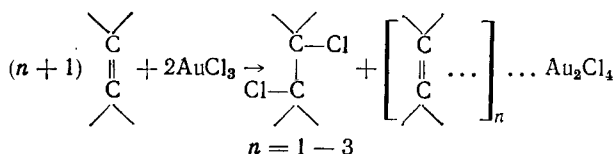
Циклооктатетраен при  $-45^\circ$  образует с AuCl нестойкий комплекс неустановленного строения, который в эфирном растворе почти нацело диссоциирован [111].

Гексаметилзамещенный дьюаровский бензол при взаимодействии с AuCl образует  $\pi$ -комплекс с координацией атома золота лишь по одной из кратных связей диена [112].



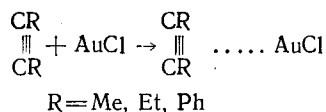


При взаимодействии олефинов с солями трехвалентного золота при низких температурах выделены комплексы, брутто-формула которых отвечает составу  $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{олефин}$  [105, 108, 111, 113]. Однако диамагнетизм этих соединений, а также данные ЯГР-спектров свидетельствуют о том, что речь идет не о соединениях двухвалентного золота, а о смеси производных  $\text{Au(I)}$ ,  $\text{Au(III)}$ , образующейся при восстановлении половины исходной соли  $\text{Au(III)}$  избытком олефина [114].

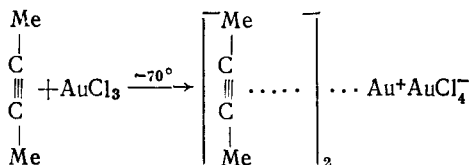


Для циклооктатетраена (ЦОТ) получен комплекс такого же типа состава  $\text{ЦОТ} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$  [111].

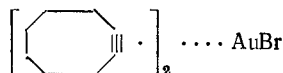
Хюттель с сотр. [115] впервые выделили  $\pi$ -комплексы солей золота с алкинами. При взаимодействии замещенных ацетиленов с  $\text{AuCl}$  при низких температурах образуются малоустойчивые (за исключением толанового) комплексы.



Пиридин легко вытесняет из них неопредельный лиганд, образуя  $\text{AuCl} \cdot \text{Py}$  (где  $\text{Py}$  — пиридин). Если на те же алкины действовать при  $-30 \div -70^\circ$  безводным  $\text{AuCl}_3$ , то образуются комплексы состава  $(\text{алкин})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ , представляющие собой смешанные комплексы одно- и трехвалентного золота, подобные тем, которые были описаны ранее для олефиновых  $\pi$ -комплексов [115, 116]



Недавно получен  $\pi$ -комплекс золота с циклическим алкином. Циклооктин образует с  $\text{AuBr}$  устойчивый  $\pi$ -комплекс состава 2 : 1 [117].

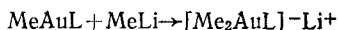


То, что комплекс имеет циклооктиновую, а не диеновую структуру, подтверждено наряду с данными ИК-спектров также его реакцией с циклоном. В результате реакции диенового синтеза выделен соответствующий аддукт [117].

#### IV. АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА

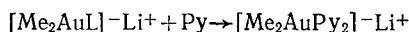
Уже в первых работах по получению алкильных производных золота с использованием алкиллитиевых соединений предполагалась возможность образования анионных комплексов типа  $(\text{R}_2\text{Au})^-$  [40]. Детальное изучение анионных комплексов золота началось с работ Тамаки и Кочи [118]. При добавлении к эфирному раствору  $\text{MeAuL}$  эквивалентного количества метиллития при низкой температуре авторы [118] впервые ме-

тодом ПМР зафиксировали образование анионного комплекса диметилзолота [118, 119]:



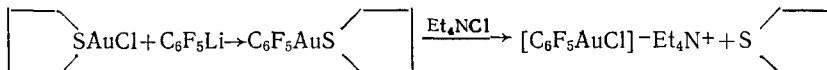
В тех же условиях образуются и несимметричные анионные комплексы с различными алкильными радикалами, например  $[(\text{Me}_3\text{C})\text{MeAuL}]^- \text{Li}^+$  [118].

Попытки выделить диалкилаураты с фосфиновыми лигандами оказались безуспешными. Однако удалось выделить и охарактеризовать неустойчивый на воздухе пиридиновый комплекс литиевой соли диметилзолота [118].

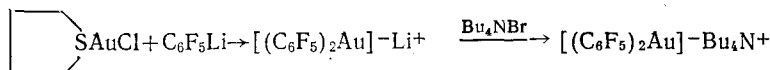


При использовании в реакции метилзолота с метиллитием апротонного полиамина N, N, N', N'', N'''-пентаметилдиэтилентриамина (ПМДТ) в качестве хелатообразователя для иона лития было выделено твердое белое вещество состава  $\text{Li}(\text{ПМДТ})\text{AuMe}_2$ , устойчивое в твердом состоянии на свету и при комнатной температуре в течение нескольких месяцев, но быстро разлагающееся в протонных растворителях и под действием влаги воздуха [120]. Спектральное изучение этого, пока единственного, устойчивого представителя диалкильных анионных комплексов показало, что он построен из линейного диалкиланиона и хелатного катиона [120]. Заменить катион лития в полученном комплексе, а также использовать другие комплексообразователи для лития пока не удалось.

Пергалогенарилльные анионные комплексы вполне устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах, на воздухе и свету. Известны перхлор- и перфторфенильные анионные комплексы двух видов — гомо- и гетеролигандные. Они легко образуются при низких температурах в эфире из тетрагидротиофенового комплекса хлорида золота и пергалогенариллития [121—123]. При использовании эквимольных количеств исходных реагентов образуются гетеролигандные анионные комплексы:

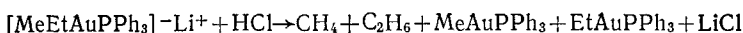


а при избытке пергалогенариллития выделены гомолигандные анионные комплексы:

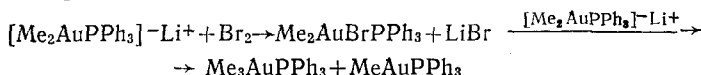


Диалкилаураты реагируют с различными электрофильными агентами в более мягких условиях, чем соответствующие нейтральные комплексы [118, 124, 125]. Для них описан протолиз, реакция с бромом и алкилгалогенидами [118, 124, 125].

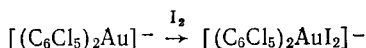
Протолиз метилэтил(трифенилфосфин)аурата лития легко протекает при 0° при обработке его эфирного раствора хлористым водородом [124]. В результате реакции выделены метан, этан и трифенилфосфиновые комплексы метил- и этилзолота:



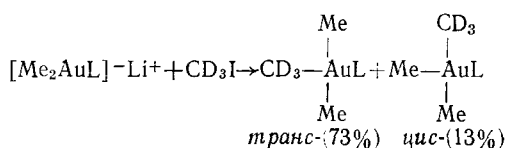
С бромом диалкилаураты образуют смесь продуктов с преобладанием комплекса триалкилзолота [124]:



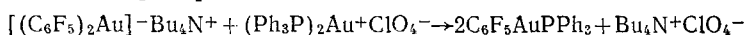
Пергалогенарилльные анионные комплексы под действием галогенов и перфторарилльных производных трехвалентного таллия образуют продукты окислительного присоединения [121—123]:



По типу окислительного присоединения протекает также реакция диалкилауратов с алкилгалогенидами [118, 124, 125]. Изучение стереохимии этой реакции показало, что образуется преимущественно транс-изомер [118]:



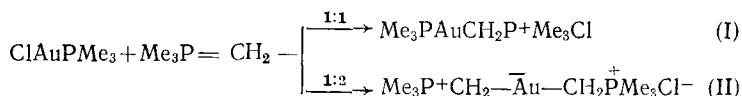
Перфторфенилаурат реагирует с перхлоратом бис(трифенилфосфин)-золота с заменой лиганда и образованием нейтрального комплекса перфторфенилзолота [123].



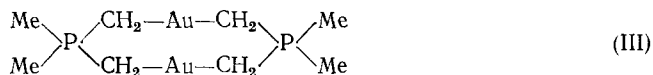
## V. ИЛИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА

Образование весьма устойчивых илидных комплексов характерно для всех металлов Ib группы [126, 127]. Впервые полученные в 1973 г. илидные комплексы золота в последние годы исследуются очень интенсивно. Интерес к такого рода соединениям связан прежде всего с их необычно высокой для золотоорганических комплексов термической устойчивостью. В последние годы эти комплексы нашли также применение в медицине [128].

При взаимодействии  $\text{ClAuPMe}_3$  с  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  в зависимости от соотношения реагентов образуются различные фосфониевые соли [127—130].



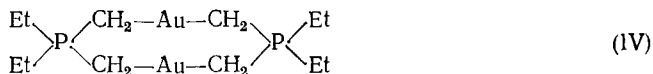
При большом избытке илида получается восьмичленное гетероциклическое соединение (III) с двумя атомами золота [127—129, 131]:



Соединения типа (I), (II) и (III) получены для серии алкилфосфинов, например, для триэтил-, трибутил-, диметилциклопропилфосфинов [128, 131, 132], а также для илидов трифенилфосфина [130, 133].

Описаны фосфониевые соли типа (I) и (II), в которых атом водорода метиленовой группы замещен на  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группировку [130]. Получены As-аналоги циклических илидных комплексов [131].

Проведен рентгеноструктурный анализ и исследованы ЯГР- и ЭСХА-спектры комплекса (IV) [134]:

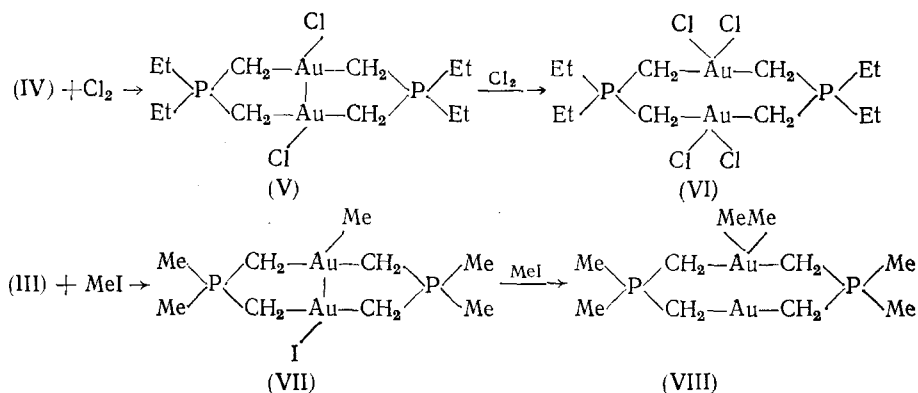


В комплексе (IV) имеются два параллельных линейных фрагмента  $-\text{C}-\text{Au}-\text{C}-$ ; входящие в них атомы золота практически не взаимодействуют между собой.

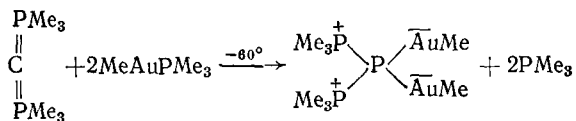
Илидные комплексы золота представляют собой твердые, устойчивые на воздухе и свету вещества. Необычно высока термическая устойчивость илидных комплексов золота, некоторые из которых даже возгоняются и перегоняются в вакууме без разложения [127, 129, 130, 132].

Для илидных комплексов типа (III) легко протекают реакции окислительного присоединения под действием галогенов и алкилгалогенидов [129, 135]. Так, при действии хлора на (IV) получен биядерный циклический комплекс (V), из которого при дальнейшей обработке хлором образуется илидный комплекс трехвалентного золота (VI). При действии иодистого метила на (III) образуются комплексы (VII) и (VIII).

Особый интерес представляют комплексы (V) и (VII), в которых атом золота имеет необычную для себя степень окисления, равную +2, как установлено на основании данных ЯГР- и ЭСХА-спектров [134]. По данным рентгеноструктурного анализа, в комплексе (V) расстояние Au—Au составляет 2,60 Å и является самым коротким из всех известных расстояний в органических комплексах золота [135].



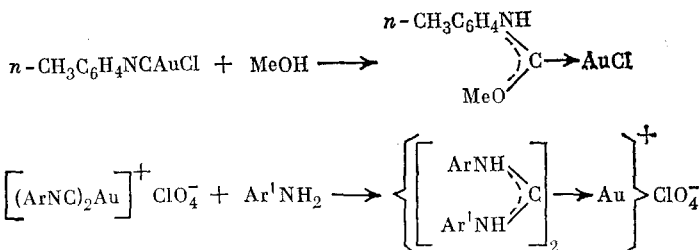
Гексаметилкарбодифосфоран [136] реагирует с двумя молями  $\text{MeAuPMe}_3$  с образованием комплекса, в котором тетраэдрический атом углерода связан с двумя атомами золота [137].



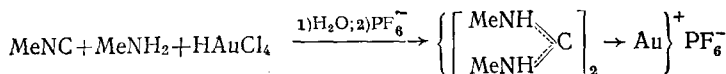
## VI. КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА

В 1971 г. двумя группами исследователей почти одновременно были получены карбеновые комплексы золота [138, 139].

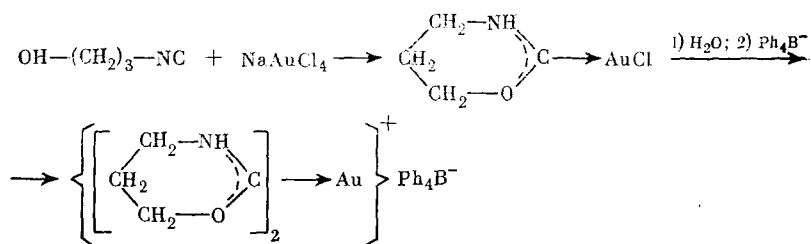
Для одновалентного золота описаны два вида карбеновых комплексов, содержащих либо один, либо два карбеновых лиганда. Как моно-, так и дикарбеновые комплексы легко образуются из изонитрильных комплексов золота в присутствии амина или спирта [36, 102, 140—145].



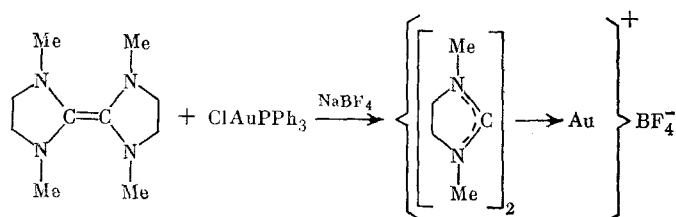
Можно использовать не изонитрильные комплексы, а вводить в реакцию соль одно- или трехвалентного золота и изонитрил в присутствии амина или спирта [36, 140, 142]. Реакции с аминами ввиду их большей нуклеофильности идут всегда в более мягких условиях, чем со спиртами [145].



Оксамещенные изонитрилы реагируют с соединениями золота с образованием циклического алкокси(алкиламино)карбенового комплекса [146].

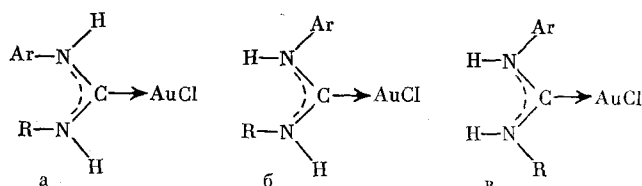


Олефины, активированные электронодонорными заместителями, превращаются в карбеновые комплексы при взаимодействии с солями золота [147, 148]

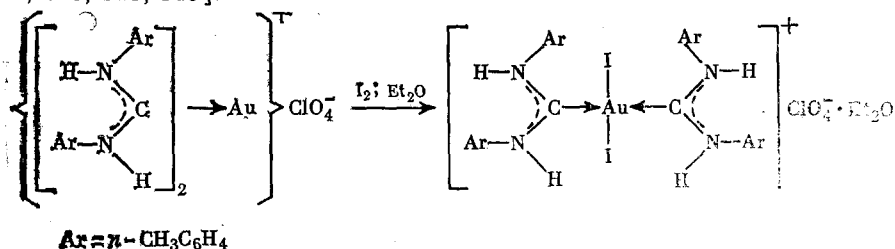


Карбеновые комплексы золота представляют собой твердые, устойчивые на воздухе, но светочувствительные вещества белого цвета. Некоторые из них при УФ-освещении обнаруживают разную по окраске и продолжительности проявления люминисценцию [140]. Это свойство оказывается полезным для установления чистоты комплексов. Карбеновые комплексы с замещенными тетразолами используются в медицине как противовоспалительные препараты [144].

Спектральные исследования показали, что вращение вокруг связей C—O и C—N ограничено, кратность этих связей больше единицы и карбеновый лиганд имеет плоское строение [142, 143]. В соответствии с такой структурой карбеновые комплексы существуют в виде геометрических изомеров. Из трех возможных пространственных изомеров (а — в) преобладает изомер б [142, 143, 145].

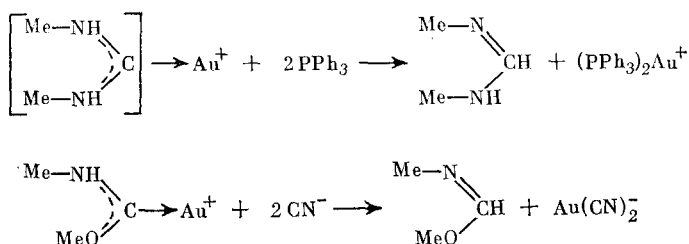


Реакционная способность карбеновых комплексов изучена мало. Как и для большинства органических комплексов золота, для них легко протекают реакции окислительного присоединения галогена и реакции обмена лигандов. Окислительное присоединение иода или брома к дикарбеновому комплексу Au(I) приводит к дикарбеновому комплексу Au(III) [62, 140, 141, 149].



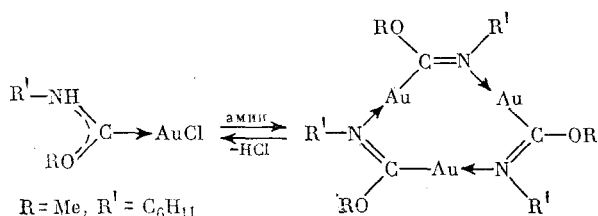
По данным рентгеноструктурного анализа комплекс трехвалентного золота является плоско-квадратным с *транс*-расположением карбеновых лигандов [149, 150].

Замена карбенового лиганда протекает при действии других, достаточно сильных электронодонорных лигандов, таких как трифенилфосфиновый, цианидный или изонитрильный [140, 142, 145].



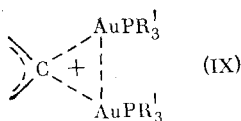
Следует отметить, что последняя реакция послужила ключом к объяснению каталитического действия добавок  $\text{HAuCl}_4$  в реакциях  $\alpha$ -присоединения аминов к изонитрилам, приводящих к замещенным формамидинам. Роль соли золота сводится к тому, что образуется изонитрильный комплекс  $\text{Au(I)}$ , превращающийся в карбеновый комплекс, в котором карбеновый лиганд замещается на изонитрильный, давая замещенный формамидин и исходный изонитрильный комплекс  $\text{Au(I)}$  [140, 142].

Специфичной для карбеновых комплексов является реакция депротонирования, приводящая к получению  $\sigma$ -органических производных золота. При действии оснований происходит депротонирование с образованием циклических тримеров [36, 102] (см. выше стр. 453). Эта реакция обратима, и при действии кислоты из тримера вновь образуются карбеновые комплексы [36, 102, 151]:

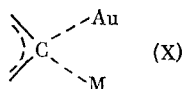


## VII. ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С МОСТИКОВЫМ АТОМОМ УГЛЕРОДА

Золото, как и большинство переходных металлов, образует металлорганические соединения со связью металл — металл. Достаточно хорошо исследованы биядерные катионные комплексы  $[\text{R}(\text{AuPR}_3)_2]^+\text{X}^-$ , в которых металлорганический фрагмент (IX) молекулы представляет собой трехчленный золотоуглеродный цикл со связью  $\text{Au}-\text{Au}$  и мостиковым атомом углерода [5]:



Известны также арильные соединения золота, в которых мостиковый атом углерода связан с разными атомами металла, один из которых золото, а другой — цинк, медь, серебро или литий (X).



$\text{M} = \text{Zn}, \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}$

Соединения этого типа обычно димерны и образуют металлуглеродные макроциклы, как например, трифенилзолотоцинк.

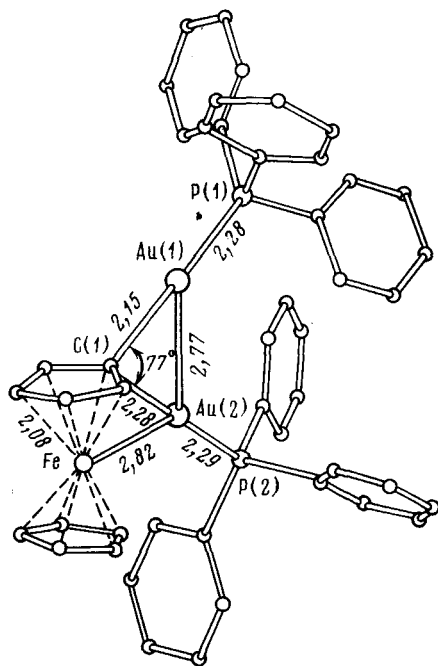
### 1. Гомоядерные катионные комплексы $[R(AuPR_3')_2]^+X^-$

Биядерные катионные комплексы типа (IX) получены для фенильных, ферrocенильных, цимантранильных и алкенильных производных золота и подробно изучены как в структурном отношении, так и по химическому поведению [2, 5, 152, 153].

### а) Структура

Для установления структуры биядерных катионных комплексов золота использованы методы ИК-, УФ-, КР-, ЯМР-спектроскопии, а также данные рентгеноструктурного анализа.

Проведено рентгеноструктурное исследование наиболее устойчивого ферроценильного комплекса [154, 155]. Установлено, что расстояние Au—Au (2,77 Å), в этом комплексе меньше расстояния Au—Au (2,88 Å) в металле, а угол Au(1)—C(1)—Au(2) много меньше тетраэдрического, что свидетельствует о существовании связи между двумя атомами золота (см. рисунок). Плоскость трехчленного цикла Au(1)C(1)Au(2) почти перпендикулярна плоскости циклопентадиенильного кольца, а атом углерода C(1) занимает мостиковое положение между двумя атомами золота. Взаимодействие C(1) с двумя атомами золота следует рассматривать как двухэлектронную трехцентровую связь. Недавно описаны кластерные соединения меди и серебра с мостиковой ферроценильной группой [156, 157].

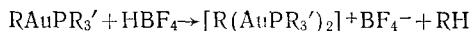


Структура борофторида бис(трифенилфосфинзолото)ферроцена

Изучение УФ- и ИК-спектров толильного комплекса [158], исследование методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  *n*-фторфенильного комплекса [159] и КР-спектроскопии стирильного комплекса [81] свидетельствуют о том, что для арильных и алкенильных катионных комплексов реализуется структура типа (IX), в которой атом углерода органического радикала занимает мостиковое положение между двумя атомами золота.

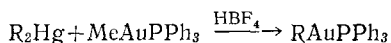
## б) Методы синтеза

Из золотоорганических соединений. При действии  $\text{HBF}_4$  на золотоорганические комплексы получены с высокими выходами биядерные комплексы типа (IX) [2, 5].

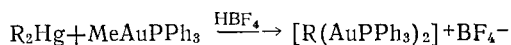


Катион  $\text{R}_3'\text{PAu}^+$  удобно генерировать из  $\text{R}_3'\text{PAuCl}$  при действии бора-фторида серебра.

Из ртутьорганических соединений. При действии на ртутьорганические производные  $\text{R}_2\text{Hg}$  фосфиновых комплексов метилзолота в присутствии  $\text{HBF}_4$  протекает замена ртути на золото в ряду арильных, алкенильных, ферроценильных, цимантренильных и гетероциклических ртутьорганических соединений [21, 22, 160]. В зависимости от радикала  $\text{R}$  исходного ртутьорганического производного образуются различные типы золотоорганических комплексов. Так, при действии фосфиновых комплексов метилзолота и  $\text{HBF}_4$  на производные диарил- и дистирилртути с акцепторными заместителями в радикале выделены лишь монозолотоорганические комплексы [21]:



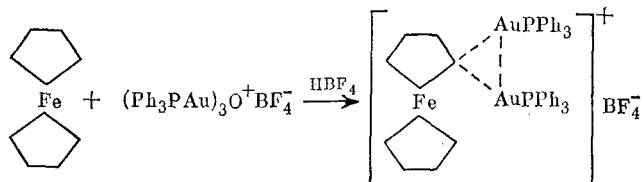
Катионные биядерные комплексы образуются из диферроценилртутных производных как с донорными, так и с акцепторными заместителями, из дистирил-, дицимантренил-, дитиенилртути, а также из диарильных соединений ртути с донорными заместителями в ароматическом ядре [21, 22, 160]



$\text{R} = \text{X}-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4$ , где  $\text{X} = \text{H}; \text{Cl}; \text{Br}; \text{OMe}; \text{COOMe}$ ;  $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4$ , где  $\text{Y} = \text{H}, \text{Me}, \text{NH}_2$ . Особенностью  $n$ -галогензамещенных арилртутных производных является то, что меняя условия реакции, из них можно получить как биядерные комплексы золота, так и монозолотоорганические соединения [21].

Следует отметить, что из *транс*-изомеров алкенильных производных ртути получены золотоорганические комплексы той же геометрической конфигурации, что и исходное ртутьорганическое соединение [22, 81].

Аурирование ферроцена и его замещенных. Ферроцен и его производные при комнатной температуре в присутствии  $\text{HBF}_4$  реагируют с борафторидом *трис*(трифенилфосфинзолото)оксония с образованием биядерных катионных комплексов [161, 162]:



Образование преимущественно гомоаннулярно замещенных соединений при аурировании хлор-, бром-, метокси-, ацетил- и нитроферроцена вызвано, вероятно, дополнительной стабилизацией катионного центра в 1,2-изомере путем координации атома золота с заместителем [162].

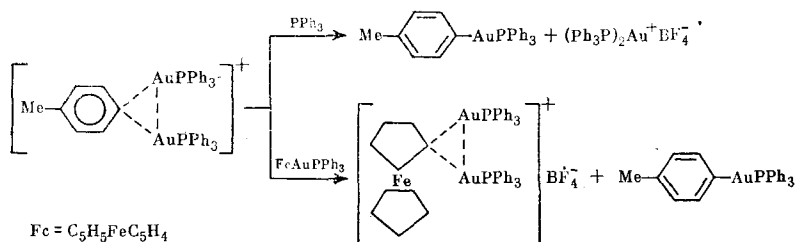
## в) Реакции

Исследование химического поведения биядерных золотоорганических соединений показало, что для них характерны реакции двух типов — затрагивающие только одну или обе группировки  $\text{AuPR}_3'$ .

К первому типу относится ярко выраженная способность комплексов  $[\text{R}(\text{AuPR}_3')_2]^+\text{BF}_4^-$  вступать в различные реакции переноса катиона  $\text{R}_3'\text{PAu}^+$ . Реакция легко протекает под действием таких нуклеофилов,

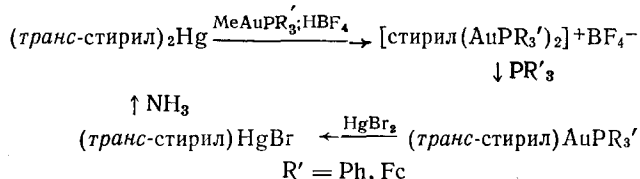


как фосфины, амины, ионы галогенов. Роль нуклеофила может выполнять и другое золотоорганическое соединение [2, 5].



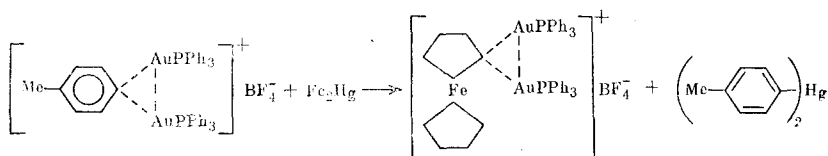
Следует отметить одну особенность превращений алкенильных биядерных комплексов. Так, биядерный катионный комплекс, полученный из трифенилфосфинового комплекса *транс*-стирилзолота, при действии трифенилфосфина или ферроценилзолота генерирует монозолотоорганическое соединение той же геометрической конфигурации, что и исходное [81] *транс*-стирилзолото.

Для *транс*, *транс*-дистирилртути в [81] осуществлена серия превращений, представленная на схеме



Аналогичный стереохимический результат получен и для *транс*, *транс*-ди(1-карбометокси-2-фенилвинил)ртути [22].

Ко второму типу превращений относятся реакции катионных комплексов с металлоорганическими соединениями. Так, при взаимодействии толильного катионного комплекса с диферроценилртутью с высокими выходами образуются дитолилртуть и ферроценильный биядерный комплекс золота [2, 19]:

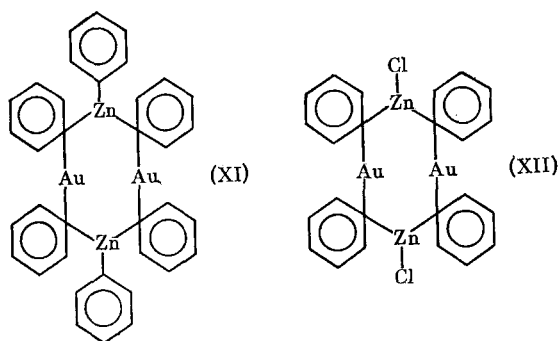


Мягкие условия протекания реакции и высокие выходы продуктов позволяют использовать биядерные катионные комплексы золота для получения новых золотоорганических комплексов с различными металлоорганическими лигандами, в том числе и золотосодержащими.

## 2. Гетерометаллические комплексы арилзолота

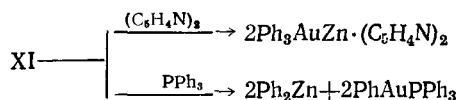
Гетерометаллические кластерные комплексы арилзолота типа (X) описаны двумя группами голландских исследователей. Де Грааф и сотр. [163, 164] получили арильные комплексы, содержащие золото и цинк; Ван Котен и сотр. [39, 165—167] исследовали арильные комплексы золота, содержащие также атомы лития, серебра или меди.

Трифенилзолотоцинк выделено при обработке дифенилцинка эфирным раствором  $\text{AuCl}_3$  или  $\text{AuCl}(\text{CO})$  [163]. Соединение димерно в бензоле; оно имеет дипольный момент, близкий к нулю, на основании чего ему была приписана структура димера (XI). С димерной структурой согласуются также данные ПМР- и ЯМР- $^{13}\text{C}$ -спектроскопии. Если дифенилцинк и  $\text{AuCl}(\text{CO})$  реагируют в соотношении 1:1, то выделяется соединение состава  $\text{Ph}_2\text{AuZnCl}$ , для которого предложена структура (XII), где фенильные группы у атома цинка замещены на атомы хлора.

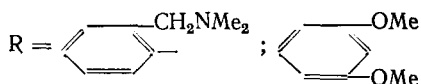


Если трифенилзолотоцинк крайне чувствителен к влаге воздуха, то его хлорсодержащий аналог значительно устойчивее.

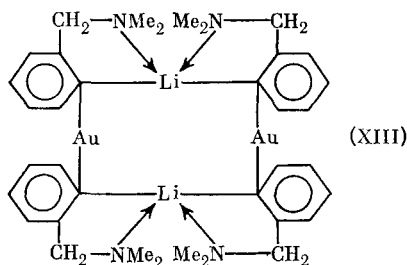
Аналоги соединений (XI) и (XII) получены для *n*-дитолилцинка, для других арильных производных цинка с донорными заместителями выделены лишь комплексы типа (XII) [164]. Известно, что цинкорганические соединения образуют наиболее устойчивые комплексы с N-содержащими, а золотоорганические — с P-содержащими лигандами. В соответствии с этим трифенилзолотоцинк при взаимодействии с дипиридиллом и тетраметилэтилендиамином, образует комплексы по атому цинка, а с трифенилфосфином и дифосом — фосфиновые комплексы фенилзолота [164].



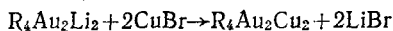
Трифенилфосфиновые комплексы арилзолота или бромида золота с ариллитиевыми соединениями образуют смешанные Au—Li-кластеры с мостиковой арильной группой [38].



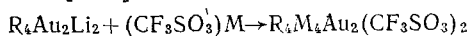
бис[2-(Диметиламинометил)фенил]золотолитий — димерное соединение, термически устойчивое до 170°; для него предложена структура (XIII) [4, 38].



Этот смешанный Au—Li-кластер послужил исходным реагентом для синтеза устойчивого фенильного производного одновалентного золота, существующего без внешнего стабилизирующего лиганда — (2-диметиламинометил)фенилзолота [38] (см. выше). Кроме того, на основе соединения (XIII) получены другие кластерные комплексы золота. Так, при взаимодействии (XIII) с бромной медью с высоким выходом выделен димерный (в бензоле) кластер, содержащий атомы золота и меди [165, 166].



При взаимодействии (XIII) с  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{Cu}$  и  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{Ag}$  получены новые шестиядерные кластеры, содержащие золото — медь и золото — серебро соответственно [167].



$\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Armer B., Schmidbaur H.* Angew. Chem., 1970, B. 82, S. 120.
2. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леме́новский Д. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1124.
3. *Schmidbaur H.* Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 830.
4. *Uson R., Laguna A., Vicente J.* Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1977, v. 7, p. 463.
5. *Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леме́новский Д. А., Дядченко В. П.* Вест. Моск. ун-та, сер. 2, Химия, 2, 1979, т. 20, с. 299.
6. *Puddephatt R. J.* The Chemistry of Gold. England: Elsevier Publ., 1978.
7. *Calvin G., Coates G. E., Dixon P. S.* Chem. Ind., 1959, p. 1628.
8. *Schmidbaur H., Franke R.* Chem. Ber., B. 105, S. 2985.
9. *Uson R., Laguna A., Vicente J.* Organometal. Chem., 1975, v. 86, p. 415.
10. *Vangham C., Sheppard W. A. J.* Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6151.
11. *Shiotani A., Schmidbaur H.* Ibid., 1970, v. 92, p. 7003.
12. *Wozniak B., Ruddick J. D., Wilkinson G. J.* Chem. Soc., A, 1971, p. 3116.
13. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Кривых В. В., Косина А. Н., Грандберг К. И., Смылова Е. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 653.
14. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леме́новский Д. А.* Там же, 1969, с. 2030.
15. *Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Баукова Т. В., Косина А. Н., Перевалова Э. Г.* Там же, 1969, с. 2032.
16. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леме́новский Д. А., Афанасова О. Б., Дядченко В. П., Грандберг К. И.* Там же, 1972, с. 2594.
17. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И.* Там же, 1978, с. 1919.
18. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И.* Там же, 1974, с. 484.
19. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леме́новский Д. А., Баукова Т. В., Афанасова О. Б.* Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия, 1973, т. 14, с. 387.
20. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Элисон М. Н., Грандберг К. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 477.
21. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Толстая М. В., Грандберг К. И.* Там же, 1978, с. 1118.
22. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Снакин Ю. Я., Грандберг К. И.* Там же, 1978, с. 1928.
23. *Numata S., Kurosawa H., Okawara P. J.* Organometal. Chem., 1975, v. 120, p. 259.
24. *Uson R., Pojo R., Laguna A.* Ibid., 1974, v. 69, p. 361.
25. *Никаноров В. А., Розенберг В. И., Горбачева Р. И., Бундель Ю. Г., Реутов О. А.* Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 2343.
26. *Розенберг В. И., Горбачева Р. И., Смылова Е. И., Грандберг К. И., Никаноров В. А., Бундель Ю. Г., Реутов О. А.* Там же, 1975, т. 225, с. 1082.
27. *Mitchell C. M., Stone F. G. A.* Chem. Commun., 1970, p. 1263.
28. *Mitchell C. M., Stone F. G. A. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 102.
29. *Johnson A., Puddephatt R. J.* Ibid., 1977, p. 1384.
30. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Алексеев В. П., Леме́новский Д. А., Грандберг К. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1869.
31. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Баукова Т. В., Грандберг К. И.* Там же, 1973, с. 2641.
32. *Johnson A., Puddephatt R. J. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1360.
33. *Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Смылова Е. И., Дядченко В. П., Грандберг К. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2610.
34. *Minghetti G., Bonati F.* Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 482.
35. *Minghetti G., Bonati F.* Gazz. Chim. Ital., 1972, v. 102, № 3, p. 205.
36. *Minghetti G., Bonati F.* Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1600.
37. *Minghetti G., Bonati F., Massobrio M.* Chem. Commun., 1973, p. 260.
38. *Van Kolen G., Noltes J. G. J.* Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. C56.
39. *Baker R. W., Pauling P. J. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 2264.
40. *Coates G. E., Parkin C. J.* Chem. Soc., 1962, p. 3220.
41. *Coates G. E., Parkin C. J.* Ibid., 1963, p. 421.
42. *Tamaki A., Kochi J. K. J.* Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. 441.
43. *Van Leeuwen P. W. N. M., Kaptein R., Huis R., Roobeek C. F.* Ibid., 1976, v. 104, p. C44.
44. *Перевалова Э. Г., Баукова Т. В., Горюнов Е. И., Грандберг К. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 2148.
45. *Johnson A., Puddephatt R. J. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 115.
46. *Puddephatt R. J., Thompson P. J. J.* Organometal. Chem., 1976, v. 117, p. 395.

47. Johnson A., Puddephatt R. J., Quirk J. L. Chem. Commun., 1972, p. 938.
48. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Баукова Т. В., Смылова Е. И., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 883.
49. Schiotani A., Schmidbaur H. J. Organometal. Chem., 1972, v. 37, p. C24.
50. Tamaki A., Kochi J. K. Ibid., 1972, v. 40, p. C81.
51. Tamaki A., Kochi J. K. Ibid., 1974, v. 64, p. 411.
52. Rice G. W., Tobias R. S. Ibid., 1975, v. 86, p. C37.
53. Johnson A., Puddephatt R. J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1973, v. 9, p. 1175.
54. Johnson A., Puddephatt R. J. J. Organometal. Chem., 1975, v. 85, p. 115.
55. Brown M. P., Puddephatt R. J., Upton C. E. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2457.
56. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 832.
57. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Афанасова О. Б., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 887.
58. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Алексеев В. П., Грандберг К. И. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, с. 1099.
59. Aresta M., Vascapallo G. J. Organometal. Chem., 1973, v. 50, p. C51.
60. Uson R., Laguna A., Perdo J. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1974, v. 4, p. 499.
61. Uson R., Laguna A., Vicente J., Garcia J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 104, p. 401.
62. Uson R., Laguna A., Vicente J., Garcia J., Bergareche B., Brun P. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 28, p. 237.
63. Uson R., Laguna A. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1975, v. 5, p. 17.
64. Uson R., Laguna A., Vicente J. Ibid., 1976, v. 6, p. 293.
65. Gregory B. J., Ingold C. K. J. Chem. Soc. (B), 1969, p. 276.
66. Nyholm P. S., Vrieze K. J. Chem. Soc., 1965, p. 5337.
67. Puddephatt R. J., Thompson P. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1810.
68. Schmidbaur H., Schiotani A. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 2821.
69. Schiotani A., Klein H. F., Schmidbaur H. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1555.
70. Schmidbaur H., Schiotani A., Klein H. F. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 2831.
71. Bonati F., Minghetti G. J. Organometal. Chem., 1973, v. 60, p. C43.
72. Clark H. C., Puddephatt R. J. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 416.
73. Jarvis J. A. J., Johnson A., Puddephatt R. J. Chem. Commun., 1973, p. 373.
74. Johnson A., Puddephatt R. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 980.
75. Gilmore C. J., Woodward P. Chem. Commun., 1971, p. 1233.
76. Mays M. J., Bailey J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 578.
77. Bailey J., Mays M. J. J. Organometal. Chem., 1973, v. 63, p. C24.
78. Hüttel R., Raffay U., Reinheimer H. Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 859.
79. Соколов В. И., Грандберг К. И., Башилов В. В., Петровский П. В., Леменовский Д. А., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 393.
80. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Овчинников М. В., Грандберг К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2282.
81. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Овчинников М. В., Снакин Ю. Я., Грандберг К. И. Там же, 1978, с. 1925.
82. Cotton F. A., Takats J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2353.
83. Holy N. L., Baenziger N. C., Flynn R. M., Swenson D. C. Ibid., 1976, v. 98, p. 7823.
84. Campbell C. H., Green M. L. H. J. Chem. Soc. (A), 1971, p. 3282.
85. Ortaggi G. J. Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. 275.
86. Грандберг К. И., Смылова Е. И., Косина А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2787.
87. Matthews A., Waters L. L. J. Am. Chem. Soc., 1900, v. 22, p. 108.
88. Nast R., Kirner U. Z. anorg. allgem. Chem., 1964, B. 330, S. 311.
89. Blues E. T., Bryce-Smith D., Lawston I. W., Way G. D. Chem. Commun., 1974, p. 513.
90. Corfield P. W. R., Shearer H. M. M. Acta Crystallogr., 1967, v. 23, p. 156.
91. Сладков А. М., Гольдинг И. Р. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, с. 132.
92. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Дядченко В. П., Леменовский Д. А., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 740.
93. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Дядченко В. П., Грандберг К. И. Там же, 1974, с. 1661.
94. Дядченко В. П. Вест. Моск. ун-та, сер. 2, Химия, 1976, т. 17, с. 358.
95. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Дядченко В. П., Леменовский Д. А., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1206.
96. Gibson D., Johnson B. F. G., Lewis J. J. Chem. Soc. (A), 1970, p. 367.
97. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 2872.
98. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Смылова Е. И., Перевалова Э. Г. Там же, 1972, с. 2375.
99. Vaughan L. G. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 730.
100. Vaughan L. G. J. Organometal. Chem., 1980, v. 190, p. C56.
101. Jutzi P., Heusier H. Ibid., 1976, v. 114, p. 265.
102. Bonati F., Minghetti G. Gazz. Chim. Ital., 1973, v. 103, p. 373.
103. Balch A. L., Doonan D. I. J. Organometal. Chem., 1977, v. 131, p. 137.
104. Hüttel R., Dietl H. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 456.
105. Chalk H. J. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 4733.
106. Carra S., Ugo R. Inorg. Chim. Acta Rev., 1967, v. 1, p. 49.
107. Hüttel R., Reinheimer H. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 2778.

108. Contelle H., Hüttel R. J. *Organometal. Chem.*, 1978, v. 153, p. 359.
109. Hüttel R., Reinheimer H., Diell H. *Chem. Ber.*, 1966, B. 99, p. 462.
110. Leedham T. J., Powell D. B., Scott J. C. V. *Spectrochim. Acta*, 1973, v. 29A, p. 559.
111. Tauchner P., Hüttel R. *Chem. Ber.*, 1974, B. 107, S. 3761.
112. Hüttel R., Tauchner P., Forkl H. *Ibid.*, 1972, B. 105, S. 1.
113. Hüttel R., Reinheimer H., Nowak K. *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1019.
114. Hüttel R., Reinheimer H., Nowak K. *Chem. Ber.*, 1968, B. 101, S. 3761.
115. Hüttel R., Forkl H. *Ibid.*, 1972, B. 105, S. 1664.
116. Hüttel R., Forkl H. *Ibid.*, 1972, B. 105, S. 2913.
117. Wittig G., Fisher S. *Ibid.*, 1972, B. 105, S. 3542.
118. Tamaki A., Kochi J. K. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 51, p. C39.
119. Rice G. W., Tobias R. S. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 2402.
120. Rice G. W., Tobias R. S. *Ibid.*, 1976, v. 15, p. 489.
121. Uson R., Laguna A., Vicente J. *Chem. Commun.*, 1976, p. 353.
122. Uson R., Laguna A., Vicente J. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 131, p. 471.
123. Uson R., Laguna A., Carcia J., Laguna M. *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 37, p. 201.
124. Tamaki A., Kochi J. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 2620.
125. Tamaki A., Kochi J. K. *Chem. Commun.*, 1973, p. 423.
126. Schmidbaur H., Adlkofer J., Buchner W. *Angew. Chem.*, 1973, B. 85, S. 448.
127. Schmidbaur H., Franke R. *Ibid.*, 1973, B. 85, S. 449.
128. Schmidbaur H., Mandl J. R., Hammer A. W. *Z. Naturforsch.*, 1978, B. 33b, S. 1325.
129. Schmidbaur H., Franke R. *Inorg. Chim. Acta*, 1975, v. 13, p. 85.
130. Schmidbaur H., Franke R. *Chem. Ber.*, 1975, B. 108, S. 1321.
131. Schmidbaur H., Mandl J. R., Richter W., Bejenke V., Frank A., Huttner G. *Ibid.*, 1977, B. 110, S. 2236.
132. Schmidbaur H., Scherm H. P. *Ibid.*, 1977, B. 110, S. 1576.
133. Arnp P. A., Baird M. C. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1969, v. 5, p. 65.
134. Schmidbaur H., Mandl J. R., Wagner F. E., Van de Vonder D. F., Van der Kelen G. P. *Chem. Commun.*, 1976, p. 170.
135. Schmidbaur H., Mandl J. R., Frank A., Huttner G. *Chem. Ber.*, 1976, B. 109, S. 466.
136. Schmidbaur H., Gasser O., Hussain M. S. *Ibid.*, 1977, B. 110, S. 3501.
137. Schmidbaur H., Gasser O. *Angew. Chem.*, 1976, B. 88, S. 542.
138. Beck W., Burger K., Fehlhammer W. P. *Chem. Ber.*, 1971, B. 104, S. 1816.
139. Bonati F., Minghetti G. *Synth. Metallorg., Inorg. Chem.*, 1971, v. 1, p. 299.
140. Parks J. E., Balch A. L. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 71, p. 453.
141. Minghetti G., Bonati F. *Ibid.*, 1973, v. 54, p. C62.
142. Parks J. E., Balch A. L. *Ibid.*, 1973, v. 57, p. C103.
143. Bonati F., Minghetti G. *Ibid.*, 1973, v. 59, p. 403.
144. Kieft R. L., Peterson W. M., Blandell G. L., Horton S., Henry R. A., Jonassen H. B. *Inorg. Chem.*, 1976, v. 15, p. 1721.
145. Minghetti G., Baratto L. J. *Organometal. Chem.*, 1975, v. 102, p. 397.
146. Bartel K., Fehlhammer W. P. *Angew. Chem.*, 1974, B. 86, S. 588.
147. Cetinkaya B., Dixneuf P., Lappert M. F. *Chem. Commun.*, 1973, p. 206.
148. Cetinkaya B., Dixneuf P., Lappert M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 1827.
149. Minghetti G., Bonati F., Banditelli G. *Inorg. Chem.*, 1976, v. 15, p. 1718.
150. Manojlovic-Muir L. J. *Organometal. Chem.*, 1974, v. 73, p. C45.
151. Minghetti G., Bonati F. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 1974.
152. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леменовский Д. А. *Докл. АН СССР*, 1972, т. 202, с. 93.
153. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Grandberg K. I., Lemenovskii D. A., Baukova T. V., Afanassova O. B. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 65, p. 131.
154. Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Rossinskaja E. R. *Chem. Commun.*, 1973, p. 338.
155. Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т. *Координац. химия*, 1980, т. 6, с. 695.
156. Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., Sedova N. N., Andrianov V. G., Volgin Yu. V., Sazonova V. A. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 137, p. 217.
157. Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkova Yu. T., Andrianov V. G., Stakheeva E. N., Sazonova V. A. *Ibid.*, 1978, v. 153, p. 115.
158. Грандберг К. И., Баукова Т. В., Перевалова Э. Г., Несмеянов А. Н. *Докл. АН СССР*, 1972, т. 206, с. 1355.
159. Несмеянов А. Н., Первалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, с. 1122.
160. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. *Там же*, 1974, с. 484.
161. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И. *Там же*, 1976, с. 2844.
162. Несмеянов А. Н., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Редькин А. Н., Перевалова Э. Г. *Там же*, 1979, с. 2050.
163. De Graaf P. W. J., Boersma J., V. J. *Organometal. Chem.*, 1974, v. 78, p. C19.
164. De Graaf P. W. J., Boersma J., Van der Kerk G. J. V. *Ibid.*, 1977, v. 127, p. 391.
165. Van Koten G., Noltes J. G. *Ibid.*, 1974, v. 82, p. C53.
166. Noltes J. G. *Ibid.*, 1975, v. 100, p. 177.
167. Van Koten G., Jasutrzebski J. T. B. H., Noltes J. G. *Chem. Commun.*, 1977, p. 203.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет