

УДК 547.13

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА

Дядченко В. П.

В обзоре рассмотрены реакции окислительного присоединения как к золотоорганическим соединениям, так и к комплексам золота, не содержащим связей Au—C. Кроме того, в обзор включены реакции восстановительного элиминирования алкильных групп из комплексов трехвалентного золота.

Библиография — 66 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 467 |
| II. Реакции окислительного присоединения | 467 |
| III. Восстановительное элиминирование в ряду соединений трехвалентного золота | 475 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции окислительного присоединения представляют собой один из типов превращений, характерных для σ -металлорганических соединений переходных элементов. Наиболее широко известными реагентами, способными к окислительному присоединению, являются галогены, алкилгалогениды и дисульфиды. Однако круг таких соединений постоянно расширяется. В настоящее время окислительное присоединение рассматривается как одна из стадий в процессе протолиза некоторых металлорганических соединений под действием галогеноводородов.

Несмотря на то, что реакции окислительного присоединения известны для производных многих металлов, закономерности этих превращений еще далеко не ясны. Наиболее удобными объектами для изучения этих реакций являются соединения золота и металлов группы платины. Это обусловлено достаточно высокой устойчивостью σ -металлорганических производных этих элементов, а также простотой контроля стереохимии процесса.

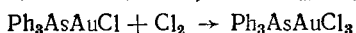
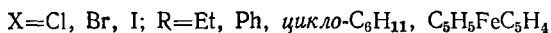
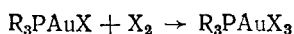
Данный обзор посвящен реакциям органических соединений золота, происходящим по типу окислительного присоединения. С этими превращениями логически связаны процессы восстановительного элиминирования, которые также рассмотрены в данном обзоре.

Помимо общетеоретического значения, исследование реакций окислительного присоединения к комплексам Au(I) важно и в препаративном отношении, поскольку соединения Au(I) значительно более доступны, чем соединения Au(III).

II. РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

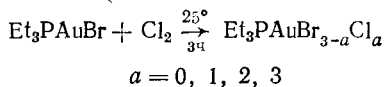
1. Реакции окислительного присоединения
к комплексным солям LAuX

При взаимодействии фосфиновых [1—5] и арсинowych [3] комплексов галогенидов одновалентного золота с избытком одноименного галогена в среде полихлорированных углеводородов с высокими выходами образуются комплексы тригалогенидов золота.

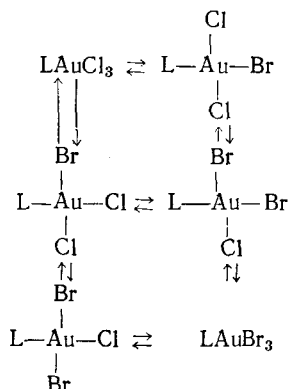


В качестве растворителя может быть использована также смесь этанола с тетрагидрофураном [3]. Исследованы ИК-спектры полученных комплексов [6].

В реакциях Et_3PAuBr с иодом и Et_3PAuI с бромом в эквимольных количествах образуется один и тот же продукт. Такой результат вначале объясняли значительной подвижностью галогенов в $\text{Et}_3\text{PAuBrI}_2$ и $\text{Et}_3\text{PAuBr}_2\text{I}$, образованием в обеих реакциях наиболее стабильного из этих двух соединений [1]. Однако более поздние исследования методом ЯМР показали [7, 8], что при этом образуется смесь всех возможных комплексов вида $\text{LAuX}_a\text{Y}_{3-a}$ с приблизительно статистическим распределением галогенов X и Y. Так, для реакции

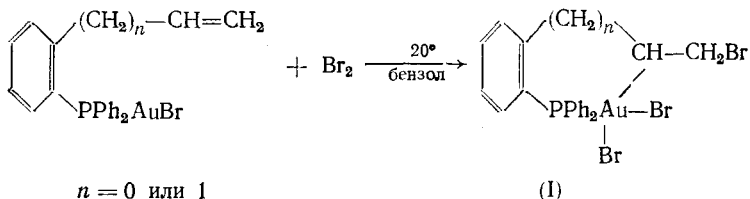


обнаружены следующие равновесные состояния [8]



Отклонение от статистического распределения атомов галогенов в этой реакции наблюдается лишь для комплексов с большим количеством брома — LAuClBr_2 и LAuBr_3 [8]. Поведение одновалентного золота в этой реакции имеет аналогию с поведением изоэлектронных им комплексов Pt(II) , для которых также наблюдается статистическое распределение атомов галогенов в комплексах $\text{Br}_a\text{Cl}_{4-a}\text{PtL}_2$ [9].

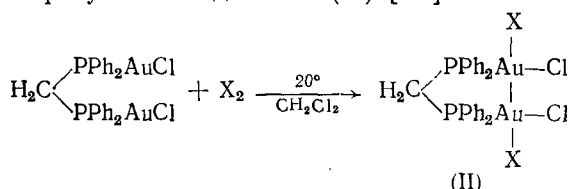
При действии брома на фосфиновые комплексы AuBr , в которых лиганд содержит двойные связи $\text{C}=\text{C}$, образуются органические производные трехвалентного золота за счет присоединения золота по двойной связи [10]:



Структура полученных при этом желтых кристаллических соединений (I) определена по данным рентгеноструктурного исследования [10]. В обоих соединениях (I) атом золота имеет плоско-квадратное окружение, характерное для Au(III) . Пятичленный цикл в (I) ($n=0$) имеет конформацию конверта, а шестичленный в (I) ($n=1$) — конформацию «скрученной лодки» (*twist-boat*). Связь $\text{Au}-\text{C}$ в соединениях (I) сохраняется и в растворах (по данным ПМР) [10].

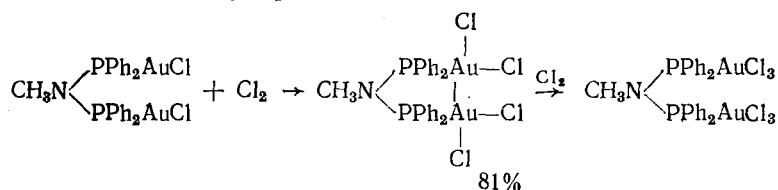
Для комплексов AuCl с бидентатными фосфиновыми лигандами, в которых два атома золота пространственно сближены друг с другом, реакция с галогенами может приводить к образованию соединений золота с формальной степенью окисления +2. Так, при взаимодействии

эквимольных количеств галогена и комплекса AuCl с *бис*(дифенилфосфино)метаном образуются соединения (II) [11]:

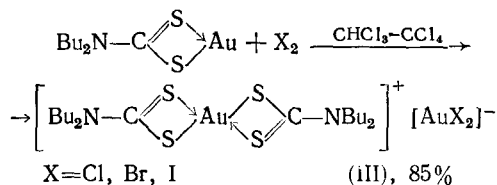


Аналогично реагирует $\text{Me}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{AuCl})_2$ с хлором и бромом. В случае $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{AuI})_2$ реакция с иодом приводит к неустойчивому комплексу состава $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{AuI})_2 \cdot \text{I}_2$, который легко теряет иод в вакууме или при перекристаллизации. Данные ИК-, ЯГР ^{197}Au - и рентгеноэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что в комплексах (II) степень окисления золота промежуточная между +1 и +3 [11].

При действии избытка галогена на (II) получаются комплексы трехвалентного золота $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{AuClX}_2)_2$. Аналогичные реакции осуществлены для другого *бис*-фосфинового комплекса [12]:

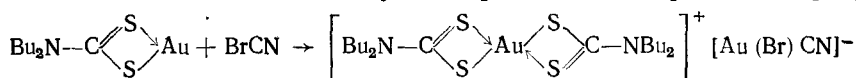


Значительно менее изучены реакции галогенов с другими солями золота. При действии галогенов на бутилтиокарбамат золота образуются либо соединения трехвалентного золота $\text{Bu}_2\text{NCS}_2\text{AuBr}_2$ [13, 14], либо солеобразные комплексы, содержащие как Au(I), так и Au(III) [15]:



Структура бромида (III) установлена методом рентгеноструктурного анализа (атом трехвалентного золота имеет плоско-квадратное окружение) [15].

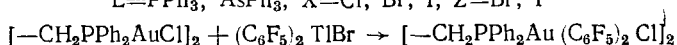
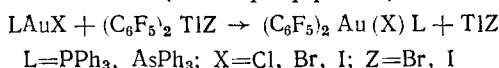
Аналогичное соединение получено при действии бромциана [15]:



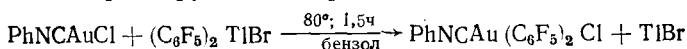
Более подробно изучены реакции арсиновых и фосфиновых комплексов солей золота с соединениями трехвалентного таллия. Так, при кипячении трифенилфосфинзолотохлорида и TlCl_3 в хлороформе образуется комплекс трихлорида золота (выход 95%) [16].



Реакция LAuX с *бис*(пентафторфенил)таллийгалогенидами в бензоле приводит к галогенидам *бис*(пентафторфенил)золота [17—20].

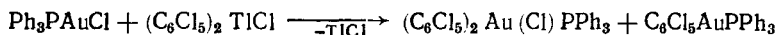


Для комплекса *бис*(пентафторфенил)золотохлорида установлено, что C_6F_5 -группы находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу [17]. Аналогично реагирует изонитрильный комплекс AuCl [21].



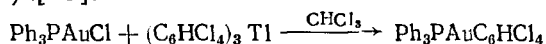
В случае *трет*-BuNCAuCl получается трудно разделяемая смесь продуктов [21].

В качестве окислителя по отношению к комплексам золота могут выступать и пентахлорфенильные соединения Ti^{3+} ; однако в этом случае наряду с соединением Au^{3+} образуется также комплекс одновалентного золота:

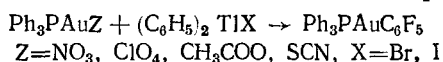


Такой результат объясняют меньшей окислительной способностью $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{TiCl}$ по сравнению с пентафторфенильными производными таллия [22].

При взаимодействии Ph_3PAuCl с полнозамещенным органическим соединением Ti^{3+} окисления не наблюдается вовсе, и образуется только соединение $\text{Au}(\text{I})$ [23].

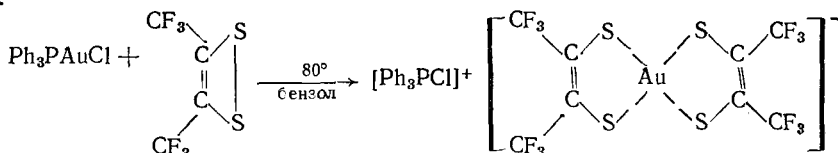


В отличие от комплексов галогенидов одновалентного золота, трифенилфосфиновые комплексы нитрата, перхлората, ацетата и роданида $\text{Au}(\text{I})$ реагируют с перфторфенильными соединениями таллия с образованием только производного одновалентного золота [19].



Причины отличия реакционной способности галогенидов золота от реакционной способности других солей $\text{Au}(\text{I})$ в литературе не обсуждаются, однако это различие хорошо согласуется с большей легкостью протекания восстановительного элиминирования в соединениях LAuR_2Z в случае $\text{Z}=\text{NO}_3, \text{ClO}_4$ по сравнению с $\text{Z}=\text{галоген}$ (см. ниже).

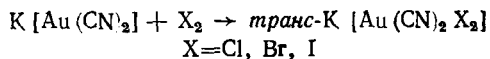
Описана реакция трифенилфосфинзолотохлорида с дисульфидом $(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2$ [24]. В процессе реакции происходит вытеснение фосфинового лиганда и получается анионный комплекс трехвалентного золота, строение которого установлено рентгеноструктурным исследованием [25].



Атом золота в анионе этого комплекса имеет плоско-квадратную координацию, расстояния $\text{S} \dots \text{S}$ составляют 3,23 Å.

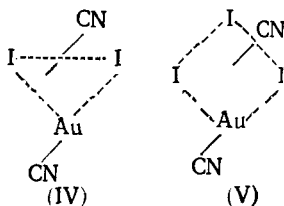
2. Реакции окислительного присоединения к ауратам $\text{M}^+[\text{Au}(\text{X})\text{Y}]^-$

При действии небольшого избытка галогенов на дицианаурат калия в среде $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ образуются аураты трехвалентного золота [26–29]:

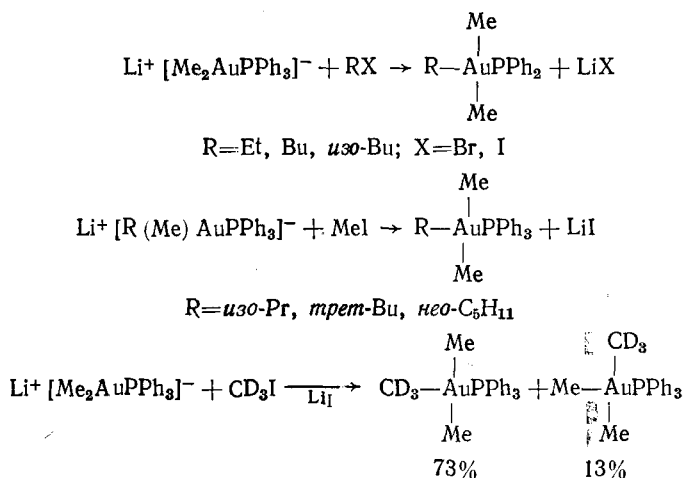


Подробно исследованы ИК-спектры полученных соединений [27, 28] и показано, что эта реакция является *транс*-присоединением.

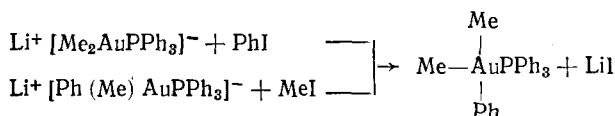
Обнаружено, что присоединение иода значительно ускоряется в присутствии иодид-иона [30]. Такой эффект объясняют предпочтительностью *транс*-расположения атомов иода в переходном состоянии реакции с I_3^- по сравнению с присоединением I_2 (ср. переходные состояния (IV) и (V)).



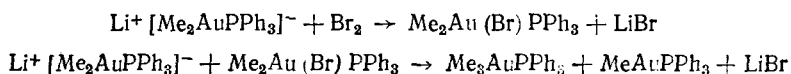
Продукты окислительного присоединения получены при действии алкилбромидов или иодидов на диалкилаураты Au(I), которые легко получают при действии алкиллитиевых соединений на фосфиновые комплексы алкильных Au(I) органических соединений. В образующихся соединениях трехвалентного золота две метильные группы расположены в *транс*-положении относительно друг друга [31, 32]. Выходы комплексов Au(III) составляют от 30 до 70%.



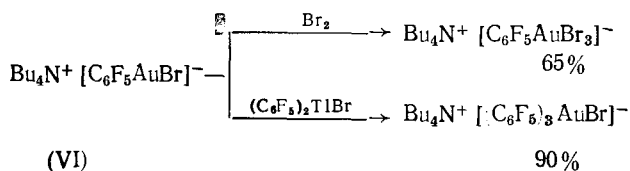
Если в полученном соединении Au(III) присутствует группа Ph, то это соединение имеет *цис*-конфигурацию [31, 32].



При взаимодействии эквимольных количеств брома и диметилаурата лития образуется смесь метильных производных одно- и трехвалентного золота, вероятно, за счет следующих реакций [32]:

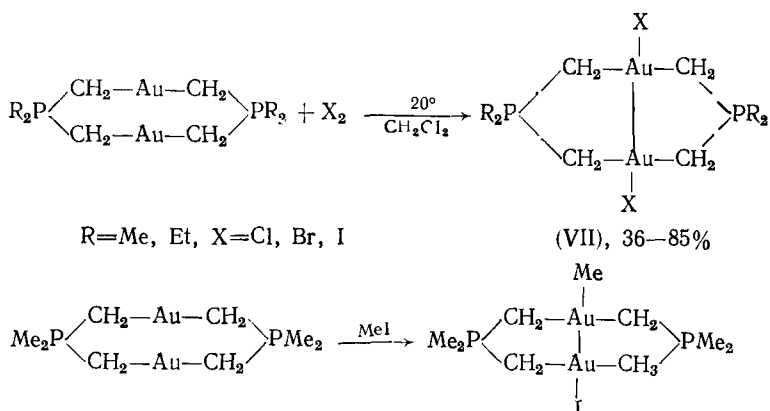


В отличие от диметилаурата, смешанный комплекс (VI) при действии брома или *бис*(пентафторфенил)таллийбромида с высокими выходами превращается в соединения Au(III) [33].



Таким образом, окислительное присоединение к ауратам одновалентного золота представляет собой удобный перспективный метод синтеза органических производных трехвалентного золота.

Для близких аналогов диалкилауратов — илидных комплексов золота — также осуществлены реакции окислительного присоединения галогенов [34—36] и иодистого метила [36]. Пространственная близость атома золота в этих биядерных комплексах и их структурная жесткость приводят к тому, что в данном случае возможно образование соединений золота с формальной степенью окисления +2 (VII), содержащих связь Au—Au:

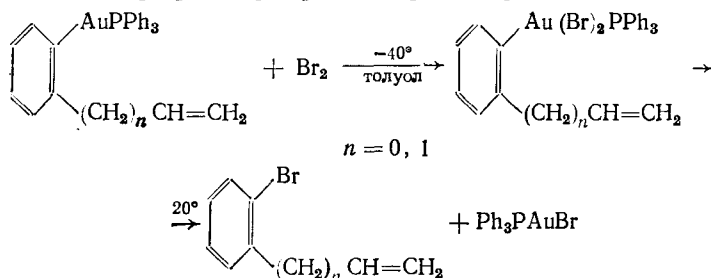


При действии избытка галогена или MeI комплексы Au(II) превращаются в соединения трехвалентного золота.

Наличие трансаннулярной связи Au—Au в (VII) показано с помощью рентгеноструктурного исследования соединения (VII) (X=Cl), в котором расстояние между атомами золота составляет 2,597 Å [34]. В исходном илидном комплексе одновалентного золота расстояние Au...Au равно 3,023 Å [37].

3. Реакции окислительного присоединения к полигалогенарильным соединениям $\text{C}_6\text{X}_n\text{H}_{5-n}\text{AuL}$

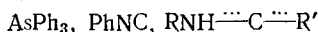
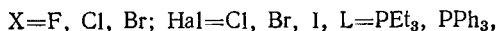
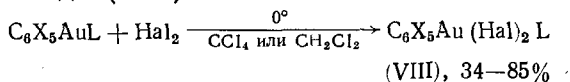
Связь Au—C в арильных и близких к ним ферроценильных золотоорганических соединениях RAuPR_3' легко разрывается под действием галогенов с образованием $\text{R}_3'\text{PAuHal}$ [38—41]. Нестойкие продукты окислительного присоединения обнаружены лишь в реакции (о-винил)- и (о-аллил)фенилзолототрифенилфосфина с бромом [42].



Однако полученные комплексы Au(III) охарактеризованы довольно плохо.

Напротив, полигалогенарильные соединения Au(I) легко превращаются в комплексы Au(III) при действии галогенов, треххлористого таллия и иодистого метила.

В реакции с галогенами [16, 20, 21, 43—46] образуются соответствующие дигалогениды (VIII).

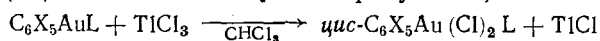


Для дихлоридов (VIII) установлена *транс*-конфигурация координационного окружения золота [21, 44—46]. *транс*-Дигалогениды (VIII) при нагревании легко превращаются в *цис*-изомеры [16, 45, 46].

Образование продуктов расщепления связи C—Au при действии галогенов наблюдалось лишь для перфторфенильных соединений [16, 43—45]. Соотношение продуктов окислительного присоединения и рас-

щепления связи С—Au зависит от природы как галогена, так и стабилизирующего лиганда L. В случае $C_6F_5AuPPh_3$ количество продукта окислительного присоединения возрастает в ряду $Cl < Br < I$, в то время как для $C_6F_5AuAsPh_3$ последовательность обратная: $I < Br < Cl$ [45]. Однако даже в перфторфенильном производном золота не происходит разрыва связи С—Au при действии галогенов, если лигандом служит фенилизонитрил [21].

Кипячение C_6X_5AuL в хлороформе в присутствии $TiCl_3$ также приводит к $C_6X_5Au(Cl)_2L$, но в этом случае образуется *цис*-изомер.



60—90%

$L = PEt_3, PPh_3, AsPh_3$; $X = F$ [16],

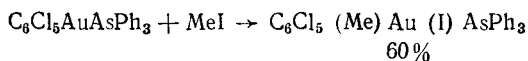
Cl [16, 44, 46], Br [45]

Комплексы этил- и фенилзолота в этих условиях не образуют соединений Au(III) [16].



$R = Et, Ph$

Осуществлена реакция пентахлорфенил(трифениларсин)золота с иодистым метилом [44], приводящая к смеси изомерных комплексов Au(III):



60%

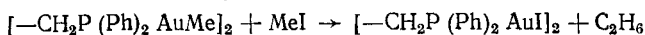
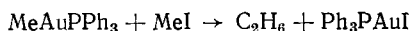
С иодистым метилом реагирует также $C_6F_5AuAsPh_3$, но продукты этой реакции не установлены [44].

Таким образом, реакции окислительного присоединения к полигалогенарильным соединениям одновалентного золота являются удобным методом синтеза соответствующих комплексов Au(III).

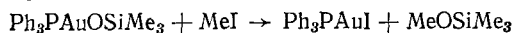
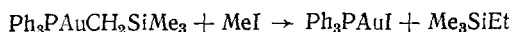
4. Реакции окислительного присоединения к алкильным комплексам $RAuL$

Взаимодействие комплексов метилзолота с MeI и CF_3I изучено довольно подробно.

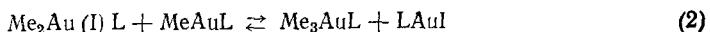
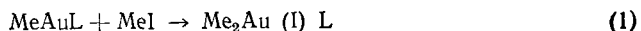
В первых работах, посвященных данному вопросу, обнаружено, что реакция метил(трифенилфосфин)золота с иодистым метилом в бензоле или в среде MeI при 20—25° приводит к этану и комплексу иодида золота [47, 48].



Аналогично реагирует иодистый метил с кремнийсодержащими производными одновалентного золота [47].

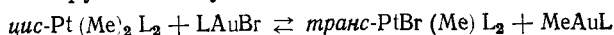


Исследование взаимодействия иодистого метила с фосфиновыми комплексами метилзолота методом ЯМР [48, 49], а также кинетические данные [50] свидетельствуют о том, что эта реакция является многостадийным процессом, причем первые две стадии ((1) и (2)) протекают быстро.



$L = PMe_3, PMe_2Ph, PMePh_2, PPh_3$

Реакция (2), приводящая к комплексу триметилзолота, аналогична обмену метильных групп между соединениями платины и золота [7].



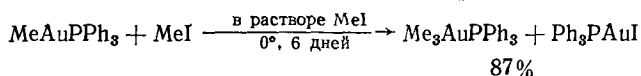
Дальнейшая судьба Me_3AuL , образующегося в реакции (2), сильно зависит от природы лиганда L. В случае $L = PPh_3$ происходит восстанови-

тельное элиминирование этана и дальнейшее взаимодействие $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$ с иодистым метилом:

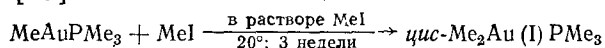


Суммарным результатом является, таким образом, образование этана и комплекса иодида золота.

Однако трифенилфосфиновый комплекс триметилзолота может быть выделен с высоким выходом, если реакцию проводить при 0° [48].

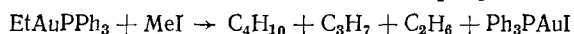


Комплексы триметилзолота с такими лигандами, как PMe_3 и PMe_2Ph , более стабильны, чем $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$, и равновесие (2) смещается в сторону образования продукта окислительного присоединения за счет реакции MeAuL с избытком иодистого метила (реакция (1)). Так, из триметилфосфинового комплекса с высоким выходом получен комплекс диметилзолотоиодида [49].



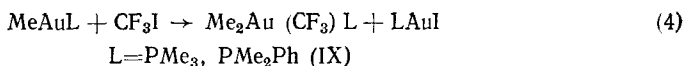
В случае $\text{L}=\text{PMePh}_2$ получается смесь продуктов, образующихся в результате реакций (1)—(3) [50].

Рассмотренный механизм взаимодействия иодистого метила с комплексами метилзолота согласуется с большей скоростью образования бутана по сравнению со скоростью образования этана и пропана при взаимодействии MeI с комплексом этилзолота [48].



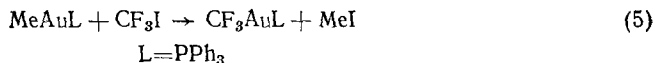
Не ясна, однако, причина разложения комплекса триалкилзолота (реакция (3)), так как известно, что комплекс $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$ достаточно устойчив при $20-25^\circ$ [51]. Возможно, что элиминирование этана в данном случае катализируется иодистым метилом [48].

Трифторидметан реагирует с MeAuL аналогично иодистому метилу [49, 52]. При этом в случае $\text{L}=\text{PMe}_3$, PMe_2Ph с высокими выходами образуются изомерные комплексы (IX).



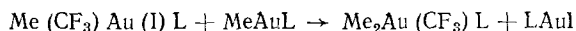
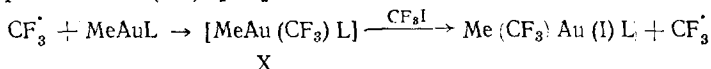
Реакция (4) в хлористом метиле приводит к *транс*-(IX), а в среде CF_3I получается *цис*-(IX). В других растворителях (эфир, ацетон) образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров [49].

Трифенилфосфиновый комплекс реагирует с трифторидметаном иначе [52]:



При $\text{L}=\text{PMePh}_2$ образуется смесь продуктов, соответствующих протеканию процессов (4) и (5) [52].

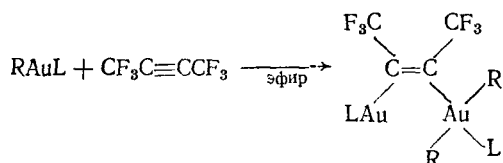
Обнаружено ингибирующее влияние ловушки радикалов — гальванического — на реакцию (4), на основании чего предложен радикальный механизм образования (IX) [52].



В качестве аргумента в пользу радикального механизма реакции приводится также плохая воспроизводимость кинетических данных. Однако промежуточное парамагнитное соединение двухвалентного золота (X) не было зафиксировано, и авторы [52] не считают радикальный механизм единственно возможным.

Своеобразным примером окислительного присоединения является реакция гексафторбутана-2 с комплексами метил- и этилзолота. При этом образуются биядерные золотоорганические соединения (XI), со-

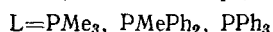
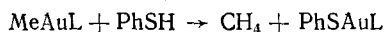
державшие как одно-, так и трехвалентное золото [53].



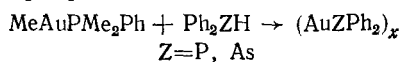
$\text{R}=\text{Me}, \text{Et}; \text{L}=\text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$ (XI), 40–77%

Группы R в (XI) находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. В случае MeAuPMe_3 помимо *транс*-изомера образуется также *цис*-изомер. Трифенилфосфиновый комплекс MeAuPPh_3 при взаимодействии с гексафторбутином-2 дает биядерное золотоорганическое соединение, не содержащее трехвалентного золота — $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\cdot\text{AuPPh}_3$ [54, 55]. Имеются данные, указывающие на радикальный механизм реакции гексафторбутина-2 с комплексами алкилзолота [53].

Тио- [56] и селенофенол [57] реагируют с комплексами метилзолота без образования соединений Au(III).



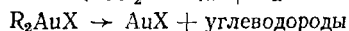
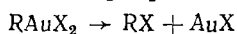
Реакции протекают по радикальному механизму. Аналогично реагируют соединения, содержащие P—H и As—H-связи; при этом получают полимерные продукты [57].



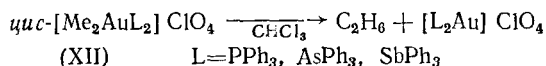
III. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ В РЯДУ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЗОЛОТА

Одним из факторов, определяющих результат взаимодействия соединений одновалентного золота с реагентами, способными к окислительному присоединению, является термическая устойчивость образующегося комплекса Au(III), которая непосредственно связана с возможностью протекания восстановительного элиминирования.

До настоящего времени восстановительное элиминирование изучалось практически лишь на примере алкильных комплексов Au(III). Этот процесс, приводящий к образованию соединений одновалентного золота, известен довольно давно для золотоорганических соединений, не содержащих стабилизирующих лигандов [58]:



Соединения *цис*- $[\text{Me}_2\text{AuL}_2]\text{ClO}_4$ вполне устойчивые при 20° в твердом виде, быстро разлагаются с образованием этана при повышенной температуре, особенно в растворе (в условиях исследования спектра ПМР) [59].

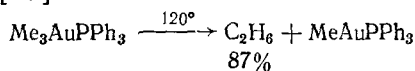


Существенно, что при этом метан не образуется даже в следовых количествах.

Необходимым условием легкого протекания реакции восстановительного элиминирования в комплексах (XII) считали наличие объемистых лигандов L. Так, *цис*- $[\text{Me}_2\text{Au}(\text{PMePh}_2)_2]\text{ClO}_4$ устойчив в таких условиях, в которых его трифенилфосфиновый аналог разлагается [59]. Однако позже было показано, что для алкильных комплексов золота и изоэлектронных им комплексов платины реакции окислительного присоединения облегчаются, а восстановительное элиминирование затрудняется при повышении электронной плотности на атоме металла [60, 61].

Скорость элиминирования двух метильных групп в комплексах *цис*- $\text{Me}_2\text{Au}(\text{X})\text{L}$ зависит от природы X и увеличивается в ряду: $\text{Cl} < < \text{CF}_3\text{COO} < \text{NO}_3 < \text{CF}_3\text{SO}_3$ [62].

Наиболее подробно изучено восстановительное элиминирование в комплексах триалкилзолота. Так, при нагревании до 120° комплекса $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$ в ксилоле, дифениле или без растворителя происходит элиминирование этана [51].

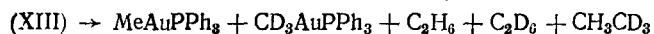
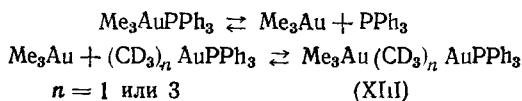


Дальнейшее разложение комплекса одновалентного золота идет при более высокой температуре.

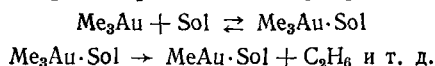
В присутствии свободного трифенилфосфина скорость элиминирования двух алкильных групп от R_3AuPPh_3 уменьшается. Поэтому считают [63], что восстановительному элиминированию предшествует диссоциация комплекса (реакция (6)):



Дальнейшее разложение триалкилзолота может происходить как внутри-, так и межмолекулярно, что показано при изучении термолиза эквимольной смеси $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$ и $(\text{CD}_3)_3\text{AuPPh}_3$ при 80° [64]. В некоординирующих растворителях (декалин, хлорбензол, дибутиловый эфир) соотношение образующихся C_2H_6 , CH_3CD_3 и C_2D_6 близко к статистическому, что свидетельствует о протекании межмолекулярного процесса элиминирования, вероятно, через биядерный интермедиат типа (XIII).

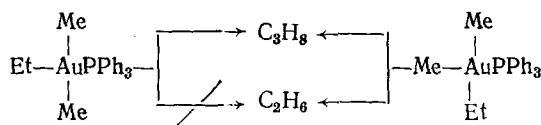


В таких растворителях, как диметилформамид и диметилсульфоксид, кросс-продукт CH_3CD_3 образуется лишь в следовых количествах, что говорит о внутримолекулярном элиминировании. В этом случае за стадией диссоциации (6), по-видимому, следует координация алкильного производного $\text{Au}(\text{III})$ с растворителем Sol [64]:



Внутри- и межмолекулярный пути элиминирования обнаружены также при термолизе $\text{CD}_3(\text{Me})_2\text{AuPPh}_3$ [64]. Помимо природы растворителя, на характер процесса сильно влияет также концентрация комплекса $\text{Au}(\text{III})$; при увеличении концентрации возрастает доля межмолекулярного элиминирования.

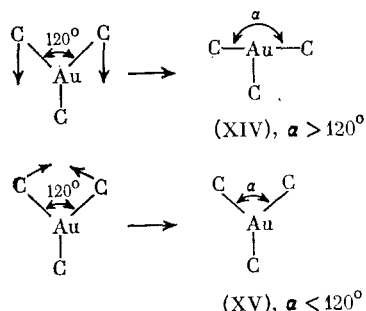
В условиях внутримолекулярного элиминирования происходит отщепление двух алкильных групп, находящихся в *цис*-положении по отношению друг к другу [63, 64]. Так, при термолизе *транс*- $\text{Et}(\text{Me}_2)\text{Au} \cdot \text{PPh}_3$ в основном образуется пропан, а разложение *цис*-изомера приводит к этану и пропану в сравнимых количествах.



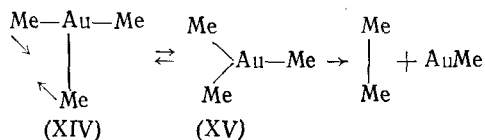
Относительная легкость отщепления зависит от природы алкильной группы. Так, *Me*-группы элиминируются труднее, чем *Et* [48], что согласуется с большей прочностью связи металла с первичным атомом углерода.

Проведен квантовохимический расчет переходного состояния реакции восстановительного элиминирования из комплекса триметилзолота [64]. В образующемся при диссоциации $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$ триметилзолоте

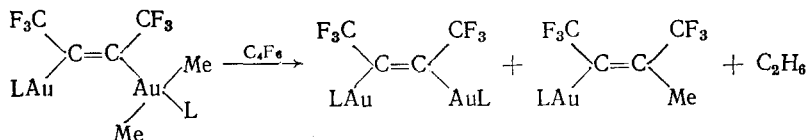
высшая занятая $4e'$ -орбиталь является дважды вырожденной, если Me_3Au имеет симметрию C_{3h} (углы C—Au—C равны 120°). Эта орбиталь занята лишь наполовину, что согласно теореме Яна — Теллера должно привести к искажению углов C—Au—C , снимающему вырождение. Возможны T -(XIV) или Y -образное (XV) искажения симметрии:



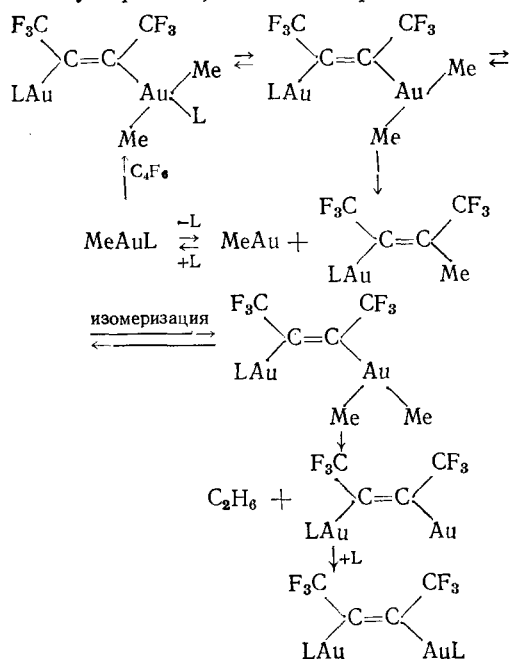
Расчет МО молекулы Me_3Au показывает [64], что минимуму энергии соответствует T -образная конфигурация (XIV). Колебания двух *цис*- Me -групп навстречу друг другу приводят к их пространственному сближению и переходу молекулы в Y -образную конфигурацию (XV), координация золота в которой приближается к линейной; при этом и происходит элиминирование.



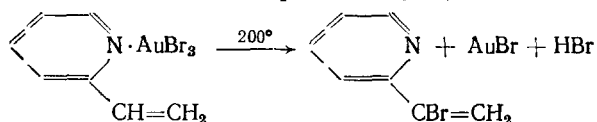
Единственным примером элиминирования алкенильной группы в комплексе Au(III) служит разложение биядерных гексафторбутильных производных (XI), катализируемое гексафторбутином-2 [53].



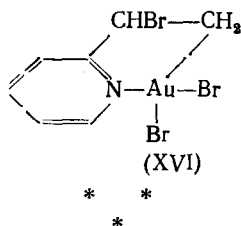
Предложенный для этой реакции механизм основывается на предположении о внутримолекулярном *цис*-элиминировании.



Стадия восстановительного элиминирования предполагается для термолиты комплекса AuBr₃ с 2-винилпиридином [65].



Предполагают, что при этом вначале происходит присоединение золота по двойной связи С=С с образованием циклического соединения (XVI), от которого затем отщепляются AuBr и HBr.



Как видно из приведенных в обзоре данных, способность комплекса RAuL или соответствующего производного трехвалентного золота вступать в реакцию окислительного присоединения или восстановительного элиминирования сильно зависит от природы как группы R, так и лиганда L. Однако в настоящее время трудно сделать однозначное заключение относительно характера этой зависимости и, в частности, отдать предпочтение пространственным либо электронным факторам.

Данные по окислительному присоединению галогенов и иодистых алкилов к анионным комплексам одновалентного золота и полигалогенарильным производным свидетельствуют о том, что эти реакции являются в большинстве случаев *транс*-присоединением. Однако распространять этот вывод на все типы золотоорганических соединений нельзя, так как уже в рамках анионных комплексов наблюдаются отклонения от общей для данного класса соединений закономерности: в случае фенильных производных образуются *цис*-изомеры. Неясно, изменяется ли при этом стереохимия переходного состояния или все определяется различием в термодинамике *цис*- и *транс*-изомеров образующихся соединений.

Окислительно-восстановительные взаимопревращения металлоорганических производных одно- и трехвалентного золота изучены мало и, самое главное, отрывочно. В частности, почти не исследованы реакции золотоорганических соединений с алкил- и, в особенности, арилгалогенидами (исключение составляет реакция комплексов метилзолота с иодистым метилом). Несмотря на это, уже сейчас можно говорить о синтетической ценности окислительного присоединения как метода синтеза труднодоступных органических производных трехвалентного золота.

Интересных результатов следует ожидать от изучения окислительного присоединения к комплексам нульвалентного золота, первый представитель которых получен совсем недавно [66].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mann F. G., Purdie D. J. Chem. Soc., 1940, p. 1235.
2. Kowala C., Swan J. M. Austral. J. Chem., 1966, v. 19, p. 547.
3. Bergendahl T. J., Waters J. H. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 2556.
4. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2166.
5. Bailey J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1921.
6. Boschi T., Crociani B., Callalini L., Marangoni G. J. Chem. Soc. (A), 1970, p. 2408.
7. Puddephatt R. J., Thompson P. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1810.
8. Heaton B. T., Kelsey R. G. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1975, v. 11, p. 363.
9. Heaton B. T., Timmins K. J. Chem. Commun., 1973, p. 931.
10. Bennett M. A., Hoskins K., Kneen W. R., Nyholm R. S., Hitchcock P. B., Mason R., Robertson G. B., Towl A. D. C. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4591.

11. Schmidbaur H., Wohlleben A., Wagner F. E., Van der Vondel D. F., Van der Kelen G. P. *Chem. Ber.*, 1977, B. 110, S. 2758.
12. Schmidbaur H., Wagner F. E., Wohlleben-Hammer A. *Ibid.*, 1979, B. 112, S. 496.
13. Blaauw H. J. A., Nivard R. J. F., Van der Kerk G. J. M. *J. Organometal. Chem.*, 1964, v. 2, p. 236.
14. Beurskens P. T., Cras J. A., Steggerda J. J. *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 810.
15. Beurskens P. T., Blaauw H. J. A., Cras J. A., Steggerda J. J. *Ibid.*, 1968, v. 7, p. 805.
16. Uson R., Laguna A., Pardo J. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 1974, v. 4, p. 499.
17. Nyholm R. S., Royo P. *J. Chem. Soc. (D)*, 1969, p. 421.
18. Uson R., Royo P., Laguna A. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1971, v. 7, p. 1037.
19. Uson R., Royo P., Laguna A. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 69, p. 361.
20. Uson R., Laguna A., Vicente J., Garcia J. *Ibid.*, 1976, v. 104, p. 401.
21. Uson R., Laguna A., Vicente J., Garcia J., Bergareche B., Brun P. *Inorg. Chim. Acta*, 1978, v. 28, p. 237.
22. Royo P., Serrano R. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 144, p. 33.
23. Numata S., Kurosawa H., Okawara R. *Ibid.*, 1975, v. 102, p. 259.
24. Davidson A., Howe D. V., Shawl E. T. *Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, p. 458.
25. Enemark J. H., Ibers J. A. *Ibid.*, 1968, v. 7, p. 2636.
26. Jones L. H. *Ibid.*, 1964, v. 3, p. 1581.
27. Jones L. H. *Ibid.*, 1965, v. 4, p. 1472.
28. Smith J. M., Jones L. H., Kressin I. K., Penneman R. A. *Ibid.*, 1965, v. 4, p. 369.
29. Cattalini L., Orio A., Tobe M. L. *Ibid.*, 1967, v. 6, p. 75.
30. Ford-Smith M. H., Habeeb J. J., Rawsthorne J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 2116.
31. Tamaki A., Kochi J. K. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 51, p. C39.
32. Tamaki A., Kochi J. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 2620.
33. Uson R., Laguna A., Vicente J. *Chem. Commun.*, 1976, p. 353.
34. Schmidbaur H., Mandl J. R., Frank A., Huttner G. *Chem. Ber.*, 1976, B. 109, S. 466.
35. Schmidbaur H., Mandl J. R., Wagner G., Van der Vondel D. F., Van der Kelen G. P. *Chem. Commun.*, 1976, p. 170.
36. Schmidbaur H., Franke R. *Inorg. Chim. Acta*, 1975, v. 13, p. 79.
37. Schmidbaur H., Mandl J. R., Richter W., Bejenke V., Frank A., Huttner G. *Chem. Ber.*, 1977, B. 110, S. 2236.
38. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Косина А. Н., Грандберг К. И. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, с. 2030.
39. Перевалова Э. Г., Баукова Т. В., Горюнов Е. И., Грандберг К. И. *Там же*, 1970, с. 2148.
40. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. *Докл. АН СССР*, 1971, т. 199, с. 832.
41. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Афанасова О. Б., Перевалова Э. Г. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, с. 887.
42. Aresta M., Vasapollo G. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 50, p. C51.
43. Vaughan L. G., Sheppard W. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 6151.
44. Uson R., Laguna A., Vicente J. *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 86, p. 415.
45. Uson R., Laguna A. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 1975, v. 5, p. 17.
46. Uson R., Laguna A., Vicente J. *Ibid.*, 1976, v. 6, p. 293.
47. Shiotani A., Schmidbaur H. *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 37, p. C24.
48. Tamaki A., Kochi J. K. *Ibid.*, 1972, v. 40, C81.
49. Johnson A., Puddephatt R. J. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1973, v. 9, p. 1175.
50. Johnson A., Puddephatt R. J. *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 85, p. 115.
51. Coates G. E., Parkin C. J. *Chem. Soc.*, 1963, p. 421.
52. Johnson A., Puddephatt R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, p. 1360.
53. Johnson A., Puddephatt R. J. *Ibid.*, 1978, p. 980.
54. Mitchell C. M., Stone F. G. A. *Chem. Commun.*, 1971, p. 1264.
55. Mitchell C. M., Stone F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 102.
56. Johnson A., Puddephatt R. J. *Ibid.*, 1975, p. 115.
57. Puddephatt R. J., Thompson P. J. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 117, p. 395.
58. Burawoy A., Gibson C. S. *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 219.
59. Shaw F., Lundeen J. W., Tobias R. S. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 51, p. 365.
60. Tamaki A., Maggennis S. H., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 6487.
61. Brown M. P., Puddephatt R. J., Upton C. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 2457.
62. Komiya S., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 7599.
63. Tamaki A., Maggennis S. H., Kochi J. K. *Ibid.*, 1974, v. 96, p. 6140.
64. Komiya S., Albright T. A., Hoffman R., Kochi J. K. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 7255.
65. Monaghan P. K., Puddephatt R. J. *Inorg. Chim. Acta*, 1975, v. 15, p. 231.
66. Michael D., Mingos P. *Pure Appl. Chem.*, 1980, v. 52, p. 711.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова